

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**1-AMİNOPİRİMİDİN-2-ON/TİYON TÜREVLERİNİN
SCHIFF BAZLARI VE GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLERİ**

**Hazırlayan
Mahmut DEVİM**

**Danışman
Prof. Dr. Zülbiye KÖKBUDAK
Öğr. Gör. Dr. Halime Güzin ASLAN**

Yüksek Lisans Tezi

**Ocak 2020
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**1-AMİNOPİRİMİDİN-2-ON/TİYON TÜREVLERİNİN
SCHIFF BAZLARI ve GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLERİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan
Mahmut DEVİM**


**Danışman
Prof. Dr. Zülbiye KÖKBUDAK
Öğr. Gör. Dr. Halime Güzin ASLAN**

**Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından FYL-2018-8213 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Ocak 2020
KAYSERİ**

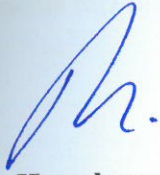
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “1-Aminopirimidin-2-on/tyon Türevlerinin Schiff Bazları ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezleri” adlı çalışmanın, tarafımdan, akademik kurallara ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını ve yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, bunlara atıf yapılarak yararlanılmış olduğunu beyan ederim.




Mahmut DEVİM

“1-Aminopirimidin-2-on/tiyon Türevlerinin Schiff Bazları ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezleri” adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.



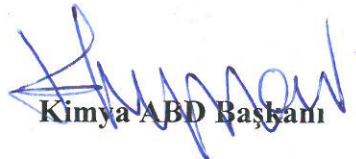
Hazırlayan

Mahmut DEVİM



Danışman

Prof. Dr. Zülbiye KÖKBUDAK



Kimya ABD Başkanı

Prof. Dr. Emin SARIPINAR

Prof. Dr. Zülbiye KÖKBUDAK danışmanlığında, **Mahmut DEVİM** tarafından hazırlanan “**1-Aminopirimidin-2-on/tyon Türevlerinin Schiff Bazları ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezleri**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Organik Kimya** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

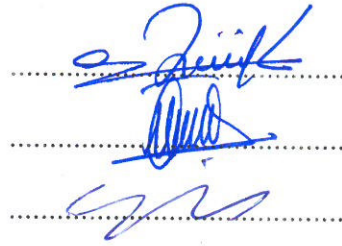
10.01.2020

JÜRİ:

Danışman : Prof. Dr. Zülbiye KÖKBUDAK

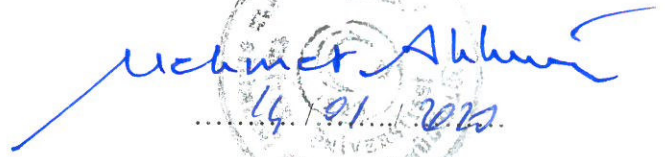
Üye : Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN

Üye : Doç. Dr. Elif KORKUSUZ



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 14/01/2020 tarih ve 2020/05-10 sayılı kararı ile onaylanmıştır.


14.01.2020

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca engin bilgi ve tecrübeleriyle hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zülbiye KÖKBUDAK' a ve süreçte bilgi birikiminden fazlasıyla istifade ettiğim diğer danışman hocam Sayın Öğr. Gör. Dr. Halime Güzin ASLAN' a en içten teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalarım sırasında ve tez yazımı aşamasında katkılarından dolayı Araştırma Görevlisi Halis KARATAŞ hocama, sentezlenen bileşiklerin NMR ve IR spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Öğr. Gör. Dr. Semiha AYDIN hocama ve Öğr. Gör. Mehmet ÇADIR hocama teşekkür ederim. Tezin hazırlanmasına kadar geçen süreçte üzerimde emeği olan bütün hocalarıma ve bu araştırmayı destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi yetkililerine de teşekkür ederim. Ayrıca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen babam Cemil DEVİM' e, annem Emine DEVİM' e, kardeşim Mustafa DEVİM' e ve her konuda sonsuz fedakârlığını gördüğüm eşim Zehra DEVİM' e, oğlum Cemil Akif DEVİM' e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Mahmut DEVİM

Ocak 2020, KAYSERİ

1-AMİNOPİRİMİDİN-2-ON/TİYON TÜREVLERİNİN SCHIFF BAZLARI VE GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLERİ

Mahmut DEVİM

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, 2020
Danışman: Prof. Dr. Zülbiye KÖKBUDAK**

ÖZET

Aminopirimidin ve türevleri biyolojik ve farmakolojik açıdan büyük öneme sahip heterosiklik bileşiklerdir. Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak kullanılan 1-amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-on (**M1**) ve 1-amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-tiyon (**M2**) bileşikleri literatüre göre hazırlandı. Bu bileşiklerin 4-hidroksibenzaldehit, 2,3-dihidroksibenzaldehit, 3,4,5-trimetoksibenzaldehit, 2,4-dimetoksibenzaldehit ve tiyofen-2-karbaldehit ile reaksiyonları yapılarak ligant özelliği taşıyan Schiff bazları (**ML1-ML8**) sentez edildi. Ayrıca ikinci aşamada elde edilen Schiff bazlarının bazı metal tuzları (M: Ni (II), Cu (II), Co (II), Ag (I), Pt (II), Pd (II)) ile reaksiyonları yapılarak geçiş metal kompleksleri (**MK1-MK6**) sentezlendi. Sentez edilen bileşiklerin yapıları; FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve LC-MS spektroskopisi yardımıyla aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Aminopirimidin, aldehit, schiff bazı, geçiş metal kompleksleri.

**SYNTHESIS OF SCHIFF BASES AND TRANSITION METAL COMPLEXES
OF 1-AMINOPYRIMIDINE-2-ON/THIONE DERIVATIVES**

Mahmut DEVİM

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master Thesis, 2020

Advisor: Prof. Dr. Zülbiye KÖKBUDAK

ABSTRACT

Aminopyrimidine and its derivatives are heterocyclic compounds of great biological and pharmacological importance. 1-Amino-5-(4-methylbenzoyl)-4-(4-methylphenyl)-1*H*-pyrimidine-2-one (**M1**) and 1-amino-5-(4-methylbenzoyl)-4-(4-methylphenyl)-1*H*-pyrimidine-2-thione (**M2**) used as starting material in this study. The compounds were prepared according to the literature. Schiff bases (**ML1-ML8**) were synthesized by reacting these compounds with 4-hydroxybenzaldehyde, 2,3-dihydroxybenzaldehyde, 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde, 2,4-dimethoxybenzaldehyde and thiophene-2-carbaldehyde. In addition, transition metal complexes of Schiff bases (**MK1-MK6**) were synthesized with Ni (II), Cu (II), Co (II), Ag (I), Pt (II), Pd (II) salts. The structures of the synthesized compounds were elucidated by FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR and LC-MS spectroscopy.

Keywords: Aminopyrimidine, aldehyde, schiff base, transition metal complexes.

İÇİNDEKİLER

1-AMİNOPİRİMİDİN-2-ON/TİYON TÜREVLERİNİN SCHIFF BAZLARI VE GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI.....	ii
KABUL VE ONAY	iii
TEŞEKKÜR	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Pirimidinler	3
1.1.1. Pirimidinlerin Yapısı ve Önemi.....	3
1.1.2. Pirimidin Türevlerinin Sentezleri	4
1.1.3. Aminopirimidinlerin Reaksiyonları.....	7
1.2. Schiff Bazları	13
1.2.1. Schiff Bazlarının Yapısı ve Önemi	13
1.2.2. Schiff Bazlarının Sentezi.....	13
1.3. Metal Kompleksleri.....	16
1.3.1. Metal Komplekslerinin Yapısı ve Önemi.....	16

1.3.2. Metal Komplekslerinin Sentezi	16
--	----

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Yöntem	20
2.2. Materyal	21
2.2.1. Kimyasal Maddeler.....	21
2.2.2. Araç ve Cihazlar	22

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. 1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1 <i>H</i> -pirimidin-2-on/tiyon (M1) ve (M2) Bileşiklerinin Sentez Basamakları.....	23
3.1.1. <i>p, p'</i> -Dimetil Benzalasetofenon Sentezi	23
3.1.2. <i>p, p'</i> -Dimetil Benzalasetofenondibromür Sentezi	24
3.1.3. <i>p, p'</i> -Dimetil Dibenzoilmetan (Di-(<i>p</i> -metilbenzoil) metan) Sentezi	24
3.1.4. 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion Bileşiğinin Sentezi	25
3.1.5. 4-Metilasetofenonsemikarbazon Sentezi	26
3.1.6. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metilfenilmetilmetilen-amino)-1 <i>H</i> -pirimidin-2-on Sentezi.....	26
3.1.7. 1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1 <i>H</i> -pirimidin-2-on (M1) Sentezi.....	27
3.1.8. Asetofenontiyosemikarbazon Sentezi.....	288
3.1.9. 1-(Fenilmetilmetilenamino)-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1 <i>H</i> -pirimidin-2-tiyon Sentezi.....	28
3.1.10. 1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1 <i>H</i> -pirimidin-2-tiyon (M2) Sentezi	29

3.2. Schiff Bazlarının Sentezi	29
3.2.1. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-hidroksifenilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-on (ML1) Sentezi	29
3.2.2. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-on (ML2) Sentezi	33
3.2.3. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(3,4,5-trimetoksifenilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-on (ML3) Sentezi	36
3.2.4. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-hidroksifenilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-tiyon (ML4) Sentezi.....	39
3.2.5. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-tiyon (ML5) Sentezi.....	42
3.2.6. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(3,4,5-trimetoksifenilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-tiyon (ML6) Sentezi	47
3.2.7. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,4-dimetoksifenilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-on (ML7) Sentezi	50
3.2.8. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(tiyofen-2-il-metilen-amino)-1H-pirimidin-2-on (ML8) Sentezi.....	53
3.2.9. Schiff Bazlarının Genel Sentez Mekanizması	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
3.3. Komplekslerin Sentezi.....	58
3.3.1. (ML5) Bileşiğinin Nikel Kompleksinin Sentezi (MK1).....	58
3.3.2. (ML5) Bileşiğinin Bakır Kompleksinin Sentezi (MK2)	62
3.3.3. (ML5) Bileşiğinin Kobalt Kompleksinin Sentezi (MK3)	67
3.3.4. (ML5) Bileşiğinin Gümüş Kompleksinin Sentezi (MK4).....	72
3.3.5. (ML5) Bileşiğinin Platin Kompleksinin Sentezi (MK5).....	77
3.3.6. (ML5) Bileşiğinin Palladyum Kompleksinin Sentezi (MK6).....	82
3.3.7. Komplekslerin Magnetik Susseptibilite ve İletkenlik Ölçümleri	86
3.3.7.1. Komplekslerin Magnetik Susseptibilite Ölçümleri.....	86
3.3.7.2. Komplekslerin İletkenlik Ölçümleri	88

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ

4.1. Tartışma Ve Sonuç.....	90
4.2. Komplekslerle İlgili Sonuç ve Yorumlar.....	92
KAYNAKÇA.....	96
ÖZGEÇMİŞ	104



TABLULAR LİSTESİ

- Tablo 4.1. Sentezlenen komplekslere ait erime noktası, magnetik susseptibilite ve molar iletkenlik değerleri.....92
- Tablo 4.2. Molar iletkenlik değerlerine göre komplekslerin içerdiği iyon sayıları.....92



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Pirimidin halkası ve yapısal izomerleri	3
Şekil 1.2. Visinal-Dion sistemlerinin genel yapısı	4
Şekil 1.3. Dibenzoilmetan türevlerinin reaksiyonları	5
Şekil 1.4. Çeşitli furandion bileşikleri	5
Şekil 1.5. Dibenzoilmetanın keto-enol tautomerisi	6
Şekil 1.6. Furandionlardan aminopirimidinlerin sentezi.....	7
Şekil 1.7. Aminopirimidinlerin izosiyanat türevleri ile reaksiyonu	7
Şekil 1.8. Aminopirimidinlerin karbondisülfür ve metil iyodür ile reaksiyonu	8
Şekil 1.9. Aminopirimidinlerin bazı 1,3-dikarbonil bileşikleri ile reaksiyonu	8
Şekil 1.10. 3-Amino-1 <i>H</i> -kinazolin-2,4-dion bileşiğinin reaksiyonları.....	9
Şekil 1.11. Aminopirimidin türevi bileşiklerden pirimidin-4-on türevlerinin sentezi....	10
Şekil 1.12. N-aminopirimidin türevinden <i>N</i> –Mannich türevi bileşiklerin sentezi	11
Şekil 1.13. 2-Aminopirimidin bileşiğinin reaksiyonları	11
Şekil 1.14. 4-Aminopirimidin bileşiğinin kloraseton ile reaksiyonu.....	12
Şekil 1.15. Aromatik amin bileşiğinin kloraseton ile reaksiyonu.....	12
Şekil 1.16. 2-Tiyoksopirimidin türevi bileşiğin metiliyodür ile reaksiyonu	13
(R: alkil veya aril, Z: Alkil, aril ve hidroksil dışındaki moleküller)	14
Şekil 1.17. İmin bağı oluşum reaksiyonu	14
Şekil 1.18. Aldehit ve ketonların hidrazinlerle reaksiyonları.....	14
Şekil 1.19. Aldehit ve ketonların semikarbazitlerle reaksiyonları.....	15
Şekil 1.20. Furandionların semi/tiyosemikarbazonlarla reaksiyonları	15
Şekil 1.21. Amprenavir	16
Şekil 1.22. Ramanov ve arkadaşları tarafından sentezlenen lineer iki koordinasyonlu Cu (II) kompleksi	17
Şekil 1.23. Aminopirimidin-2-tiyon bileşiğinin salisil aldehit Schiff bazı ve kompleksleri	18

Şekil 1.24. Aminopirimidin-2-tiyon bileşiğinin 2-hidroksi naftaldehit Schiff bazı ve kompleksleri	18
Şekil 1.25. Aminopirimidin-2-tiyon kompleksleri	19
Şekil 1.26. Aminopirimidin-2-on salisilik aldehit Schiff bazı ve kompleksleri.....	19
Şekil 3.1. <i>p, p'</i> -Dimetil benzalasetofenon sentezi	23
Şekil 3.2 <i>p, p'</i> -Dimetil benzalasetofenondibromür sentezi.....	24
Şekil 3.3. <i>p,p'</i> -Dimetildibenzoilmetan (di-(<i>p</i> -metilbenzoil)metan) sentezi.....	25
Şekil 3.4. 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandionsentezi.....	26
Şekil 3.5. 4-Metilaseto fenonsemikarbazon sentezi	26
Şekil 3.6. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metilfenilmetilmetilen-amino)-1 <i>H</i> -pirimidin-2-on sentezi.....	27
Şekil 3.7. M1 Sentezi.....	27
Şekil 3.8. Asetofenontiyosemikarbazon sentezi.....	28
Şekil 3.9. 1-(Fenilmetilmetilenamino)-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1 <i>H</i> -pirimidin-2-tiyon sentezi	28
Şekil 3.10. M2 Sentezi.....	29
Şekil 3.11. ML1 Sentezi	30
Şekil 3.12. ML1 Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	31
Şekil 3.13. ML1 Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	32
Şekil 3.14. ML1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	33
Şekil 3.15. ML2 sentezi.....	34
Şekil 3.16. ML2 Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	34
Şekil 3.17. ML2 Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	35
Şekil 3.18. ML2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu	36
Şekil 3.19. ML3 Sentezi	37
Şekil 3.20. ML3 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	37
Şekil 3.21. ML3 Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	38
Şekil 3.22. ML3 Bileşiğinin FT-IR spektrumu	39

Şekil 3.23. ML4 Sentezi	40
Şekil 3.24. ML4 Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	40
Şekil 3.25. ML4 Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	41
Şekil 3.26. ML4 Bileşiğinin FT-IR spektrumu	42
Şekil 3.27. ML5 Sentezi	43
Şekil 3.28. ML5 Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	44
Şekil 3.29. ML5 Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	45
Şekil 3.30. ML5 Bileşiğinin FT-IR spektrumu	46
Şekil 3.31. ML5 Bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	46
Şekil 3.33. ML6 Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	48
Şekil 3.34. ML6 Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	49
Şekil 3.35 ML6 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	50
Şekil 3.36. ML7 Sentezi	51
Şekil 3.37. ML7 Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	51
Şekil 3.38. ML7 Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	52
Şekil 3.39. ML7 Bileşiğinin FT-IR spektrumu	53
Şekil 3.40. ML8 Sentezi	51
Şekil 3.41. ML8 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	54
Şekil 3.42. ML8 Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	55
Şekil 3.43. ML8 Bileşiğinin FT-IR spektrumu	56
Şekil 3.44 Bis [5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen- amino)-1 <i>H</i> -pirimidin-2-tiyon] dikloro Ni (II) Kompleksi (MK1)	58
Şekil 3.45. MK1 Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	59
Şekil 3.46. MK1 Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	60
Şekil 3.47. MK1 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	61
Şekil 3.48. MK1 Bileşiğinin LC-MS spektrumu	62

Şekil 3.49. Bis [5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1 <i>H</i> -pirimidin-2-tiyon] dikloro Cu (II)Kompleksi (MK2).....	63
Şekil 3.50. MK2 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	64
Şekil 3.51. MK2 Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	65
Şekil 3.52. MK2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	66
Şekil 3.53. MK2 Bileşiğinin LC-MS spektrumu	67
Şekil 3.54 Bis [5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1 <i>H</i> -pirimidin-2-tiyon] dikloroCo (II)Kompleksi (MK3).....	68
Şekil 3.55. MK3 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	69
Şekil 3.56. MK3 Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	70
Şekil 3.57. MK3 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	71
Şekil 3.58. MK3 Bileşiğinin LC-MS spektrumu	72
Şekil 3.59. Bis [5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1 <i>H</i> -pirimidin-2-tiyon] Ag (I)Kompleksi (MK4).....	73
Şekil 3.60. MK4 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	74
Şekil 3.61. MK4 Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	75
Şekil 3.62. MK4 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	76
Şekil 3.63. MK4 Bileşiğinin LC-MS spektrumu	77
Şekil 3.64. [5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1 <i>H</i> -pirimidin-2-tiyon] dikloro Pt (II) Kompleksi (MK5).....	78
Şekil 3.65. MK5 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	79
Şekil 3.66. MK5 Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	80
Şekil 3.67. MK5 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	81
Şekil 3.68. MK5 Bileşiğinin LC-MS spektrumu	82
Şekil 3.69 [5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1 <i>H</i> -pirimidin-2-tiyon] dikloro Pd(II) Kompleksi (MK6)	83
Şekil 3.70. MK6 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	83
Şekil 3.71. MK6 Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	84

Şekil 3.72. MK6 Bileşğinin FT-IR spektrumu.....	85
Şekil 3.73. MK6 Bileşğinin LC-MS spektrumu	86
Şekil 4.1. Sentezlenen Schiff bazları	92
Şekil 4.2. Sentezlenen metal kompleksleri.....	93



GİRİŞ

Pirimidin halkası bulunduran, iki ve daha fazla halka içeren heterosiklik bileşiklerin önemli biyolojik aktivitelere sahip olmaları nedeniyle sentez çalışmaları günümüzde oldukça önem kazanmıştır. İlaç etkin maddesi olarak kullanımda olan, pirimidin halkası içeren birçok bileşik mevcuttur. Pirimidin halkalarının değişik pozisyonlarda kaynaştığı heterohalkalı sistemler olan pirimidopirimidinlerin önemli biyolojik aktivite ve farmakolojik özelliğe sahip oldukları araştırmalar sonucu bilinmektedir. Bunlardan en fazla ilgi duyulan ve üzerinde çalışma yapılanlar antiviral, antiseptik, antibakteriyel gibi etkilere sahip olanlardır. Çalışmamızda sentez edilen ve başlangıç maddesi olarak kullanılan N-aminopirimidin bileşiği ve türevleri olan heterohalkalı sistemler biyolojik ve farmakolojik özelliklere sahip olduğu düşünülen bileşiklerdir. Bunlardan bazıları antialerjik, antitümör, antiparazitik özellikler göstermektedir [1-3]. N-Aminopirimidin türevleri çeşitli furandionlardan sentez edilmiş olan ve preparatif organik kimya çalışanlarının birçok yeni heterosiklik bileşiğin sentezinde yararlandığı, amino grubu içeren aktif birer başlangıç maddesidir.

Bu tez çalışmasında önce başlangıç maddesi olarak kullanacağımız 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion bileşiğinin sentezi literatüre göre yapıldı [4]. Sonra bu bileşiğin 4-metilasetofenonsemikarbazon ve 4-asetofenontiyosemikarbazon ile reaksiyonu sonucu, oluşan pirimidin türevi bileşiklerin asitli ortamda hidrolizi yapılarak aldehit ya da ketonun ortamdaki ayrılması ile aminopirimidin türevi 1-amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-on (**M1**) bileşiği ve 1-amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-tiyon (**M2**) bileşiği sentezlendi [4].

Daha sonra **M1** ve **M2** bileşiklerinin 4-hidroksibenzaldehit, 2,3-dihidroksibenzaldehit, 3,4,5-trimetoksibenzaldehit, 2,4-dimetoksibenzaldehit ve tiyofen-2-karbaldehit ile reaksiyonları yapılarak Schiff bazları (**ML1–ML8**) elde edildi. Daha sonra bu Schiff bazlarından 5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon (**ML-5**) ile bazı metal tuzlarının (M: Ni (II), Cu (II), Co (II), Ag (I), Pt (II), Pd (II)) reaksiyonları yapılarak geçiş metal kompleksleri (**MK1–MK6**) sentezlendi. Çalışmalarımızda sentezlenen Schiff bazlarının ve komplekslerin yapıları FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve kütle spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatıldı.



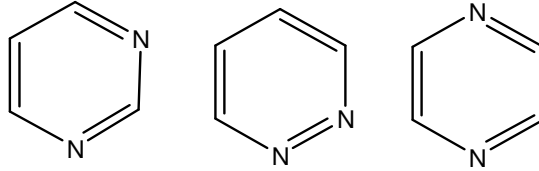
1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Pirimidinler

1.1.1. Pirimidinlerin Yapısı ve Önemi

Pirimidin halkasının azot atomları farklı konumlarda yer alan iki izomeri vardır. Pirimidin (1,3-diazin); yapısında 1- ve 3- pozisyonunda iki azot atomu bulunduran altılı halka yapısına sahip heterosiklik bir bileşiktir. Bunlar, pirazin (1,4-diazin) ve piridazin (1,2-diazin)' dir. Pirimidinin yapısı ve yapısal izomerleri aşağıda verildiği gibidir [3].

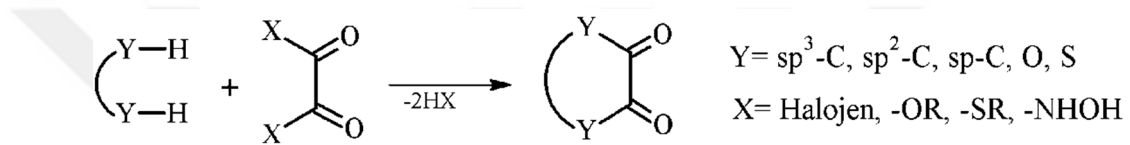


Şekil 1.1. Pirimidin halkası ve yapısal izomerleri

Pirimidin doğada en yaygın bulunan heterohalkalı bileşiklerdendir. Kötü kokulu ve renksiz bir sıvı olan pirimidin halkasındaki azot atomları üzerinde bulunan serbest elektron çiftleri bazik bir karakter kazanmasında etkili faktördür. Pirimidin halkasının amino ve hidroksil grubu bulunduran türevlerinin daha kararlı, yükseltgen ve indirgenlere karşı dirençli olduğu bilinmektedir. Pirimidin halkası elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarını çok zor verir. Bundan dolayı pirimidin halkasına nitro ve sülfon fonksiyonel grupları bağlanamaz. Nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları ile katılma ayrılma gibi reaksiyonlar da pirimidin halkasını parçalayabilir.

1.1.2. Pirimidin Türevlerinin Sentezleri

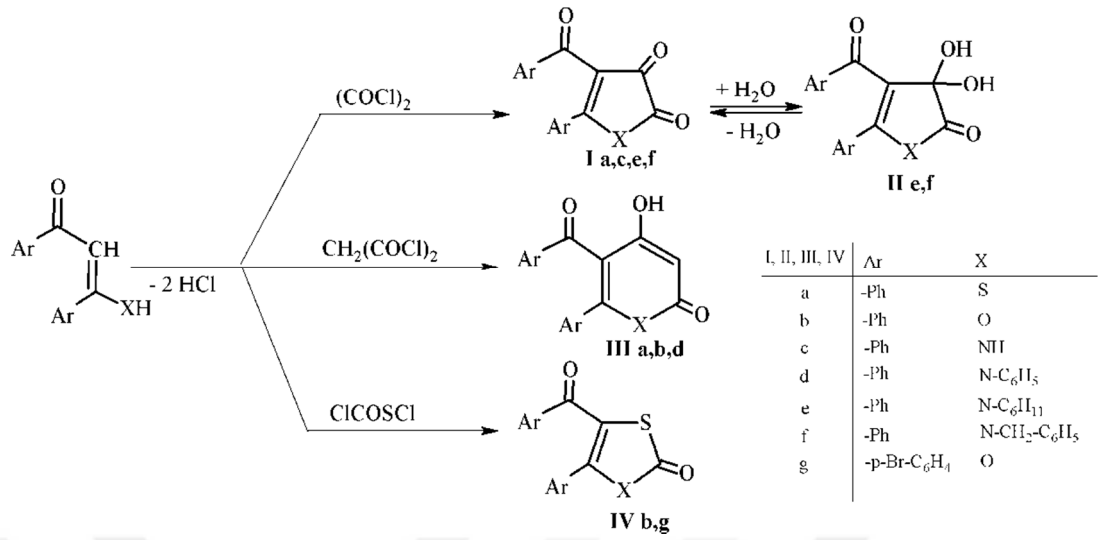
Daha önceki çalışmalara bakıldığında oksalil klorür ve türevlerinin çeşitli tepkenlerle reaksiyonları sonunda visinal-dion sistemlerinin elde edildiği görülmektedir. Bunlardan oksalik asit ve türevlerinin nükleofilik özellik gösteren bileşiklerle, doğrudan sikloaçillenmesinde de yine aktif dionlar meydana geldiği gözlenmiştir. Bunlar, uygun bileşiklerle siklokondenzasyon reaksiyonları verdikleri gibi katalitik şartlar altında termik yönden de parçalanmaya uğrarlar [4].



Şekil 1.2. Visinal-Dion sistemlerinin genel yapısı

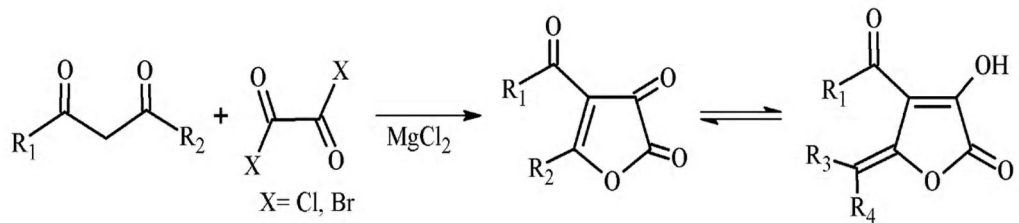
Birçok reaksiyonda başlangıç maddesi olarak kullanılmakta olan visinal-dion Sistemi, E. Ziegler ve çalışma grubu tarafından, 1,3-diketon olan dibenzoil metan' ın oksalil klorür ile siklo kondenzasyonundan elde edilmiştir [5].

Dibenzoilmetanın susuz eterli ortamda oksalil klorürle, oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sarı renkte, heterosiklik bir bileşik olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion elde edilir [5]. Literatür araştırmalarında, dibenzoilmetan ve türevlerinin oksalil klorür ile siklokondenzasyonu sonucunda, beşli heterosiklik sistemler, malonil klorür ile siklokondenzasyonundan da altılı heterosiklik bileşiklerin elde edildiği görülür [5-7]. Lakton halkası içeren diğer bir örnek olarak da dibenzoilmetan veya di-*p*-brombenzoilmetanın klorokarbonil sülfonil klorürle reaksiyonundan, benzer tipte 4-aroil-5-aril-1,3-oksotiyol-2-on bileşiği sentez edilmiştir [8].



Şekil 1.3. Dibenzoilmetan türevlerinin reaksiyonları

Yine 1,3-dikarbonil bileşiklerinin $MgCl_2$ eşliğinde okzalil klorür ile reaksiyonlarından heterosiklik yapıya sahip çeşitli furan-2,3-dionlar sentezlenmiştir [9].

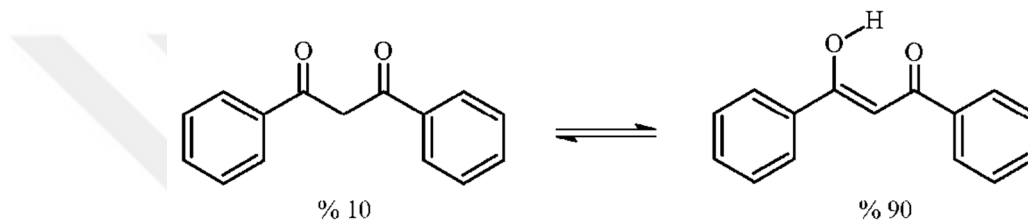


3,4,5	a	b	c	d	e	f
R ¹	Et	CHMe ₂	CHMe ₂	CMe ₃	CH ₂ CHMe ₂	OMe
R ²	Et	CHMe ₂	Et	Et	Et	CH ₂ CHMe ₂
R ³	H	Me	H	H	H	H
R ⁴	Me	Me	Me	Me	Me	CHMe ₂

3,4	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p
R ¹	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OEt	OEt	OEt	OEt	OEt
R ²										

Şekil 1.4. Çeşitli furandion bileşikleri

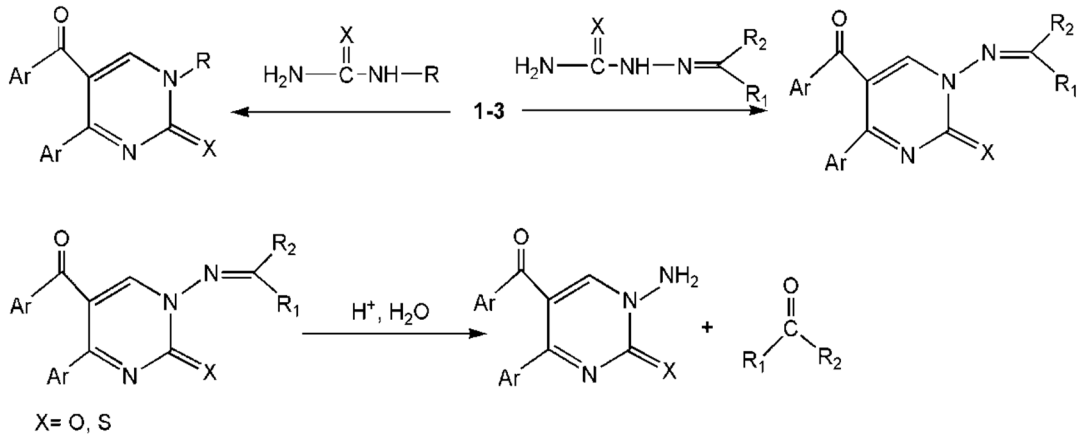
Çalışmalarımızda kullandığımız furan-dion türevi ve onun analogları alkol ve su gibi nükleofillere karşı çok dayanıklı olmadıkları için, sentez edildikten sonra sürekli vakum desikatöründe P_2O_5 /parafin üzerinde saklanarak korunmalıdırlar. Furan-2,3-dion bileşiklerinin sentezinde gerekli olan 1,3-diketon türevi bileşikler, literatürde verildiği gibi bir seri reaksiyon sonunda elde edilir [5,10-13]. Bilindiği üzere, dibenzoilmetan 1,3-diketon olup, keto-enol tautomer özelliği gösterir ve çözeltide denge daha ziyade enol tarafındadır [14].



Şekil 1.5. Dibenzoilmetanın keto-enol tautomerisi

Yukarıda incelenen literatür bilgileri sonucunda, 2,3-furandion bileşiklerinin karbonil grupları ve bilhassa lakton halkaları bulundurmaları nedeniyle oldukça aktif oldukları ve birçok yeni heterosiklik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldıkları görülmektedir [13,15–20].

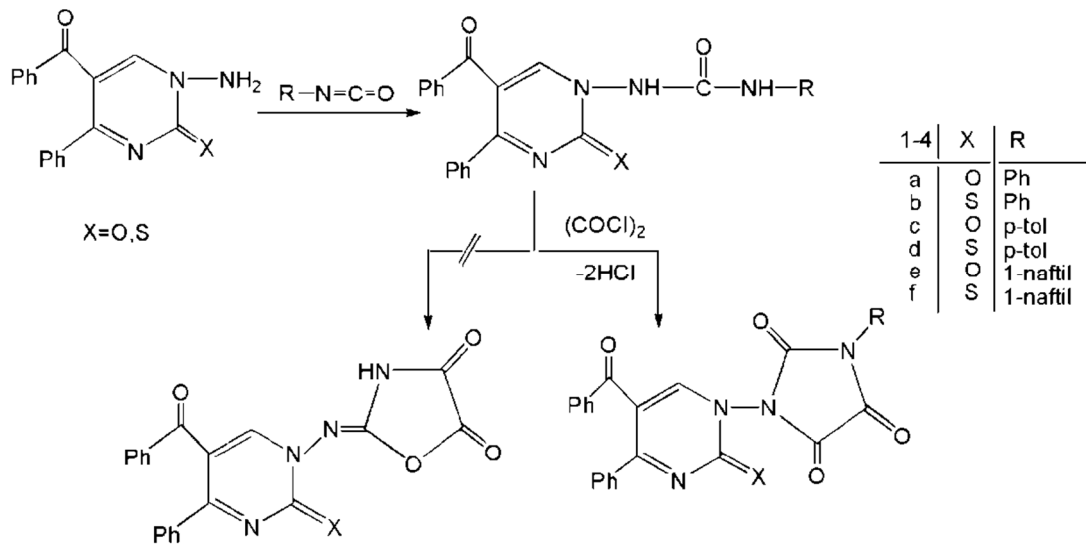
Elektrofilik merkezlere sahip olan furandion bileşikleri nükleofillere karşı oldukça aktiftir. Dolayısıyla nükleofilin yapısına ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak çeşitli heterosiklik bileşiklerin sentezi yapılabilmektedir. Ancak su ve etil alkol gibi nükleofillerle ise kolayca etkileşerek, dibenzoilmetan ve okzalik asit (alkol takdirinde ester) verecek şekilde bozularak başlangıç maddelerine dönüştükleri bilinmektedir [21,22]. Furandionların üreler ve tiyoürelerle yapılan reaksiyonları sonucu pirimidin türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir. Furandionların bileşiklerinin çeşitli semikarbazonlar ve tiyosemikarbazonlar ile yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucu ise metilenaminopirimidin yeni bileşikler sentez edilmiştir [23-26]. Daha sonra elde edilen metilenaminopirimidin türevi bileşiklerin asitli ortamda hidrolizinden 1-aminopirimidin-2-on/-tison türevi bileşikler elde edilmiştir [27-30].



Şekil 1.6. Furandionlardan aminopirimidinlerin sentezi

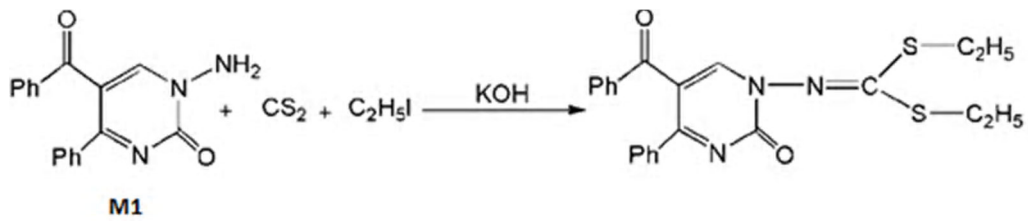
1.1.3. Aminopirimidinlerin Reaksiyonları

Arilizosiyanat ve arilizotiyosiyanat ile aminopirimidinlerin reaksiyonları yapılarak N,N'-disübstitüe üre ve tiyoüre türevi bileşikler sentez edilmiştir. İmidazol türevleri heterosiklik bileşikler, N,N'-disübstitüe üre ve tiyoüre türevi bileşiklerin okzalil klorür ile siklokondenzasyon reaksiyonları sonucu sentez edilmiştir [31-34].



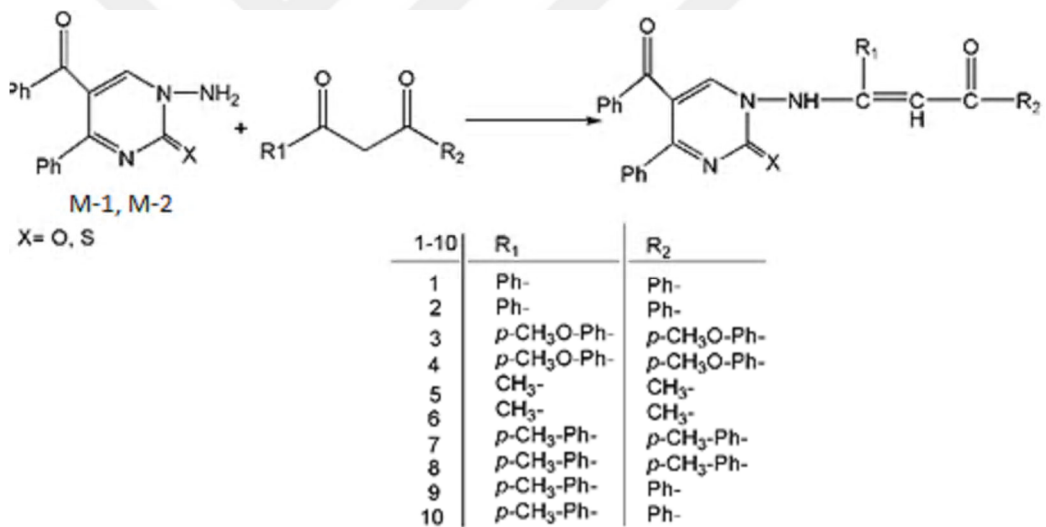
Şekil 1.7. Aminopirimidinlerin izosiyanat türevleri ile reaksiyonu

Yine bir çalışmada aminopirimidin türevinin KOH varlığında karbondisülfür ve metil iyodür ile reaksiyonundan ditiyokarbonimidat türevi bileşik elde edilmiştir [35,36].



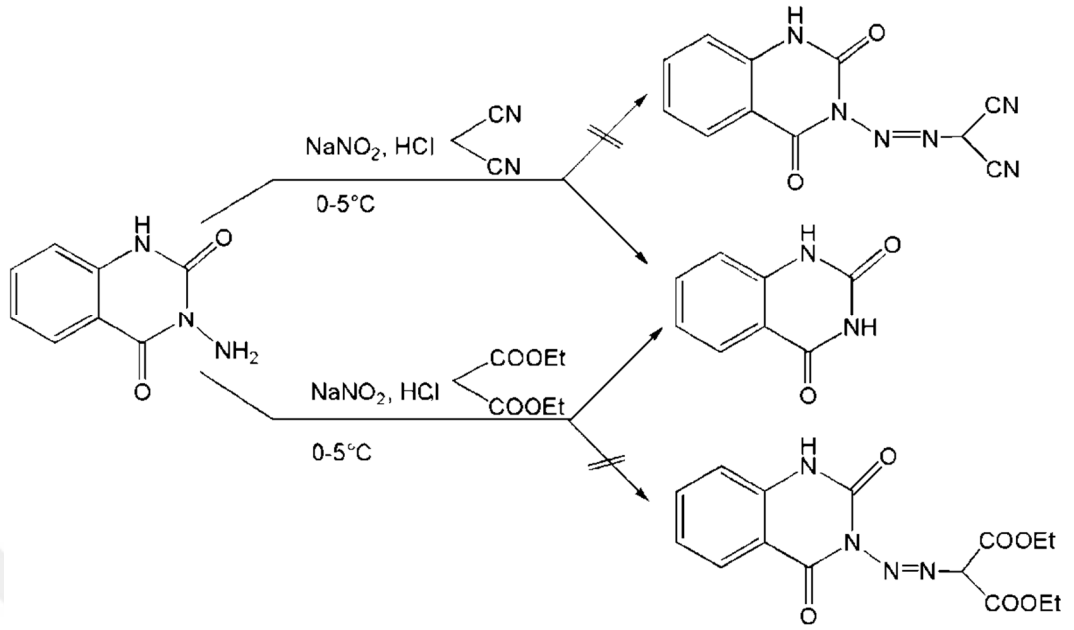
Şekil 1.8. Aminopirimidinlerin karbondisülfür ve metil iyodür ile reaksiyonu

Başka bir reaksiyonda aminopirimidinlerin 1,3-dikarbonil bileşikleri ile reaksiyonları yapılarak pirimidin halkası içeren enamin türevi bileşikler literatüre kazandırılmıştır [37-38].



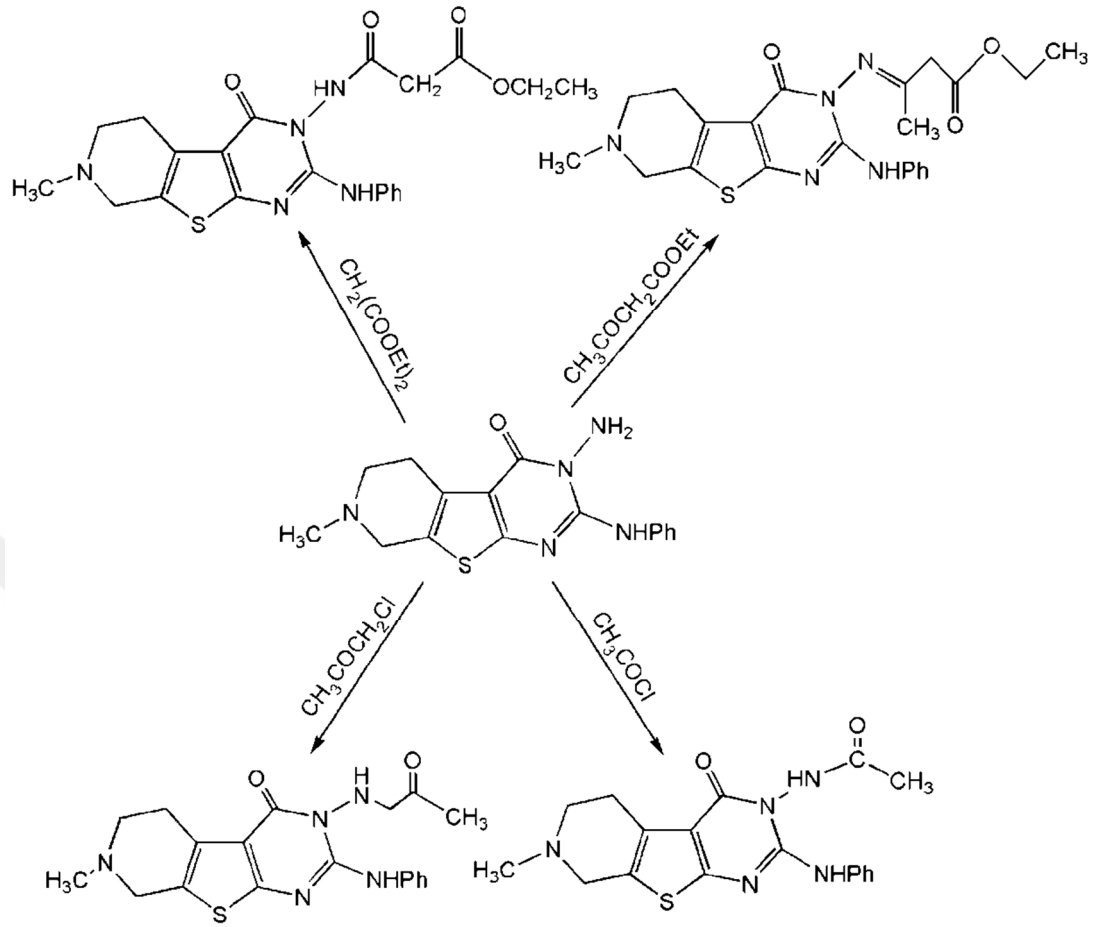
Şekil 1.9. Aminopirimidinlerin bazı 1,3-dikarbonil bileşikleri ile reaksiyonu

Yine literatürlerde 3-amino-1*H*-kinazolin-2,4-dion bileşiğinin diazolanmasının ardından malononitril ve dietilmalonat ile reaksiyona sokulmasıyla kenetlenme ürünleri yerine deaminasyon ürünü bileşikler elde edilmiştir [39].



Şekil 1.10. 3-Amino-1H-kinazolin-2,4-dion bileşiğinin reaksiyonları

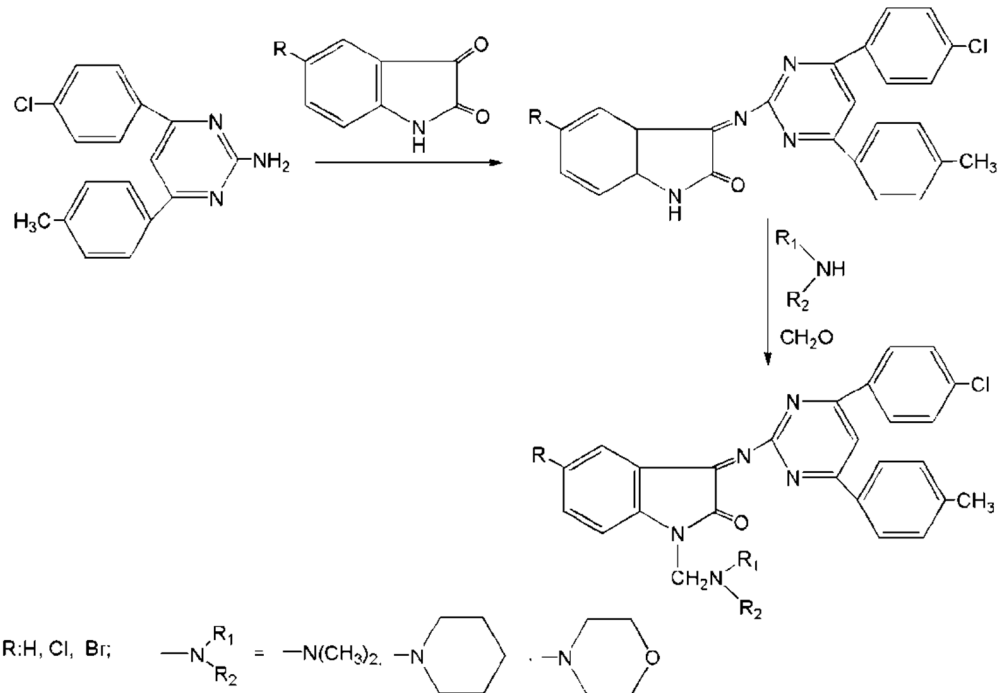
Başka bir çalışma da aminopirimidin türevi bileşiklerin kloraseton, asetil klorür, etil asetoasetat ve dietil malonat ile uygun şartlarda reaksiyonundan yeni pirimidin-4-on türevi bileşikler elde edilmiştir [40].



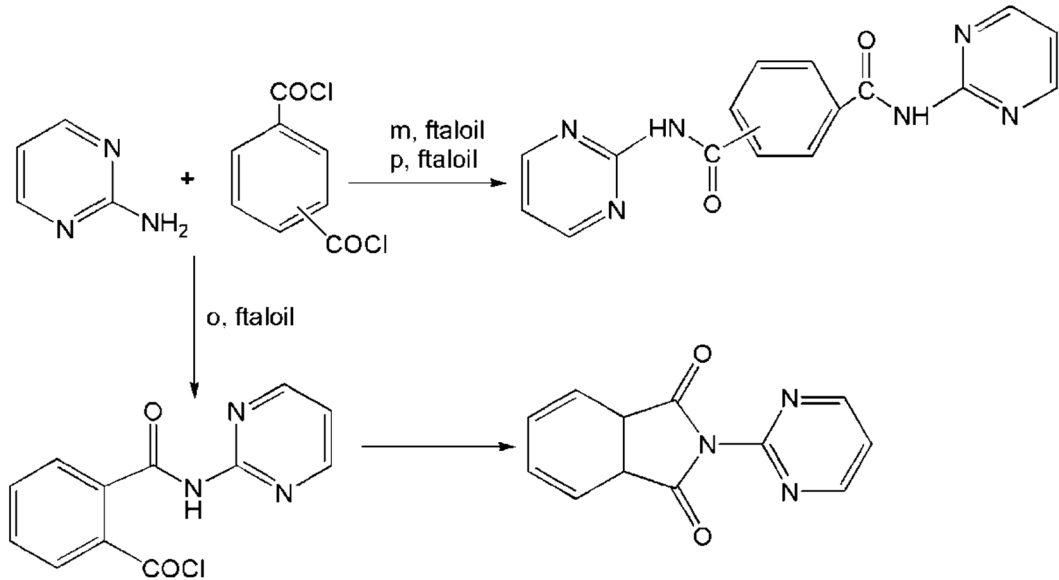
Şekil 1.11. Aminopirimidin türevi bileşiklerden pirimidin-4-on türevlerinin sentezi

Pandeya ve arkadaşları N-amino yapısındaki heterosiklik bir bileşiğin izatin ve türevleri ile reaksiyonunu yaparak Schiff bazı elde etmişlerdir. Elde edilen Schiff bazı türevi bileşiminde sekonder amin türevleri ve formaldehit ile reaksiyonundan N-Mannich bazı türevleri elde etmişlerdir [41].

Başka bir çalışmada 2-aminopirimidin bileşiğinin izoftaloil klorür ve tereftaloil klorür ile piridin varlığındaki reaksiyonundan benzen dikarboksiamit türevleri elde edilirken, ftaloil klorür ile reaksiyonundan monosüstitüsyon ara ürünün molekül içi halka kapanması ile indol türevi bileşik elde edilmiştir [42].

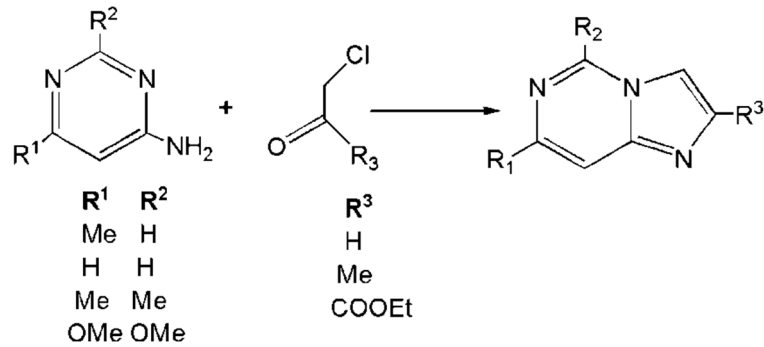


Şekil 1.12. N-aminopirimidin türevinden *N*-Mannich türevi bileşiklerin sentezi



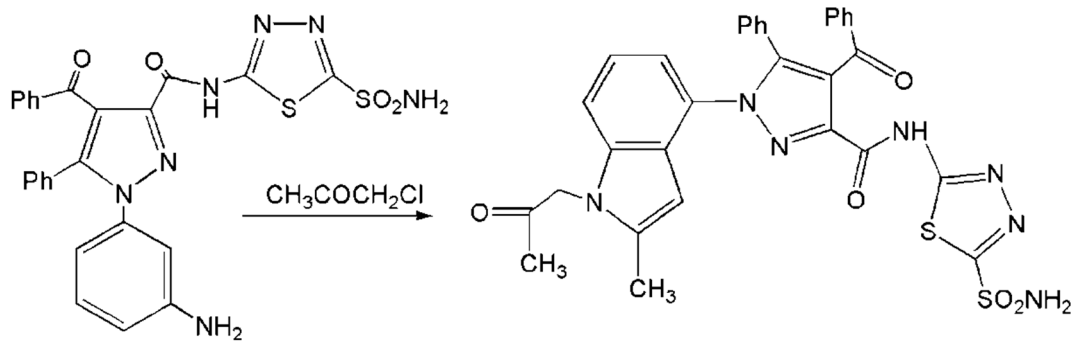
Şekil 1.13. 2-Aminopirimidin bileşiğinin reaksiyonları

Klorasetonun 4-aminopirimidin ile siklokondenzasyon reaksiyonundan imidazo 1,2-pirimidin türevi bileşikler elde edilmiştir [43].



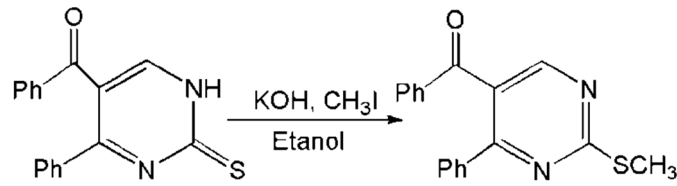
Şekil 1.14. 4-Aminopirimidin bileşiğinin kloraseton ile reaksiyonu

Başka bir çalışmada da aromatik amin bileşiğinin kloraseton ile reaksiyonundan heterosiklik bileşikler elde edilmiştir [44].



Şekil 1.15. Aromatik amin bileşiğinin kloraseton ile reaksiyonu

Araştırma laboratuvarlarımızda 2-tiyoksopirimidin türevi bileşiğin metil iyodür ile alkilleme reaksiyonundan 2-metiltiyoksopirimidin türevi bileşik sentez edilmiştir [45].



Şekil 1.16. 2-Tiyoksopirimidin türevi bileşiğin metilyodür ile reaksiyonu

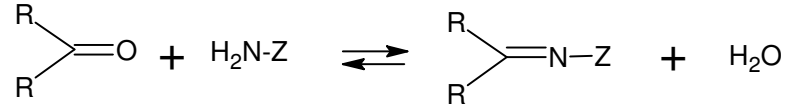
1.2. Schiff Bazları

1.2.1. Schiff Bazlarının Yapısı ve Önemi

1864 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından Schiff bazları ilk kez sentezlenmiştir [46]. Pfeiffer tarafından 1933 yılında ligand olarak kullanılmaya başlanılmışlardır [47]. Bu tip ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubuna sahip olması gereklidir. Bu grup için genellikle hidroksil grubu seçilir [48]. C=N fonksiyonel grubu Schiff bazlarına bazik özellik kazandırır. Ayrıca Schiff bazları bu fonksiyonel grup sayesinde geçiş metalleri ile etkileşerek kompleks bileşikler meydana getirebilme özelliğine sahiptir. Schiff bazları, sentez aşamasında kullanılması muhtemel birçok aldehit, keton ve amin bileşiği bulunmasından dolayı geniş bir ürün yelpazesine sahiptirler. Günümüzde halen birçok araştırmacı yeni Schiff bazlarının sentezi üzerine çalışmaktadır [49]. Schiff bazları; ilaçların hazırlanmasında, plastik sanayinde, boyar maddelerin üretiminde, elektronik endüstrisinde, kozmetik, polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda büyük öneme sahiptirler. Schiff bazları aynı zamanda biyolojik ve yapısal öneme sahip bileşiklerdir [50-52].

1.2.2. Schiff Bazlarının Sentezi

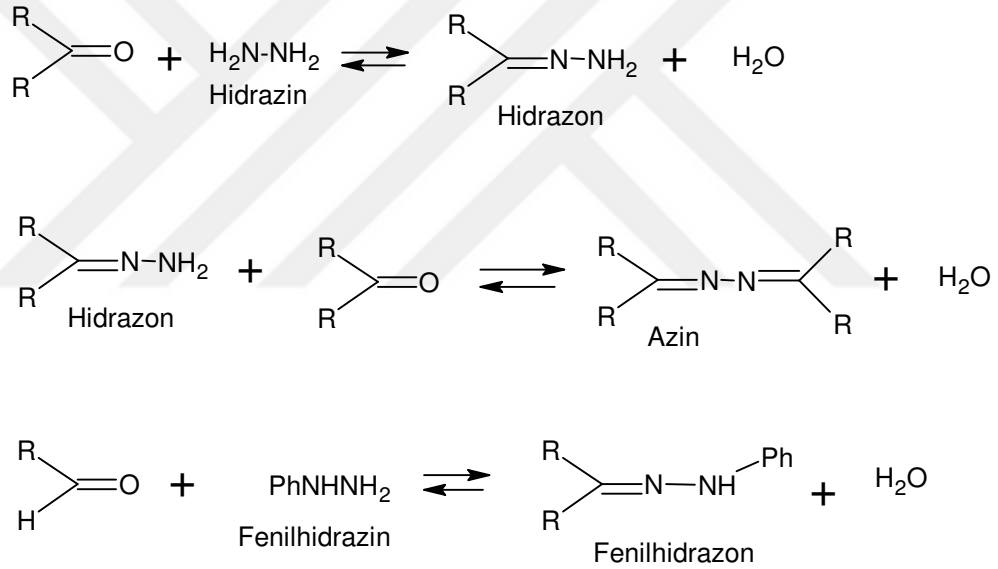
Schiff bazları, aromatik/alifatik aldehit veya ketonların birincil aminler ile verdiği kondensasyon reaksiyonundan elde edilirler. Ama bunun yanında literatür incelendiğinde değişik yöntemlerle elde edilebildikleri de görülmektedir. Şekilde genel olarak gösterilen kondensasyon sonucu meydana gelen çifte bağa (C=N) azometin veya imin bağı adı verilir.



(R: alkil veya aril, Z: Alkil, aril ve hidroksil dışındaki moleküller)

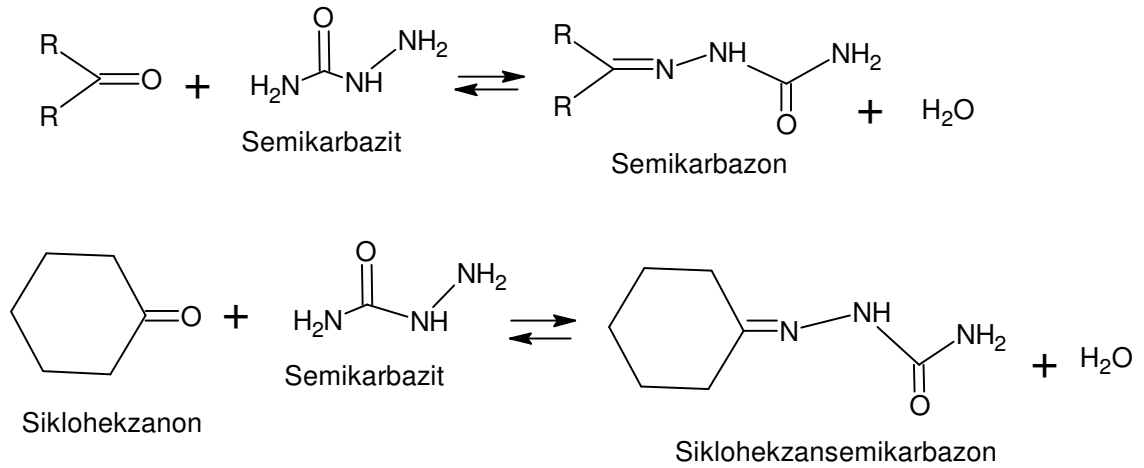
Şekil 1.17. İmin bağı oluşum reaksiyonu

Aldehit ve ketonların, hidrazinler ile genel reaksiyonlar aşağıda ifade edilmiştir.



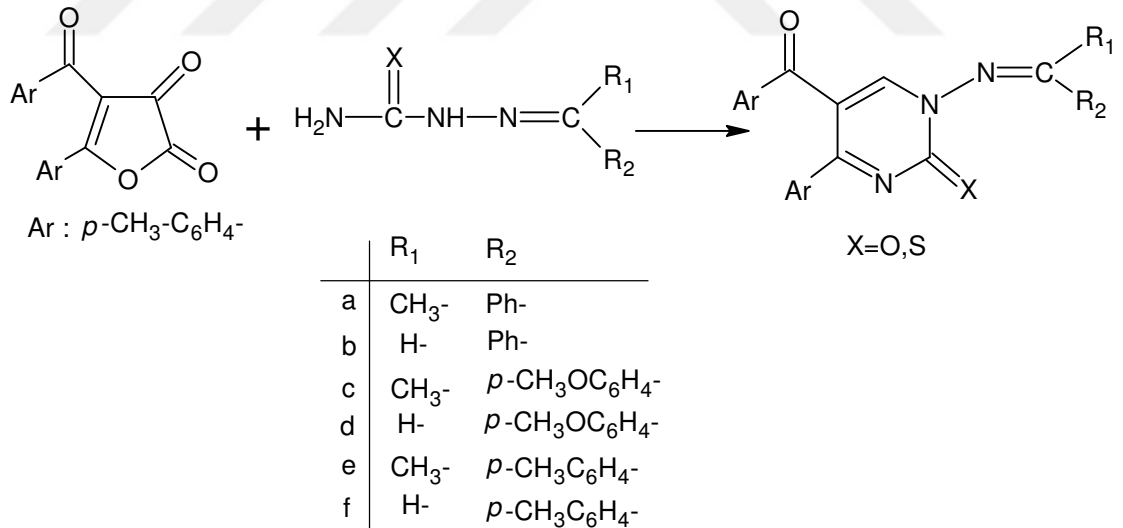
Şekil 1.18. Aldehit ve ketonların hidrazinlerle reaksiyonları

Aldehit ve ketonların, semikarbazit ve tiyosemikarbazitler ile reaksiyonları Schiff bazlarının sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1.19. Aldehit ve ketonların semikarbazitlerle reaksiyonları

Bir çalışmada furandionların çeşitli semikarbazon ve tiyosemikarbazon türevleriyle reaksiyonlarından Schiff bazları sentez edilmiştir [29].



Şekil 1.20. Furandionların semi/tiyosemikarbazonlarla reaksiyonları

1.3. Metal Kompleksleri

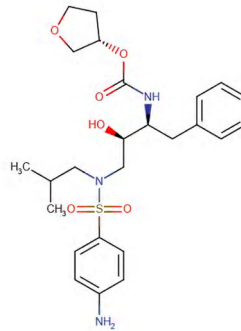
1.3.1. Metal Komplekslerinin Yapısı ve Önemi

Metal kompleksleri bir veya daha fazla merkez metal katyonu ve ona bağlanmış ligand adı verilen organik moleküllerden meydana gelirler. Ligandlar; en az bir tane ortaklaşmamış elektron çiftine sahip atomu bulunan organik bileşiklerdir [53]. Schiff bazları ve metal kompleksleri üzerine daha önceki yıllarda birçok çalışmalar yapılmıştır, Bu çalışmalardan elde edilen kompleks bileşiklerin, endüstriyel, farmakolojik ve biyolojik öneme sahip oldukları rapor edilmiştir [54].

Çoğu Schiff bazı metal komplekslerinin antibakteriyel, antifungal, antimikrobiyal, antikanser, antitümör, antioksidant, herbisit vb. özelliklerden en az birine sahip olduğu daha önceki çalışmalarda belirtilmiştir [54-57].

1.3.2. Metal Komplekslerinin Sentezi

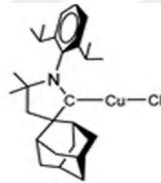
Kompleks sentezleri pek çok bilim adamı tarafından etkin olarak çalışılmaktadır. Sentezlenen kompleksler merkez atomları ve bağlı grupların kimyasal yapısına bağlı olarak pek çok sahada kullanım alanı bulmaktadırlar. Örneğin sülfonamid temelli kompleksler ve Schiff bazları antibiyotik ilaç olarak uzun süre kullanılmışlar, bakterilerin direnç geliştirmesi üzerine bir süre ilgi azalmış fakat daha sonra ikili kombinasyonlar ile kullanımlarına devam edilmiştir. Ayrıca bu tip bileşikler antidiyabetik, HIV tedavisi, idrar söktürücü, ağrı kesici ve anti romatizmal ilaç olarak halen kullanılmaktadır. Şekil 21' de HIV tedavisinde kullanılan amprenavir isimli ilacın kimyasal yapısı yer almaktadır. [58]



Şekil 1.21. Amprenavir

Platin merkezli kompleksler kanser tedavisinde uzun zamandır kullanılmaktadır [59]. 20 senedir platin merkezli olmayan ve kanser tedavisinde kullanılan kompleksler sentezlemek için pek çok çalışma yapılagelmektedir. Enrique Meléndez tarafından 2002 yılında bu amaç ile titanyum merkezli yeni kompleksler sentezlenmiştir. Bis(β -diketonato) titanium (IV) kompleksinin Cis platin gibi kanser tedavisinde kullanılabileceği ileri sürülmüştür [60].

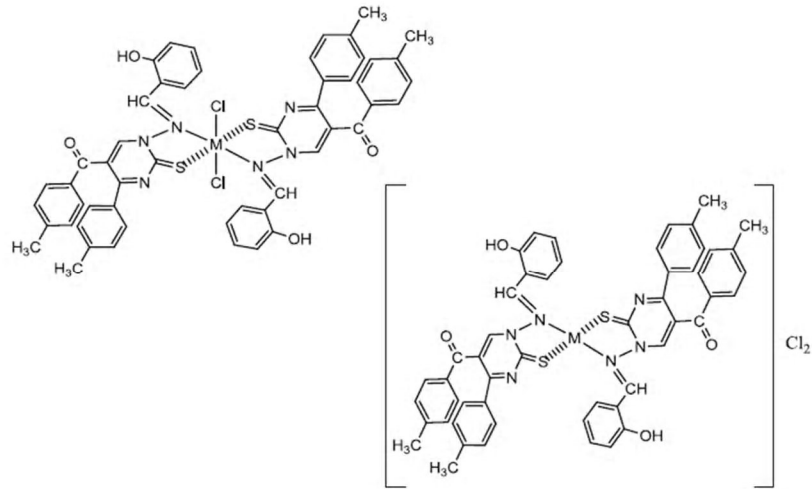
Kanser tedavisi için kullanılmak amacı ile farklı tarihlerde Platin, Rutenyum, Altın gibi metaller ile farklı kompleksler sentezlenmiş ve başarılı sonuçlar elde edildiği rapor edilmiştir [61-63]. 2016 yılında Ramanov ve arkadaşları tarafından sentezlenen lineer bakır (II) kompleksinin % 96 nın üzerinde bir verim ile fotoluminesans özellik gösterdiği rapor edilmiştir [64].



Şekil 1.22. Ramanov ve arkadaşları tarafından sentezlenen lineer iki koordinasyonlu Cu (II) kompleksi

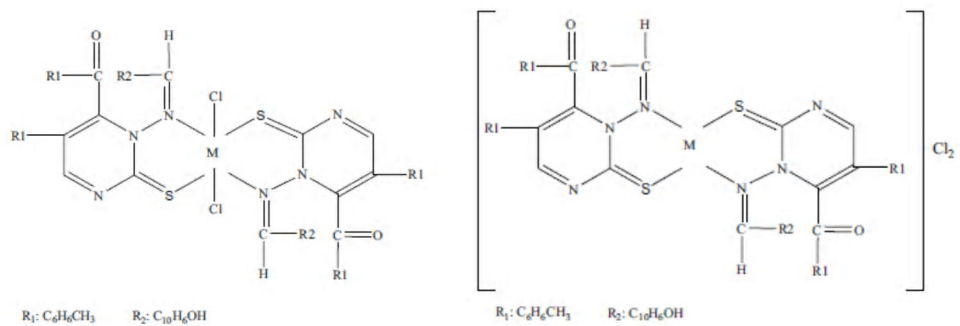
Farklı bir grup araştırmacı tarafından yine Cu (II) kompleksleri sentezlenmiş ve tek kristal çalışmaları ile yapıları aydınlatılmıştır [65].

Aminopirimidin türevlerinin şimdiye kadar değişik aldehitlerle Schiff bazları çalışılmıştır. Bu bileşiklerin metal kompleksleride çalışılarak literatüre yeni bileşikler kazandırılmıştır. Bir aminopirimidin türevi olan 1-amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil) pirimidin-2(1*H*)-tiyon bileşiğinin salisil aldehit ile Schiff bazları ve Ni (II), Pd (II), Pt (II), Cu (II), Co (II) kompleksleri yapılmıştır [66].



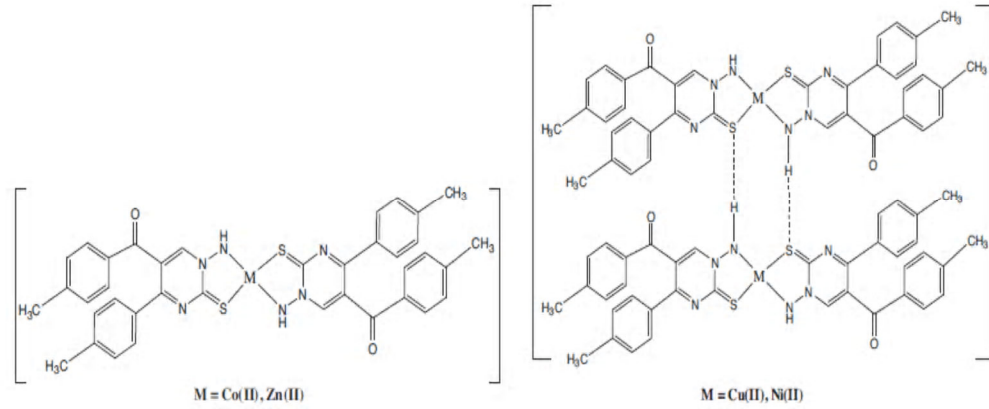
Şekil 1.23. Aminopirimidin-2-tiyon bileşiğinin salisil aldehit Schiff bazı ve kompleksleri

1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-pirimidin-2(1*H*)-tiyon bileşiğinin 2-hidroksi naftaldehit ile Schiff bazları ve Ni (II), Cu (II), Co (II) Pd (II), Pt (II), kompleksleri yapılmıştır [67].



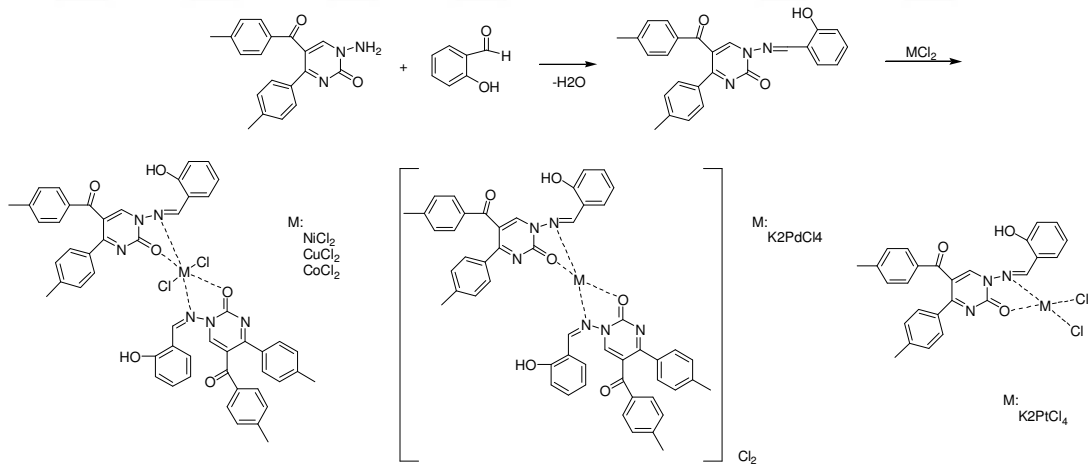
Şekil 1.24. Aminopirimidin-2-tiyon bileşiğinin 2-hidroksi naftaldehit Schiff bazı ve kompleksleri

1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-pirimidin-2(1*H*)-tiyon bileşiğinin kendisinin metal kompleksleri çalışılmıştır [68].



Şekil 1.25. Aminopirimidin-2-tiyon kompleksleri

Yine başka bir çalışmada 1-amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-pirimidin-2(1*H*)-on bileşiğinin salisil aldehit Schiff bazı sentezlenerek kompleks çalışmaları yapılmıştır. Aynı Schiff bazının x-ışınları çalışmaları ile katalitik aktiviteleri de yapılmıştır [69-70].



Şekil 1.26. Aminopirimidin-2-on salisilik aldehit Schiff bazı ve kompleksleri

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Yöntem

Genelde bütün reaksiyonlar, organik kimya preparatif çalışma metodlarına göre, kurutma başlığı takılı reaksiyon balonu içersisinde uygun çözücülerde reaktiflerin oda sıcaklığında karıştırılması veya geri soğutucu altında kaynatılmasıyla gerçekleştirildi. Reaksiyonların yürüyüşü ve sentezlenen ürünlerin saflığı ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip ve kontrol edildi. Uygun çözücülerde kristallendirme ve yıkama yöntemleriyle ürünler saflaştırıldı.

Bu çalışmada elde edilen yeni bileşiklerin yapı tayininde ise; IR ve NMR spektroskopisinden faydalanıldı. Organik bileşiklerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi ve yapıları hakkında bazı ön bilgileri elde etmede, IR spektroskopisi tekniği kullanılır. Bazı katı ve sıvı maddelerin IR spektrumları kırılma indisi yüksek bir malzeme içinde ışığın tam yansımından faydalanılarak elde edilir. Bu uygulamada germanyum veya çinko selenür levhalar ya da talyum bromür/talyum iyodürün bir karışık kristali kullanılır. IR spektrumu alınacak numune bu malzeme ile dıştan temas halindedir. Bu olayda ışık ara yüzeyden tam yansırken, içinde örnek madde bulunan tarafa birkaç mm kadar girmekte ve kristale yeniden geri dönüp yoluna devam etmektedir. Işığın örnekle etkileştiği her ara yüzey bölgesinde absorbsiyon olanağı mümkün olmakta ve böylece örneğin infrared spektrumu alınmış olmaktadır. Bu yönteme iç yansıma spektroskopisi (IRS) veya azalan tam yansıma spektroskopisi (ATR) adı verilir. Alınan spektrumlar yorumlanırken birtakım akademik kaynaklardan yararlanıldı [71,72].

Nükleer manyetik rezonans (NMR) ise, atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerine bağlı bir spektroskopi yöntemidir. Çekirdeklerin manyetik alanda, belirli radyo

frekans elektromanyetik ışınlarını absorpsiyonuyla, dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. ^1H ve ^{13}C en yaygın kullanılan çekirdeklerdir. Ancak çoğu başka elementlerinde bazı izotopları da NMR ile gözlemlenebilir. Molekülde bulunan hidrojen ve karbon atomlarının türü, sayıları, komşu olduğu gruplar hakkında NMR spektroskopisi yardımıyla bilgi edinilebilir. CDCl_3 ve DMSO gibi çözücülerde alınan NMR spektrumlarının yorumu, NMR korelasyon tabloları, literatür bilgileri, bazı yardımcı kitaplardan ve bilgisayar programlarından faydalanılarak yapılmıştır [73-75].

Sıvı Kromatografi Tandem Kütle/Kütle Spektrometre Sistemi (LC-MS/MS), kromatografi ve spektroskopi sistemlerinin bir araya getirilmesi ile oluşmuş bir sistemdir. LC-MS/MS çok düşük konsantrasyonlarda maddenin miktar tayininin yapılabilmesini mümkün kılmaktadır. Ölçüm hassasiyeti, μL örnek hacimlerinde ng, pg düzeyinde bir duyarlılığa sahiptir. Çoklu analit tespitinde, karmaşık matrislerde bulunan eser seviyedeki analitlerin hassas miktar tayini ve confirmasyonu için kullanılır. Bu teknikte analiz edilecek numune iyonlaştırılıp manyetik etkiye maruz bırakılır. Her bir maddenin bu manyetik etkiye vereceği tepki kütlesiyle alakalı ve karakteristiktir. Bu gerçekten yola çıkılarak maddelerin LC-MS spektrumları elde edilir ve yorumlanır.

NMR analizleri ve IR analizleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkez'inde (ERÜ TAUM) yapılmıştır. LC-MS analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde (İBTAM) yapılmıştır

2.2. Materyal

2.2.1. Kimyasal Maddeler

Reaksiyonlarda kullanılan başlıca kimyasal maddeler analitik saflıkta olup Merck, Fluka, Sigma-Aldrich gibi firmaların maddeleridir. Reaksiyon ortamını oluşturmada ve maddelerin saflaştırma işlemlerinde benzen, toluen, etanol, asetik asit, petrol eteri, dietileter ve kloroform gibi organik çözücüler kullanıldı. Gerekli görüldüğünde bazı

çözücüler destile edilerek kullanıldı. Başlangıç maddeleri ise literatürde verildiği gibi hazırlandı.

2.2.2. Araç ve Cihazlar

Bu araştırmada elde edilen tüm bileşiklerin IR spektrumları, ^{13}C NMR ve ^1H NMR spektrumları, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde alınmıştır.

Çalışma sırasında aşağıdaki cihazlardan yararlanılmıştır.

- Heidolph Marka Laborota 4001 HB digital rotary evaporator,
- Electrothermal Marka 9200 model erime noktası cihazı,
- Bruker-400 MHz Ultra Shield NMR spektrofotometresi,
- Shimadzu 8400 FT-IR spektrofotometresi,
- Isıtıcıli magnetik karıştırıcı,
- Camag Marka ince tabaka kromatogram cihazı (254/366 nm)
- DC AlufolienKieselgel 60 / 254 Merck İTK levhaları
- Nüve Marka FN-500 Model etüv (0-300 °C)
- İletkenlik cihazı

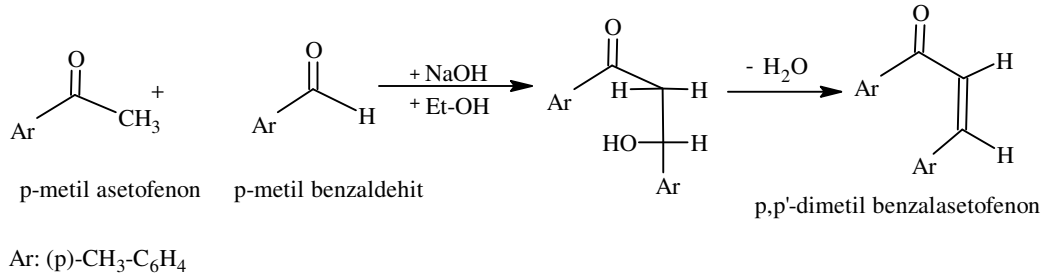
3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. 1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-on/tiyon (M1) ve (M2) Bileşiklerinin Sentez Basamakları

3.1.1. *p, p'*-Dimetil Benzalasetofenon Sentezi

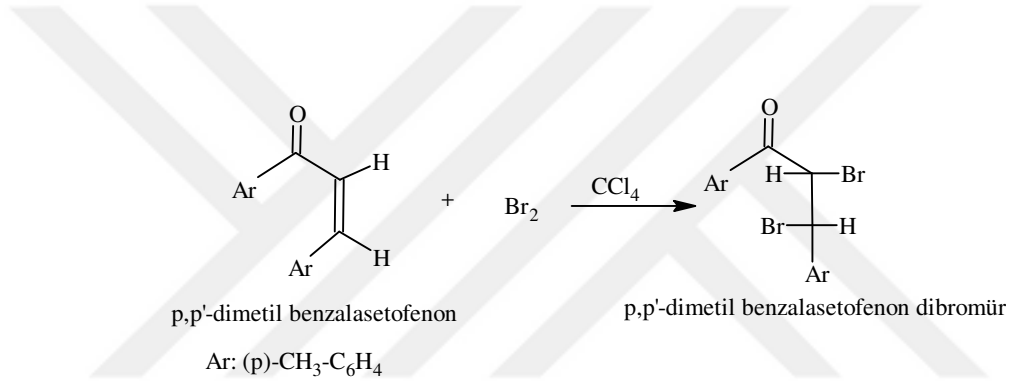
1 Litrelik üç boyunlu reaksiyon balonuna 22 g (0,55 mol) NaOH konuldu ve üzerine 200 mL su + 140 mL etanol karışımı ilave edilerek karıştırıcı ile oda sıcaklığında çözüldü. Üzerine 67 g (67 mL, 0,5 mol) *p*-metil asetofenon damla damla ilave edildi. Daha sonra 60 g (58,8 mL, 0,5 mol) *p*-metil benzaldehit ilave edildi ve 4-5 saat karıştırıldı. Reaksiyon balonunda çökeltme görüldü. Bu arada verimi artırmak için reaksiyona 20 mL etilalkol eklendi. Soğutma sonunda, çöken katı madde süzüldü ve 200 mL su + 140 mL etilalkol ile yıkanarak saflaştırıldı. P₂O₅ üzerinde kurutuldu.



Şekil 3.1. *p, p'*-Dimetil benzalasetofenon sentezi

3.1.2. *p, p'*-Dimetil Benzalasetofenondibromür Sentezi

11,52 g (0,0488 mol) *p, p'*-dimetilbenzalasetofenon üç boyunlu balonda 150 mL CCl₄ içinde tuz-buz ortamında çözüldü. Eşdeğer oranda 7.8 g (2,5 mL, 0,0488 mol) brom, damlatma hunisi ile, sıcaklık -10 °C civarında tutularak ve bir karıştırıcı ile karıştırılarak damlatıldı. Bir lastik boru yardımıyla brom buharları uzaklaştırıldı. Bu işleme bromun renginin kaybolmadığına göre kadar devam edildi. İşlem brom ilavesi bittikten sonra 1,5 saat daha sürdürüldü. Elde edilen ürün süzüldü, önce soğuk alkolle, daha sonra ılık alkolle yıkandı. Açık sarı renkli ürün oluştu. P₂O₅ üzerinde kurutuldu.

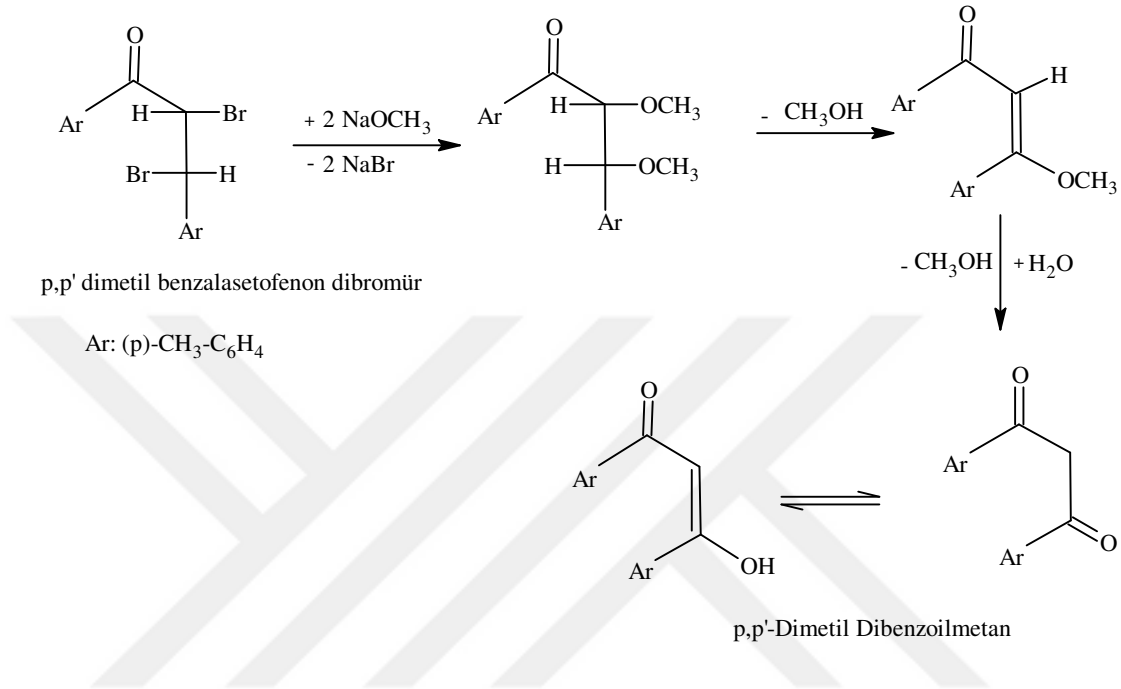


Şekil 3.2 *p, p'*-Dimetil benzalasetofenondibromür sentezi

3.1.3. *p,p'*-Dimetil Dibenzoilmetan (Di-(*p*-metilbenzoil) metan) Sentezi

20 g (0,05 mol) *p,p'*-dimetilbenzalasetofenondibromür üzerine üç boyunlu balonda 50 mL metanol ilave edildi. Diğer taraftan bir erlene CaCl₂ kurutma başlıklı geri soğutucu takıldı. Erlene 40 mL destile metanol konuldu, üzerine küçük parçalar halinde metalik sodyum eklendi. 2,32 g (0,1 mol) sodyumun çözünmesi tamamlandıktan sonra oluşan NaOCH₃ damlatma hunisine alınıp üç boyunlu balona takıldı. Balona damlatma hunisindeki NaOCH₃ yavaş yavaş eklenirken, ısıtıcı sıcaklığı 50-60 °C arasında tutuldu. Reaksiyon bu şekilde bir saat devam ettirildikten sonra işlemdurdurularak soğumaya bırakıldı. Oda şartlarında pH= 1 olacak şekilde yaklaşık 20 mL derişik HCl ilave edildi. Bundan sonra ısıtma ve karıştırma işlemi tekrar başlatılarak 4 mL daha derişik HCl eklendi. Beş dakika daha karıştırılıp

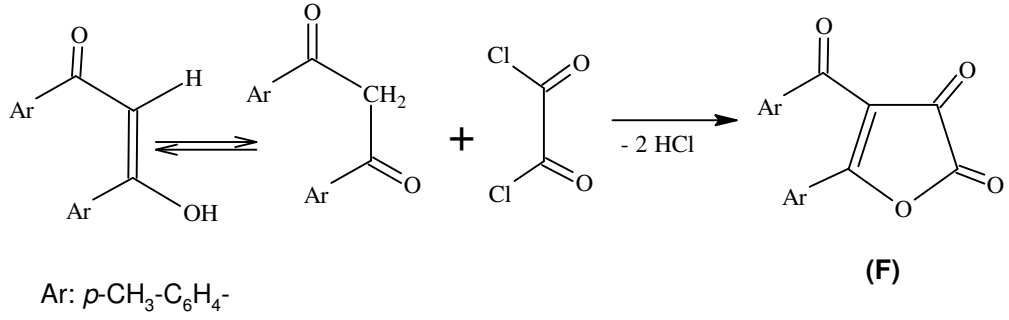
buzdolabında bir saat bekletildi. Vakumda süzüldü, sonra 50 mL kadar % 50'lik soğuk metanol ve arkasından soğuk saf su ile yıkandı. Elde edilen ham ürün metanolde kristallendirildi. Açık sarı iğne kristaller halinde elde edilen ürün vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutuldu.



Şekil 3.3. *p,p'*-Dimetildibenzoilmetan (di-(*p*-metilbenzoil)metan) sentezi

3.1.4. 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion Bileşiğinin Sentezi

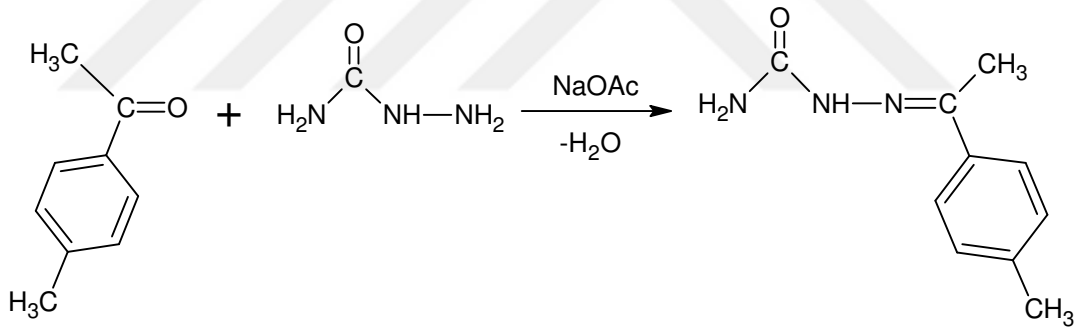
1 g *p,p'*-dimetildibenzoilmetan yaklaşık 30 mL benzende çözüldü. Üzerine 0,4 mL oksalilklorür ilave edilip geri soğutucu altında 50-60 dakika kaynatıldı. Benzen rotavapordan atıldı. Oluşan yağimsı ürün üzerine petrol eteri ilave edilip yaklaşık 2 saat karıştırıldı. Çöken sarı renkli ürün süzüldü P₂O₅ üzerinde kurutuldu.



Şekil 3.4. 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandionsentezi

3.1.5. 4-Metilasetofenonsemikarbazon Sentezi

2,68 mL (0,02 mol) 4-metilasetofenonun sulu alkol çözeltisine 1,99 g (0,02 mol) semikarbazithidroklörür ve 1 g (0,0125 mol) sodyum asetat kristali karıştırıldı ve geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Oluşan beyaz çökelek süzüldü ve etil alkolde kristallendirildi.

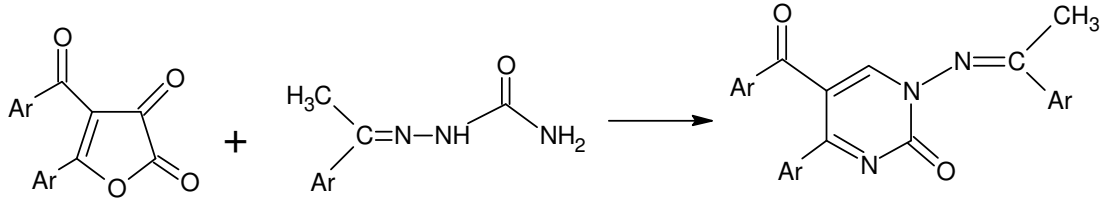


Şekil 3.5. 4-Metilasetofenonsemikarbazon sentezi

3.1.6. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metilfenilmetilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-on Sentezi

Bir balona 0,5 g 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-furan-2,3-dion ve 0,34 g 4-metilasetofenonsemikarbazon (1:1 mol) alınarak taze destile edilmiş toluende kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra kırmızı renkli berrak çözelti elde edildi. Toluene evaporatör

yardımıyla atıldıktan sonra oluşan yağmsı ürün mutlak eterle karıştırıldı. Çöken sarı ürün etanolde kristallendirildi ve P₂O₅ üzerinde kurutuldu.

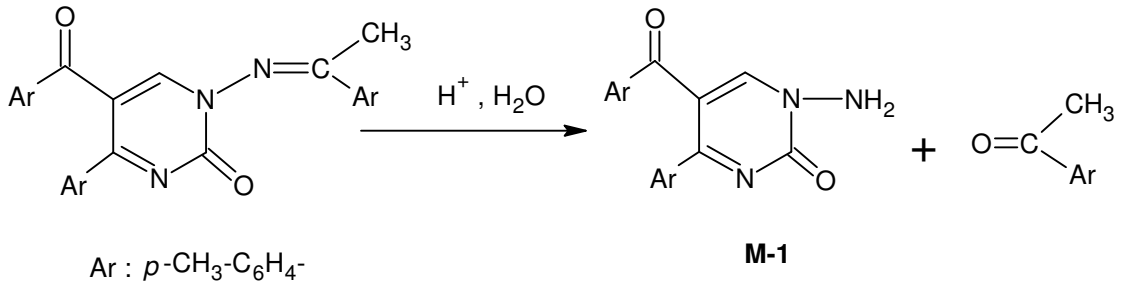


Ar : *p*-CH₃-C₆H₄-

Şekil 3.6. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metilfenilmetilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-on sentezi

3.1.7. 1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-on (M1) Sentezi

Belirli miktarda madde 5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metilfenilmetilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-on bir geri soğutucu düzeneğinde etil alkolde ısıtılarak çözüldü. 3 mL asetik asit ilave edildi. Bulanma olmayıncaya kadar damla damla yaklaşık 15-16 mL su ilavesi ile 30 dakika kaynatıldı. Soğuduktan sonra çöken krem renkli ham ürün süzülerek etil alkolde kristallendirildi ve P₂O₅ üzerinde kurutuldu.



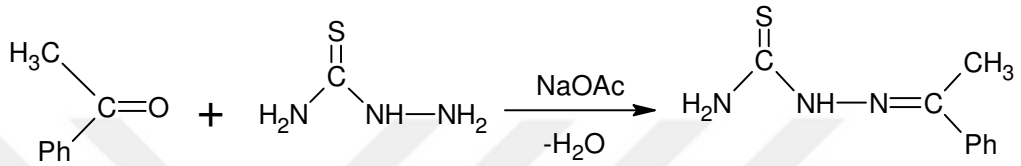
Ar : *p*-CH₃-C₆H₄-

M-1

Şekil 3.7. M1 Sentezi

3.1.8. Asetofenontiyosemikarbazon Sentezi

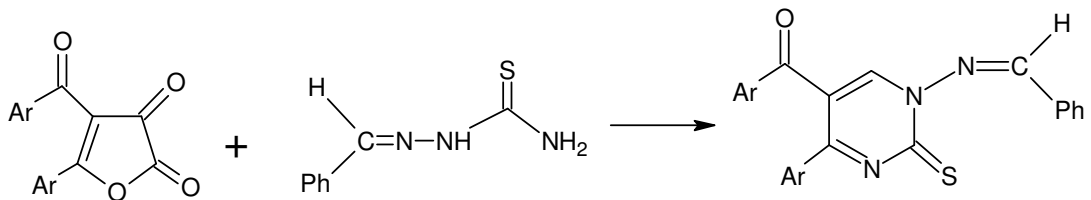
2,3 mL (0,02 mol) asetofenonun sulu alkol çözeltisine 1 mL asetik asit, 1,86 g (0,02 mol) tiyosemikarbazithidroklorür ve 0,1 g sodyum asetat kristali karıştırıldı ve geri soğutucu altında 1 saat kaynatılır. Soğuduktan sonra oluşan krem renkli çökelek süzüldü ve etil alkolde kristallendirildi.



Şekil 3.8. Asetofenontiyosemikarbazon sentezi

3.1.9. 1-(Fenilmetilmetilenamino)-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-tiyon Sentezi

0,5 g 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-furan-2,3-dion ve 0,3 g, asetofenontiyosemikarbazon, (1:1 mol) oranında alınarak taze destile edilmiş benzen içerisinde CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Benzen evaporatör yardımıyla atıldı. Geriye kalan yağmsı kısım üzerine dietileter ilave edilerek bir süre magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzüldü, bütanol ile kristallendirildi ve P_2O_5 üzerinde kurutuldu.

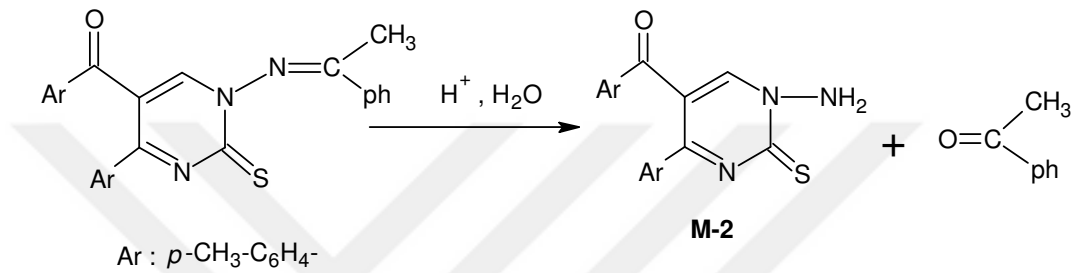


Ar : $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$

Şekil 3.9. 1-(Fenilmetilmetilenamino)-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-tiyon sentezi

3.1.10. 1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-tiyon (M2) Sentezi

Belirli miktarda madde 1-(fenilmetilmetilenamino)-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-tiyon, bir geri soğutucu düzeneğinde bütanolde ısıtılarak çözüldü. 3 mL asetik asit ilave edildi. Bulanma olmadan damla damla yaklaşık 15-16 mL su ilave edilerek 30 dakika kaynatıldı. Soğuduktan sonra çöken krem renkli ham ürün süzülerek bütanolde kristallendirildi ve kurutuldu.



Şekil 3.10. M2 Sentezi

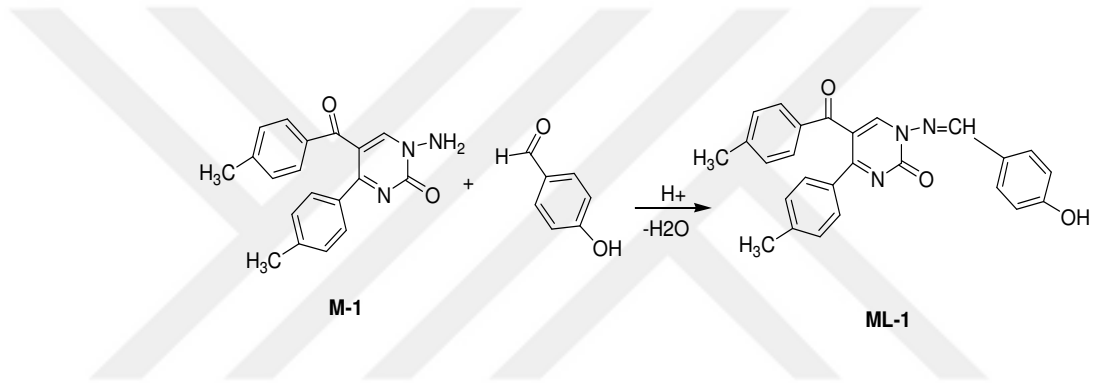
3.2. Schiff Bazlarının Sentezi

3.2.1. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-hidroksifenilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-on (ML1) Sentezi

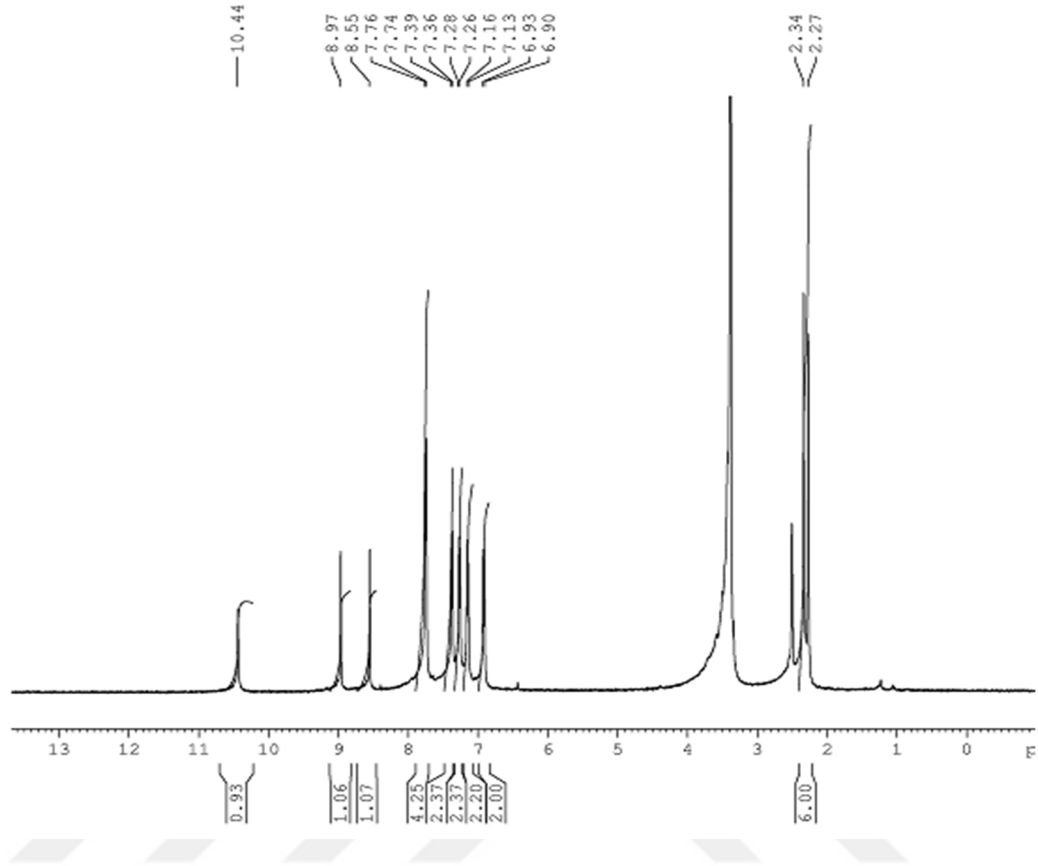
1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-on (M1) bileşiğinden 0,319 g ile 4-hidroksibenzaldehitten 0,122 g (1:1mol) 0,001 mol alınarak ayrı ayrı balonlarda yaklaşık 10 mL etanolde çözüldü. Etanolde tamamen çözünen maddeler, reaksiyon balonuna alınarak katalizör olarak az miktarda *p*-toluensülfonik asit ilave edildi. CaCl₂ kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında, karışım 1,5 saat kaynatıldı. Açık sarı-beyaz arası renkteki maddede çökme olmadı. Daha sonra manyetik karıştırıcı vasıtasıyla oda sıcaklığında 3 gün karıştırıldı. Bu aşamada çökme oldu. Çöken krem renkli ürün süzülüp alındı. TLC (ince tabaka kromatografisi) takibi sonucunda ürünün başlangıç maddelerinden farklı bir madde olduğu anlaşıldı. Bu nedenle ham ürün saflaştırılmak için sıcak etanol ile yıkandı. Verim; %80, EN; 187-189°C olarak tespit edildi. ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri

vasıtası ile bileşiğin yapısı aydınlatıldı. **ML1**' in kapalı formülü $C_{26}H_{21}O_3N_3$ olarak belirlendi.

Aşağıda verilen spektrumlara göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **ML1** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-hidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-on (**ML1**) olarak adlandırıldı. Adlandırmalar için ACD (Advanced Chemistry Development Inc.) firmasının "IUPAC Name Generator" ve "BeilsteinAutoNom (ISIS draw2.5)" ve "Chemsketch 10.00" programlarından yararlandı. Reaksiyon denklemi ise aşağıdaki gibidir.

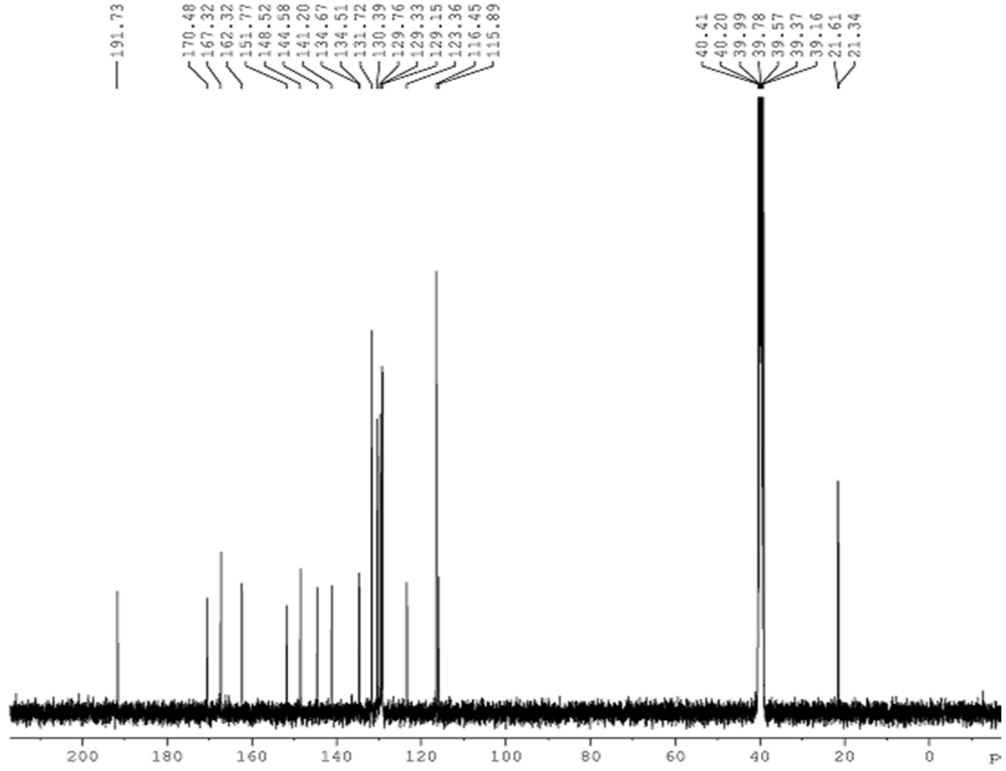


Şekil 3.11. **ML1** Sentezi



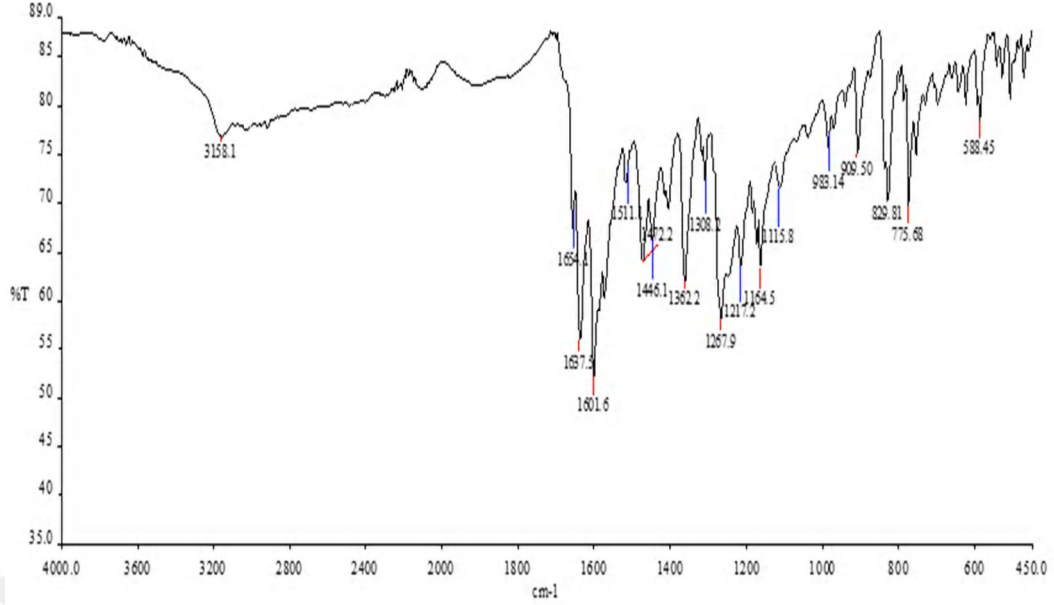
Şekil 3.12. **ML1** Bileşiminin ¹H NMR spektrumu

Şekil 3.12.' de **ML1** bileşiminin DMSO' da çözümlenerek alınan ¹H-NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre, ¹H NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm)=10.44 (s, 1H, -OH), 8.97 ve 8.55 (s, 1H, -N=CH ve s, 1H, pirim. -CH), 7.76-6.90 (m, 12H, Ar-H) ve 2.34-2.27 (s, 6H, 2x-CH₃) pikleri gözlemlenmiştir.



Şekil 3.13. **ML1** Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 3.13.' de **ML1** bileşiğinin DMSO' da çözülerek alınan ^{13}C NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm)= 191.73 (Ph- $\underline{\text{C}}=\text{O}$), 170.48, 167.32, 162.32, 151.77, 148.52, 144.58, 141.20, 134.67, 134.51, 131.72, 130.39, 129.76, 129.33, 129.15, 123.36, 116.45, 115.89 (Ar- $\underline{\text{C}}$), 21.61, 21.34 (2 x- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) piklerigözlenmiştir.



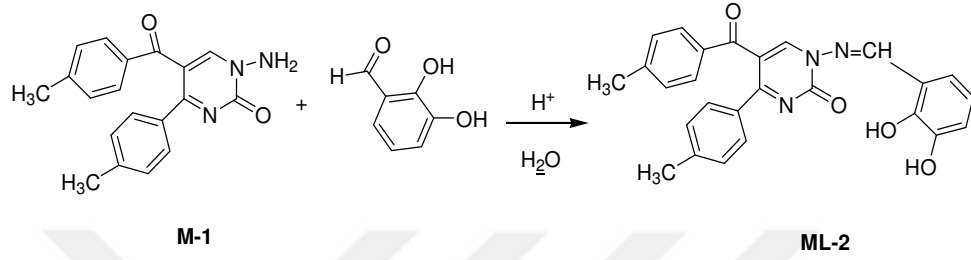
Şekil 3.14. **ML1** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.14' de **ML1** bileşiğinin FT-IR spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda: 3158 (-OH), 3060 (aromatik C-H) 1654 (C=O), 1601-1511 (C=N ve C=C), 775-750 cm^{-1} de pirimidin halkası iskelet titreşimi pikleri görülmektedir.

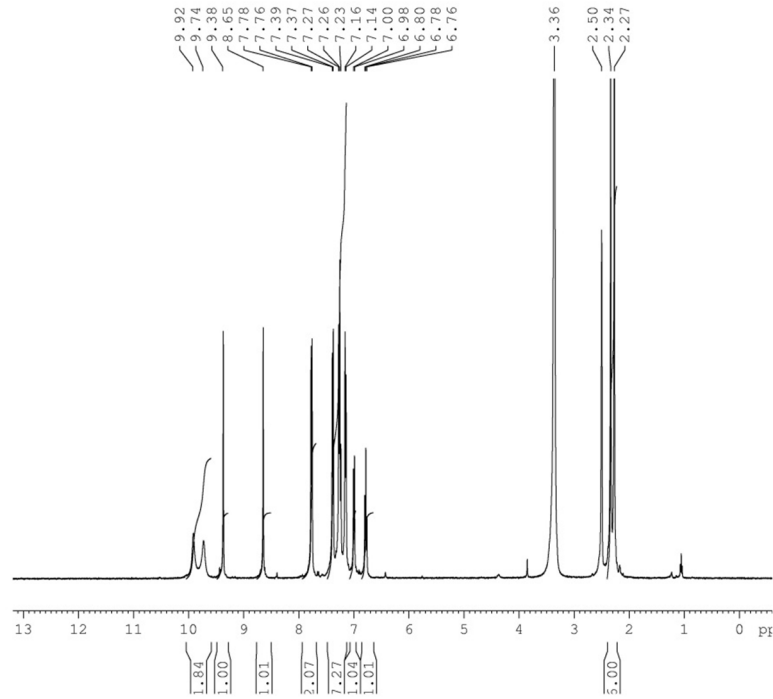
3.2.2. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-on (ML2) Sentezi

1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-on (**M1**) bileşiğinden 0,319 g ile 2,3-dihidroksibenzaldehitten 0,138 g (1:1mol) 0,001 mol alınarak ayrı ayrı balonlarda yaklaşık 10 mL etanolde çözüldü. Etanolde tamamen çözünen maddeler, reaksiyon balonuna alınarak, katalizör olarak az miktarda *p*-toluensülfonik asit ilave edildi. Karışım, CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 1,5 saat kaynatıldı. Madde manyetik karıştırıcı vasıtasıyla oda sıcaklığında 3 gün karıştırıldı. Çöken krem renkli ürün süzülüp alındı. TLC (ince tabaka kromatografisi) takibi ve erime noktası tayinlerinden sonra, başlangıç maddelerinden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Uygun kristallendirme vasıtası olan etanol ile kristallendirildi. ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri vasıtası ile bileşiğin yapısı aydınlatıldı. **ML2**'nin kapalı formülünün $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$ olduğu belirlendi. Verim: %78. Erime noktası: 274-276°C'dir.

Aşağıda verilen spektrumlara göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **ML2** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-on (**ML2**) olarak adlandırıldı. Reaksiyon denklemi ise aşağıdaki gibidir.

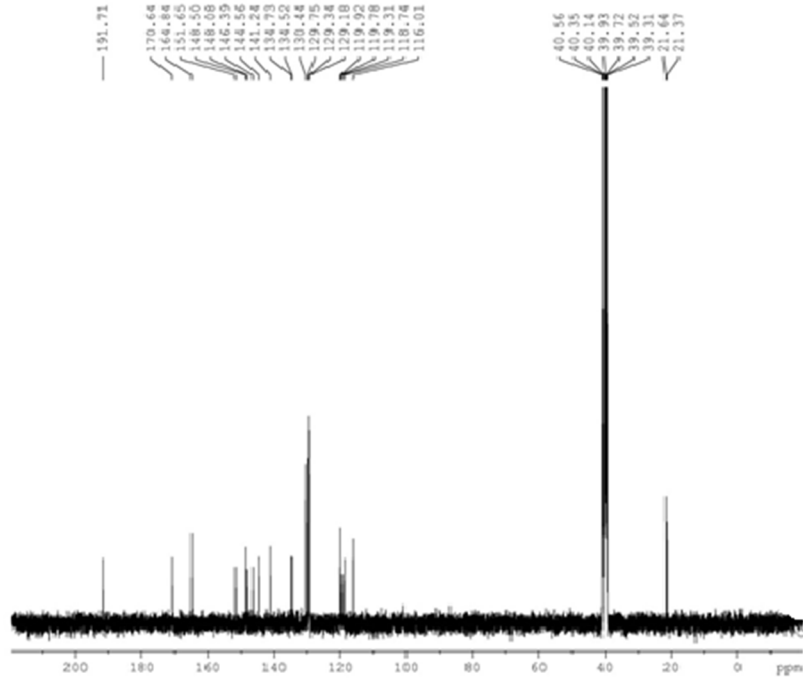


Şekil 3.15. **ML2** Sentezi



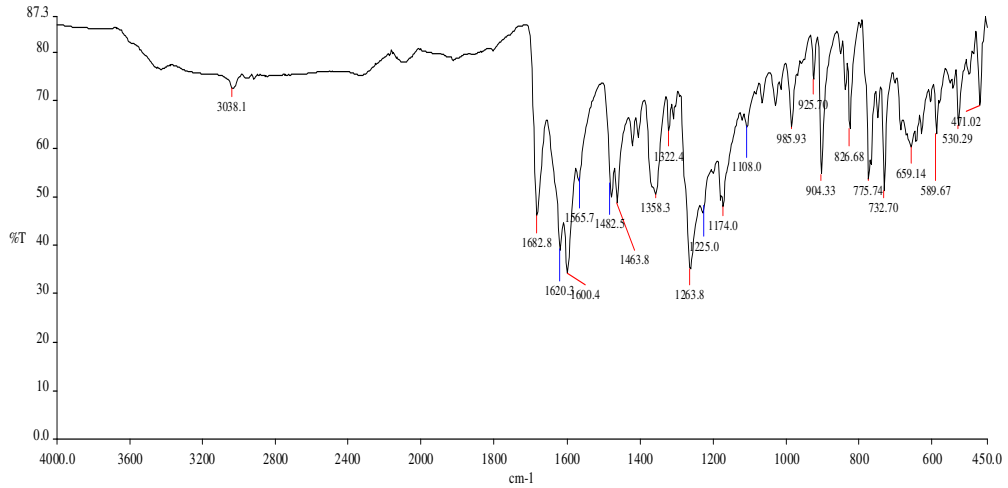
Şekil 3.16. **ML2** Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

Şekil 3.16' da **ML2** bileşiğinin DMSO' da çözülerek alınan ^1H NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre, ^1H NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm)=9.92-9.74 (s, 2H, -OH), 9.38 (s, 1H, N=CH ve s, 1H, pirim. -CH), 8.65 (s), 7.78 -6.76 (m, 11H, Ar-H) ve 2.34-2.27 (s, 6H, 2x-CH₃) piklerigözlenmiştir.



Şekil 3.17. **ML2** Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 3.17.' de **ML2** bileşiğinin DMSO' da çözülerek alınan ^{13}C NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm)= 191.71 (Ph-C=O), 170.64, 164.84, 151.65, 148.50, 148.08, 146.39, 144.56, 141.24, 134.73, 134.52, 130.44, 129.75, 129.34, 129.18, 119.92, 119.78, 119.31, 118.74, 116.01 (Ar-C), 21.64, 21.37 (2x -CH₃) piklerigözlenmiştir.



Şekil 3.18. **ML2** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

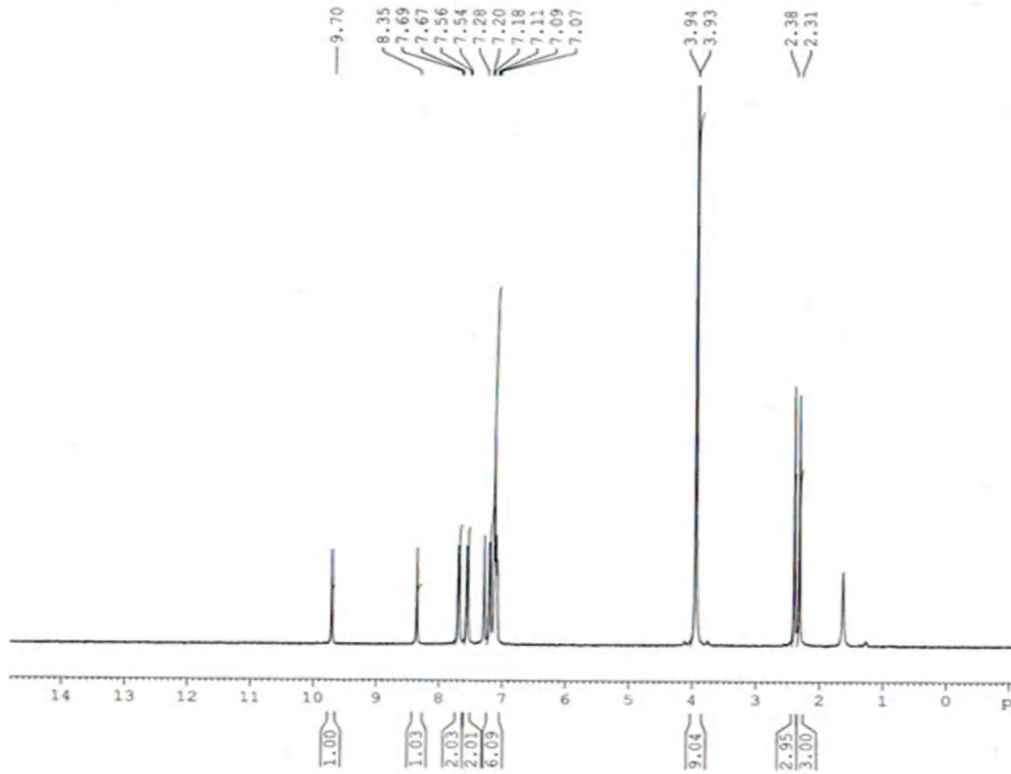
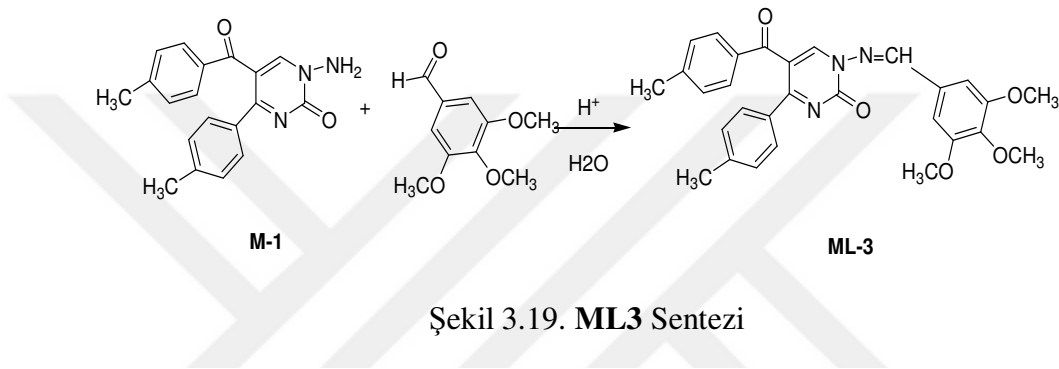
Şekil 3.18' de **ML2** bileşiğinin FT-IR spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda: 3400 (-OH), 3038 (aromatik C-H), 2930 (alifatik C-H), 1682(C=O), 1600-1565 (C=Nve C=C), 775-732 cm^{-1} de pirimidin halkası iskelet titreşimi pikleri görülmektedir.

3.2.3. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(3,4,5-trimetoksifenilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-on (ML3) Sentezi

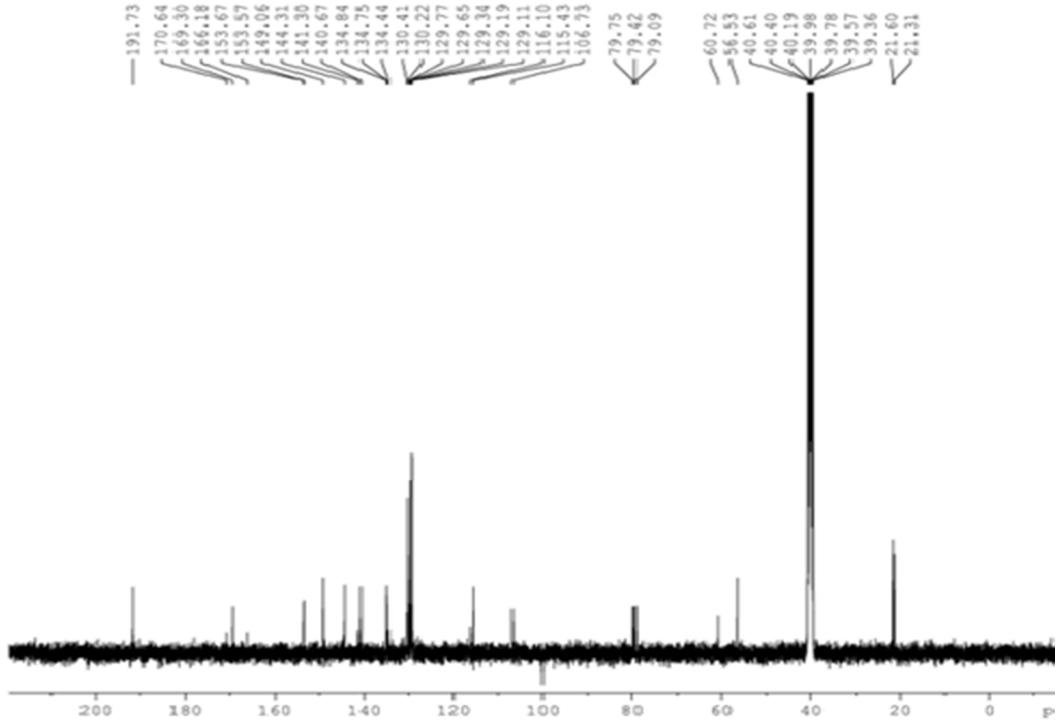
1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-on (**M1**) bileşiğinden 0,319 g ile 3,4,5-trimetoksibenzaldehitten 0,196 g (1:1 mol) 0,001 mol alınarak ayrı ayrı balonlarda yaklaşık 10 mL etanolde çözüldü. Etanolde tamamen çözünen maddeler, reaksiyon balonuna alınarak katalizör olarak az miktarda *p*-toluensülfonik asit ilave edildi. CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında, karışım 1,5 saat kaynatıldı. Açık sarı renkteki madde de çökme olmadı. Madde manyetik karıştırıcı vasıtasıyla oda sıcaklığında 3 gün karıştırıldı. Bu aşamada çökme oldu. Çöken krem renkli ürün süzülüp alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan etanol ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi) takibi ve erime noktası tayinlerinden sonra, başlangıç maddelerinden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri vasıtası ile bileşiğin yapısı

aydınlatıldı. **ML3**' ün kapalı formülünün $C_{26}H_{27}N_3O_5$ olduğu belirlendi. Verim: %75. Erime noktası: 226-228°C'dir.

Aşağıda verilen spektrumlara göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen (**ML3**) bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(3,4,5-trimetoksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-on (**ML3**) olarak adlandırıldı. Reaksiyon denklemi ise aşağıdaki gibidir.

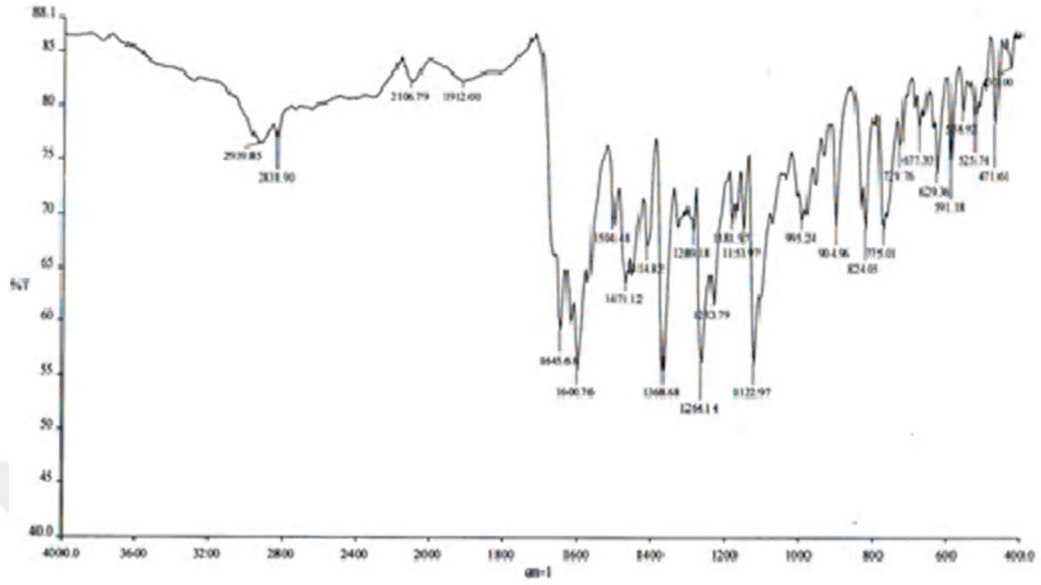


Şekil 3.20' de ML-3 bileşiğinin DMSO' da çözülerek alınan ^1H -NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre ^1H NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm)= 9.70 (s, 1H, N=C H), 8.35 (s, 1H, pirim. -CH), 7.69-7.07 (m, 10H, Ar-H), 3.94-3.93 (S, 9H, 3x-OCH₃), 2.30-2.31 (s, 6H, 2x-CH₃) piklerigözlenmiştir.



Şekil 3.21. **ML3** Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 3.21.' de **ML3** bileşiğinin DMSO' da çözülerek alınan ^{13}C NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm)= 191.73 (Ph-C=O), 170.64, 169.30, 166.18, 153.67, 153.57, 149.06, 144.31, 141.30, 140.67, 134.84, 134.75, 134.44, 130.41, 130.22, 129.77, 129.65, 129.34, 129.19, 129.11, 116.10, 115.43, 106.73 (Ar-C), 79.75, 79.42, 79.09 (3x-OCH₃), 21.60, 21.31 (2x -CH₃-) piklerigözlenmiştir.



Şekil 3.22. **ML3** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

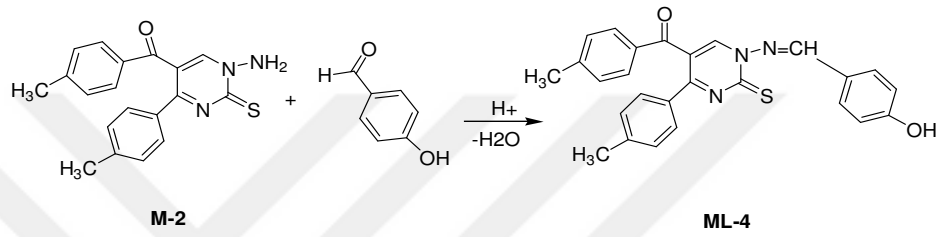
Şekil 3.22.' de **ML3** bileşiğinin FT-IR spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda: 2939 (alifatik C-H), 1645 (C=O), 1600-1554 (C=N ve C=C), 729-695 cm^{-1} de pirimidin halkası iskelet titreşimi pikleri görülmektedir.

3.2.4. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-hidroksifenilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-tiyon (ML4) Sentezi

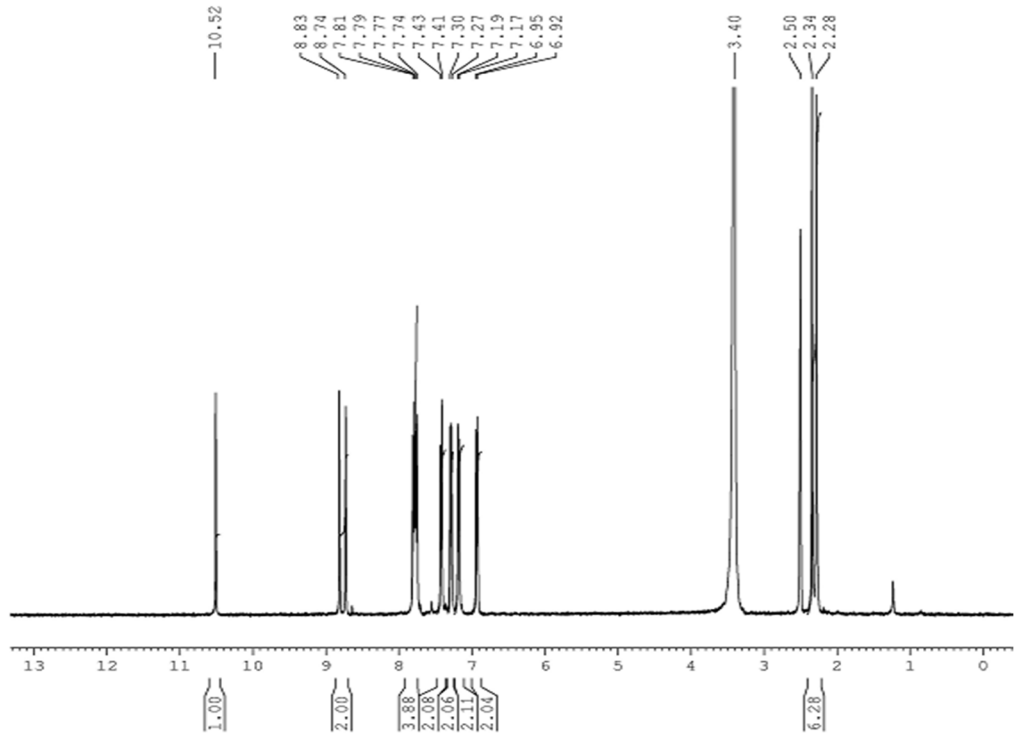
1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-tiyon (**M2**) bileşiğinden 0,335 g ile 4-hidroksibenzaldehitten 0,122 g (1:1mol) 0,001 mol alınarak ayrı ayrı balonlarda yaklaşık 10 mL etanolde çözüldü. Etanolde tamamen çözünen maddeler, reaksiyon balonuna alınarak katalizör olarak az miktarda *p*-toluensülfonik asit ilave edildi. CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında, karışım 1,5 saat kaynatıldı. Koyu sarı renkteki madde de çökme olmadı. Madde manyetik karıştırıcı vasıtasıyla oda sıcaklığında 3 gün karıştırıldı. Bu aşamada çökme oldu. Çöken krem renkli ürün süzülüp alındı. Madde etanolle yıkanarak saflaştırıldı. TLC (ince tabaka kromatografisi) takibi ve erime noktası tayinlerinden sonra başlangıç maddelerinden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektroskopik

yöntemleri vasıtası ile bileşiğin yapısı aydınlatıldı. **ML4**' ün kapalı formülünün $C_{26}H_{21}N_3O_5$ olduğu belirlendi. Verim: %72. Erime noktası: 186-188°C'dir.

Aşağıda verilen spektrumlara göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **ML4** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-hidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon (**ML4**) olarak adlandırıldı. Reaksiyon denklemi ise aşağıdaki gibidir.

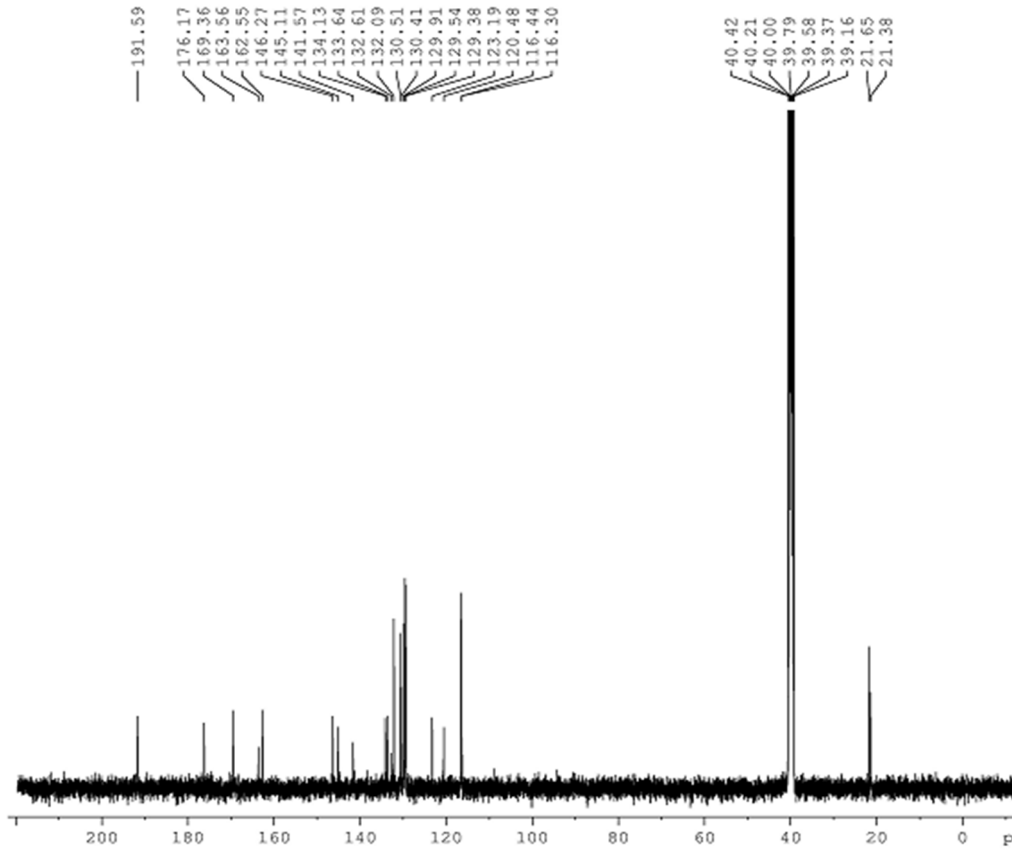


Şekil 3.23. **ML4** Sentezi



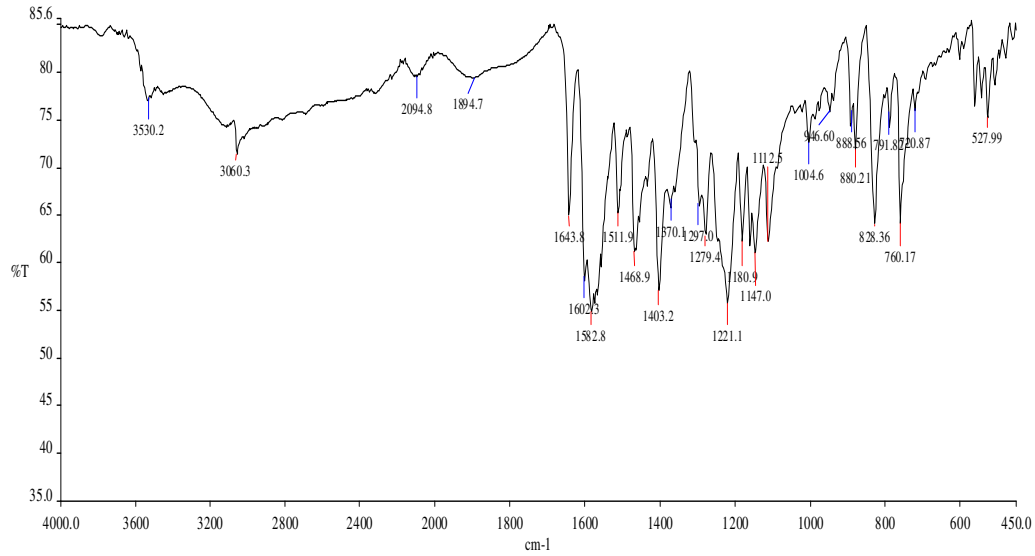
Şekil 3.24. **ML4** Bileşiğinin 1H NMR spektrumu

Şekil 3.24.' de **ML4** bileşiğinin DMSO' da çözülerek alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ (ppm)= 10.52 (s, 1H, -OH), 8.83 ve 8.74 (s, 1H, N=CH ve s, 1H, pirim. -CH), 7.81-6.97 (m, 12H, Ar-H) ve 2.50-2.28 (s, 6H, 2x-CH₃) piklerigözlenmiştir.



Şekil 3.25. **ML4** Bileşiğinin $^{13}\text{C NMR}$ spektrumu

Şekil 3.25.' de **ML4** bileşiğinin DMSO' da çözülerek alınan $^{13}\text{C NMR}$ spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre $^{13}\text{C NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ (ppm)= 191.59 (Ph-C=O), 176.17, 169.36, 163.56, 162.55, 146.27, 145.11, 141.57, 134.13, 133.64, 132,61, 132.09, 130.51, 130.41, 129.91, 129.54, 129.38, 123.19, 120.28, 116.44, 116.30 (Ar-C), 21.65, 21.38 (2x-CH₃) piklerigözlenmiştir.



Şekil 3.26. ML4 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

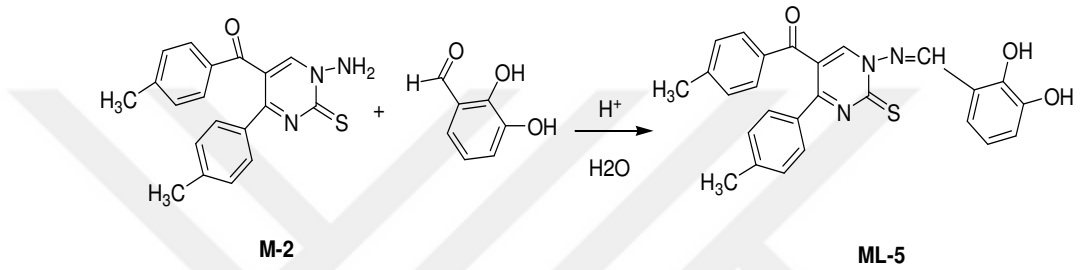
Şekil 3.26.' da ML4 bileşiğinin FT-IR spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda: 3430 (OH gerilme), 3060 (aromatik C-H), 3060 (alifatik C-H), 1643 (C=O), 1602-1582 (C=N ve C=C), 760-527 cm^{-1} de pirimidin halkası iskelet titreşimi pikleri görülmektedir.

3.2.5. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-tiyon (ML5) Sentezi

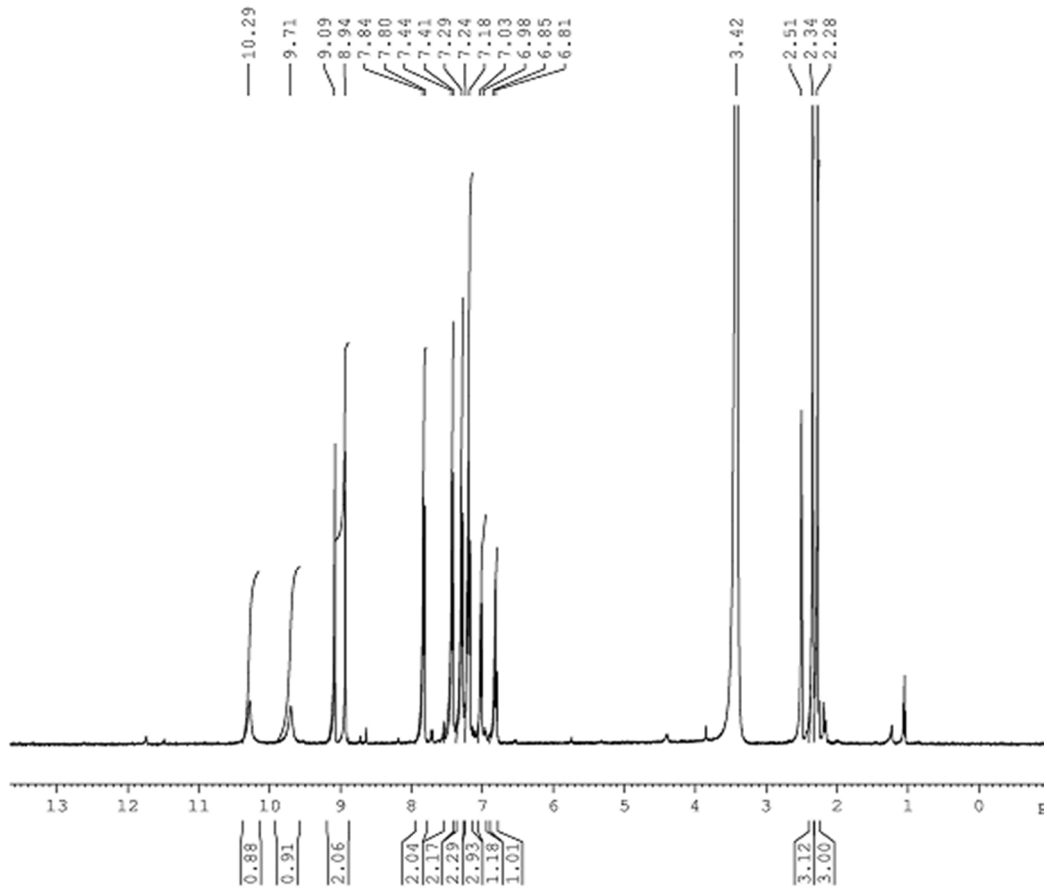
1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-tiyon (M2) bileşiğinden 0,335 g ile 2,3-dihidroksibenzaldehitten 0,138 g (1:1mol) 0,001 mol alınarak ayrı ayrı balonlarda yaklaşık 10 mL etanolde çözüldü. Etanolde tamamen çözünen maddeler, reaksiyon balonuna alınarak katalizör olarak az miktarda *p*-toluensülfonik asit ilave edildi. CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında, karışım 1,5 saat kaynatıldı. Koyu sarı renkteki madde de çökme olmadı. Madde manyetik karıştırıcı vasıtasıyla oda sıcaklığında 3 gün karıştırıldı. Bu aşamada çökme oldu. Çöken krem renkli ürün süzülüp alındı. TLC (ince tabaka kromatografisi) takibi ve erime noktası tayinlerinden sonra, başlangıç maddelerinden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri vasıtası ile bileşiğin yapısı

aydınlatıldı. **ML5**' ün kapalı formülünün $C_{26}H_{21}N_3O_3S$ olduğu belirlendi. Verim: %75. Erime noktası: 184-186°C'dir.

Aşağıda verilen spektrumlara göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **ML5** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon (**ML5**) olarak adlandırıldı. Reaksiyon denklemi ise aşağıdaki gibidir.

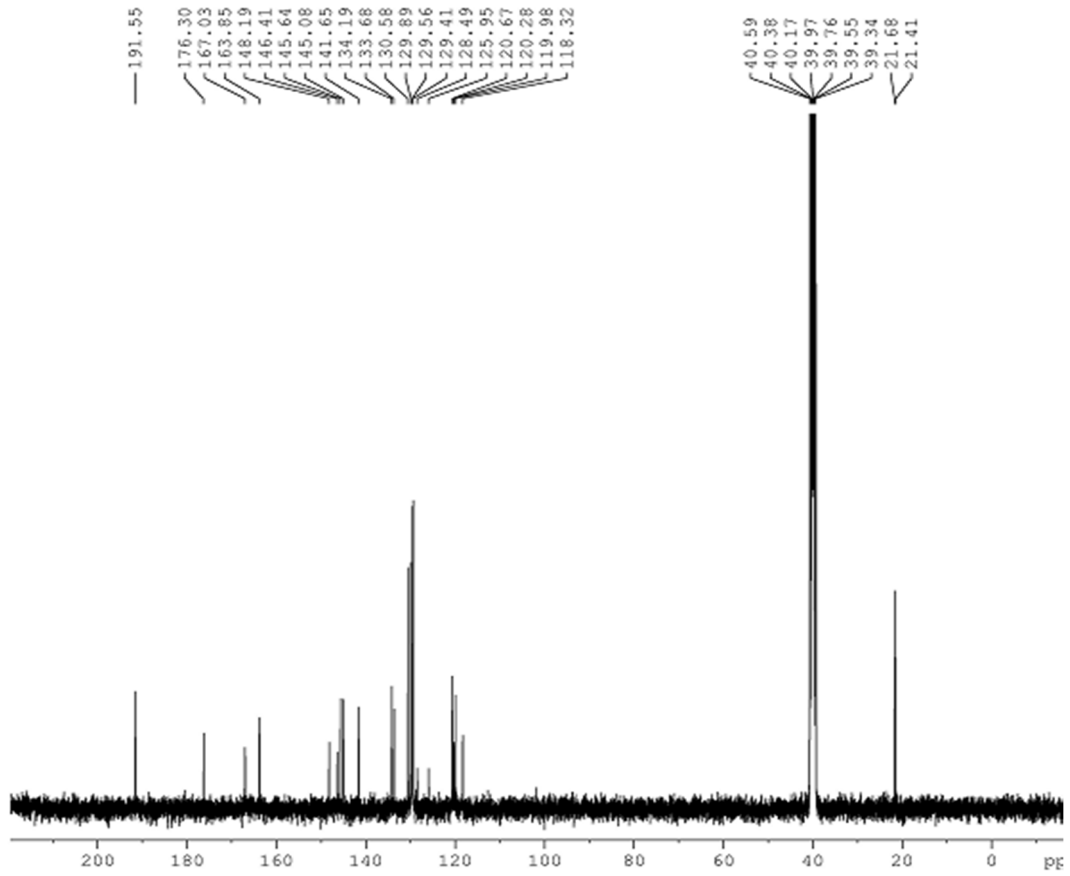


Şekil 3.27. **ML5** Sentezi



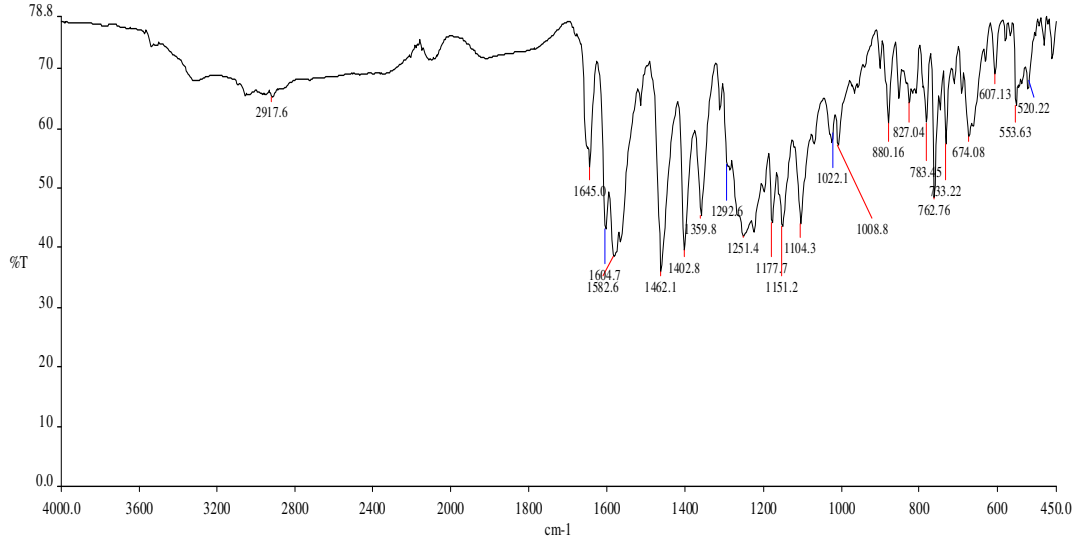
Şekil 3.28. **ML5** Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

Şekil 3.28.' de **ML5** bileşiğinin DMSO' da çözülerek alınan ^1H NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre ^1H NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm)= 10.29 (s, 1H, -OH), 9.71 (s, 1H, -OH), 9.09 ve 8.94 (s, 1H, -N=CH ve s, 1H, pirim. -CH), 7.84-6.81 (m, 11H, Ar-H) ve 2.51-2.28 ppm de (s, 6H, 2x-CH₃) pikleri gözlenmiştir.



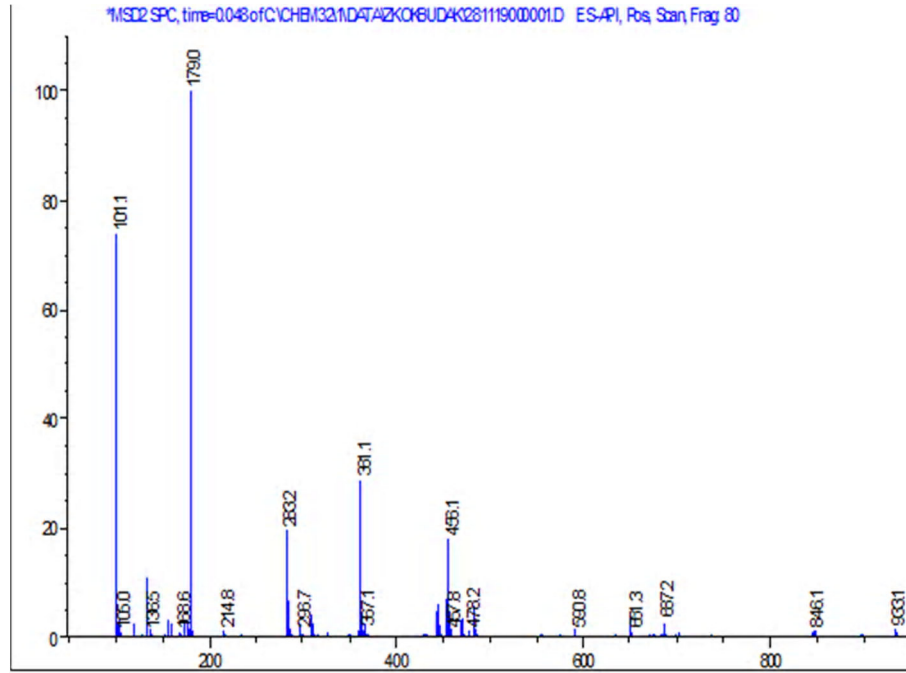
Şekil 3.29. **ML5** Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 3.29.' da **ML5** bileşiğinin DMSO' da çözümlenerek alınan ^{13}C NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm)= 191.55 (Ph-C=O), 176.30, 167.03, 163.85, 148.19, 146.41, 145.64, 145.08, 141.65, 134.19, 133.68, 130.58, 129.89, 129.56, 129.41, 128.49, 125.95, 120.67, 120.28, 119.98, 118.32 (Ar-C), 21.68, 21.41 (2x-CH₃) pikleri gözlenmiştir.



Şekil 3.30. **ML5** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.30.' da **ML5** bileşiğinin FT-IR spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda: 3350 (-OH), 3030 (aromatik C-H), 2917 (aromatik C-H), 1645 (C=O), 1604-1582 (C=N ve C=C), 1251 (C=S) gerilme titreşimi, 762-733 cm^{-1} de pirimidin halkası iskelet titreşimi pikleri görülmektedir.



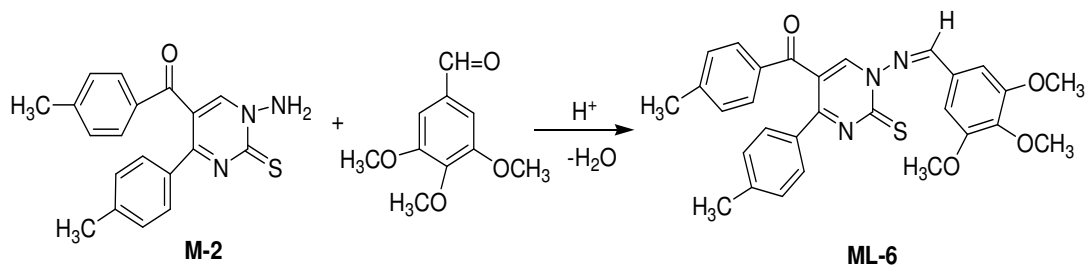
Şekil 3.31. **ML5** bileşiğinin LC-MS spektrumu

LC/MS (m/z): 455 [C₂₆H₂₁N₃SO₃ +H⁺]; 333 [C₂₆H₂₁N₃SO₃-C₇H₆O₂]

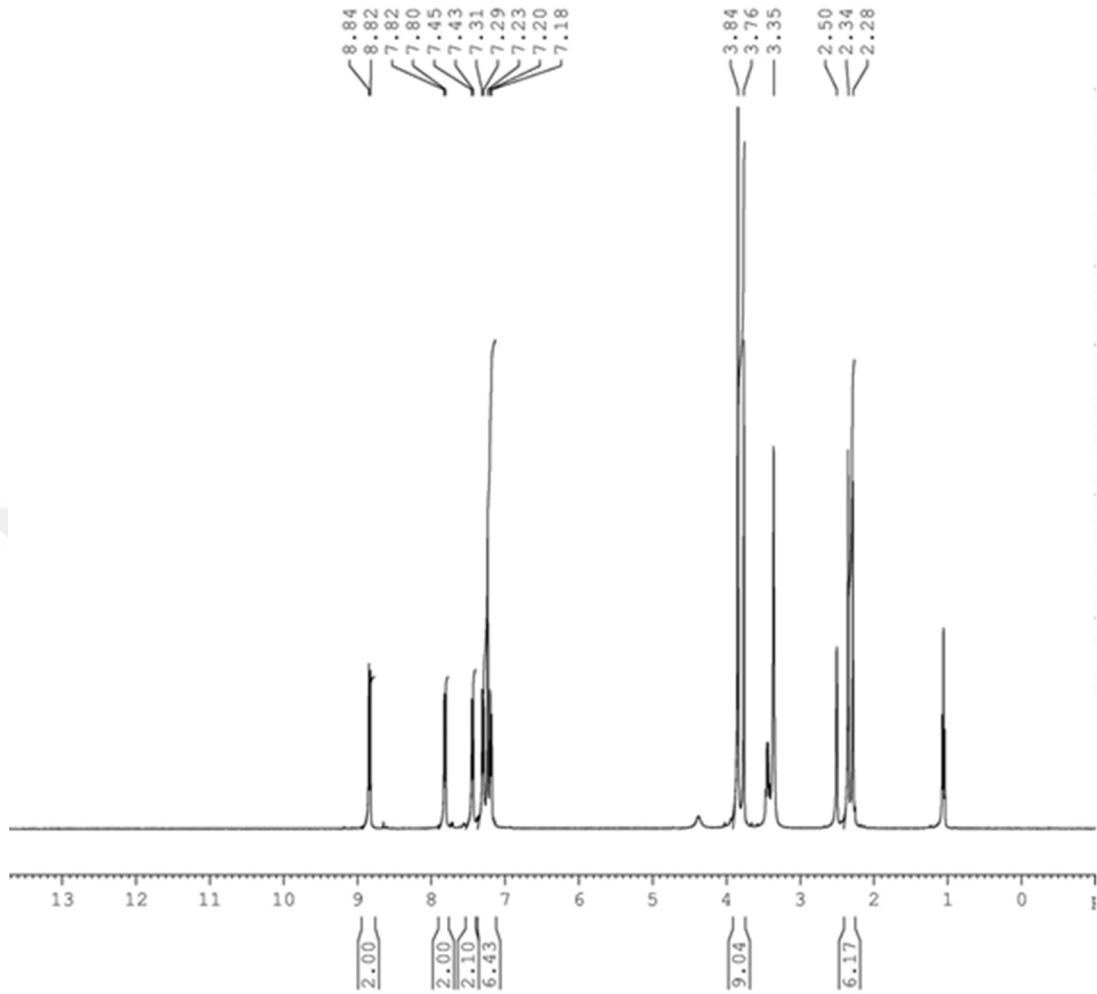
3.2.6. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(3,4,5-trimetoksifenilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-tiyon (ML6) Sentezi

1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-on tiyon (M2) bileşiğinden 0,335 g ile 3,4,5-trimetoksibenzaldehitten 0,96 g (1:1 mol) 0,001 mol alınarak ayrı ayrı balonlarda yaklaşık 10 mL etanolde çözüldü. Etanolde tamamen çözünen maddeler, reaksiyon balonuna alınarak katalizör olarak az miktarda *p*-toluensülfonik asit ilave edildi. CaCl₂ kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında, karışım 1,5 saat kaynatıldı. Koyu sarı renkteki madde de çökme olmadı. Madde manyetik karıştırıcı vasıtasıyla oda sıcaklığında 3 gün karıştırıldı. Bu aşamada çökme oldu. Çöken krem renkli ürün süzülüp alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan etanol ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi) takibi ve erime noktası tayinlerinden sonra, başlangıç maddelerinden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri vasıtası ile bileşiğin yapısı aydınlatıldı. ML6' ün kapalı formülünün C₂₄H₂₇N₃O₃S olduğu belirlendi. Verim: %76. Erime noktası: 201-203°C'dir.

Aşağıda verilen spektrumlara göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen ML6 bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(3,4,5-trimetoksifenilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-tiyon (ML6) olarak adlandırıldı. Reaksiyon denklemi ise aşağıdaki gibidir.

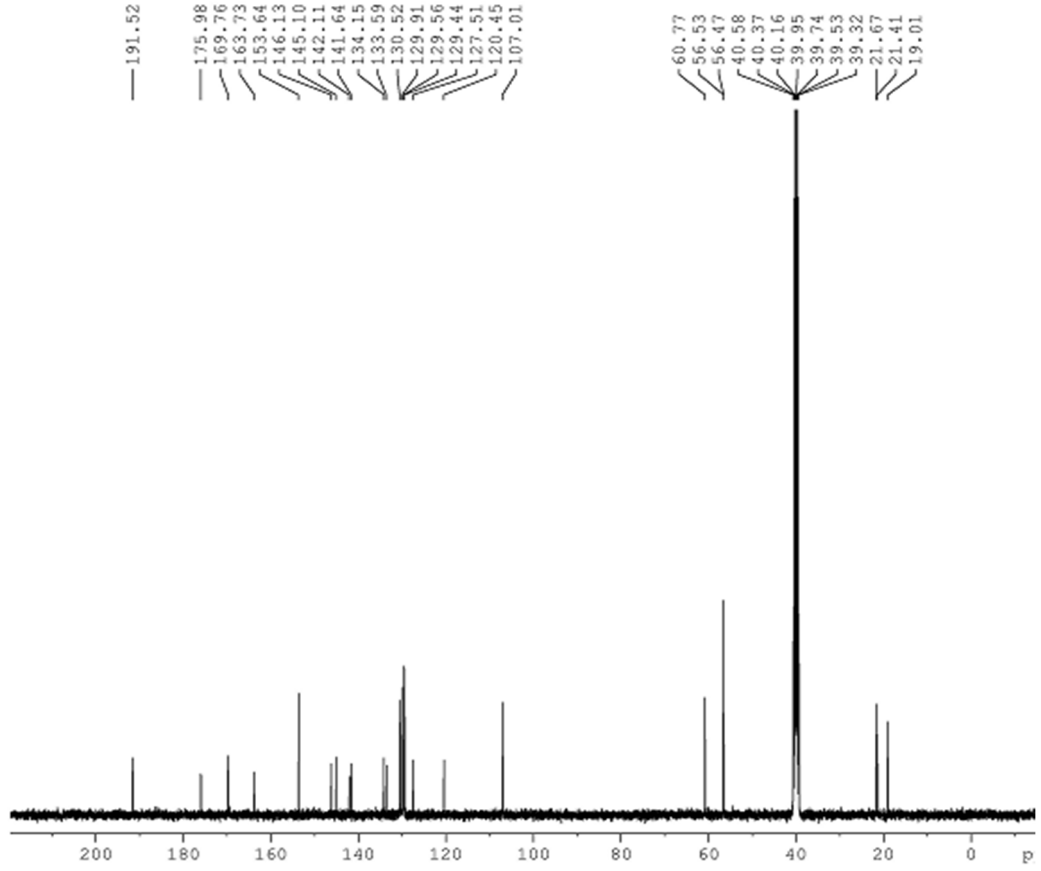


Şekil 3.32. ML6 Sentezi



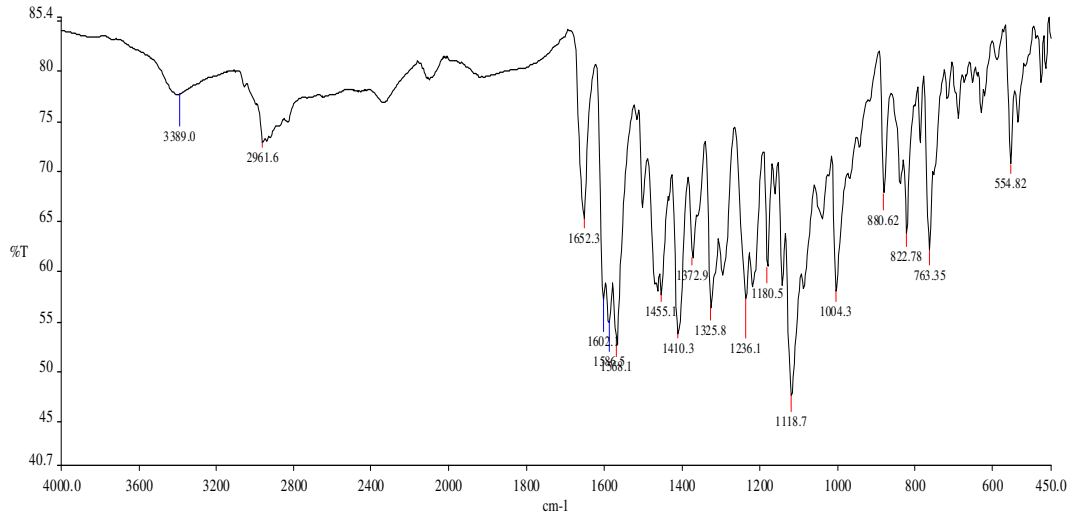
Şekil 3.33. **ML6** Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

Şekil 3.33.' de **ML6** bileşiğinin DMSO' da çözülerek alınan ^1H -NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre ^1H NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm)= 8.84 ve 8.82 (s, 1H, -N=CH ve s, 1H, pirim. -CH), 7.82-7.18 (m, 10H, Ar-H), 3.84-3.35 (s, 9H, 3x-OCH₃) ve 2.50-2.28 ppm de (s, 6H, 2x-CH₃) pikleri gözlenmiştir.



Şekil 3.34. **ML6** Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 3.34' de **ML6** bileşiğinin DMSO' da çözülerek alınan ^{13}C NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm)= 191.52 (Ph-C=O), 175.98, 169.76, 163.73, 153.64, 146.13, 145.10, 142.11, 141.64, 134.15, 133.59, 130.52, 129.91, 129.56, 129.44, 127.51, 120.45, 107.01, (Ar-C), 60.77, 56.53, 56.47 (3x-OCH₃), 21.67, 21.41 (2x -CH₃) pikleri gözlenmiştir.



Şekil 3.35 **ML6** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

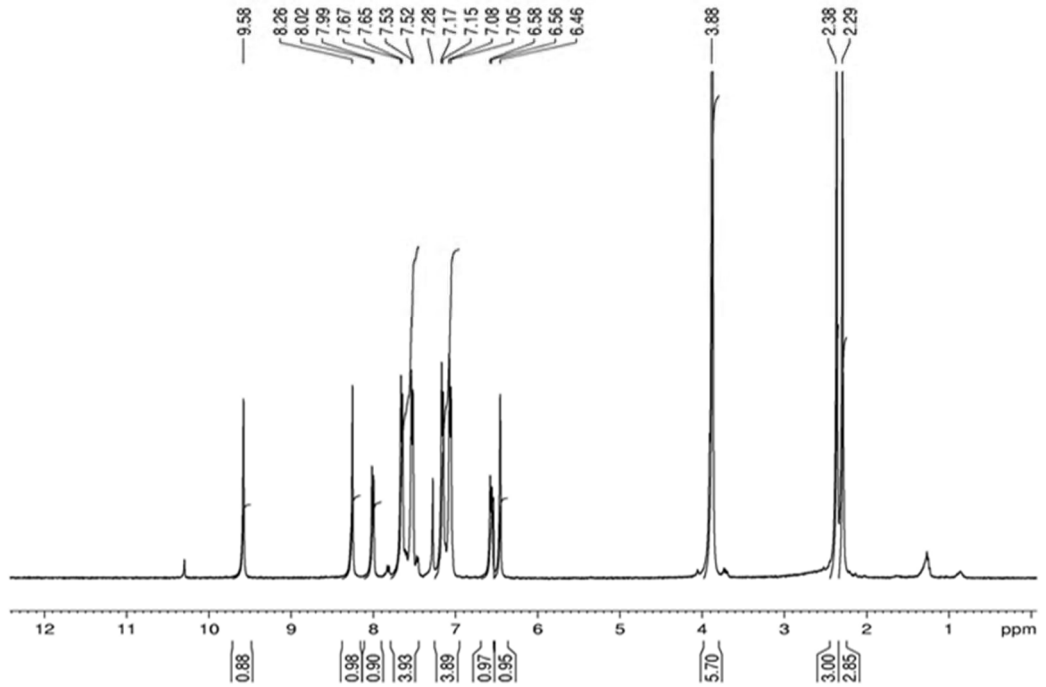
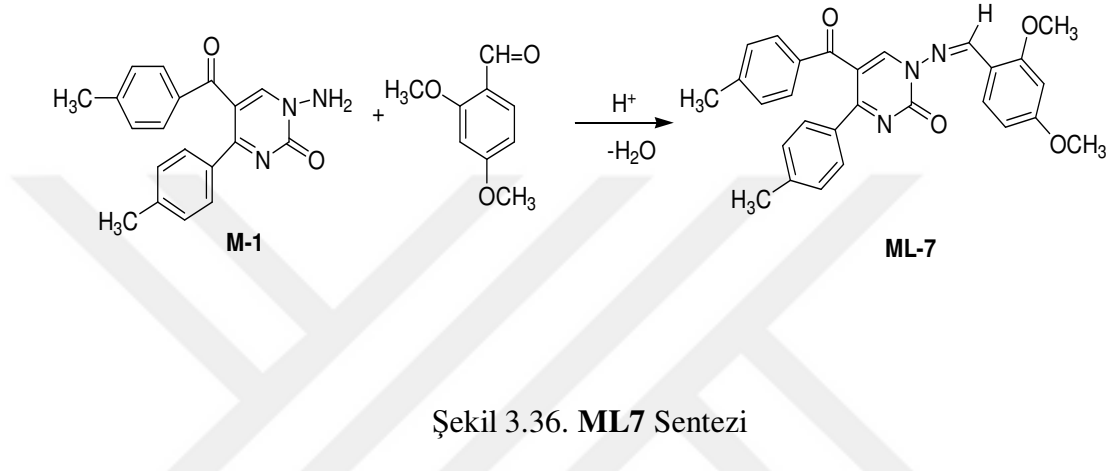
Şekil 3.35.' de **ML6** bileşiğinin FT-IR spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda: 3389 (-OH) gerilme titreşimi, 3040 (aromatik C-H), 2961 (alifatik C-H), 1652 (C=O), 1602-1586 (C=N ve C=C), 1236 (C=S) gerilme titreşimi, 763-729 cm^{-1} depirimidin halkası iskelet titreşimi pikleri görülmektedir.

3.2.7. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,4-dimetoksifenilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-on (ML7) Sentezi

1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-on (**M1**) bileşiğinden 0,319 g ile 2,4-dimetoksibenzaldehitten 0,166 g (1:1 mol) 0,001 mol alınarak ayrı ayrı balonlarda yaklaşık 10 mL etanolde çözüldü. Etanolde tamamen çözünen maddeler, reaksiyon balonuna alınarak katalizör olarak az miktarda *p*-toluensülfonik asit ilave edildi. CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında karışım 3 saat kaynatıldı. Açık sarı renkteki madde de çökme olmadı. Madde manyetik karıştırıcı vasıtasıyla oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Maddedeki etanol rotevapor vasıtasıyla atıldı. Kalan madde üzerine dietileter ilave edildi. Madde oda sıcaklığında yaklaşık 2 gün karıştırıldı. Bu aşamada çökme oldu. Çöken krem renkli ürün süzülüp alındı. Madde saflaştırılmak amacıyla etanolla yıkandı. TLC (ince tabaka kromatografisi) takibi ve erime noktası tayinlerinden sonra, başlangıç maddelerinden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri vasıtası ile

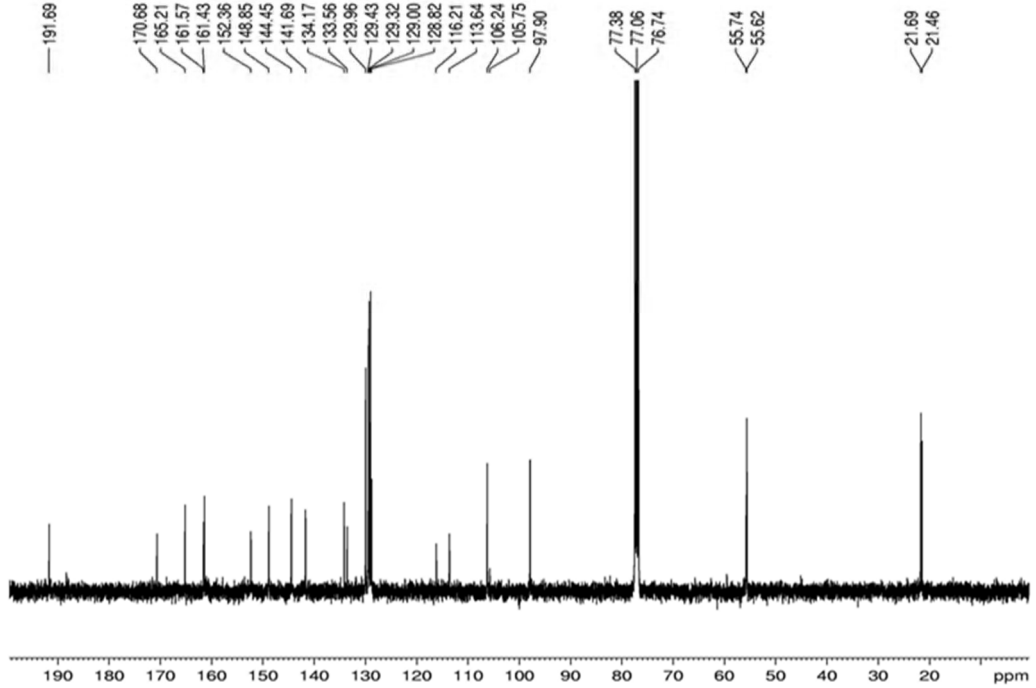
bileşğin yapısı aydınlatıldı. **ML7**' ün kapalı formülünün $C_{28}H_{25}N_3O_3$ olduğu belirlendi. Verim: %72. Erime noktası: 200-202°C'dir.

Aşağıda verilen spektrumlara göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **ML7** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,4-dimetoksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-on (**ML7**) olarak adlandırıldı. Reaksiyon denklemi ise aşağıdaki gibidir.



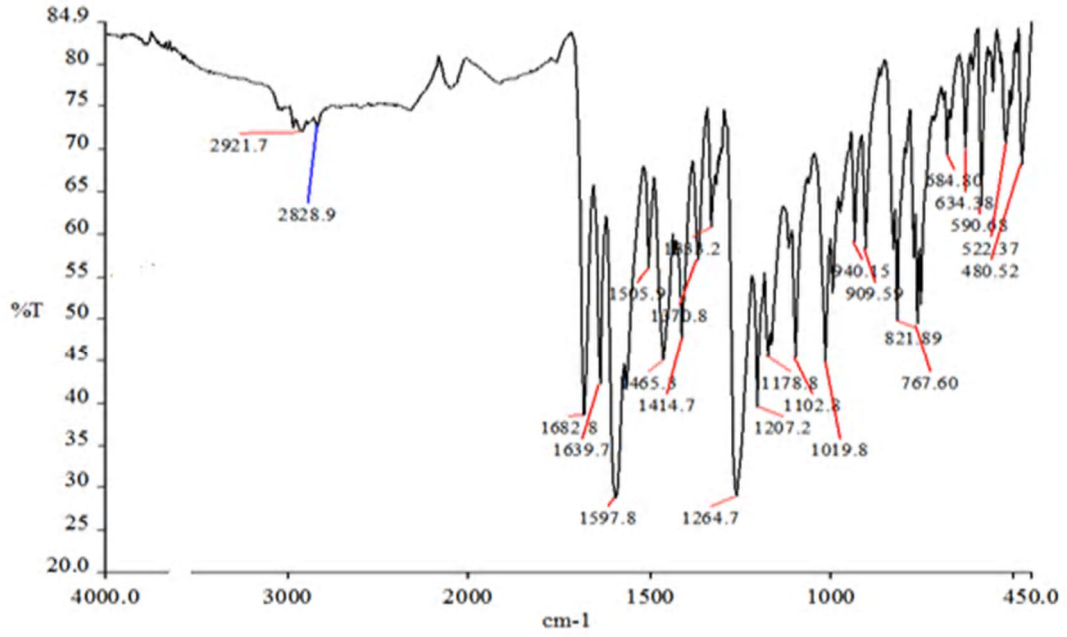
Şekil 3.37. **ML7** Bileşğinin 1H NMR spektrumu

Şekil 3.37' de **ML7** bileşiğinin DMSO' da çözülerek alınan ^1H -NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre ^1H NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm)= 9.58 (s, 1H, -N=CH), 8.26 (s, 1H, pirim.-CH), 8.02-6.46 (m, 11 H, Ar-H), 3.88-3.87 (s, 6H, 2x-OCH₃), 2.38-2.29 (s, 6H, 2x-CH₃) pikleri gözlenmiştir.



Şekil 3.38. **ML7** Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 3.38.' de **ML7** bileşiğinin DMSO' da çözülerek alınan ^{13}C NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm)= 191.69 (Ph-C=O), 170.68, 165.21, 161.57, 161.43, 152.36, 148.85, 144.45, 141.69, 134.17, 133.56, 129.96, 129.43, 129.32, 129.00, 128.82, 116.21, 113.64, 106.24, 105.75, 97.90 (Ar-C), 55.74, 55.62 (2x-OCH₃), 21.69, 21.46 (2x-CH₃) pikleri gözlenmiştir.



Şekil 3.39. ML7 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

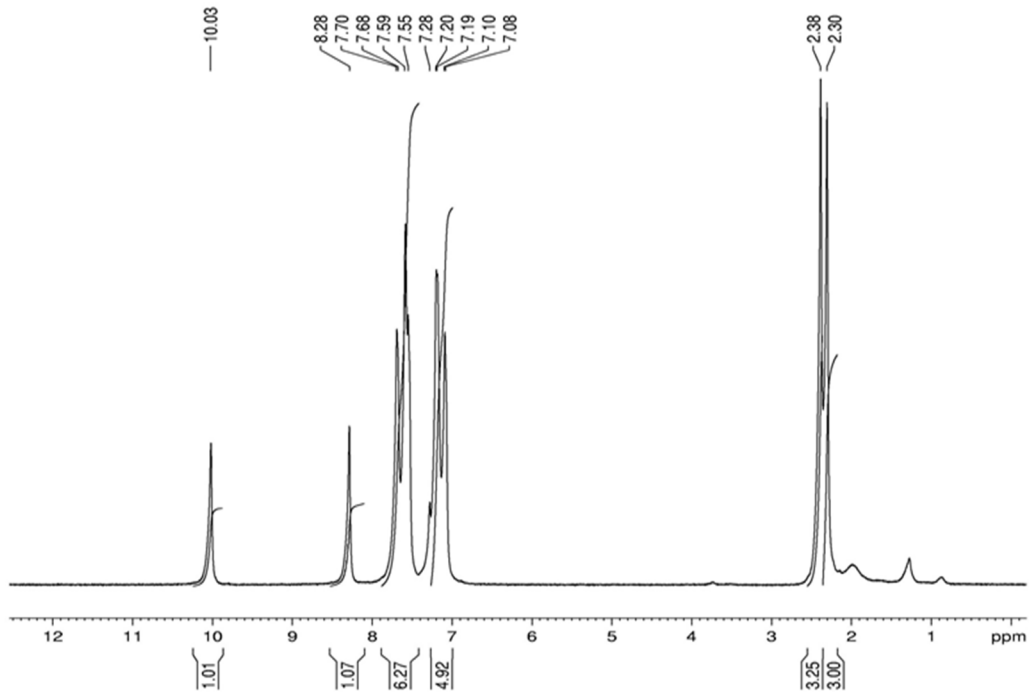
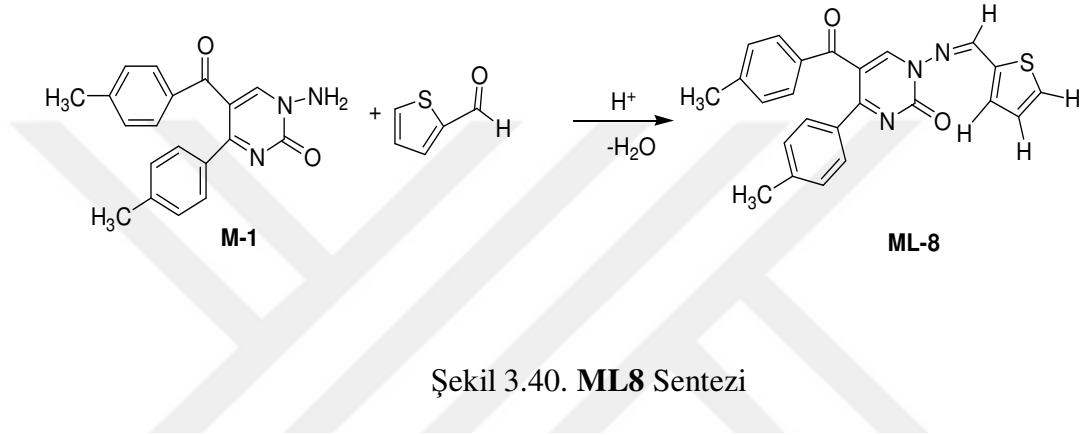
Şekil 3.39.' da ML7 bileşiğinin FT-IR spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda: 3030 (aromatik C-H), 2921 (alifatik C-H), 1682-1639 (C=O), 1597-1505 (C=N ve C=C), 767-740 cm^{-1} de pirimidin halkası iskelet tireşimi pikleri görülmektedir.

3.2.8. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(tiyofen-2-il-metilen-amino)-1H-pirimidin-2-on (ML8) Sentezi

1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-on (M1) bileşiğinden 0,319 g ile tiyofen-2-karbaldehitten 0,112 g (1:1mol) 0,001 mol alınarak ayrı ayrı balonlarda yaklaşık 10 mL etanolde çözüldü. Etanolde tamamen çözünen maddeler, reaksiyon balonuna alınarak katalizör olarak az miktarda *p*-toluensülfonik asit ilave edildi. CaCl₂ kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında, karışım 3 saat kaynatıldı. Sarı renkteki madde de çökme olmadı. Madde manyetik karıştırıcı vasıtasıyla oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Maddedeki etanol rotavapor vasıtasıyla atıldı. Kalan madde üzerine dietileter ilave edildi. Madde oda sıcaklığında yaklaşık 2 gün karıştırıldı. Bu aşamada çökme oldu. Çöken krem renkli ürün süzülüp alındı. Madde saflaştırılmak amacıyla etanol ile yıkandı. TLC (ince tabaka kromatografisi) takibi ve erime noktası tayinlerinden sonra, başlangıç maddelerinden farklı bir ürün olduğu

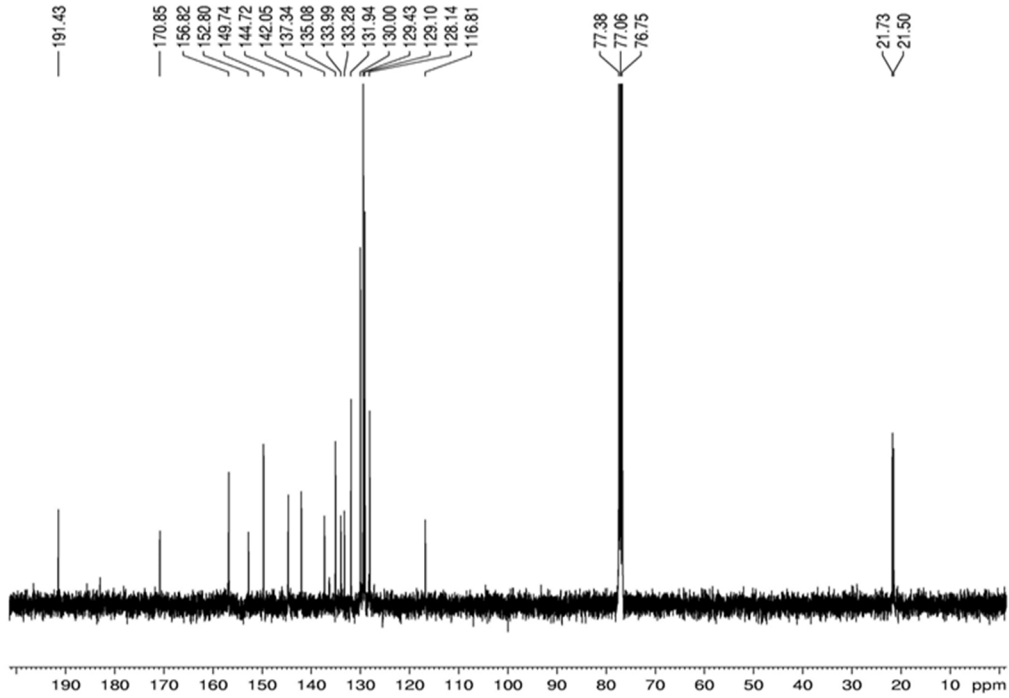
anlaşıldı. ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri vasıtası ile bileşiğin yapısı aydınlatıldı. **ML8**'ün kapalı formülünün $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ olduğu belirlendi. Verim: %72. Erime noktası: $190\text{-}192^\circ\text{C}$ 'dir.

Aşağıda verilen spektrumlara göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **ML8** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(tiyofen-2-il-metilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-on (**ML8**) olarak adlandırıldı. Reaksiyon denklemi ise aşağıdaki gibidir.



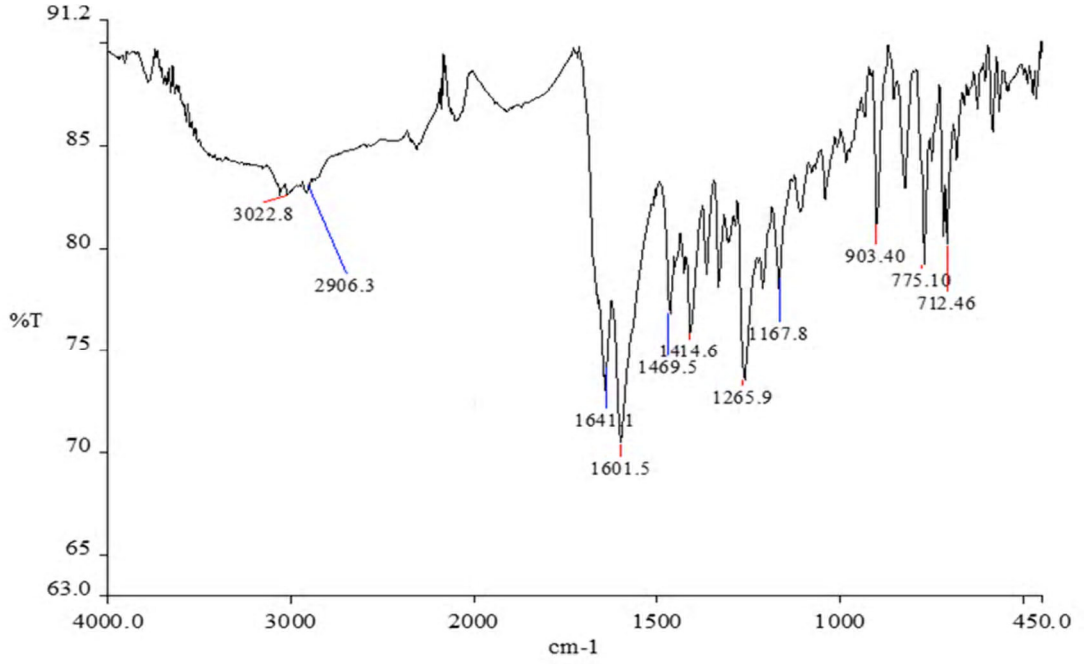
Şekil 3.41. **ML8** Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

Şekil 3.41. 'de **ML8** bileşiğinin DMSO' da çözülerek alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ (ppm)= 10.03 (s, 1H, -N=CH), 8.23 (s, 1H, pirim. -CH), 7.08-7.10 (m, 11H, Ar-H), 2.30-2.38 (s, 6H, 2x- CH_3) pikleri gözlenmiştir.



Şekil 3.42. **ML8** Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

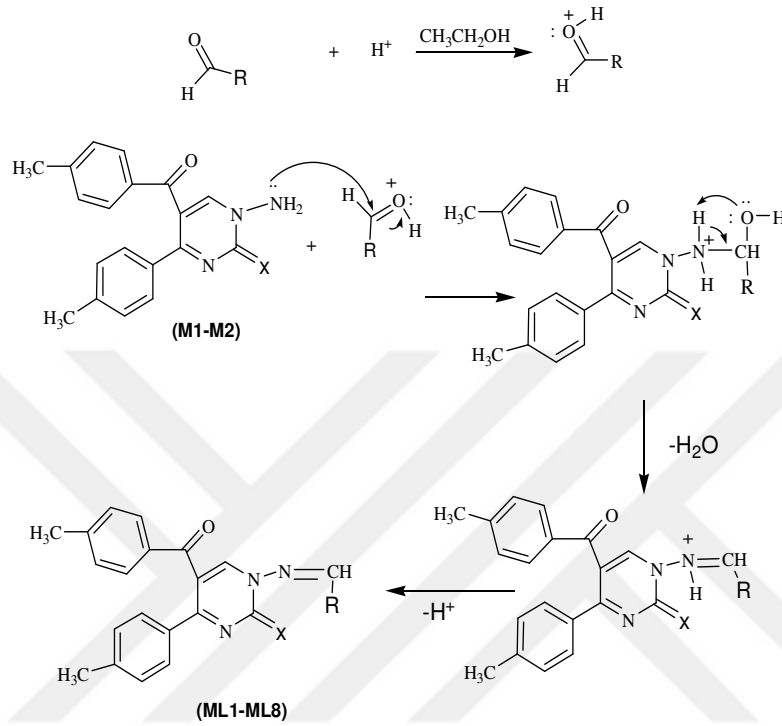
Şekil 3.42.' de **ML8** bileşiğinin DMSO' da çözülerek alınan ^{13}C NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm)= 191.43 (Ph-C=O), 170.85, 156.82, 152.80, 149.74, 144.72, 142.05, 137.34, 135.08, 133.99, 133.28, 131.94, 130.00, 129.43, 129.10, 128.14, 116.81 (Ar-C), 21.73, 21,50 (2x- CH_3) pikleri gözlenmiştir.



Şekil 3.43. **ML8** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.43' de **ML8** bileşiğinin FT-IR spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda: 3022 (aromatik C-H), 2906 (alifatik C-H), 1641 (C=O), 1601-1414 (C=N ve C=C), 775-712 cm⁻¹ de pirimidin halkası iskelet titreşimi pikleri görülmektedir.

3.2.9. Schiff Bazlarının Genel Sentez Mekanizması



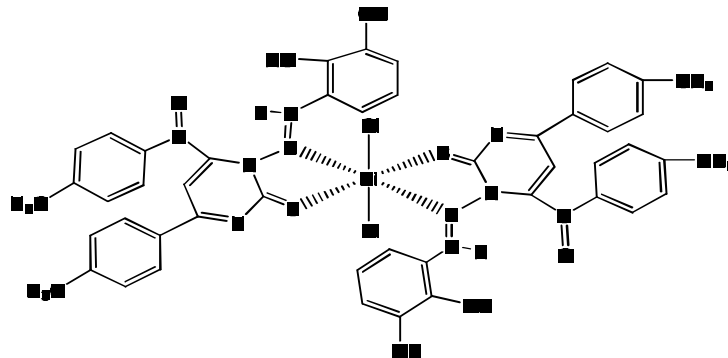
	X	R
ML1	O	
ML2	O	
ML3	O	
ML4	S	
ML5	S	
ML6	S	
ML7	O	
ML8	O	

3.3. Komplekslerin Sentezi

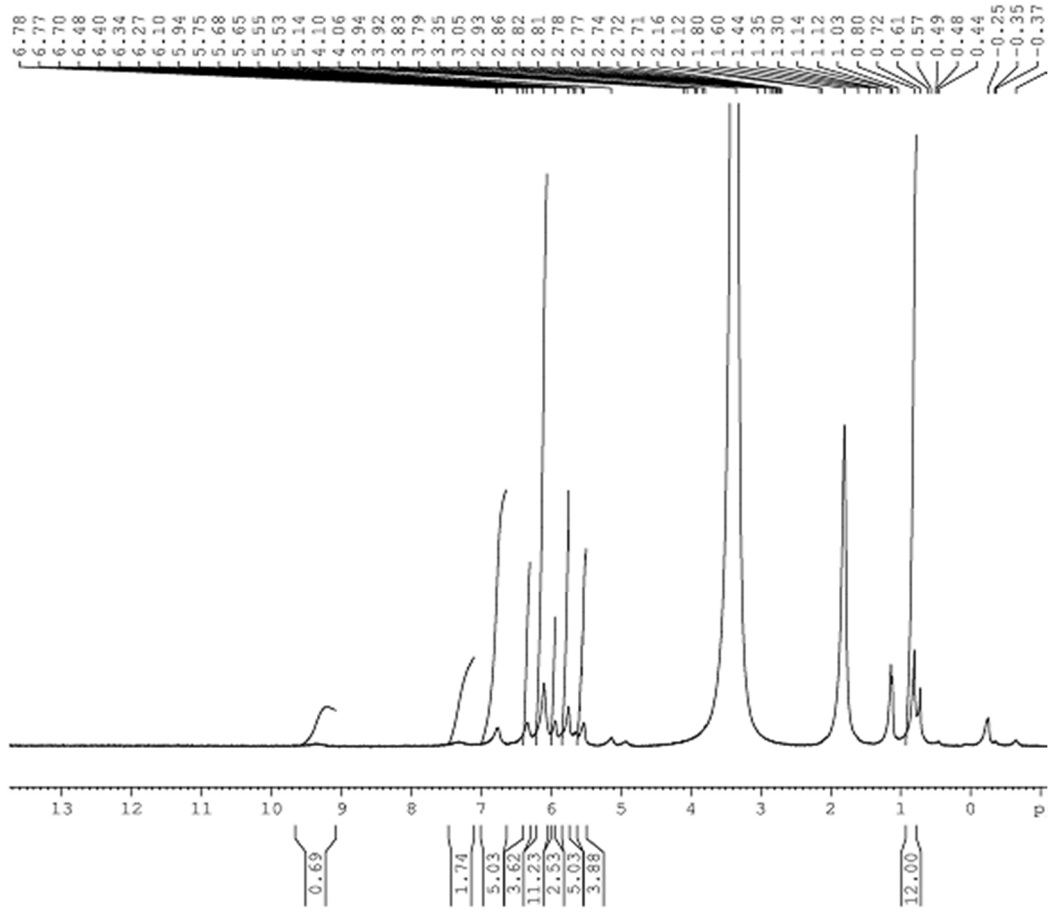
3.3.1. ML5 Bileşiğinin Nikel Kompleksinin Sentezi (MK1)

0,0455 g (0,0001 mol) **ML5** (5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon) bileşiğinden alındı. Bir balonda üzerine 10 mL etanol ilave edilerek çözüldü. Başka bir balonda da 0,0475 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiği (0,0002 mol) 10 mL etanolde çözüldü. Her iki karışımda aynı reaksiyon balonu içerisine alınarak geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Daha sonra 2 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücü rotavapor vasıtasıyla atıldı. Kalan yağimsı madde üzerine dietileter ilave edildi. Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 1 gün karıştırıldı. TLC (ince tabaka kromatografisi) takibi ve erime noktası tayinlerinden sonra, başlangıç maddelerinden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. ^1H NMR, ^{13}C NMR, LC-MS ve FT-IR spektroskopik yöntemleri vasıtası ile bileşiğin yapısı aydınlatıldı. **MK1**' in kapalı formülünün $\text{C}_{52}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_6\text{NiCl}_2$ olduğu belirlendi. Verim: %59. Erime noktası: 254°C 'dir.

Aşağıda verilen spektrumlara göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **MK1** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre Bis [5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon] dikloro Ni (II) (**MK1**) olarak adlandırıldı. Elde edilen madde kahverengi-mor renktedir. Aşağıda **MK1** kompleksinin kimyasal yapısı verilmiştir.

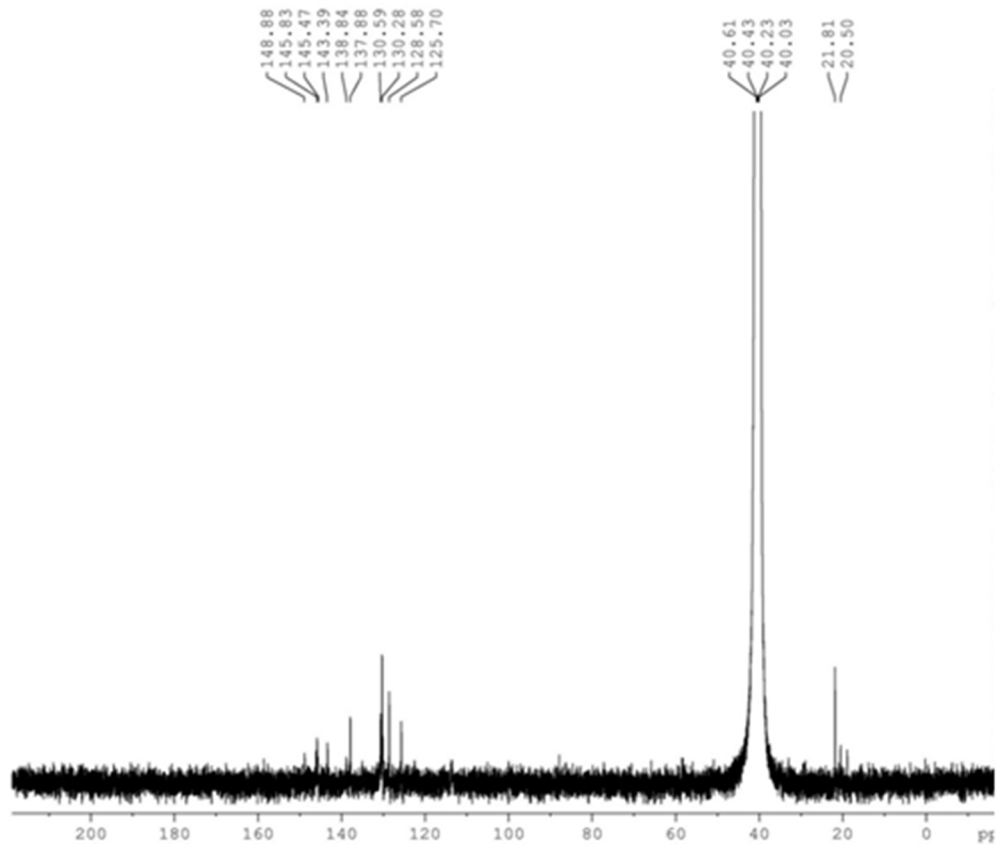


Şekil 3.44 Bis [5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon] dikloro Ni (II) Kompleksi (**MK1**)



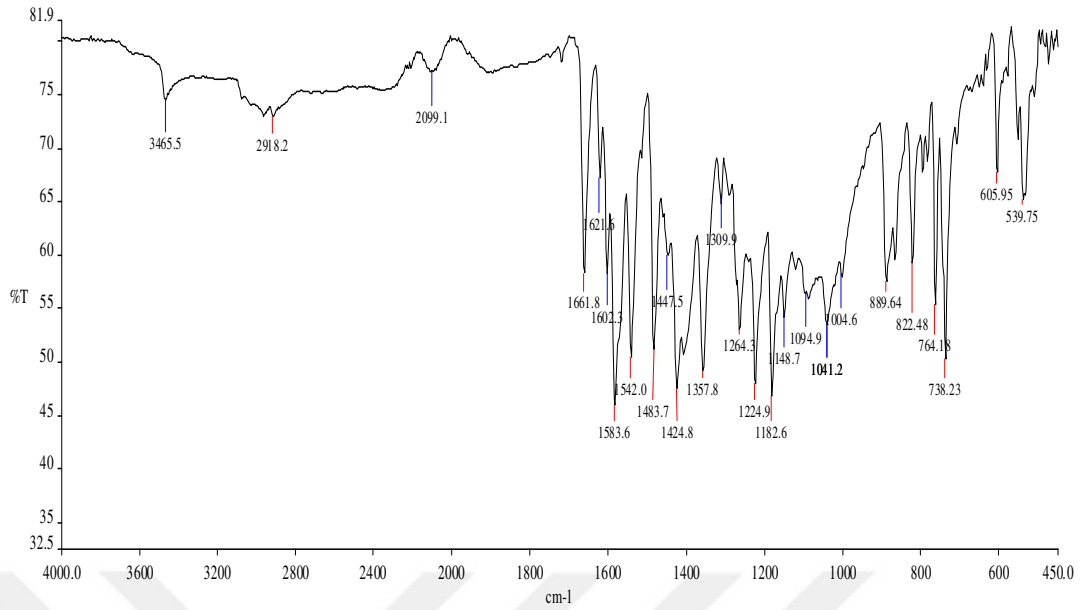
Şekil 3.45. **MK1** Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

Şekil 3.45.' de **MK1** bileşiğinin DMSO' da çözülerek alınan ^1H NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre ^1H NMR (400 MHz, DMSO): $\delta = 9.50$ ve 7.70 ppm de (s, 4H, -OH), 7.4 ppm de (s, 2H, N=CH ve s, 2H, pirimidin -CH), 6.78 - 5.14 ppm arasında (m, 22H, Ar-H) ve 2.82 - 2.71 ppm de (s, 12H, $4 \times \text{CH}_3$ -) pikleri gözlenmiştir. Bu ligant için -OH gruplarının metal ile bağlanma yaptığı düşünülebilir. Fakat kompleksin ^1H NMR spektrumunda -OH piklerinin görülmesi bu gruplar üzerinden metale herhangi bir koordinasyon olmadığını göstermektedir.



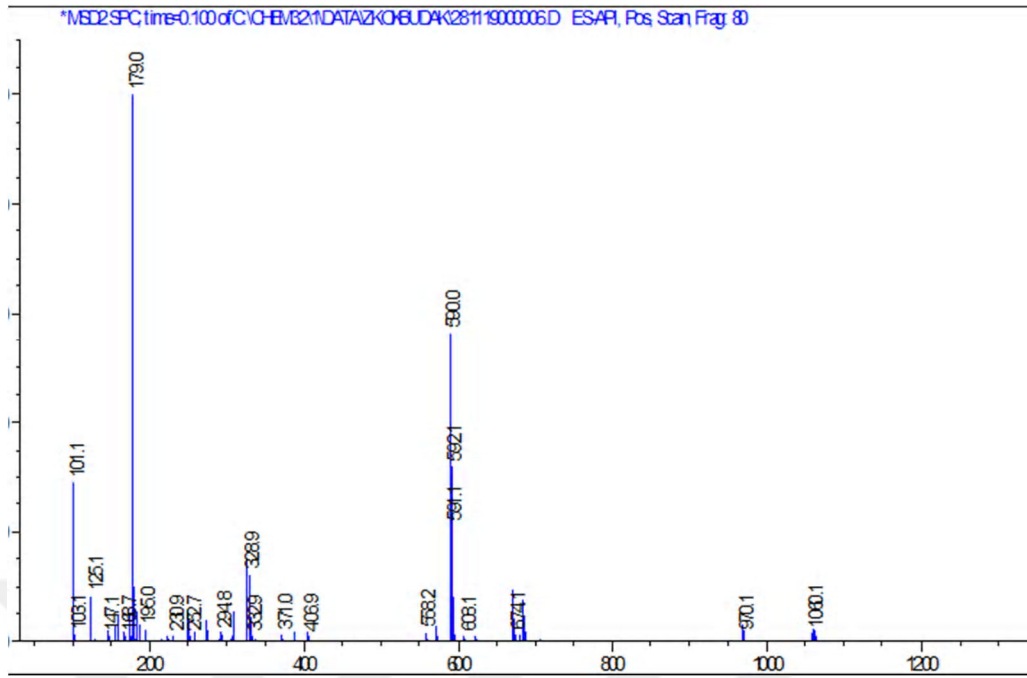
Şekil 3.46. **MK1** Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

MK1 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrum değerleri 160 ppm de $\text{Ph}-\underline{\text{C}}=\text{O}$, 148.88, 145.85, 145.47, 143.39, 138.84, 130.59, 130.28, 128.58, 125.70, ppm de (aromatik karbonlar) 21.81, 20.50 ppm de $-\underline{2}\text{CH}_3$ grubu karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.



Şekil 3.47. **MK1** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.47' de **MK1** bileşiğinin FT-IR spektrumu verilmiştir. FT-IR spektrumunda 3465 cm^{-1} de $-\text{OH}$ gerilme titreşimi, 2918 cm^{-1} de ise alifatik $-\text{CH}$ gerilme titreşimi gözlenmektedir. 1661 cm^{-1} de $(\text{C}=\text{O})$ grubuna ait gerilmetitreşimigözlenmiştir. Ayrıca $-\text{C}=\text{N}$ gerilmetitreşimi 1602 cm^{-1} de gözlenmiştir. $-\text{C}=\text{C}$ gerilmetitreşimi 1583 cm^{-1} görülmektedir. 1264 cm^{-1} $\text{C}=\text{S}$ gerilmetitreşimine, $822\text{-}764\text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerinde moleküldeki pirimidin iskeletine ait titreşimleri göstermektedir. Ayrıca 738 cm^{-1} de çok şiddetli bir pik olarak metal ligant bağına ait gerilme titreşimi gözlenmektedir. **ML5** ligandında 1604 cm^{-1} de görülen orta şiddette $\text{C}=\text{N}$ piki **MK1** kompleksinde 1602 cm^{-1} de ve keskin bir pik olarak karşımıza çıkmaktadır. 1251 cm^{-1} de tespit edilen zayıf $\text{C}=\text{S}$ gerilme titreşim piki ise bu noktadan metale koordinasyon nedeni ile 1264 cm^{-1} de orta şiddette, pik olarak karşımıza çıkmaktadır. FT-IR verileri bize ligandın $-\text{S}$ ve $-\text{N}$ atomlarından bağlandığını göstermektedir. **MK1** ligandı çift dişlidir.



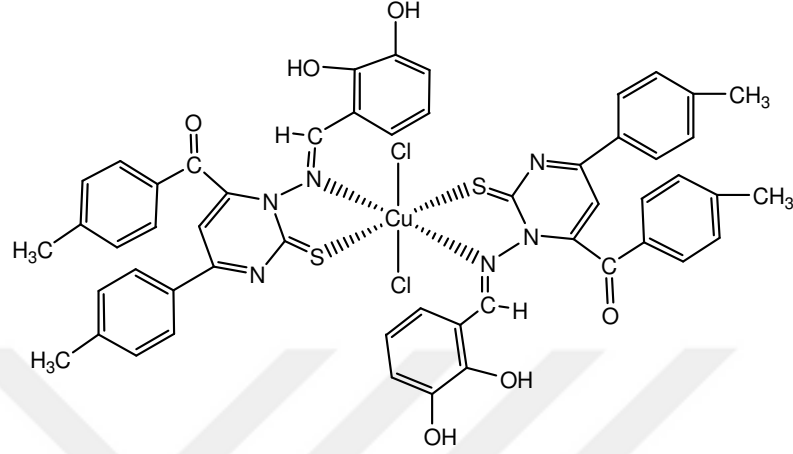
Şekil 3.48. **MK1** Bileşiğinin LC-MS spektrumu

LC/MS (m/z): 1060 [$M^+ + Na^+$]; 967 [$M^+ - 2Cl$]; 333 [$C_{26}H_{21}N_3SO_3-C_7H_6O_2$]; 125 [$C_7H_6O_2$].

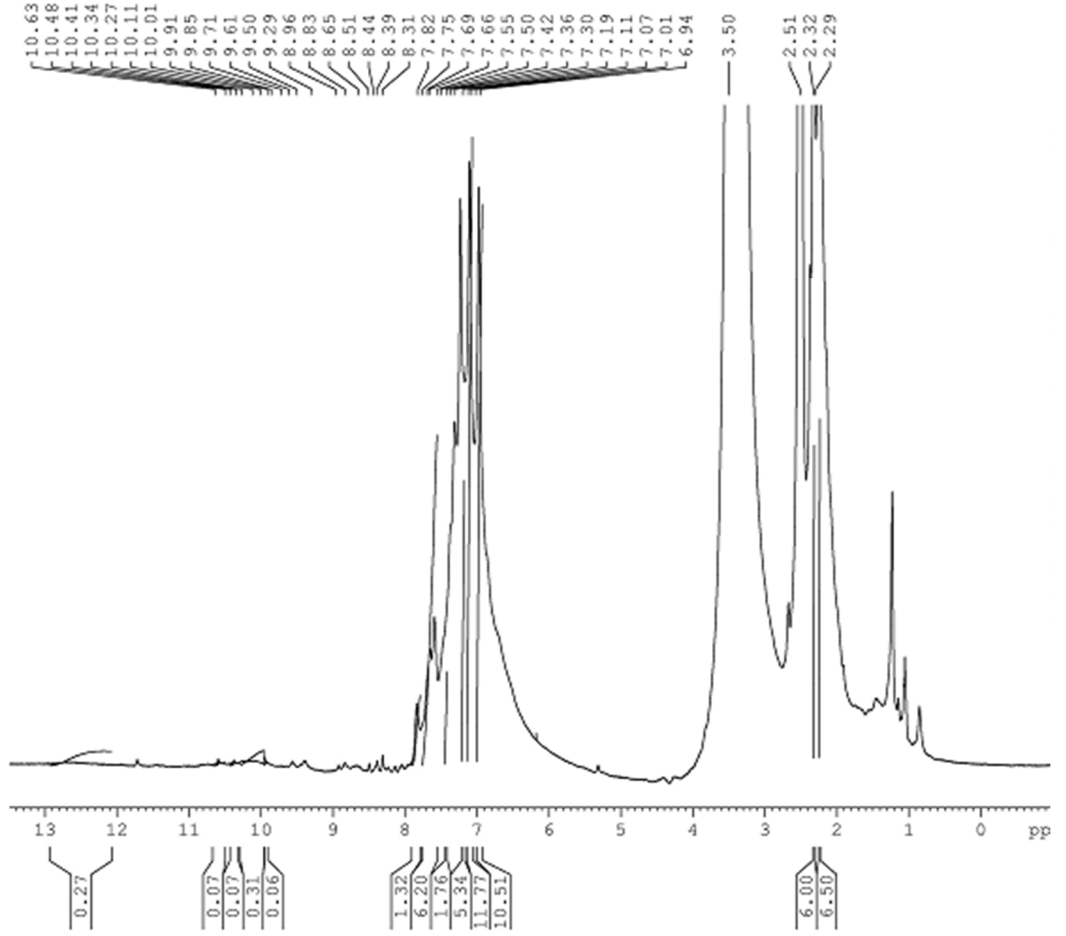
3.3.2. ML5 Bileşiğinin Bakır Kompleksinin Sentezi (MK2)

0,0455 g (0,0001 mol) **ML5** (5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon) bileşiğinden alındı. Bir balonda üzerine 10 mL etanol ilave edilerek çözüldü. Başka bir balonda da 0,0268 g $CuCl_2$ bileşiği (0,0002 mol) 10 mL etanolde çözüldü. Her iki karışımda aynı reaksiyon balonu içerisine alınarak geri soğutucultında 3 saat kaynatıldı. Daha sonra 2 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Etanol rotavapor vasıtasıyla atıldı. Kalan yağimsı madde üzerine dietileter ilave edildi. Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 1 gün karıştırıldı. TLC (ince tabaka kromatografisi) takibi ve erime noktası tayinlerinden sonra, başlangıç maddelerinden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. 1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri vasıtası ile bileşiğin yapısı aydınlatıldı. **MK2'** in kapalı formülünün [$C_{52}H_{42}N_6O_6S_2Cl_2$] Cu olduğu belirlendi. Verim: %55, Erime noktası: 191°C dir. Aşağıda verilen spektrumlara göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **MK2** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre Bis [5-(4-metilbenzoil)-

4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon] dikloro Cu (II) (**MK2**) olarak adlandırıldı. Elde edilen madde toprak-kahve renktedir. Aşağıda **MK2** kompleksinin kimyasal yapısı verilmiştir.

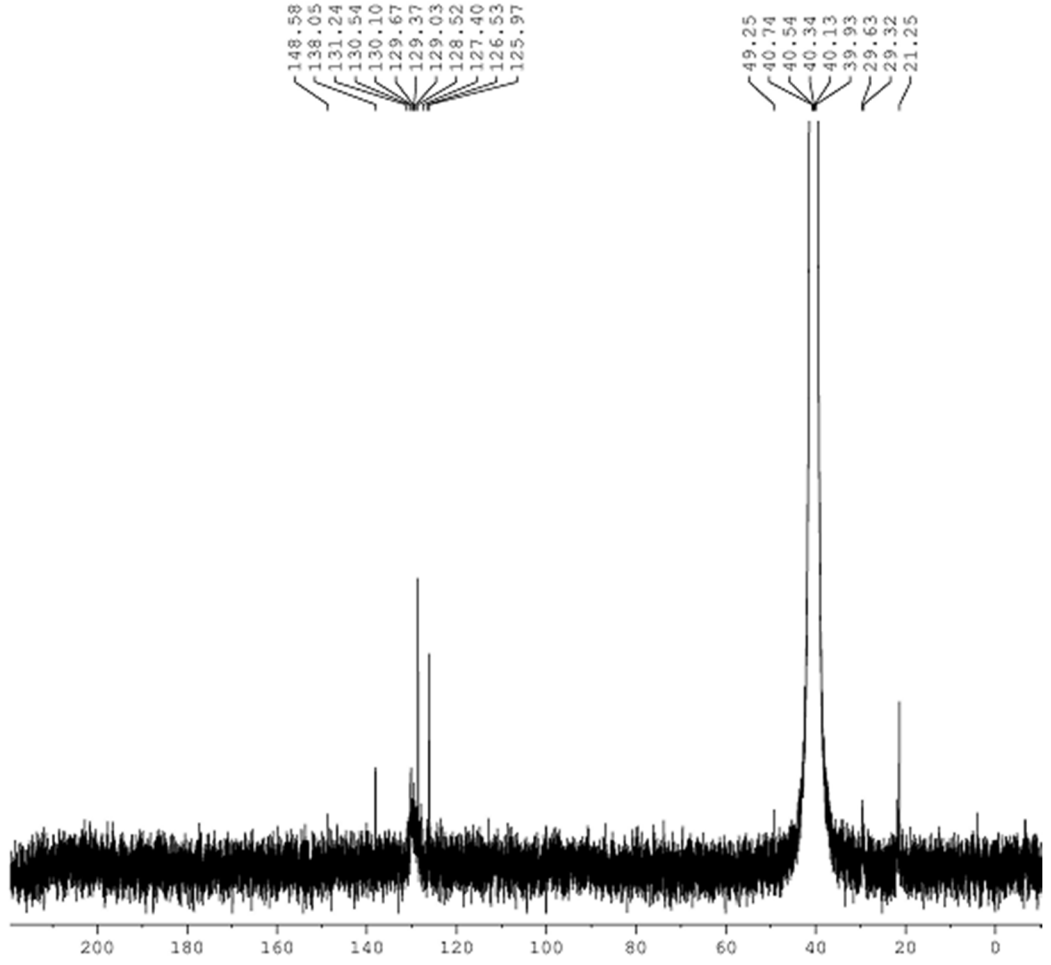


Şekil 3.49. Bis [5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon] dikloro Cu (II) Kompleksi (**MK2**)



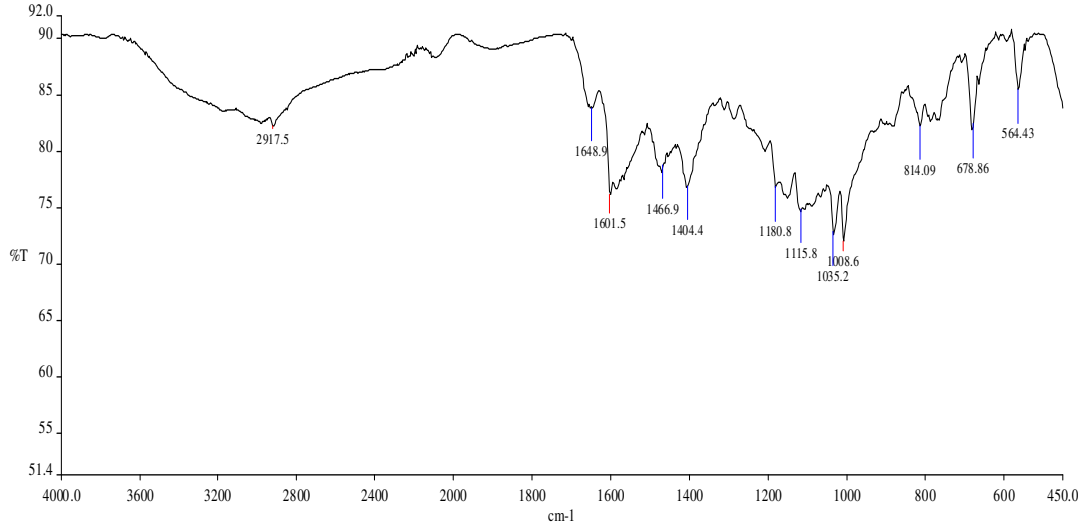
Şekil 3.50. MK2 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

MK2 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, $\delta = 9.59$ ppm de (s, 1H, -OH), 9.09 ve 8.92 ppm de (s, 1H, =CH ve s, 1H, pirim. -CH), 8.19-7.22 ppm arasında (m, 14H, Ar-H) ve 6.57-6.55 ppm de (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$ -) pikleri gözlenmiştir. Bu ligant için -OH grubunun metal ile bağlanma yaptığı düşünülebilir. Fakat ^1H NMR spektrumunda -OH pikinin görülmesi bu grup üzerinden metale herhangi bir koordinasyon olmadığını göstermektedir. Molekülde bulunan -OH grupları çözücü ye ait su piki ile etkileşerek pik şiddetinin artmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle molekülde bulunan diğer piklerin şiddetleri azalmıştır.



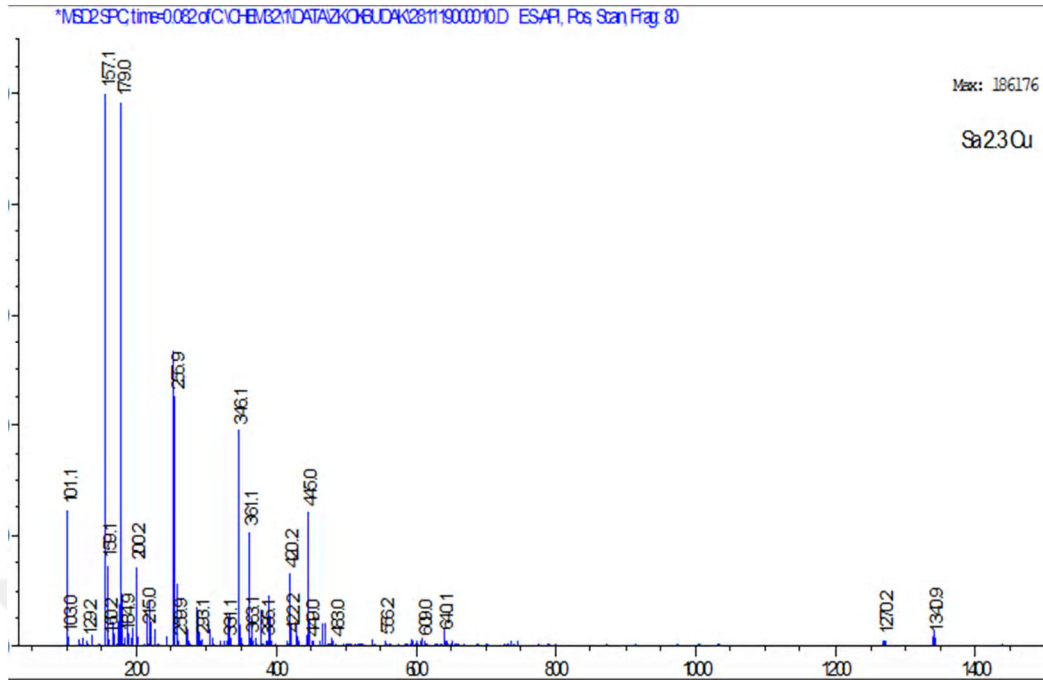
Şekil 3.51. **MK2** Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 3.51.' de **MK2** bileşiğinin DMSO' da çözülerek alınan ^{13}C NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm)= 148.58 (Ph- $\text{C}=\text{O}$), 138.05, 131.24, 130.54, 130.10, 129.67, 129.37, 129.03, 128.52, 127.40, 126.53, 125.97 (Ar- C), 29.63 ve 29.32 (2x- CH_3) grubu karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.



Şekil 3.52. **MK2** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.52' de **MK2** bileşiğinin FT-IR spektrumu verilmiştir. FT-IR spektrumunda 2917 cm^{-1} de alifatik $-\text{CH}$ gerilme titreşimi gözlenmektedir. 1648 cm^{-1} de $(\text{C}=\text{O})$ grubuna ait gerilme titreşimi gözlenmiştir. Ayrıca $-\text{C}=\text{N}$ gerilme titreşimi 1601 cm^{-1} de gözlenmiştir. $-\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimi 1580 cm^{-1} görülmektedir. 1260 cm^{-1} civarında $\text{C}=\text{S}$ gerilme titreşimi piki görülmektedir. $814\text{-}678\text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerde moleküldeki pirimidin iskeletine ait titreşimleri göstermektedir. Ayrıca 790 cm^{-1} civarında da metal ligant bağına ait gerilme titreşimi gözlenmektedir. FT-IR verileri bize ligandın metale $-\text{S}$ ve $-\text{N}$ atomlarından bağlandığını göstermektedir. **MK2** ligandı çift dişlidir.



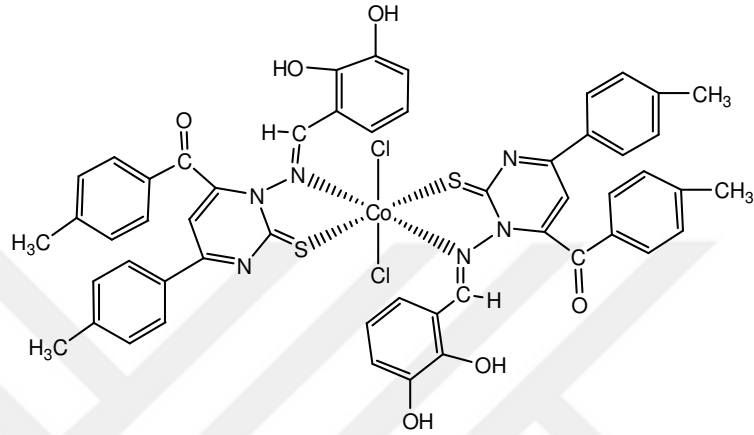
Şekil 3.53. **MK2** Bileşiğinin LC-MS spektrumu

LC/MS (m/z): 1043 [M⁺]; 455 [C₂₆H₂₁N₃SO₃]; 333 [C₂₆H₂₁N₃SO₃-C₇H₆O₂]; 1066 [M⁺+ Na⁺].

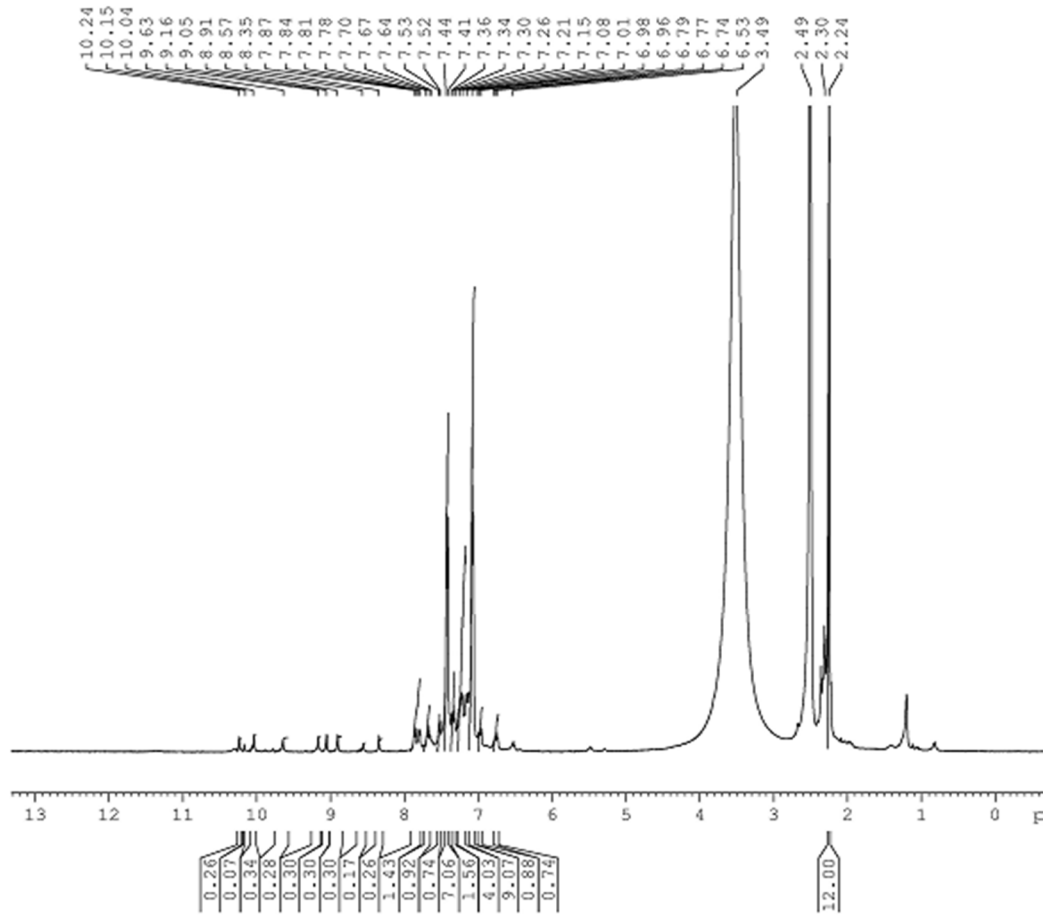
3.3.3. ML5 Bileşiğinin Kobalt Kompleksinin Sentezi (MK3)

0,0455 g (0,0001 mol) **ML5** (5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon bileşiğinden alındı. Bir balonda üzerine 10 mL etanol ilave edilerek çözüldü. Başka bir balonda da 0,0476 g CoCl₂.6H₂O bileşiği (0,0002 mol) 10 mL etanolde çözüldü. Her iki karışımda aynı reaksiyon balonu içerisine alınarak geri soğutucualtında 3 saat kaynatıldı. Daha sonra 2 gün soğukta karıştırıldı. Etanol rotavapor vasıtasıyla atıldı. Kalan yağimsı madde üzerine dietileter ilave edildi. Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 1 gün karıştırıldı. TLC (ince tabaka kromatografisi) takibi ve erime noktası tayinlerinden sonra, başlangıç maddelerinden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri vasıtası ile bileşiğin yapısı aydınlatıldı. **MK3'** in kapalı formülünün C₅₂H₄₂N₆O₆S₂CoCl₂ olduğu belirlendi. Verim: %80. Erime noktası: 279°C'dir. Aşağıda verilen spektrumara göre yeni bir bileşik olduğu

belirlenen **MK3** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre Bis [5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon] dikloro Co (II) (**MK3**) olarak adlandırıldı. Elde edilen madde kahverengi renktedir. Aşağıda **MK3** kompleksinin kimyasal yapısı verilmiştir.

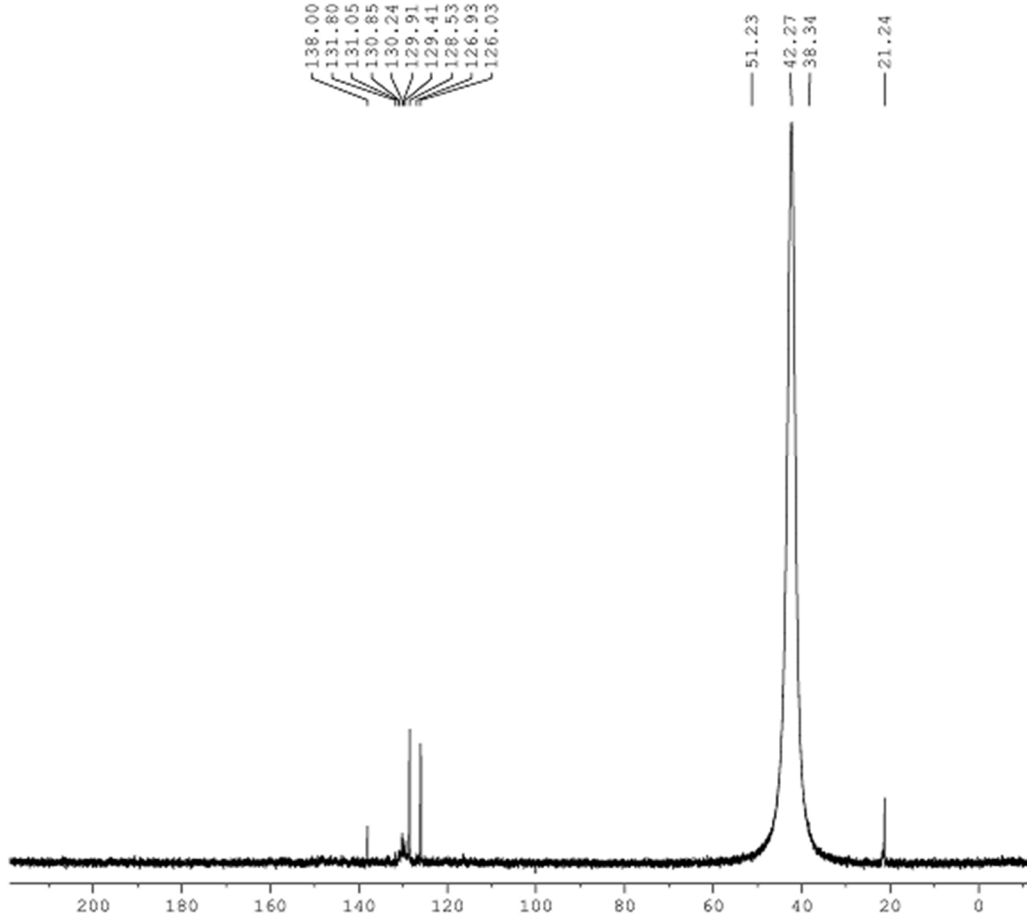


Şekil 3.54 Bis [5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon] dikloroCo (II) Kompleksi (**MK3**)



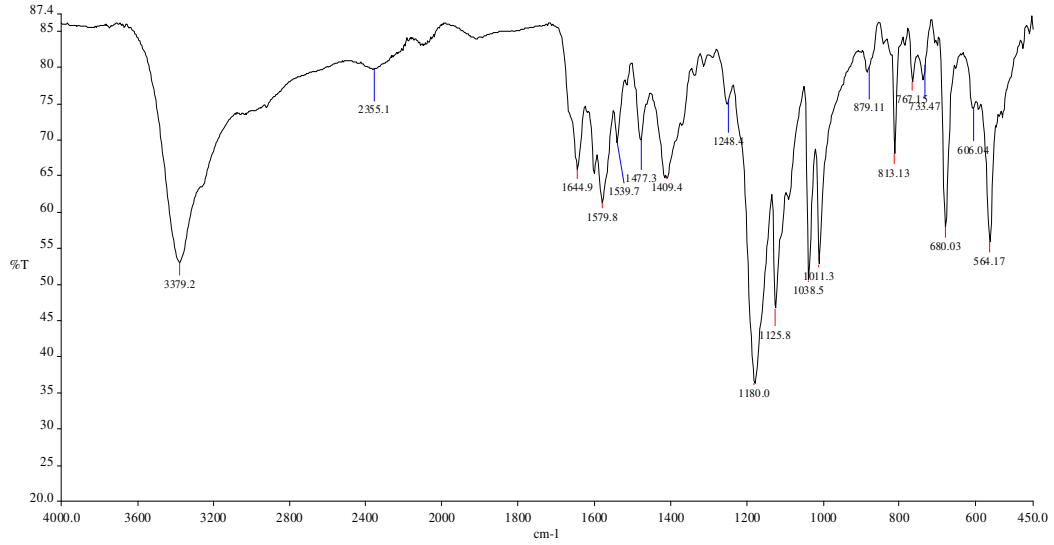
Şekil 3.55. MK3 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

MK3 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, $\delta = 10.24$ ve 10.15 ppm de (s, 2H, -OH), 10.04 ve 9.63 ppm de (s, 2H, pirim. -CH) ve 9.16 ve 9.05 ppm de (s, 2H=CH), 8.91 - 6.53 ppm arasında (m, 22H, Ar-H) ve 2.49 - 2.30 ppm de (s, 12H, $4 \times \text{CH}_3$ -) piklerigözlenmiştir. Bu ligand için -OH grubunun metal ile bağlanma yaptığı düşünülebilir. Fakat ^1H NMR spektrumunda -OH pikinin görülmesi bu grup üzerinden metale herhangi bir koordinasyon olmadığını göstermektedir.



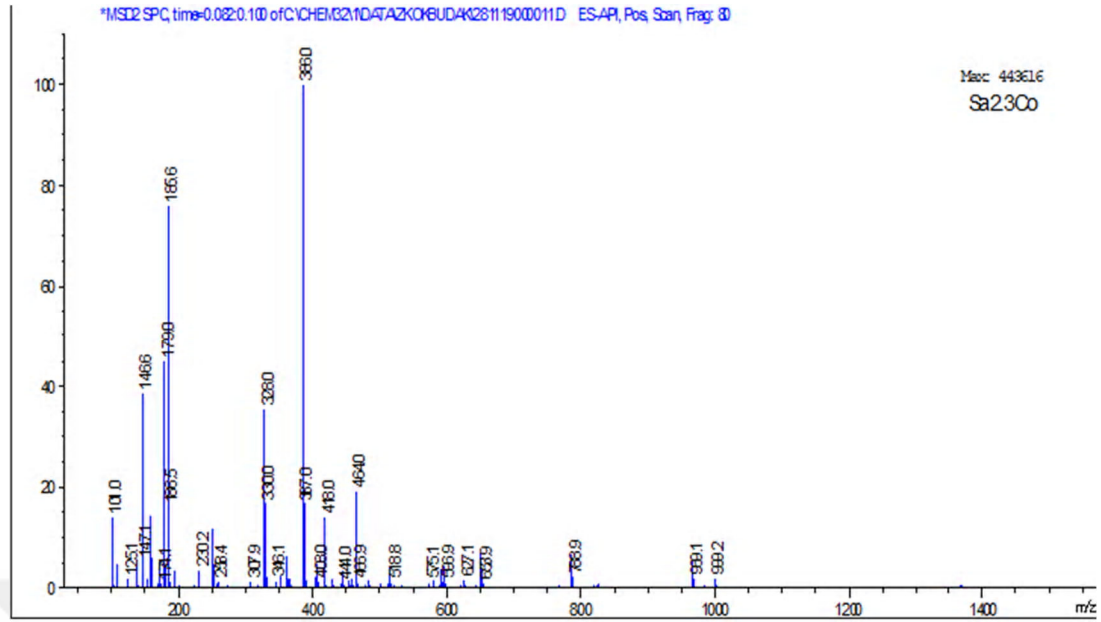
Şekil 3.56. **MK3** Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 3.56.' de **MK3** bileşiğinin DMSO' da çözülerek alınan ^{13}C NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm)= 138.00 (Ph-C=O), 131.80, 131.05, 130.85, 130.24, 129.91, 129.41, 128.53, 126.93, 126.03 (Ar-C), 21,24 (2x- CH_3) grubu karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.



Şekil 3.57. **MK3** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.57' de **MK3** bileşiğinin FT-IR spektrumu verilmiştir. FT-IR spektrumunda 3379 cm^{-1} de $-\text{OH}$ gerilme titreşimi, 2900 cm^{-1} civarında da ise alifatik $-\text{CH}$ gerilme titreşimi gözlenmektedir. 1660 cm^{-1} de $(\text{C}=\text{O})$ grubuna ait gerilme titreşimi gözlenmiştir. Ayrıca $-\text{C}=\text{N}$ gerilme titreşimi 1600 cm^{-1} de gözlenmiştir. $-\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimi 1579 cm^{-1} görülmektedir. $813\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerinde moleküldeki pirimidin iskeletine ait titreşimleri göstermektedir. Ayrıca 680 cm^{-1} de metal ligant bağına ait gerilme titreşimi gözlenmektedir. FT-IR verileri bize ligandın $-\text{S}$ ve $-\text{N}$ atomlarından bağlandığını göstermektedir. **MK3** ligandı çift dişlidir.



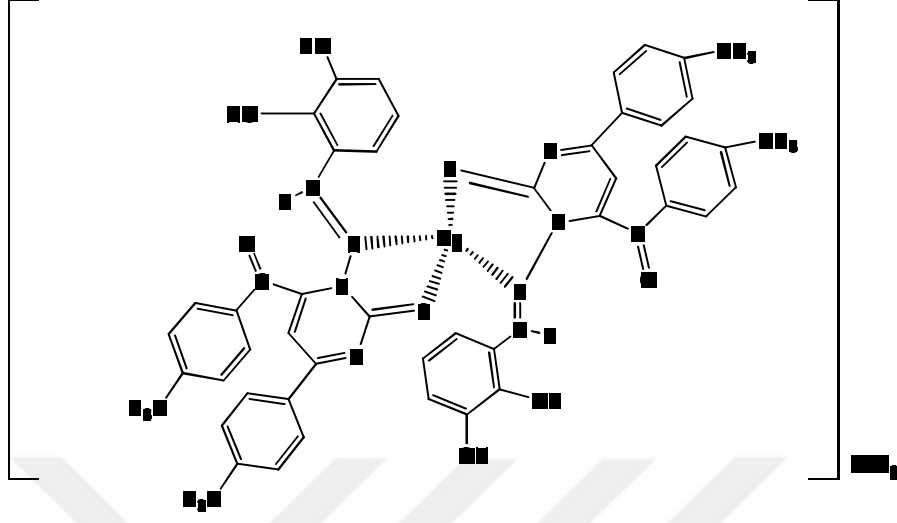
Şekil 3.58. **MK3** Bileşiğinin LC-MS spektrumu

LC/MS (m/z): 969 [M⁺ - 2Cl]; 999 [M⁺ - Cl]; 455 [C₂₆H₂₁N₃SO₃]; 330 [C₂₆H₂₁N₃SO₃-C₇H₆O₂-2H⁺].

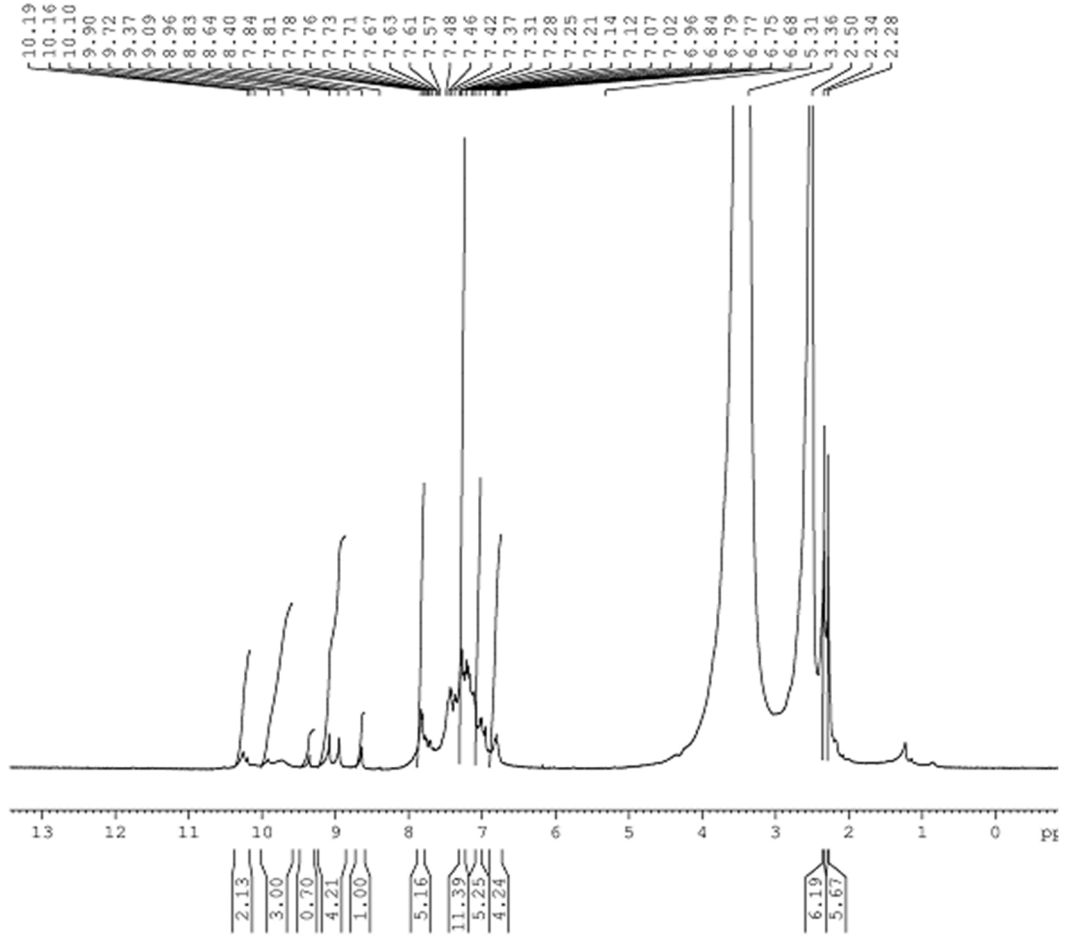
3.3.4. **ML5** Bileşiğinin Gümüş Kompleksinin Sentezi (**MK4**)

0,0455 g (0,0001 mol) **ML-5** (5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon bileşiğinden alındı. Bir balonda üzerine 10 mL etanol ilave edilerek çözüldü. Başka bir balonda da 0.0170 g AgNO₃ bileşiği (0,0001 mol) 10 mL etanolde çözüldü. Her iki karışımda aynı reaksiyon balonu içerisine alınarak oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 2 gün soğukta karıştırıldı. TLC (ince tabaka kromatografisi) takibi ve erime noktası tayinlerinden sonra, başlangıç maddelerinden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri vasıtası ile bileşiğin yapısı aydınlatıldı. **MK4**' in kapalı formülünün C₅₂H₄₂N₆O₆S₂AgNO₃ olduğu belirlendi. Verim: %80. Erime noktasının 300°C'den yüksek olduğu görüldü. Aşağıda verilen spektrumlara göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **MK4** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre Bis [5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon] Ag (I) nitrat (**MK4**) olarak

adlandırıldı. Elde edilen madde siyah renktedir. Erime noktası 300°C üzeri ve verimi %76 olarak belirlenmiştir. Aşağıda **MK4** kompleksinin kimyasal yapısı verilmiştir.

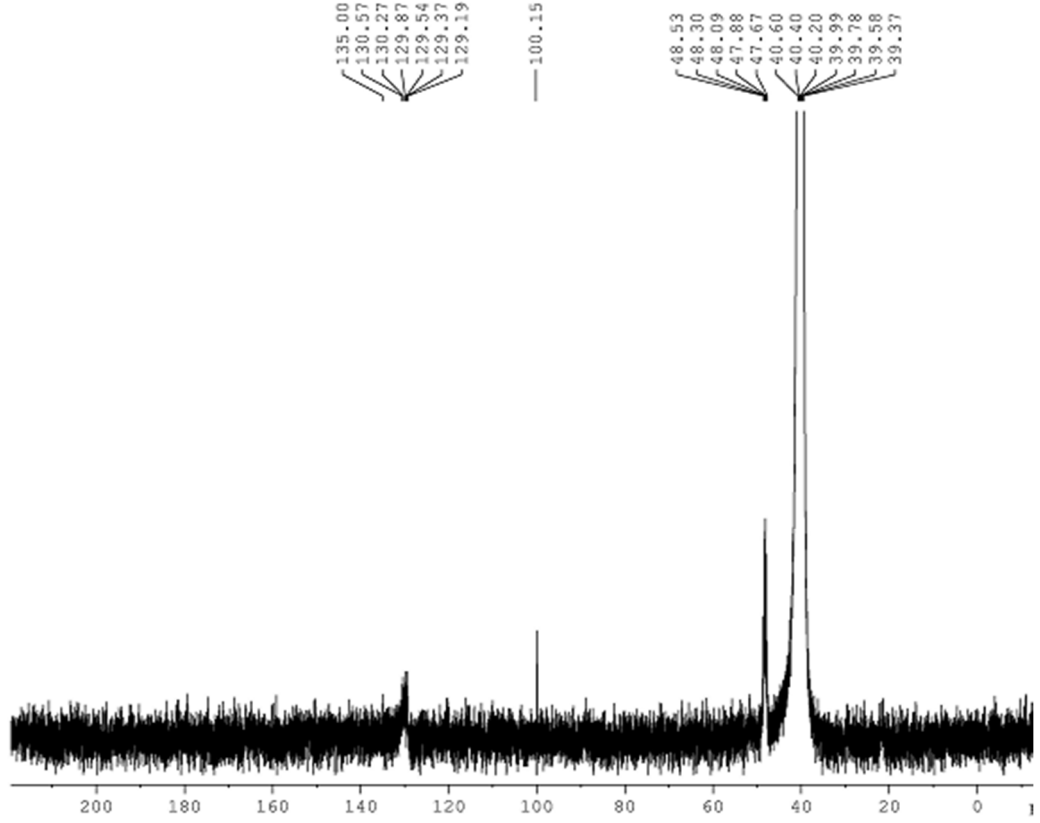


Şekil 3.59. Bis [5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon] Ag (I) Kompleksi (**MK4**)



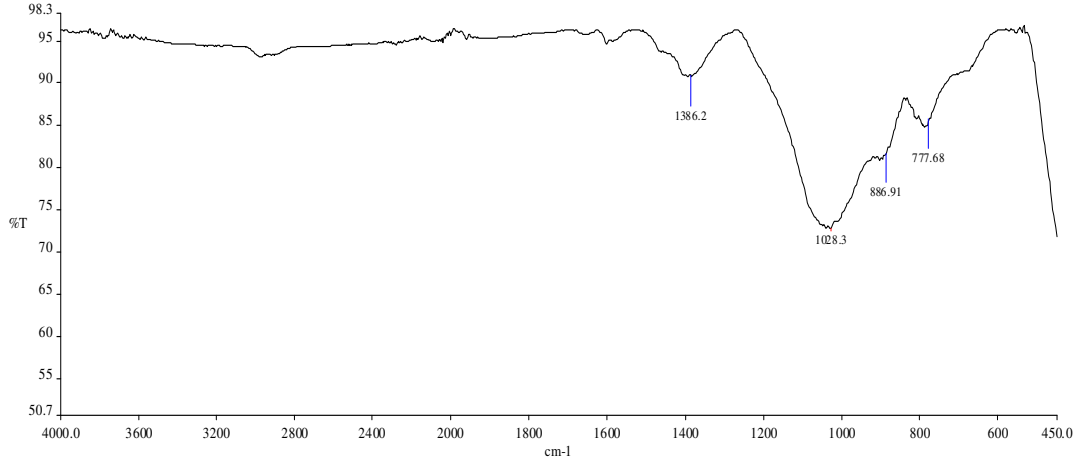
Şekil 3.60. **MK4** Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

MK4 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, $\delta = 9,59$ ppm de (s, 1H, -OH), 9.09 ve 8.92 ppm de (s, 1H, =CH ve s, 1H, pirimidin -CH), 8.19-7.22 ppm arasında (m, 14H, Ar-H) ve 6,57-6,55 ppm de (s, 6H, 2xCH₃-) pikleri gözlenmiştir. Bu ligand için -OH grubunun metal ile bağlanma yaptığı düşünülebilir. Fakat ^1H NMR spektrumunda -OH pikinin görülmesi bu grup üzerinden metale herhangi bir koordinasyon olmadığını göstermektedir.



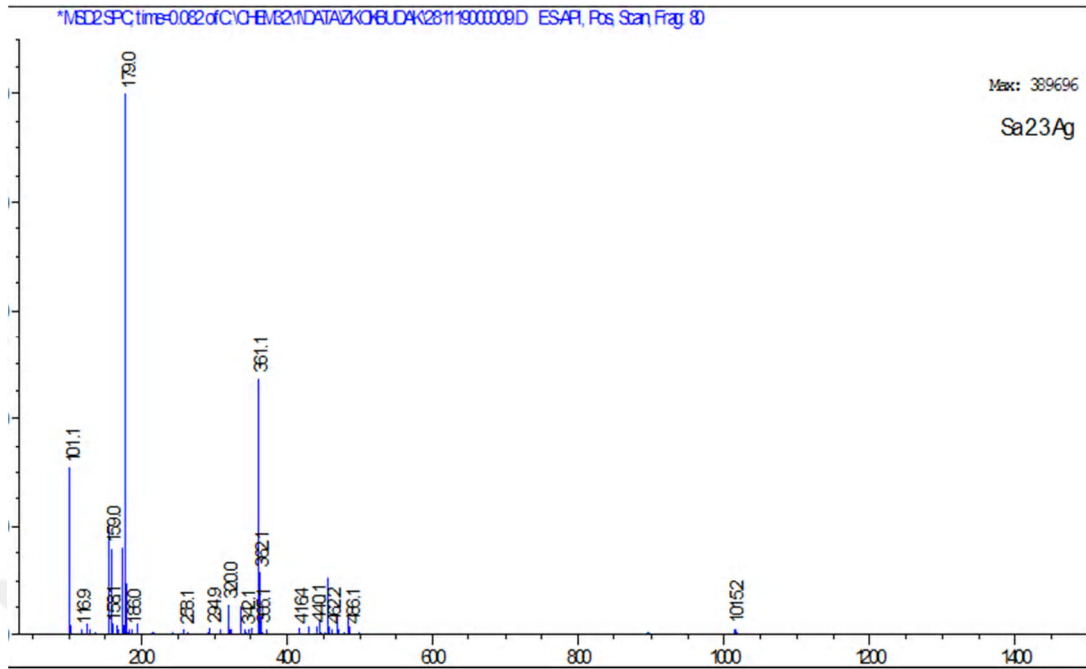
Şekil 3.61. **MK4** Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 3.61.' de **MK4** bileşiğinin DMSO' da çözülerek alınan ^{13}C NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm)= 135.00, 130.57, 130.27, 129.87, 129.54, 129.37, 129.19, (Ar-C), 21.24 karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.



Şekil 3.62. **MK4** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.62' de **MK4** bileşiğinin FT-IR spektrumu verilmiştir. FT-IR spektrumunda 2900 cm^{-1} civarında alifatik -CH gerilme titreşimi gözlenmektedir. 1500 cm^{-1} dolaylarında (C=O) grubuna, 1602 cm^{-1} civarında -C=N gruplarına ve 1380 cm^{-1} civarında C=S grubuna ait gerilme titreşim pikleri gözlenmiştir. $886\text{-}777\text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerinde moleküldeki pirimidin iskeletine ait titreşimleri göstermektedir. FT-IR verileri bize ligandın -S ve -N atomlarından bağlandığını göstermektedir. **MK4** ligandı çift dişlidir.



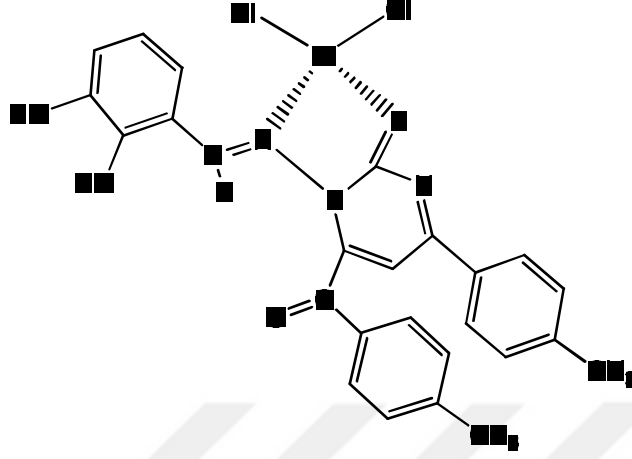
Şekil 3.63. **MK4** Bileşiğinin LC-MS spektrumu

LC/MS (m/z): 1017 [$M^+ - NO_3^- - 2H^+$]; 455 [$C_{26}H_{21}N_3SO_3$]; 333 [$C_{26}H_{21}N_3SO_3 - C_7H_6O_2$].

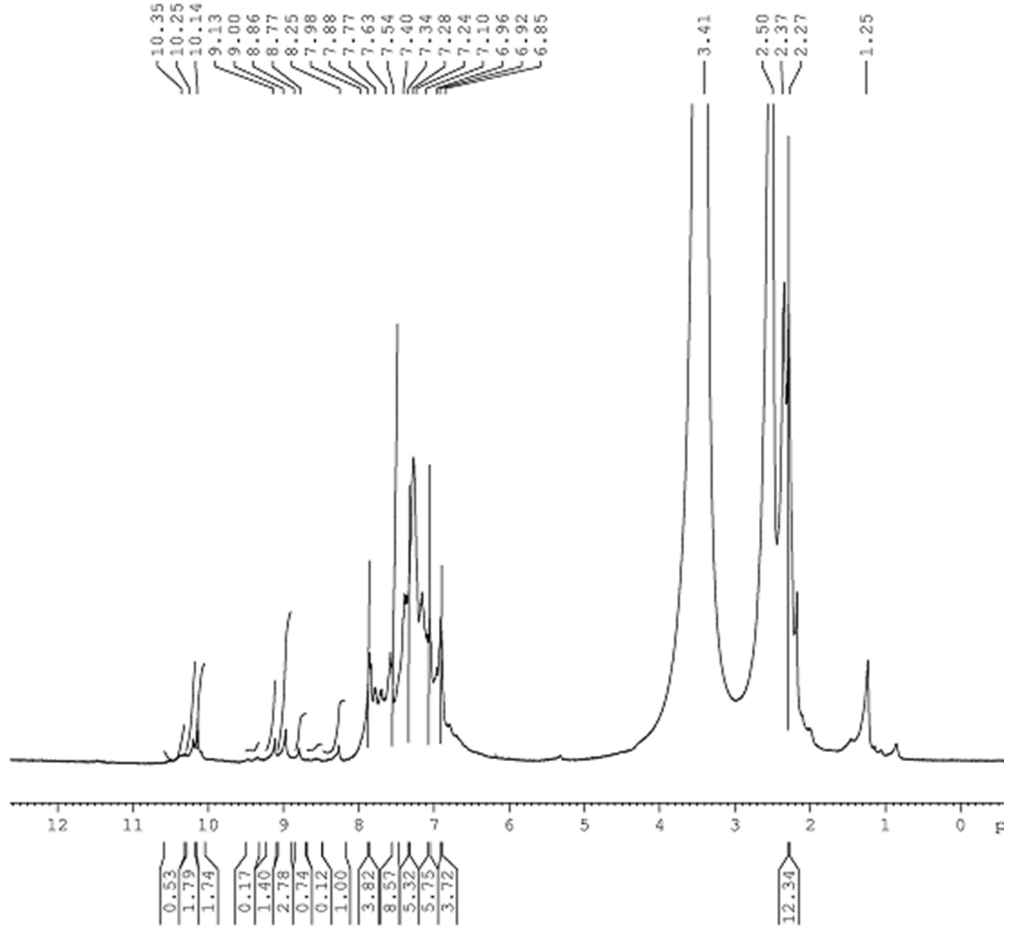
3.3.5. **ML5 Bileşiğinin Platin Kompleksinin Sentezi (MK5)**

0,0455 g (0,0001 mol) **ML5** (5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon bileşiğinden alındı. Bir balonda üzerine 10 mL etanol ilave edilerek çözüldü. Başka bir balonda da 0,0532 g $PtCl_2$ bileşiği (0,0002 mol) 10 mL etanolde çözüldü. Her iki karışımda aynı reaksiyon balonu içerisine alınarak 3 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. TLC (ince tabaka kromatografisi) takibi ve erime noktası tayinlerinden sonra, başlangıç maddelerinden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. 1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri vasıtası ile bileşiğin yapısı aydınlatıldı. **MK5**' in kapalı formülünün [$C_{52}H_{42}N_6O_6S_2$] $PtCl_2$ olduğu belirlendi. Verim: %52. Erime noktası: 300°C üzerindedir. Aşağıda verilen spektrumara göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **MK5** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre [5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon] Pt (II) klorür

(**MK5**) olarak adlandırıldı. Elde edilen madde kiremit renktedir. Aşağıda **MK5** kompleksinin kimyasal yapısı verilmiştir.

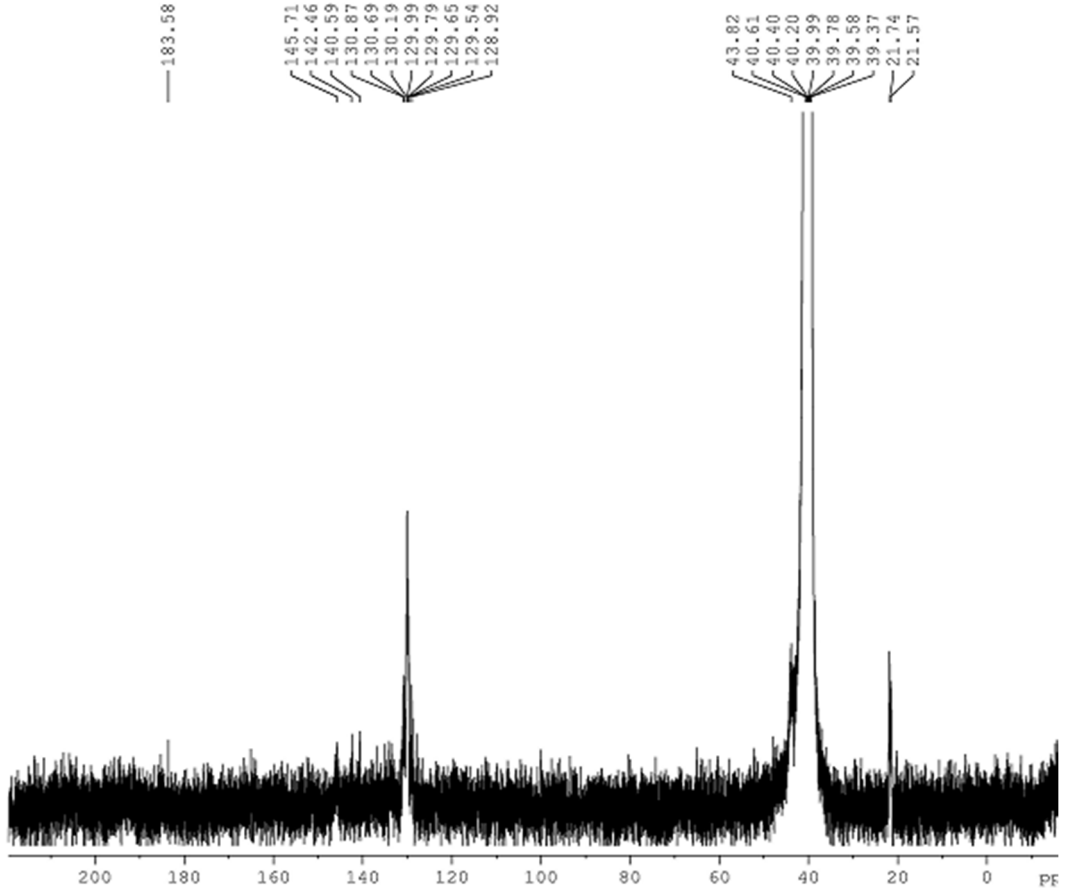


Şekil 3.64. [5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon] dikloro Pt (II) Kompleksi (**MK5**)



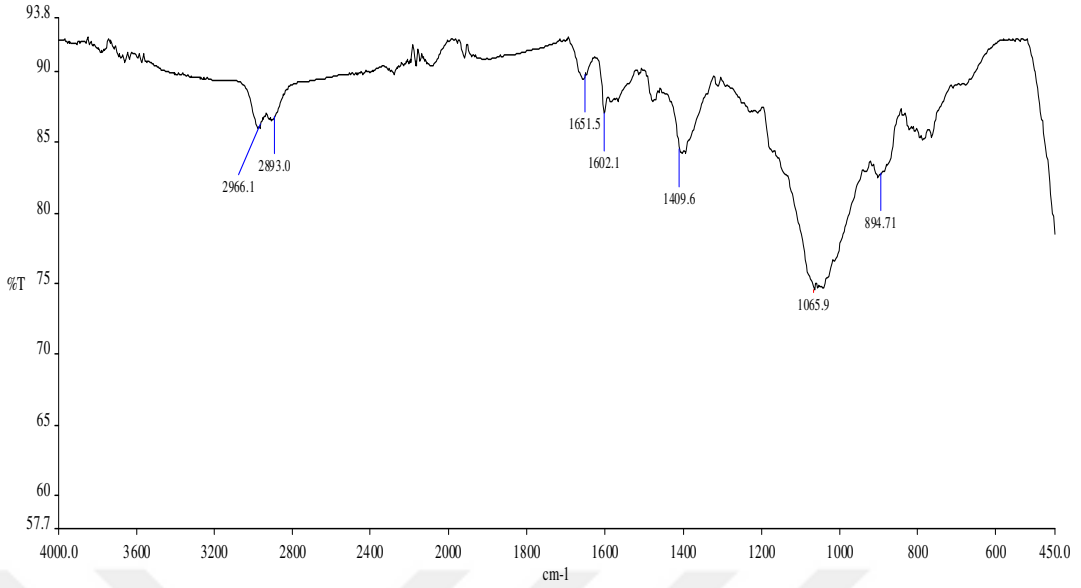
Şekil 3.65. **MK5** Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

MK5 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, $\delta = 10.35$ ve 10.25 ppm de (s, 2H, -OH), 9.13 ve 9.00 ppm de (s, 1H, =CH) ve 8.86 ile 8.77 ppm de (s, 1H, pirimidin -CH), 8.25-6.85 ppm arasında (m, 11H, Ar-H) ve 2.27-2.37 ppm de (s, 6H, 2xCH₃-) pikleri gözlenmiştir. Bu ligandın -OH grupları ile metale bağlanarak bir koordinasyon bileşiği yaptığı düşünülebilir. Fakat kompleksin ^1H NMR spektrumunda -OH piklerinin görülmesi bu gruplar üzerinden metale herhangi bir koordinasyon olmadığını göstermektedir.



Şekil 3.66. **MK5** Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

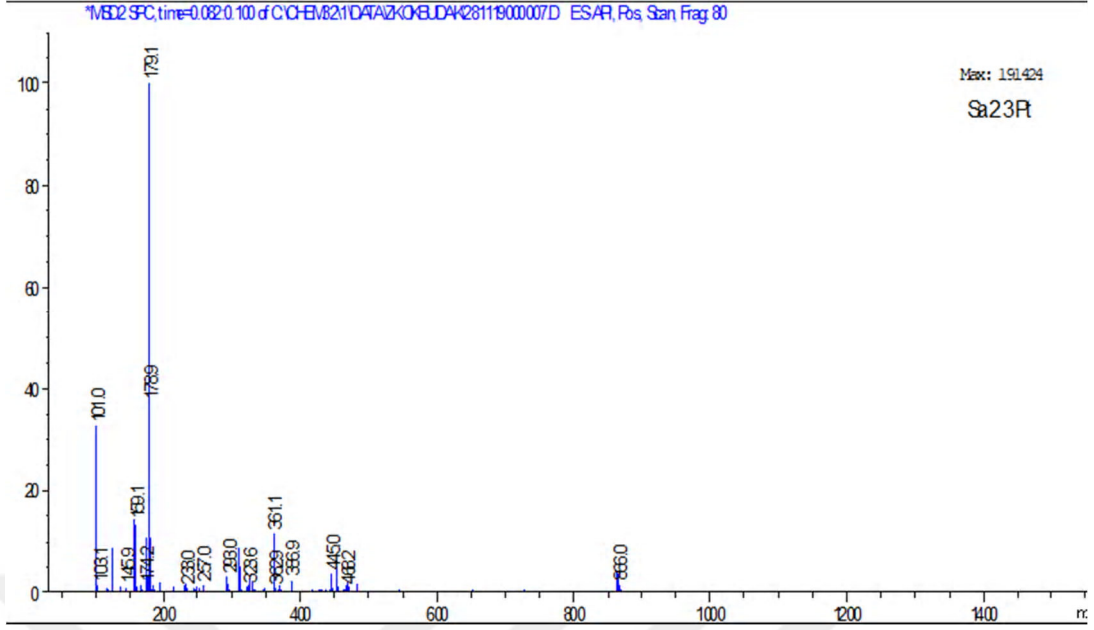
Şekil 3.66.' da **MK5** bileşiğinin DMSO' da çözülerek alınan ^{13}C NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm)= 183.58 (Ph- $\underline{\text{C}}=\text{O}$, 145.71, 142.46, 140.59, 130.87, 130.69, 130.19, 129.99, 129.79, 129.65, 129.54, 128.92 (Ar- $\underline{\text{C}}$), 21.74 ve 21.57 ($2\times\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$) grubu karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.



Şekil 3.67. **MK5** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.67' de **MK5** bileşiğinin FT-IR spektrumu verilmiştir. FT-IR spektrumunda ise 3650 cm^{-1} de $-\text{OH}$ gerilme titreşimi, 2966 cm^{-1} de ise alifatik $-\text{CH}$ gerilme titreşimi gözlenmektedir. 1661 cm^{-1} de $(\text{C}=\text{O})$ grubuna ait gerilme titreşimi gözlenmiştir. Ayrıca $-\text{C}=\text{N}$ gerilme titreşimi 1602 cm^{-1} de gözlenmiştir. $-\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimi 1580 cm^{-1} görülmektedir. 894 cm^{-1} civarındaki pikler moleküldeki pirimidin iskeletine ait titreşimleri göstermektedir. Ayrıca 750 cm^{-1} de metal ligand bağına ait gerilme titreşimi gözlenmektedir. **ML5** ligandında 1604 cm^{-1} de görülen orta şiddette pik **MK5** kompleksinde 1602 cm^{-1} de ve zayıf bir pik olarak karşımıza çıkmaktadır. 1251 cm^{-1} de tespit edilen zayıf $\text{C}=\text{S}$ gerilme titreşim piki ise bu noktadan metale koordinasyon nedeni ile 1260 cm^{-1} de yavaş bir pik olarak tespit edilmiştir. FT-IR verileri bize ligandın $-\text{S}$ ve $-\text{N}$ atomlarından bağlandığını göstermektedir.

Tüm spektroskopik verilerin ışığında **ML5** ligandının $-\text{S}$ ve $-\text{N}$ atomlarından koordinasyon yapan çift dişli bir ligand olduğu sonucunu çıkarabiliriz

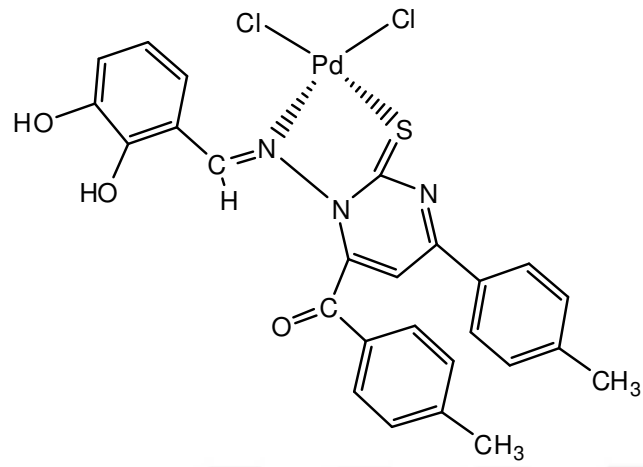


Şekil 3.68. **MK5** Bileşiğinin LC-MS spektrumu

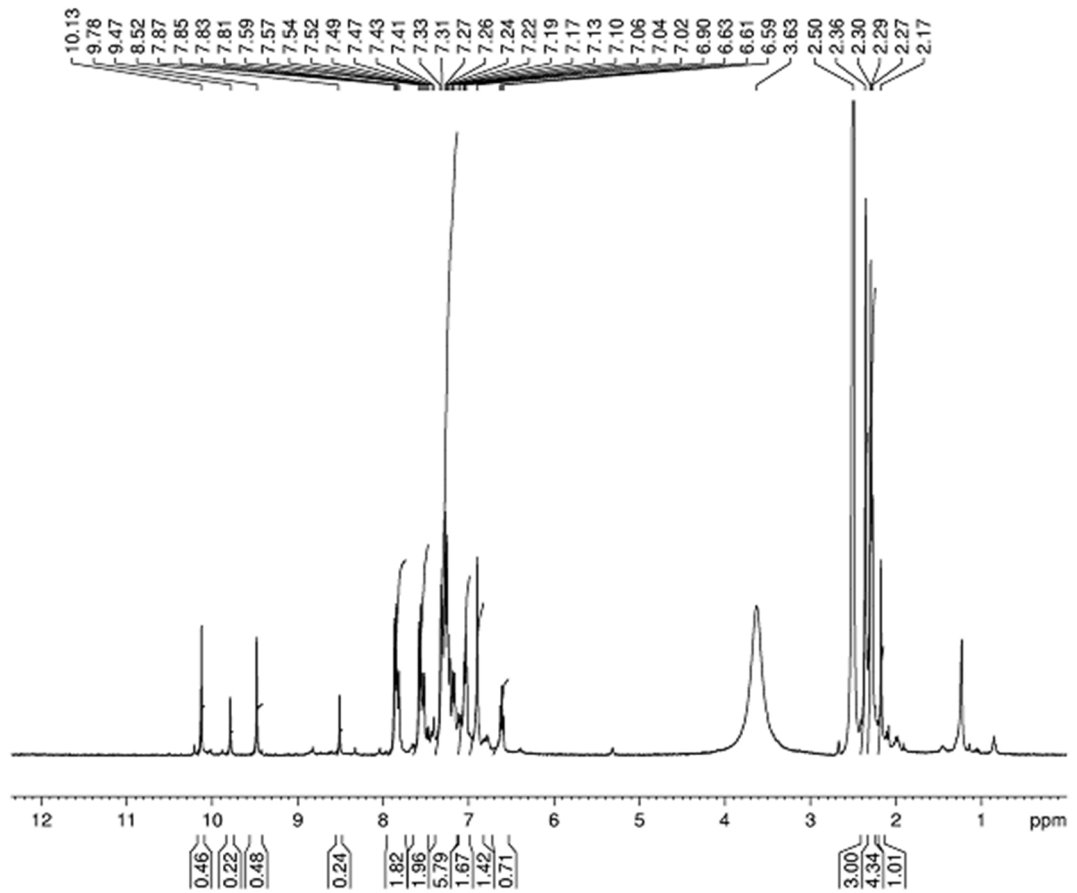
LC/MS (m/z): 735 [$M^+ + NH_4^+$]; 455 [$C_{26}H_{21}N_3SO_3$]; 333 [$C_{26}H_{21}N_3SO_3 - C_7H_6O_2$].

3.3.6. ML5 Bileşiğinin Palladyum Kompleksinin Sentezi (MK6)

0,0455 g (0,0001 mol) **ML-5** (5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon bileşiğinden alındı. Bir balonda üzerine 10 mL etanol ilave edilerek çözüldü. Başka bir balonda da 0,0652 g Cl_4K_2Pd bileşiği (0,0002 mol) 10 mL etanolde çözüldü. Her iki karışımda aynı reaksiyon balonu içerisine alınarak 3 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. TLC (ince tabaka kromatografisi) takibi ve erime noktası tayinlerinden sonra, başlangıç maddelerinden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. 1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri vasıtası ile bileşiğin yapısı aydınlatıldı. **MK6**' in kapalı formülünün [$C_{52}H_{42}N_6O_6S_2$]PdCl₂ olduğu belirlendi. Verim: %55. Erime noktası: 286°C'dir. Aşağıda verilen spektrumlara göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **MK6** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre [5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon] Pd (II) klorür (**MK6**) olarak adlandırıldı. Elde edilen madde kahverengi renktedir. Aşağıda (**MK6**) kompleksinin kimyasal yapısı verilmiştir.

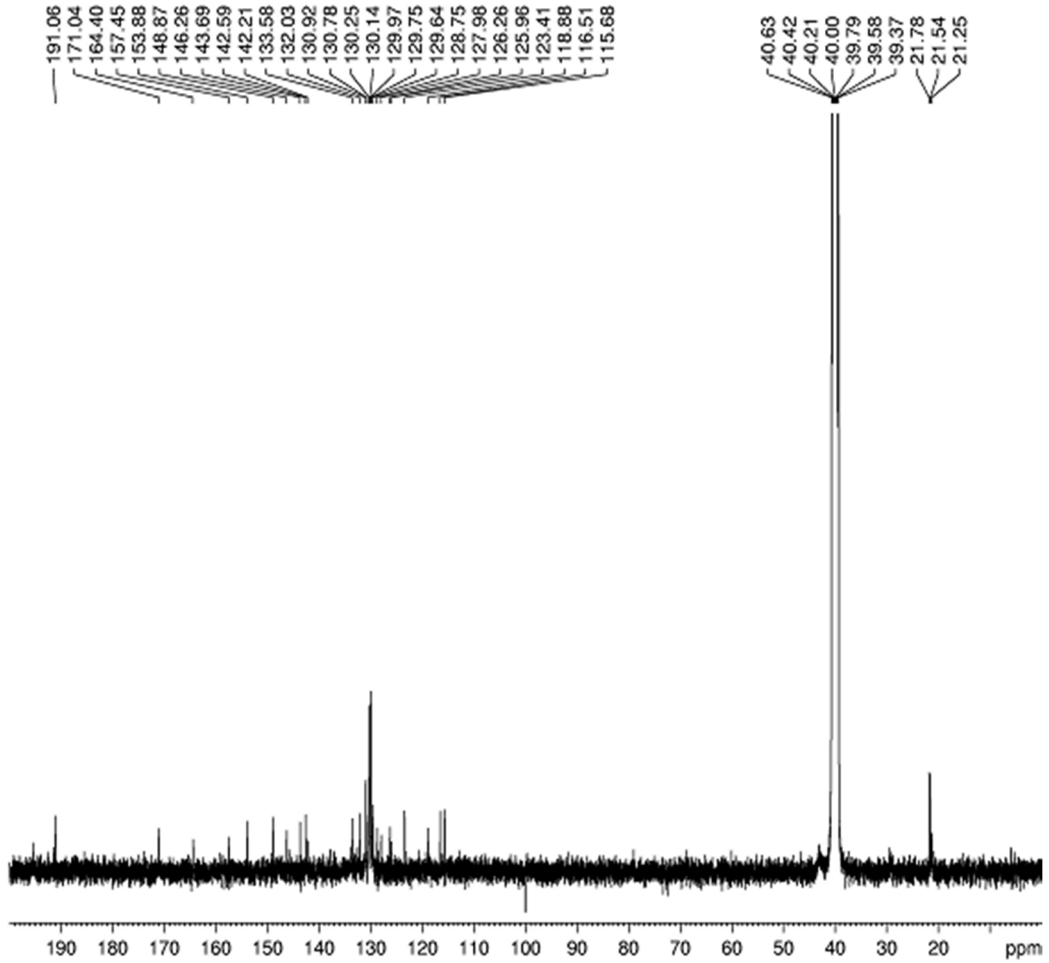


Şekil 3.69 [5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(2,3-dihidroksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon] dikloro Pd(II) Kompleksi (**MK6**)



Şekil 3.70. **MK6** Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

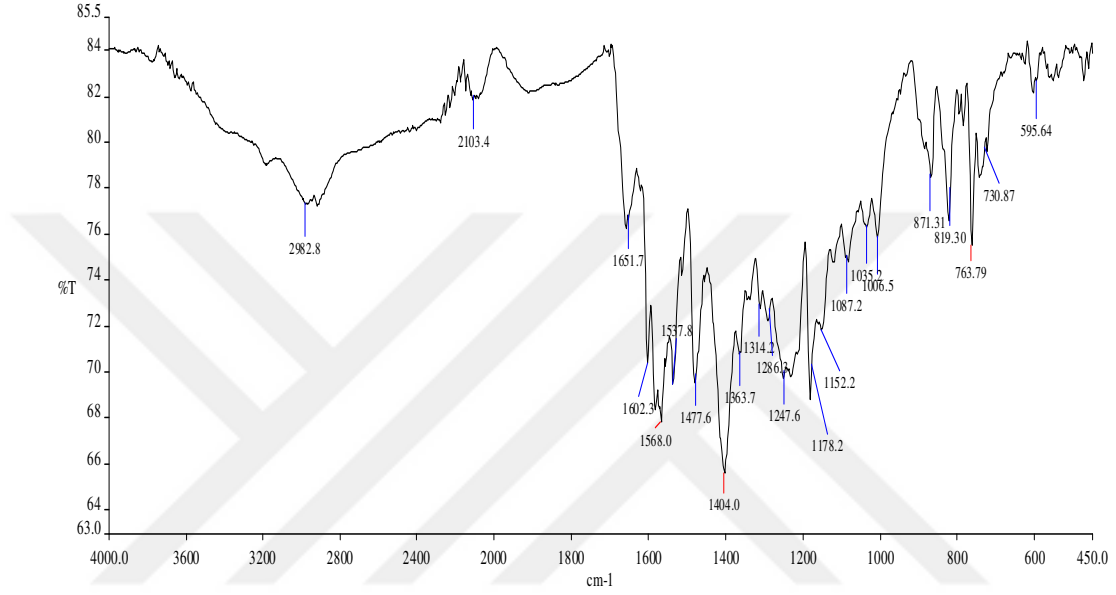
MK6 bileşiğinin ^1H NMR spekrumu incelendiğinde, $\delta = 10,13$ ve $9,78$ ppm de (s, 2H, -OH), $9,47$ ppm de (s, 2H, pirimidin-CH), $8,52$ (s, 2H, N=CH), $7,87-6,59$ ppm arasında (m, 22H, Ar-H) ve $2,50-2,36$ ppm de (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$ -) pikleri gözlenmiştir. Bu ligand için -OH grubunun metal ile bağlanma yaptığı düşünülebilir. Fakat ^1H NMR spektrumunda -OH pikinin görülmesi bu grup üzerinden metale herhangi bir koordinasyon olmadığını göstermektedir.



Şekil 3.71. **MK6** Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

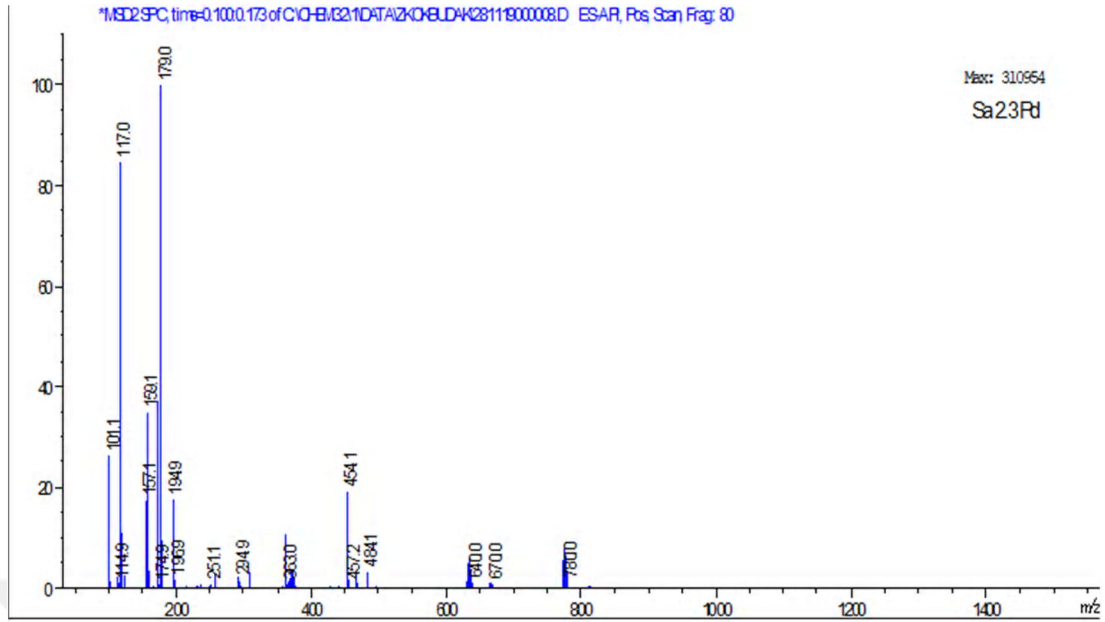
Şekil 3.71.' de **MK6** bileşiğinin DMSO' da çözülerek alınan ^{13}C NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektruma göre ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm)= 191.06 (Ph-

$\text{C}=\text{O}$, 171.04, 164.40, 157.45, 153.88, 148.87, 146.26, 143.69, 142.59, 142.21, 133.58, 132.03, 130.92, 130.78, 130.25, 130.14, 129.97, 129.75, 129.64, 128.75, 127.98, 126.26, 125.96, 123.41, 118.88, 116.51, 115.68 ($\text{Ar}-\text{C}$), 21.78 ve 21.54 ($2\times-\text{CH}_3$) grubu karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.



Şekil 3.72. **MK6** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.72' de **MK6** bileşiğinin FT-IR spektrumu verilmiştir. FT-IR spektrumunda 2982 cm^{-1} de alifatik $-\text{CH}$ gerilme titreşimi gözlenmektedir. 1651 cm^{-1} de ($\text{C}=\text{O}$) grubuna ait gerilme titreşimi gözlenmiştir. Ayrıca $-\text{C}=\text{N}$ gerilme titreşimi 1602 cm^{-1} de gözlenmiştir. $-\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimi 1568 cm^{-1} görülmektedir. $819\text{-}730\text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerinde moleküldeki pirimidin iskeletine ait titreşimleri göstermektedir. Ayrıca 763 cm^{-1} de metal ligant bağına ait gerilme titreşimi gözlenmektedir. Ligantta 1251 cm^{-1} de tespit edilen zayıf $\text{C}=\text{S}$ gerilme titreşim piki ise bu noktadan metale koordinasyon nedeni ile 1286 cm^{-1} de orta şiddette bir pik olarak karşımıza çıkmaktadır. FT-IR verileri bize ligandın $-\text{S}$ ve $-\text{N}$ atomlarından bağlandığını göstermektedir. **MK6** ligandı çift dişlidir.



Şekil 3.73. MK6 Bileşiğinin LC-MS spektrumu

LC/MS (m/z): 640 $[[C_{26}H_{21}N_3SO_3] Cl_2 Pd] + NH_4^+$; 772 Bis $[C_{26}H_{21}N_3SO_3-C_7H_6O_2]$ Pd; 457 $[C_{26}H_{21}N_3SO_3 + 2H^+]$; 333 $[C_{26}H_{21}N_3SO_3-C_7H_6O_2]$.

3.3.7. Komplekslerin Magnetik Susseptibilite ve İletkenlik Ölçümleri

3.3.7.1. Komplekslerin Magnetik Susseptibilite Ölçümleri

Manyetik alandaki maddelerin manyetik özellik kazandığı bilinen bir gerçektir. Maddenin kazandığı bu manyetizma “birim hacimde ki toplam manyetik moment” olarak nitelendirilebilir. Maddelerin manyetiklik özelliklerini inceleyen bilime “manyetokimya” denir. Maddenin bu özellikleri manyetik ölçümler ile incelenir. Manyetik alanda bulunan maddelerin manyetik özelliklerinin derecesi manyetik duyarlık olarak bilinir ve boyutsuz bir büyüklüktür. Manyetik duyarlılık (χ), manyetik özelliğin (M) uygulanan manyetik alana (H) oranı alınarak bulunabilir. Manyetik duyarlılığı bulmada kullanılan yöntemler Gouy terazisi, Faraday yöntemi ve NMR spektroskopisi gibi yöntemlerdir. Maddenin atom ve kristal örgü büyüklüklerine bağlı olan manyetizmanın, sıcaklığa duyarlılığı ise değişkendir. Manyetizmanın bazı çeşitleri:

(a) Diyamanyetizma

- (b) Paramanyetizma
- (c) Ferromanyetizma
- (d) Ferrimanyetizma
- (e) Antiferromanyetizma olarak verilebilir.

Tüm elektronları eşleşmiş olan diyamanyetik maddeler, dış manyetik alan tarafından zayıf olarak itilirler; örnek olarak Cu, N₂, BaSO₄ verilebilir. Paramanyetik özellik gösteren maddeler, eşleşmemiş elektronlara sahip oldukları için manyetik alan içerisinde güçsüz bir çekime maruz kalırlar. Elektronların spin ve orbital hareketlerin ile manyetizma oluşur. Dış manyetik alan kalktığında manyetizmaları yok olur. Eşleşmemiş elektron sayısı ile paramanyetik özellik doğru orantılıdır. Örnek olarak Fe, Mg verilebilir. Ferromanyetik maddeler, Curie sıcaklığı altında kalıcı manyetik özelliğe sahiptirler. Ferromagnetizma paramanyetizmanın 1000 katından büyüktür. Atomların manyetik momentleri aynı doğrultudadır ve manyetik alan kalktığında da manyetik özelliklerini korurlar; Örnek olarak Fe, Ni, Co verilebilir. Ferrimanyetik maddelerin kristal içindeki iyonlarının manyetik momentleri antiparalel yönelmiştir. Birbirlerini tamamen yok etmemiştir, net manyetik moment hâlâ mevcuttur. Örnek olarak “magnetit” verilebilir. Antiferromanyetik maddeler de yönelmeler sonucu atom veya iyonların manyetik momentleri birbirlerini yok eder, net manyetik moment sıfır olur. Bazı manyetik özelliğe sahip maddelerin manyetik duyarlılıkları şöyle sıralanabilir. Antiferromanyetik maddelerde, sıcaklık arttıkça χ değeri artar. Paramanyetik maddelerde, sıcaklık arttıkça χ değeri değişmez veya azalır. Lantanitler, sıcaklıkla ters orantılı olarak önce paramanyetikten antiferromanyetiğe dönüşürler sonra ferromanyetik olurlar. Ferromanyetik maddeler Curie sıcaklığı (T_c)’na ve antiferromanyetik maddeler ise Néel sıcaklığı (T_N)’na kadar ısıtıldığında manyetik özelliklerini kaybederler ve paramanyetik maddelere dönüşürler. Atomlardaki elektronların hareketi manyetik momenti (μ) meydana getirir. Manyetik momentin açısal momentumla bağıntısı şu şekildedir; $\mu = -g \mu_B J$. Burada g Lande g-faktörüdür, μ_B atomik manyetik moment birimidir ve Bohr magneton adı verilir, J açısal momentumdur. Negatif yük için manyetik moment ve açısal momentum ters yöneldiği için eksi işaretlidir. $J = L + S$ ve $g = 2$ (elektron için) Sadece elektron spinlerini dikkate alırsak $\mu_s = -2 \mu_B S$ Burada S toplam spin kuantum sayısıdır. Bu

ifade şu şekilde gösterilebilir: $\mu_s = 2 \mu_B \sqrt{S(S + 1)}$ ya da $\mu_s = \mu_B \sqrt{n(n+2)}$. Burada n eşleşmemiş elektron sayısı ve $S = n/2$ dir. Manyetik moment doğrudan ölçülemez ama manyetik duyarlıktan hesaplanır. $\mu_{eff} = 2.84 \sqrt{T} \chi_m$. Burada μ_{eff} , manyetik duyarlığa bağlıdır ve etkin manyetik moment, χ_m , molar manyetik duyarlık olarak bulunur. Molar manyetik duyarlık, gram manyetik duyarlık ve molekül ağırlığının çarpımıdır. $\chi_M = \chi_g \times M$ Molar manyetik duyarlık, maddelerdeki diğer atomların diyamanyetik katkısını da içerdiğinden teorik olarak ölçülen değerin deneysel değere daha yakın olması için ligantlar, atomlar veya iç kabuk elektronları, için diyamanyetik regülasyonlar yapılmalı ve molar duyarlık değerine ilave edilmelidir. Yeni formül şu şekilde olmalıdır; χ_M (düzeltilmiş) = χ_M para + χ_{Mdiya} (ligant) + χ_{Mdiya} (diğer) + χ_{Mdiya} (iç kabuk elektronları) .

3.3.7.2. Komplekslerin İletkenlik Ölçümleri

Elektrolitik çözeltilerdeki iletkenlik iyonların hareketliliğinden kaynaklanmaktadır. Sıcaklık yükseldikçe solvasyonun azalması ve viskozitenin düşmesi iyonların daha hızlı hareket etmelerine neden olduğu için elektrolitik iletkenlik sıcaklıkla artar.

Ohm yasası ile tanımlanan R direncinin tersine **elektrik iletimi** denir ve genellikle G ile simgelenir. Buna göre direnç azaldıkça elektrik iletimi artmaktadır. Elektrik iletimi birimi **Siemens** olarak adlandırılmış olup $S = \Omega^{-1}$ olarak yazılır.

Birbirinden 1 cm uzaklıkta 1 cm^2 k iki levha arasında bulunan herhangi bir çözeltinin Ω cinsinden ölçülen direncine özdirenç (p) adı verilir ve tersine (1/p) ise iletkenlik (L) denir. Direnç; R:kp ile verilir, k orantı sabitidir ve hücre cinsine göre değeri farklılık gösterir. p:1/L olduğu için yukarıdaki formül R: k/L olarak yazılabilir. Bir çözeltinin elektriksel iletkenliğinin belirlenmesi için elektrolit çözeltinin ölçülen iletkenliğinin standart koşullar altındaki iletkenlikle karşılaştırılması gereklidir. Molar iletkenlik terimi burada karşımıza çıkar ve derişimi 1 M olan 1 mL' lik çözeltinin ölçülen iletkenlik değeridir. Konsantrasyonu M olan bir çözeltinin iletkenliği ise Λ : (1000.L)/M dir. M: çözelti konsantrasyonu ve L:çözeltinin öz iletkenliğidir (Buna göre iletkenlik $S \text{ m}^{-1}$ ya da $S \text{ cm}^{-1}$ birimi ile verilir).

Bilinen iyonik maddelerin molar iletkenlikleri ile herhangi bir tuzun iletkenliği karşılaştırılarak tuzun iyon sayısı bulunabilir. İyon sayıları bilinen bileşiklerin molar iletkenlikleri hesaplanarak tablolar hazırlanmıştır. Bu tablolar vasıtası ile molar iletkenliğini hesapladığımız komplekslerin iyon sayıları tespit edilebilir.



4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ

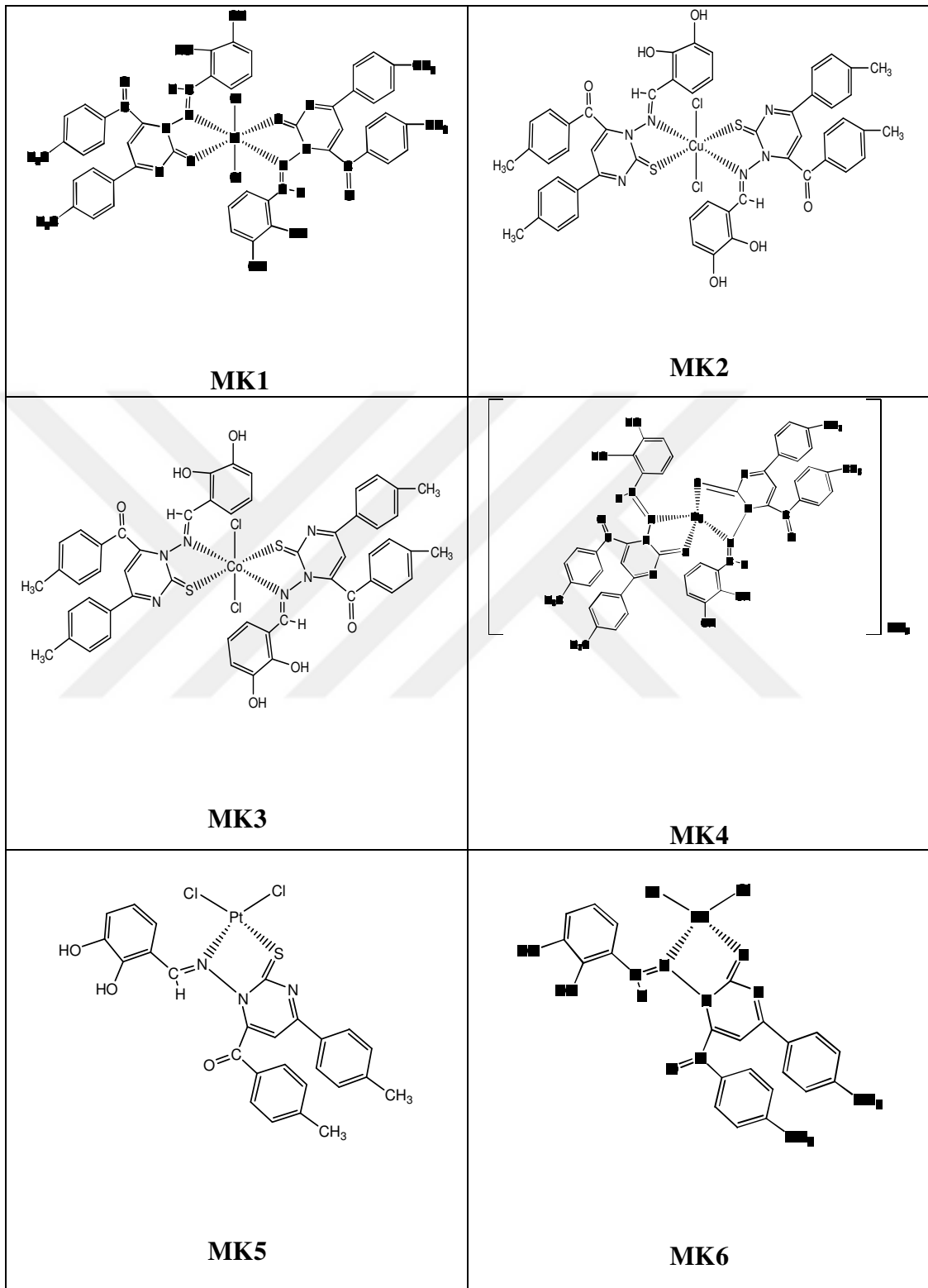
4.1. Tartışma ve Sonuç

Aminopirimidin ve türevleri biyolojik ve farmakolojik açıdan büyük öneme sahip heterosiklik bileşiklerdir. Son yıllarda antimikrobiyal, antikanser, antioksidant, antitümör, antialerjik, antiviral, herbisit vb. biyolojik aktivite gösteren, birçok aminopirimidin türevi bileşik sentezlenerek literatüre kazandırılmıştır. Heterosiklik bileşiklerin önemli bir sınıfı olan pirimidin türevi bileşikler biyolojik, farmakolojik ve kemoterapik özellik gösteren moleküller olması nedeniyle ilgi odağı haline gelmiştir.

Bu çalışmada öncelikle başlangıç maddesi olarak kullanılan 1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-on (**M1**) ve 1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-tiyon (**M2**) bileşikleri literatüre göre sentezlendi. Literatüre göre sentezi yapılan aminopirimidin türevleri ile 4-hidroksibenzaldehit, 2,3-dihidroksibenzaldehit, 3,4,5-trimetoksibenzaldehit, 2,4-dimetoksibenzaldehit ve tiyofen-2-karbaldehit reaksiyona sokularak, bileşiklerin yapısında yer alan amino grubunun nükleofilik özelliğinden yararlanılarak Schiff bazları sentez edildi (**ML1-ML8**). Reaksiyonlarımızda çeşitli çözücü ve süre denemeleri yapılarak en uygun şartlar bulunmaya çalışıldı. Schiff bazlarının sentezi etil alkol çözücü ortamında *p*-toluensülfonik asit katalizörlüğünde kaynatılarak yapıldı. Maddelerimiz sıcak etil alkol ile yıkanarak ya da kristallendirilerek saflaştırıldı. Verimler genel olarak iyi miktarlarda elde edildi. Sentezlenen Schiff bazlarını hepsi kompleks oluşturma reaksiyonlarında kullanılabilir olma özelliğinden dolayı önemli bileşiklerdir.

Ayrıca ikinci aşamada elde edilen Schiff bazlarından **ML5** ligandı ile bazı metal tuzlarının (M: Ni (II), Cu (II), Co (II), Ag (I), Pt (II), Pd (II)) reaksiyonları yapılarak geçiş metal kompleksleri sentez edilmiştir. Kompleks sentezleri geri soğutucu altında etil alkol ortamında kaynatılıp, bir gün boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak yapıldı. Elde edilen kompleksler soğuk etil alkol ile yıkanarak saflaştırıldı. Sentez edilen bileşiklerin (**MK1-MK6**) yapıları FT-IR, NMR,ve LC-MS spektroskopisi yardımıyla aydınlatılmıştır. Sentezlenen Schiff bazları ve metal komplekslerinin açık yapıları aşağıda verilmiştir.





Şekil 4.2. Sentezlenen metal kompleksleri

4.2. Komplekslerle İlgili Sonuç ve Yorumlar

Kompleks	Erime noktası(°C)	Magnetik Susseptibilite (B.M)	Molar İletkenlik (Λ)	Kompleks yapısı
Ni(II)	254	2.90	113	Oktahedral
Cu(II)	191	1.85	88	Oktahedral
Co(II)	279	3.85	95	Oktahedral
Ag(I)	>300	0	135	Tetrahedral
Pt(II)	>300	0	15	Kare düzlem
Pd(II)	286	0	92	Kare düzlem

Tablo 4.1. Sentezlenen komplekslere ait erime noktası, magnetik susseptibilite ve molar iletkenlik değerleri

<u>İyon Sayısı</u>	<u>Molar İletkenlik Λ</u>
2	118-131
3	235-273
4	408-435
5	560

Tablo 4.2. Molar iletkenlik değerlerine göre komplekslerin içerdiği iyon sayıları

Tablo 4.1. ve tablo 4.2. de yer alan veriler değerlendirildiğinde Ni (II), Cu (II) ve Co (II) komplekslerinin çözelti ortamına bir iyon verdikleri görülmektedir. Bu durumda u kompleks içinde metal etrafında altılı koordinasyon olduğu ve yapılarının oktahedral olduğu sonucu çıkarılabilir. Önerilen yapıyı magnetik susseptibilite sonuçları da desteklemektedir. Gümüş kompleksi çözelti ortamına iki iyon vermektedir ve magnetik çalışmalara göre tetrahedral yapı önerilebilir. Palladyum ve Platin kompleksleri ise diğer komplekslerin aksine bir mol ligant ve 2 mol klor ile kompleks yapmışlardır. Bu sonuç LC-MS çalışmalarından elde edilmiştir. Her iki kompleks de çözelti ortamına bir iyon vermektedirler. Magnetik susseptibilite sonuçları ışığında bu kompleksler için kare düzlem yapı önerilmiştir.

Manyetik alanda base-line çizgisinde kayma gözlemlenir. Paramanyetik maddeler ile çalışma durumunda düz çizgi olması gereken base-line çizgisi yükselir bu yüzden olması gerekenden daha fazla proton gözlenmektedir. Yani metaller manyetik alanda kaymalara neden olmaktadır. Bu nedenle sentezlenen komplekslerin NMR sonuçları saf bir organik maddeden beklenen spektrumdan çok farklı ve integrasyon değerleri değişiktir. Ayrıca ligant olarak kullandığımız organik bileşik iki adet –OH grubu içermektedir. Bu gruplar hem molekül içi hidrojen köprüsü bağı yaparak hem de çözücü de bulunan su molekülleri ile etkileşerek çözücü pikinin gereğinden büyük çıkmasına sebep olmaktadır. Çözücü piki çok büyük çıktığı için molekülün geri kalanına ait pikler zaten yüksek olan zemin çizgisine gömülmekte ve integrasyon değerleri sapmaktadır. Fakat yine de bir fikir vermesi açısından ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları çalışmamızda yer almaktadır.

Bu çalışmada kullanılan başlangıç maddeleri de pirimidin türevi bileşikler olması nedeniyle bu maddelerden yola çıkılarak sentezlenen bileşiklerinde biyoaktif bileşikler olacağı düşünülmüş ve sentezler bu doğrultuda yapılmıştır.

Bu çalışma neticesinde 8 adet Schiff bazı ve 6 adet metal kompleksi olmak üzere toplam 14 adet özgün madde sentezlenerek literatüre kazandırılmıştır. Bu bileşiklerin biyolojik öneme sahip olduğu düşünüldüğü için, sonraki aşamada biyolojik aktivite araştırmalarının yapılması ve antikanser özelliklerinin araştırılması planlanmaktadır.

KAYNAKÇA

1. Ali, T.E., 2009. Synthesis of some novel pyrazolo[3,4-b]pyridine and pyrazolo[3,4-d]pyrimidine derivatives bearing 5,6-diphenyl-1,2,4-triazine moiety as potential antimicrobial agents. **European Journal of Medicinal Chemistry**, (44): 4382-4392.
2. Kuyper L.F., Garvey J.M., Baccanari D.P., Champness J.N., Stammers D.K., Beddell C.R., 1996. Pyrrolo[2,3-d]pyrimidines and pyrido[2,3-d]pyrimidines as conformationally restricted analogues of the antibacterial agent trimethoprim. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, (4): 593-602.
3. Dwivedi, P. K., Tripathi K., Mishra, M., 2009. The aminopyrimidines **I. Asian Journal of Research in Chemistry**, 2 (4): 60
4. Önal, Z., Yıldırım, İ., 2007. Reactions of 4-(p-Methylbenzoyl)-5-(p-methylphenyl)2,3-furandione with semi/thiosemicarbazones, **Heterocyclic Communication**, 13 (2-3), 113-120.
5. Ziegler, E., 1967. Synthesen von Heterocyclen 103. Mitt: Über Reaktionen mit Oxalylchlorid, **Monatshefte für Chemie**, 98: 2249-2251.
6. Kollenz, G., 1970. 149. Mitt: Über Reaktionen mit Cyclischen Oxalyverbindungen, **Monatshefte für Chemie**, 101: 1597-1605.
7. Kollenz, G., 1972. Über Reaktionen mit Cyclischen Oxalyverbindungen, **Monatshefte für Chemie**, 103: 947-950.
8. He-Xi, C., Kolenz, G., 1993. 4-Benzoyl-5-phenyl-1,3-oxathiol-2-on. Synthesis and Reaction with *N*-Nucleophiles, **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 30: 501-504.
9. Saalfrank, R.W., Lutz, T., Hömer, B., Gündel, J., Peters, K., Georg Von Schnering H., 1991. Vielseitige Synthese von 2,3-Dioxo-2,3-Dihydrofuranen und Alkylidenbutenoliden Kristal- und Molekül Struktur von 5-(4-chlorphenyl)-4-methoxycarbonyl-2, 3-dioxo,2-3-Dihydrofuran, **Chemisch Berichte**, 2289-2295.

10. Yıldırım, İ., Koca, İ., 2005. Synthesis, Characterization and Some Reactions of Novel 4-Aroyl-5-aryl-2,3-dihydro-2,3-furandiones, **Kuwait Journal of Science and Engineering**, **32** (1): 49-60.
11. Hökelek, T., Saripinar, E., Yildirim, İ., Akkurt, M., Akçamur, Y., 2002. 4-(4-Methoxybenzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-2,3-dihydro-2,3-furandione, **Acta Crystallographica**, **E58**: 30-32.
12. Koca, İ., 2003. Yeni 2,3-Furandion Türevi Bileşiklerin Sentezi ve Çeşitli Nükleofillerle Reaksiyonları, Erciyes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
13. Bosshard, P., Eugster, C.H., 1966. The Development of The Chemistry of Furans, **Academic Press, Newyork**, **7**: 377-488.
14. Allen, C. F., Abell, R. D., Nomington, J. B., 1956. **Organic Syntheses Collective**, **I**: 78-205.
15. Yıldırım, İ., Sarıpınar, E., Güzel, Y., Patat, S., Akçamur, Y., 1995. Theoretical Investigations on the Mechanism of Interaction of 4-Formyl furan-2,3-dione and urea, **Journal of Molecular Structure-Theochem**, **334**: 165-171.
16. Yıldırım, İ., Tezcan, M., Güzel, Y., Sarıpınar, E., Akçamur, Y., 1996. Qantum-Chemical Investigations on the Functionalized 1*H*-Pyrimidines, **Turkish Journal of Chemistry**, **20**: 27-32.
17. Yıldırım, İ., İlhan, İ. Ö., 1997. Functionalization and Cyclization Reactions of Various Acetanilides with 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion. Experimental and Theoretical Investigations, **Journal Heterocyclic Chemistry**, **34** (4): 1047-1051.
18. İlhan, İ. Ö., Akcamur, Y., Saripinar, E., Aslan, E., 2003. Reactions of cyclic oxalyll compounds, Reaction of Some Furan-2,3-diones with various Hydrazine derivates, **Asian Journal of Chemistry**, **15**: 1373-1379.
19. Yıldırım, İ., Koca, İ., 2004. 4-(4-Methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)furan-2,3-dione Synthesis, Thermolysis and Reactions with Aromatic Amines and Diamines, **Asian Journal of Chemistry**, **16**(2): 899-909.

20. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., Demir, E., 2005. Experimental and Theoretical Studies on the Functionalization Reactions of 4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid and –acid chloride with 2,3-diaminopyridine, **Molecules**, **10**: 559-571. .
21. Kolenz, G., Heilmayer, W., 1993. W. Furan-2,3-diones- Versatile Synthons in Heterocyclic Chemistry, **Trends in Heterocyclic Chemistry**, **3**: 379-395
22. Saripinar, E., Yılmaz C., Unal D., İlhan, İ. Ö., Yazır, N., Akcamur, Y., 2006. A convenient synthesis of functionalized 1*H*-pyrimidine-2-ones/thiones, pyridazine and imidazole; Experimental data and PM3 calculations, **Heterocycles**, **68**: 2045-2062.
23. Altural, B., Akcamur, Y., Saripinar, E., Yildirim, İ., Kollenz, G., 1989. Reactions of cyclic oxalyl compounds, Part 29: A simple synthesis of functionalized 1*H*-pyrimidines, **Monatshefte für Chemie**, **120**: 1015-1020.
24. Yıldırım, İ., Akcamur, Y., Saripinar, E., Kollenz, G., 2002. On the Synthesis of Some N-alkyl Pyrimidine Derivatives and determination of their Structures, **Kuwait Journal Of Science and Engineering**, **29** (2): 57-65.
25. Koca, İ., Yıldırım, İ., 2007. Synthesis and characterization of novel pyrimidine derivatives from 2,3-furandiones, **Heterocyclic Communication**, **15** (5):377-384
26. Ceran, H., 2007. 4-p-Metilbenzoil-5-p-metilfenil-2,3-furandion Bileşiğinin Bazı Semikarbazonlarla Reaksiyonları ve Hidroliz Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniv., Kayseri.
27. Çimen, Z., Akkoç, S., Kokbudak, Z., Reactions of Amino Pyrimidine Derivatives with Chloroacetyl and Isophthaloyl Chlorides” **Heteroatom Chemistry**, vol.e21458, pp.1-6, 2018. SCI
28. Şahin, E., 2007. 4-p-Metilbenzoil-5-p-metilfenil-2,3-furandion Bileşiğinin Bazı Tiyosemikarbazonlarla Reaksiyonları ve Hidroliz Ürünlerinin 1,3 – Dikarbonil Bileşikleri ile Reaksiyonlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniv., Kayseri.

29. Çimen, Z., 2014. Aminopirimidinlerin Bazı Açıl ve Alkil Halojenürler İle Reaksiyonlarının İncelenmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 91 s.
30. Önal, Z., Yildirim, İ., Kandemirli, F., Arslan, T., 2010. Experimental and theoretical studies on the reactions of 1-amino-5-benzoyl-4-phenyl-1*H*-pyrimidine-2-one/thione compounds with ethyl acetoacetate, **Structural Chemistry**, **21**: 809,816.
31. Altural, B., Kollenz, G., 1998. Reactions of cyclic oxalyl compounds, Part 30: Some Reactions with, N-Amino-pyrimidine Derivatives, **Monatshefte für Chemie**, **121**: 677-682.
32. Önal, Z. and Daylan, A. C., 2007. Reactions of 1-amino-5-benzoyl-4-phenyl-1*H*-pyrimidine derivatives with various isothiocyanates, **Asian Journal of Chemistry**, **19**(4): 2647-2653.
33. Önal, Z. and Daylan, A. C., 2007. Cyclization reaction of 1-pyrimidinyl-3-arylthiourea derivatives with oxalyl dichloride, **Asian Journal of Chemistry**, **19** (3): 1455-1460.
34. Önal, Z., Atlı, N., İlhan, Ö. İ., 2009. Reactions of 1-amino-5-(4-methylbenzoyl)-4(4-methylphenyl)pyrimidine-2-(1*H*)-thione with various isothiocyanates, **Heterocyclic Communication**, **15** (5): 385-388.
35. İnkaya, E., Dinçer, M., Şahan, E., Korkusuz E., Yıldırım İ., Büyükgüngör O., 2013. An experimental and theoretical study on concomitant polymorphism of a dithiocarbonimidates derivative in a single space group, **Journal of Molecular Structure**, 179-188.
36. Şahan, E., 2014. Pirimidin Türevi Aminlerin Çeşitli Reaktiflerle Fonksiyonlandırma Reaksiyonları. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri, 230 s.
37. Önal, Z., Altural, B., 1997. Reactions of N-aminopyrimidine derivatives with 1,3-dicarbonyl compounds, **Turkish Journal of Chemistry**, **23**: 401-405.
38. Önal, Z., Ceran H., Şahin, E., 2008. Synthesis of novel dihydropyrazolo[1,5*c*]pyrimidin-7(3*H*)-one/-thionederivatives, **Heterocyclic Communication**, **14** (4): 245.

39. Abdel Monsef, H. A., 2013. Facile syntheses of pharmaceutically active quiazolin-2,4-diones, **International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research**, **23** (2): 405-410.
40. El-Kashef, H., Farghaly, A. R., Al-Hazmi, A., Terme, T., Vanelle, P., 2010. Pyridine-Based heterocycles synthesis of new pyrido [4',3':4,5]thieno[2,3-d]pyrimidines and related heterocycles, **Molecules**, **15**: 2651-2666.
41. Pandeya, S. N., Srirama, D., Nath, G., Clercq, E. D., 1994. Synthesis and antimicrobial activity of Schiff and Mannich bases of isatin and its derivatives with pyrimidine, **IL Farmaco**, **54**: 624-628.
42. Gondi, S. R., Son, D. Y., 2004. Synthesis N,N'-bis(2-thiazolanyl)-,N,N'-bis(2thiazoly)-, and N,N'-bis(2-pyrimidinyl)- benzene dicarboxamide, **Synthetic Communications**, **34** (17): 3061-3072.
43. Linz, S., Müller, J., Hübner, H., Gmeiner P., Troschütz R., 2009. Design, synthesis and dopamine D4 receptor binding activities of new N-heteroaromatic 5/6ring Mannich bases, **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, **17**: 4448-4458.
44. Kasımoğulları, R., Bülbül M., Günhan, H., Gülerüz, H., 2009. Effects of new 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-sulfonamide derivatives on human carbonic anhydrase isozymes, **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, **17**: 3295-3301.
45. İnkaya, E., Dinçer, M., Şahan, E., Yıldırım İ., 2013. Synthesis spectroscopic and structural characterization of 5-Benzoyl-4-phenyl-2-methylthio-1H-pyrimidine with theoretical calculations using density functional theory, **Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 92-100.
46. Schiff, H., 1869. Untersuchungen über salicin derivate, **Liebigs Annalen der Chemie**, **150** (2): 193-200.
47. Pfeiffer, P., Hesso, T., Pfitzner, H., School, W. and Thielert, H., 1937. **Innere Komplexalze der Aldimin und Azzoreihe**, **149**: 217-296.
48. Patai, S., 1970. Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond., pp. 238-247, Wiley Newyork.

49. Liu, T.T., Tseng, Y.W., Yang, T.S., 2016. Functionalities of conjugated compounds of γ -aminobutyric acid with salicylaldehyde or cinnamaldehyde, **Food Chemistry**, **190**: 1102-1108.
50. Helmut, S., 1976. Metal Ions in Biological Systems, Marcel Dekker Inc. 5, 2-50.
51. Bush, D.H., 1967. **Helvetica Chimica Acta**. 171.
52. Metzler, C. M., Cahgl, A., Metzler, D.E., 1980. **Journal of American Chemical Society** **102** (19): 3-8.
53. Kolandaivel, P. and Kanakaraju, R., 2004. Structure, stability and interaction studies on Schiff base analogue systems, **International Journal Of Molecular Sciences**, **5**: 1-12.
54. Kumar, S., Dhar, D.N., Saxena, P.N., 2009. Applications of metal complexes of Schiff bases-A review, **Council of Scientific & Industrial Research**, **68** (03): 181-187.
55. Zhang, Y., Zhang, L., Liu, L., Guo, J., Wu, D., Xu, G., et al., 2010. Anticancer activity, structure, and theoretical calculation of N-(1-phenyl-3-methyl-4-propylpyrazolone-5)-salicylidene hydrazone and its Cu(II) complex, **Inorganica Chimica Acta**, **363**: 289-293.
56. Dede, B., Ozmen, I., and Karipcin, F., 2009. Synthesis, characterization, catalase functions and DNA cleavage studies of new homo and heteronuclear Schiff base copper (II) complexes, **Polyhedron**, **28**: 3967-3974.
57. Bharti, S. K., Nath, G., Tilak, R. and Singh, S. K., 2010. Synthesis, anti-bacterial and anti-fungal activities of some novel Schiff bases containing 2,4-disubstituted thiazole ring, **European Journal of Medicinal Chemistry**, **45**, (2): 651-660.
58. Atkins J., Faulds, D., 1998. Amprenavir, **DrugsToday**, **55**: 837-842.
59. Williams, C. J., Whitehouseson J. M., 1979. Cis-platinum: a new anticancer agent, **British Medical Journal**, **231** (6179): 1689-1691.
60. Meléndez, E., 2002. Titanium complexes in cancer treatment, **Critical Reviews in Oncology/Hematology**, **Volume 42** (3): 309-315
61. Rosenberg, B., 1978. Platinum Complexes for the Treatment of Cancer, **Journal Interdisciplinary Science Reviews**, **3** (2): 134-147.

62. Keppler, B. K., Henn M., Juhl U. M., Berger M. R., Niebl R., Wagner F. E., 1989. New Ruthenium Complexes for the Treatment of Cancer, **Ruthenium and Other Non-Platinum Metal Complexes in Cancer Chemotherapy**, 41-69.
63. Che, C.M., Sun, R. W. Y., 2011. The therapeutic applications of gold complexes: lipophilic gold (iii) cations and gold (i) complexes for anti-cancer treatment, **Chemical Communications**, **34**: 9554-9560.
64. Romanov, A. S., Di, D., Yang, L., Fernandez-Cestau, J., Becker, C. R., James, C. E., Zhu, B., Linnolahti, M., 2016. Dan Credgington and Manfred Bochmann, Highly photoluminescent copper carbene complexes based on promp rather than a delayed fluorescence, **Chemical Communications**, **38**: 25-27.
65. Lam, T. L., Tso, K. C. H., Cao, B., Yang, C., Chen, D., Chang, X. Y., Huang, J. S., Che, C. M., 2017. Tripodal S-Ligand Complexes of Copper (I) as Catalysts for Alkene Aziridination, Sulfide Sulfimidation, and C-H Amination, **Inorganic Chemistry**, **56** (8): 4253-4257.
66. Aslan, G., Önal, Z., 2014. Novel metal complexes, their spectrophotometric and QSAR studies, **Medicinal Chemistry Research**, **23**: 2596-2607.
67. Aslan, G., Akkoç, S., Kökbudak, Z., Aydın, L., 2017. Synthesis, characterization, and antimicrobial and catalytic activity of a new Schiff base and its metal(II) complexes, **Journal of Iranian Chemical Society**, **14** (7): 1735-2428.
68. Önal, Z., Zengin, H., Sönmez, M., 2011. Synthesis, characterization, and photoluminescence properties of Cu (II), Co (II), Ni (II), and Zn (II) complexes of N-aminopyrimidine-2-thione, **Turkish Journal of Chemistry**, **35**: 905-914.
69. Aslan, G., Akkoç, S., Akkurt, M., Özdemir, N., Kökbudak Z., 2018. Synthesis, spectroscopic characterization and catalytic activity of 1-(2-hydroxybenzylideneamino)-5-(4-methylbenzoyl)-4-(4-methylphenylpyrimidin)-2(1H)-one, **Journal of the Chinese Advanced Materials Society**, **6**: 145-155.

70. Aslan, H. G., Akkoç, S., and Kökbudak, Z., 2020. Anticancer Activities of Various New Metal Complexes Preparing from a Schiff Base on A549 Cell Line, **Inorganic Chemistry Communications**, **111**: 1-6.
71. Yıldız, A., Genç, Ö., 1993. Enstrümental Analiz, No: 112, Hacettepe Üniv. Yayınları, Ankara, 506 s.
72. Willard, H., Dean, J., Merrit, L., Settle, F. A., 1981. Instrumental Methods of Analysis, 6th von Nostrand Comp., Newyork, 1032 pp.
73. Balcı, M., 2000. Nükleer Manyetik Rezonans, Metu Press Yayınları, ODTÜ, Ankara, 452 s.
74. Erdik, E., 2001. Denel Organik Kimya, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, No:44, Ankara, 835 s.
75. ACD (Advanced Chemistry Developments inc.) firmasının 4.5 “HNMR Spectrum Generator 4.5 ve CNMR Spectrum Generator 4.5 CHEMIST’S VERSION” bilgisayar program CD’si, Canada.

ÖZGEÇMİŞ**KİŞİSEL BİLGİLER**

Adı Soyadı: Mahmut DEVİM
Uyruğu: Türkiye Cumhuriyeti (T.C)
Doğum Tarihi ve Yeri: 13.01.1984 – Kayseri
Medeni Durum: Evli
e-mail: mahmutkayseran@gmail.com
Yazışma Adresi: Hürriyet Mah. Şehit M. Fatih Bedir Cad 78/2
Pınarbaşı/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Kimya ABD	2020
Lisans	Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği	2011
Lise	Yozgat Şehitler Fen Lisesi	2002

YABANCI DİL

İngilizce