

EYLÜL 2018

YÜKSEK LİSANS-KİMYA

FATMA ÖZDEMİR

**GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AMİNOPİRİDİN GRUP TAŞIYAN YENİ N-
KARBOKSAMİT VE BAZI METAL
KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

KİMYA

YÜKSEK LİSANSTEZİ

FATMA ÖZDEMİR

EYLÜL 2018

**Aminopiridin Grup Taşıyan Yeni N-Karboksamit ve
Bazı Metal Komplekslerin
Sentezi ve Karakterizasyonu**

Gaziantep Üniversitesi

Kimya

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

Fatma ÖZDEMİR

Eylül 2018



© 2018 [Fatma ÖZDEMİR]

T.C.
GAZIANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Tezin Adı: Aminopiridin Grup Taşıyan Yeni *N*-Karboksamit ve Bazı Metal
Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Öğrencinin, Adı Soyadı: Fatma ÖZDEMİR

Tez Savunma Tarihi: 21.09.2018

Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Ahmet Necmeddin YAZICI

FBE Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

Enstitü ABD Başkanı

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

Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

Tez Danışmanı

Bu tez tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri :

İmzası

Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

.....

Doç. Dr. Muhammet KÖSE

.....

Dr. Öğr. Üyesi H. Gamze SOĞUKÖMEROĞULLARI

.....

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

Fatma ÖZDEMİR

ABSTRACT

CARBOXAMIDE CARRYING GROUP NEW N-CARBOXAMIDE AND SOME METAL COMPLEXES SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

ÖZDEMİR, Fatma

M. Sc. in Chemistry

Supervisor: Prof.Dr. Mehmet SÖNMEZ

September 2018

55page

In this work, the reaction of the furandion compound with the urethane produces dibenzoyl acetic acid N-carboxyethylamide, the starting material. This resulted in the reaction of 2,6-diaminopyridine with this compound to give the resulting N-(6-aminopyridine-2-yl)-2-benzoyl-3-oxo-3-phenylpropanamide ligand. In this thesis new metal complexes in octahedral geometric structure were synthesized by reacting this bidentate ligand with Cu(II), Fe(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II) transition metal salts. The structures of these compounds were determined by spectroscopic methods such as UV-Vis, FT-IR and thermal methods such as TGA. Apart from spectroscopic techniques, elemental analysis, magnetic susceptibility have also been utilized in structure determination.

Keywords: Carboxamide, Metal Complex, Aminopyridin

ÖZET

AMİNOPİRİDİN GRUP TAŞIYAN YENİ N-KARBOKSAMİT VE BAZI METAL KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZDEMİR, Fatma

Yüksek Lisans Tezi, Kimya

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

Eylül 2018

55sayfa

Bu çalışmada furandion bileşiğinin üretan ile tepkimesiyle başlangıç maddesi olan Dibenzoilasetikasit *N*-karboksietilamid elde edilir. Bu bileşiğin 2,6 diaminopridin ile reaksiyonu sonucu *N*-(6 aminopridin-2-yl)-2 benzoyl-3-oxo-3 fenilpropanamid ligantı elde edilmiştir. Bu karboksamit ligant N ve O donör atomlarına sahip oluşu nedeniyle kompleks oluşumu kolaydır.

Bu tez kapsamında sentezlenen iki dişli ligandın Cu(II), Fe(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II) geçiş metal tuzlarıyla tepkimesinden oktahedral geometrik yapıda yeni metal kompleksleri sentezlenmiştir.

Bu bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR gibi spektroskopik ve TGA gibi termal yöntemlerle belirlenmiştir. Yapı tayininde spektroskopik tekniklerin dışında elemental analiz, magnetik duyarlılık kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler:Karboksamit, Metal Kompleks, Aminopridin



*Bu alışmamı
Kıymetli aileme ithaf ediyorum.*

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım süresince tüm bilgilerini paylaşmaktan kaçınmayan, her türlü konuda desteğini benden esirgemeyen tüm teorik ve deneysel çalışma aşamasındaki sonuçların aydınlatılmasında yardım eden ve bilgisiyle bana yol gösteren değerli danışmanım sayın Prof. Dr.Mehmet Sönmez'e sonsuz saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam süresince örneklerin toplanmasında, teşhislerinde yardımını ve desteğini esirgemeyen, tez çalışmamla ilgili her türlü yardımına koşan değerli laboratuvar arkadaşım Semih Güler 'e çok teşekkür ederim.

Bütün hayatım boyunca sonsuza kadar maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve beni bugüne kadar getiren biricik babam Mehmet Özdemir'e ve her türlü konuda hiç yanılmadan yol gösteren değerli annem Özgül Özdemir'e ve canım kardeşim Emine Özdemir'e ve tüm ÖZDEMİR ailesine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ABSTRACT	vi
ÖZET	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
TABLolar LİSTESİ	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
SİMGELER/KISALTMALAR LİSTESİ	xv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1 Koordinasyon Bileşikleri Hakkında Bilgi	3
2.2 Metal Kompleksler	5
2.2.1 Kompleks oluşumu	5
2.2.2 Kompleks Oluşumunu Etkileyen Faktörler	5
2.2.3 Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları	7
2.3 Karboksamidler Hakkında Genel Bilgi	8
2.4 Aminopiridinler hakkında genel bilgi	11
BÖLÜM 3	12
MATERYAL VE METOT	12
3.1 Materyal.....	12
3.1.1 DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	12
3.1.2 Kromotografik Analizler.....	13
3.1.3 Erime Noktası Tayini	14
3.1.4 Evaporatör.....	14
3.1.5 Etüv	14
3.1.6 Elementel Analizler (C,H,N, S tayini)	14
3.1.7 Spektral Analizler	15

3.1.7.1 UV-Vis Spektrumları	15
3.1.7.2 FT-IR Spektrumları.....	15
3.1.7.3 TGA Spektrumları	15
3.1.7.4 Manyetik Duyarlılık Ölçümleri.....	15
3.2 Yöntemler	15
3.2.1 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion Sentezi.....	16
3.2.2 Dibenzoilasetikasit <i>N</i> -karboksietilamid Sentezi	16
3.2.3 <i>N</i> -(6 aminopridin-2-yl)-2-benzoil-3 okso-3-fenil propanamid Sentezi ...	16
3.2.4 Komplekslerin Sentezi	17
BÖLÜM 4.....	18
BULGULAR.....	18
4.1 Sentezlenen Maddeler	18
4.1.1 Dibenzoilasetikasit – <i>N</i> -karboksietilamid ile 2,6 diaminopridin bileşiğinin reaksiyonundan <i>N</i> -(6 aminopridin-2-yl)-2-benzoil-3 okso-3-fenil propanamid sentezi	18
4.1.1.1 Spektroskopik Analiz Verileri	19
4.1.2 Metal Komplekslerinin Sentezi	21
4.1.2.1 Zn (II) Kompleksinin Sentezi (1-a).....	21
4.1.2.1.1 Spektroskopik Analiz Verileri	21
4.1.2.2 Cu(II) Kompleksinin Sentezi (1-b)	23
4.1.2.2.1 Spektroskopik Analiz Verileri	23
4.1.2.3 Ni (II) Kompleksinin Sentezi(1-c)	25
4.1.2.3.1 Spektroskopik Analiz Verileri	25
4.1.2.4 Fe (II) Kompleksinin Sentezi (1-d).....	27
4.1.2.4.1 Spektroskopik Analiz Verileri	27
4.1.2.5 Cd (II) Kompleksinin Sentezi (1-e)	29
4.1.2.5.1 Spektroskopik Analiz Verileri	29
BÖLÜM 5.....	43
TARTIŞMA VE SONUÇ.....	43
5.1 Dibenzoilasetikasit <i>N</i> -karboksietilamid Sentezi.....	43

5.2 <i>N</i> -(6 aminopridin-2-yl)-2-benzoil-3 okso-3-fenil Propanamid Metal Sentezi .	43
5.3 Sentezlenen Bileşiklerin FT IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	46
5.4 Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumlarının Değerlendirilmesi	47
5.5 Sentezlenen Bileşiklerin TGA Spektrumlarının Değerlendirilmesi	47
5.6 Manyetik Duyarlılık Sonuçlarının Değerlendirilmesi	49
KAYNAKLAR	51



TABLÖLÄR LİSTESİ

Tablo 3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	13
Tablo 5.1 Sentezlenen Bileşiklerin; Kapalı Formülleri, Verimleri, Erime Noktaları ve Renkleri.....	44
Tablo 5.2 Sentezlenen Bileşiklerin Kapalı Formülleri ve Elementel Analiz Sonuçları.....	45



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Amid gruplarının rezonans formları.....	2
Şekil 2.1 Hemoglobin	4
Şekil 2.2 Bazı karboksamit Ligant Kompleksleri.....	8
Şekil 2.3 Dibenzoilasetikasit <i>N</i> -Karboksilamid'lerin gösterimi.....	9
Şekil 2.4 Dibenzoilasetikasit <i>N</i> -karboksialkilamid'lerin halka yapısı.....	9
Şekil 2.5 <i>N</i> -3,4-(diklorofenil)-3-oxo-3-fenil-2-(fenilkarbonil) propanamid.....	10
Şekil 3.1 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion Sentezi.....	16
Şekil 3.2 Dibenzoilasetikasit <i>N</i> -karboksietilamid'in sentezi.....	16
Şekil 3.3 <i>N</i> -(6 aminopridin-2-yl)-2-benzoil-3 okso-3-fenil propanamid.....	17
Şekil 4.1 <i>N</i> -(6 aminopridin-2-yl)-2-benzoil-3 okso-3-fenil propanamid.....	18
Şekil 4.2 Bileşik (1)'nin FT-IR Spektrumu	20
Şekil 4.3 Z^{II} kompleksinin muhtemel yapısı.....	21
Şekil 4.4 Bileşik (1-a)'nin FT-IR Spektrumu.....	22
Şekil 4.5 Cu^{II} kompleksinin muhtemel yapısı.....	23
Şekil 4.6 Bileşik (1-b)'nin FT-IR Spektrumu.....	24
Şekil 4.7 Ni^{II} kompleksinin muhtemel yapısı.....	25
Şekil 4.8 Bileşik (1-c)'nin FT-IR Spektrumu.....	26
Şekil 4.9 $Fe^{(II)}$ Kompleksinin Görünüm.....	27
Şekil 4.10 Bileşik (1-d)'nin FT-IR spektrumu.....	28
Şekil 4.11 Cd^{II} Kompleksinin Muhtemel yapısı.....	29
Şekil 4.12 Bileşik (1-e)'nin FT-IR spektrumu.....	30
Şekil 4.13 Bileşik (1)'nin UV Spektrumu.....	31

Şekil 4.14	Bileşik (1-a)' nın UV Spektrumu.....	32
Şekil 4.15	Bileşik (1-a)' nın TGA Eğrisi.....	33
Şekil 4.16	Bileşik (1-b)' nın UV Spektrumu.....	34
Şekil 4.17	Bileşik (1-b)' nın TGA Eğrisi.....	35
Şekil 4.18	Bileşik (1-c)' nın UV Spektrumu.....	36
Şekil 4.19	Bileşik (1-c)' nın TGA Eğrisi	37
Şekil 4.20	Bileşik (1-d)' nın UV Spektrumu.....	38
Şekil 4.21	Bileşik (1-d)' nın TGA Eğrisi	39
Şekil 4.22	Bileşik (1-e)' nın UV Spektrumu.....	40
Şekil 4.23	Bileşik (1-e)' nın TGA Eğrisi.....	41
Şekil 4.24	Ligant ve Komplekslerin Çakışık Spektrumu	42

SİMGELER/KISALTMALAR LİSTESİ

^{13}C NMR	Karbon13 nükleer manyetik rezonans
^1H -NMR	Proton nükleer manyetik rezonans
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
FT-IR	Fourier transform Infrared
TGA	Termogravimetrik analiz
DTA	Diferansiyel termal analiz
UV-Vis	Ultraviyole görünür bölge
MA	Molekül ağırlığı
MHz	Megahertz
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad derece
δ	Kimyasal kayma
λ_{max}	Dalga boyu
nm	Nanometre
$n-\pi^*$	Elektronik geçiş türü
gr	Gram
İTK	İncetabakakromotografisi
M	Metal
mg	Miligram
mL	Mililitre
mmol	Milimol
ppm	Milyondabir (NMR spektrumlarında ölçü birimi)
s	Singlet

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Birçok geçiş metalleri ile karboksamidlerin oluşturdukları kompleks yapılar yapılan araştırmalara göre oldukça önemli ve bilim adamlarının çalışma konuları arasındadır. Çünkü bu yapıların taşıdıkları *N* ve *O* gibi donör atomları aktif bir şekilde kompleks oluşturmaları ve aktif karbonil grubu içerdiğinden dolayı yer değiştirme tepkimeleri vermektedirler. Amid bileşiği geniş bir alanda aktif rol oynayan bir yapıdır [1]. Bu yapılar inhibitör ve antimikrobiyal özelliğe sahiptir. Geçiş metalleri ve amit bileşikleri biyolojik anlamda da etkileri büyüktür. Bunun başlıca sebebi; amit bileşiklerinin yapısı ve bağlanma şeklidir [2].

Metal iyonları ile amid gruplarının canlılardaki reaksiyonundan birçok örnek verilebilir. Ayrıca bu reaksiyonlar biyolojik açıdan da oldukça önemlidir. Birçok metal komplekslerinin organik ilaçların yapısına bağlanarak oluşturdukları yapılar kas düzenleyici ve biyolojik olarak ta kullanılır [3].

Karbonil gruplar nükleofilik tepkimeler de vermektedir. Ligand oluşturan amid gruplarının protein içeren metal iyonları antibiyotikler gibi kompleksleri büyük önem arz etmektedir [4].

Amid bileşikleri ve geçiş metal elementleri arasında çeşitli bağlar oluşmaktadır. Bu bağlar doğal oluşan biyolojik yapılarda etkileri çok fazladır [5].

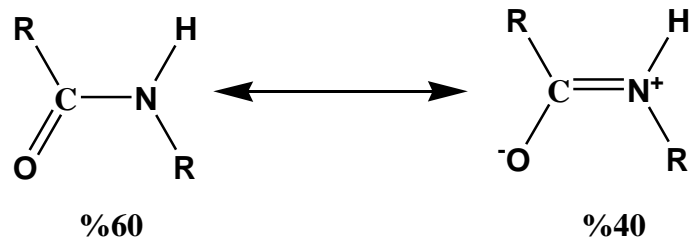
Çeşitli farmakolojik ürünlerin organik ilaçlar ile bağ yapmasıyla oluşan geçiş metal kompleksleri biyolojik olarak kullanılmaktadır [6].

Alkil duplerin karboksamid ile meydana getirdiği bileşikler antibakteriyel, antiviral, anti inflamatuvar/ analjezik [7], anti tüberküloz [8], antikanser [9] aktiviteleri gösterdikleri için bu hastalıkların tedavisinde ilaç olarak kullanılması açısından önemlidir [10].

Koordinasyon kimyası kimyada büyüleyici bir alan olmuştur. Kurulduğu günden bu yana, analitik kimyadaki ufkunu kataliz ve biyo-inorganik kimyadan supramoleküler kimyaya genişleterek sürekli gelişmektedir.

Karboksamid bileşikler, iki potansiyel donör atomu olarak nitrojen ve oksijene sahip olduğu ve monodentat veya bidentat şelat olarak veya köprü ligand olarak metalle koordine edilebildiği için ilginç bir ligand sınıfıdır. Amid, çok sayıda biyokimyasal reaksiyonu yüksek verimlilikle katalize eden birçok protein ve enzim için yapı taşları olarak görev yapan biyo polimer polipeptitlerin omurgasını oluşturur. Amid grubundaki rezonans ve çeşitli amid grupları arasındaki moleküller arası hidrojen bağı, spesifik bir biyoaktiviteye yol açan yapıyı dikte eder. Çeşitli enzimler için biyomimik modeller geliştirmek için, amid ve amid taşıyan grupların metal ile bağlanmasını anlamak önemlidir. Oksalodihidrazid, oksamid ve N-sübstitüe edilmiş türevleri gibi amidler, biyo-aktiviteleri açısından taranmıştır. Ayrıca bu grupların köprü yapılı doğası, manyetik materyallerin ve supramoleküler mimarilerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Literatürde, önemi ve biyolojik ilgisine rağmen, amid ligand sisteminde az sayıda çalışma bulunmaktadır.

Amid bağları veya grupları, bitişik aminoasit kalıntıları arasındaki bağlantıyı sağlar. Proteinlerde, iki aminoasidin yoğunlaşması bir dipeptit ürettiğinde, ortaya çıkan amid bağı çoğu zaman bir peptit bağı (veya grubu) olarak adlandırılır. Bir aminoasit içindeki pKa-9.7 ile tetrahedral aminonitrojen, bir amid bağında bir trigonal azot verecek şekilde reaksiyon üzerine bazikliğini kaybeder. Amid grupları, karbonil-azot bağındaki %40'lık çift bağlanma karakterinden dolayı düzlemseldir ve trans formu güçlü bir şekilde tercih edilir (Şekil 1.1). CN ve C-O bağları, benzer miktarlarda tek ve çift bağ karakterine sahiptir. Bir amid grubu, proton ve metal iyonlarının kompleksi için iki potansiyel bağlayıcı atom, oksijen ve azot sunar[43].



Şekil 1.1 Amid gruplarının rezonans formları

BÖLÜM 2

KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Koordinasyon Bileşikleri Hakkında Bilgi

Koordinasyon bileşikleri inorganik kimyada kullanılan bir terimdir. Bir metal atomu veya iyonu ile bir veya daha çok ligandın (atom iyon veya moleküldür ve metale elektron verirler) oluşturduğu bileşiklerdir[11].Koordinasyon kimyası metal iyonları ile elektron verici olan ligandların meydana getirdiği kompleks yapıları inceler [12].Ligand özellik gösteren organik veya inorganik maddeler ile metallerin tepkimesinden oluşan kompleks bileşikler, biyokimyasal reaksiyonları açıklamada ve endüstriyel birçok alanda kullanılmaktadır[13].

Koordinasyon bileşiğinin merkezinde ya da yan grublara bağlı atom veya iyonlar merkez atomu adı verilir ve metallere ve katyonlardan oluşur. Nötr ve anyon halinde olan bu bağlı gruplara ligand adı verilir [15].

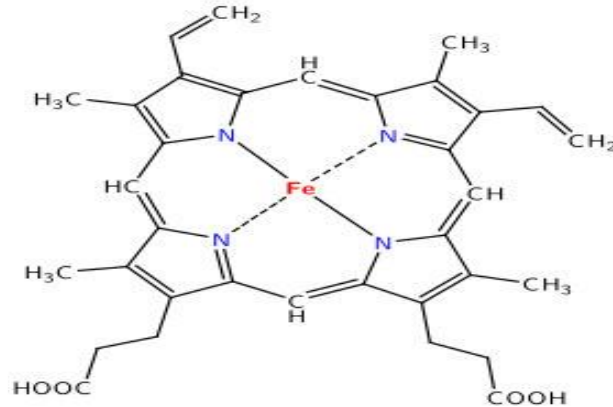
Koordinasyon bileşiklerinin oluşturduğu tepkimeler ve bağ kuramlarının Alfred Werner (1866-1919) ile başladığı kabul görülmekle beraber bu bileşikler çok önceki yıllardan beri bilinmektedir. Geçmiş yıllarda koordinasyon bileşikleri olarak bilinen Prusya mavisi ($K_2Fe[Fe(CN)_6]$), Aurolin ($K_3[Co(NO_2)_6].6H_2O$, sarı)ve Alizarin kırmızısı (1,2 –dihidroksi-9, 10 antrakınon’ un Ca ve Al tuzları) gibi boyarmadde olarak kullanılan bazı örnek kompleks bileşiklerdir [14]. Koordinasyon kimyasının konusu olan kompleks bileşikler hayatımızın her alanında değişik şekillerde karşımıza çıkmakta olup ve çeşitli kullanım alanlarına sahip olduğu için son zamanlarda çok önemli araştırmalar yapılmaktadır. Bu yapılar değişik ve dikkat çekici renkleri ve renk değişimleri açıklanmış ve daha sonra yapılan çalışmaların temelini oluşturmuştur [11].Tetraaminbakır(II) iyonu (çözeltideki yapısı $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$) insanların varoluşundan beri bilinmektedir. Analitik yöntemlerin ilerlemesinden sonra birçok koordinasyon bileşiğinin yapısı açıklanmıştır [11].

Nötr veya anyon halindeki bu ligand ve metaller arasındaki tepkimeyle elde edilen bileşiklere kompleks denir. Ligandların iki veya daha çok donör atom üzerinden metal iyonuyla koordinasyonu sonucu oluşan kompleks yapılara “Metal Şelat”denir. Bu bileşikler bütün metaller tarafından oluşturulabilmektedir ve metal ile birleştirilebilen donör atom sayısı azdır. Ligandın taşıdığı elektron çiftinin, metalin boş d orbitallerine koordinasyonu ile oluşturduğu bağ koordine kovalent bağ olup, polar kovalent bağ özelliği göstermektedir [16]. İki atom üzerinden bağlanan ligantlara iki dişli (bidentat)adı verilir, örneğin etilendiamin, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, bir metal atomuna iki azot atomu üzerinden bağlanabilir. Tri, tetra, penta ve hekza örnekleri üçden altı ya kadar olan bağlanma noktaları için kullanılır [11].

Koordinasyon bileşiklerinin yapısını aydınlatılabilmek için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Sayılarının çok olması, renkleri, yapıları, kimyasal tepkimeleri itibariyle geniş bir alana sahiptir.

Endüstride etilen polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılan Zeigle –Natta katalizörü, titan ve alüminyum komplekslerinden oluşan önemli bir örnektir[19].Bu tepkimeye göre $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ve TiCl_4 bileşiğinin hidrokarbon çözücülerde heterojen çözeltiler verdiğini ve etileni polimerleştirdiği gözlenmiştir. Geçiş metal kompleksleri ile alüminyum alkollerinin birleştirilmesinden, alkenleri polimerleştirebilen pek çok heterojen katalizör geliştirilmiştir.Su sertliğinde, oksijen taşıyıcılığında, titrasyonda,kağıt kromotografisinde, saflaştırmada, koordinasyon bileşikleri kullanılmaktadır[20].

Hemoglobinin oksijen taşıması, klorofilin yeşil bitkilerde oksijen üretmesindeki rolünde önemlidir. Bu kompleks aşağıda belirtilmiştir[21].



Şekil 2.1 Hemoglobin [21]

2.2 Metal Kompleksler

2.2.1 Kompleks oluşumu

Kompleksler bir merkez atom veya iyonun ligand ile çevrenmesiyle oluşur. Bu bileşikler genellikle metal kompleksleridir. Metal iyonları sulu çözeltide kompleks oluşum reaksiyonları, su moleküllerinin ligandlarla yer değiştirmesi şeklinde yürür.



Burada M, merkez iyonu; L, ligandı ifade eder. Kompleks oluşum reaksiyonunda su molekülleri, ligand iyonları veya molekülleri ile sıralı olarak yer değiştirirler ve ML_n kompleksini oluştururlar. Burada n kompleksin koordinasyon sayısıdır. Merkez iyonuna iki veya daha fazla elektron çifti ile bağlanan ligandlar çok dişli ligandlardır ve bunların oluşturduğu komplekslere “Şelat” adı verilir. Her kompleks biriminde sadece tek bir metal iyonunun olduğu ML , ML_2 ve ML_n türündeki kompleksler tek çekirdekli komplekslerdir. Buna karşılık birden fazla merkez iyonu içeren M_mL_n ($m > 1$) tipindeki kompleksler çok çekirdekli kompleksler olarak adlandırılırlar.

2.2.2 Kompleks Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Metal iyonları çeşitli ligandlarla farklı içerikte ve karalılıkta kompleksler oluştururlar. Kompleks oluşumu metal iyonu ve ligantın yapısıyla ilişkilidir. Komplekslerin kararlılığı ve bağlarının kuvvetliliği elektron çifti veren ligandların yapısına bağlıdır. Bu bileşiklerin kararlılığını etkileyen bazı faktörler vardır:

1. Merkez atom olabilen metalin büyüklüğü
2. Eksi, artı iyon yükü
3. İyonlaşma potansiyeli
4. Kristal alan kararlılık enerjisi

Bu kompleks bileşiklerinin kararlılığı iyonlaşma gerilimi ile artar. İyon yarıçapının kararlılığa olan etkisi metal yükünün kararlılığa etkisinden daha azdır [17].

Genel olarak koordinasyon sayıları metalin değeri ile doğru orantılıdır. Metalin değeri arttıkça koordinasyon sayısı da artar. En kararlıları 4 ve 6 koordinasyonlu metallerin kompleks bileşikleridir[18].

Son zamanlardaki çalışmaların sonuçlarına göre +2 değerlikli metal iyonları ile oluşturulan komplekslerin kararlılıkları için sıralama $Cu^{II} > Ni^{II} > Co^{II} > Fe^{II} > Mn^{II}$ dir[17]. Ligant yapısının kompleks kararlılığı aşağıdaki etkilere bağlıdır.

1. Ligantın bazikliği.
2. Ligantın sahip olduğu donör atom sayısı
3. Kompleks yapıdaki şelat halka sayısı
4. Halkalarının büyüklüğü.
5. Ligantın sterik etkisi

Kompleksin kararlılığını, yapılan çalışmalara göre metal iyonunun yükü, iyonlaşma enerjisi ve büyüklüğü etkiler. Elektronik düzeni yaklaşık aynı olan iki metal iyonundan esas değeri büyük olan, esas değeri aynı olan metal iyonundan iyon çapı küçük olan daha kararlı kompleks yapar.

Komplekslerde metal atomu veya iyonunun iyonlaşma enerjisi ile beraber kompleksin kararlılığı da artar.

İyonik potansiyel = yük / çap' dır.

Ligand ve donör atomun yapısı kompleksin kararlılığını oldukça etkiler. Bu bileşikler oluşurken aynı donör atoma sahip ligandlar arasındaki baziklik derecesi önemli bir faktördür. Kompleksin kararlılığı baziklik ile doğru orantılıdır.

Ligandın şelat oluşturma özelliği de kararlılığı arttıran bir etkidir. Halka sayısı ve halkaya katılan bileşik sayısı arttıkça kararlılık artar. En kararlı şelatlar 5-6 üyelidir. Elektron verici maddeler (donör) baz, elektron alıcı maddeler (metal) asittir.

Metalleri polarize olma yeteneklerine göre sert ve yumuşak olarak iki sınıfa ayırırız.

Sert metal atomu (sert asit), sert donör atomu ile (sert bazla); yumuşak metal atomu (yumuşak asit), yumuşak donör atomu ile (yumuşak bazla) daha kararlı kompleks oluşturur[22].

2.2.3 Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları

Metal kompleksleri kimyanın her dalında karşımıza çıkan oldukça geniş bir konudur. Son zamanlarda bu kompleks bileşiklerin endüstride kullanımı oldukça fazlalaşmıştır. Bu kompleks bileşiklerin kullanım alanı olan analitik kimyada metallerin tanımlanmasında ve onların nicel tayininde kullanılır. Metallerin hem ligandlarla oluşturdukları renkli komplekslerden hem de kompleks oluşumu ile çökme veya çözünmesinden yararlanılarak tanınması yapılmaktadır. Metallerin gerek klasik analitik yöntemler ve cihazlarla yapılan spektrofotometrik analitik yöntemlerde nicel tayinleri yapılırken çoğunlukla bu metallerin ligandlarla oluşturdukları şelatlar kullanılır. Metallerin kompleksleri bunlara uygun çözücüler kullanarak ekstraksiyon ile ayrılması ve ortamdan uzaklaştırılması şeklinde yapılabilir. Tıp alanında da birçok hastalığın tanısında ve tedavi sürecinde bu kompleks bileşiklerden yararlanılmaktadır. Ayrıca bu metal komplekslerin bazıları antimikrobiyal olarak ilaç endüstrisinde kullanıldığı gibi günümüzün en önemli hastalıklarından biri olan kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Bu gibi önemli hastalıkların tedavi sürecinde ilaç olarak kullanılan bu metal kompleksleri ilacın aktifliğini artırma ve yan etkisini düşürdüğü saptanmıştır. İnsan vücudunda zararlı seviyede bulunan metallerin vücut dışına atılmasında bu metallerinkomplekslerinden yararlanılmaktadır.

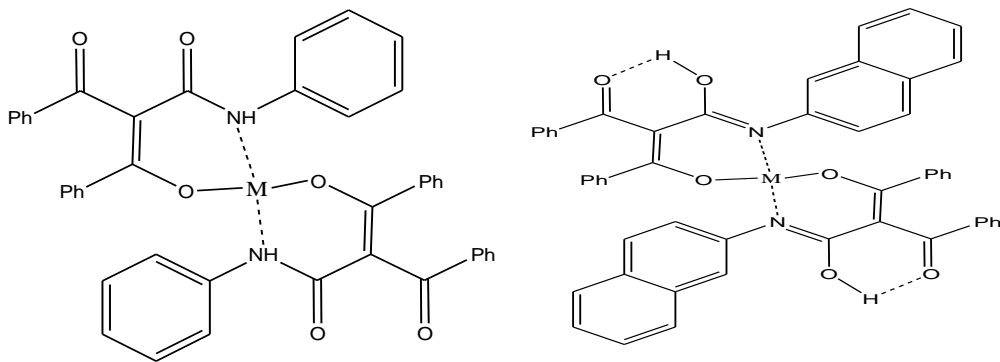
Tekstil boyamada bu kompleksler boyar madde olarak işlev göstermektedir. Özellikle lifler suda çözünmeyen metal kompleksleri yardımı ile boyanmaktadır. Güneş pillerinde, yarı iletken olarak işlev görürler. Son zamanlarda bu işlev için TiO_2 'in kompleksleri çok uygun olduğu bulunmuştur.

Siyanür iyonlarının geçiş serisinin sağındaki elementlerle oluşturduğu kompleksler elektrolit kaplamada kullanılmak için oldukça elverişlidir [23].

2.3 Karboksamidler Hakkında Genel Bilgi

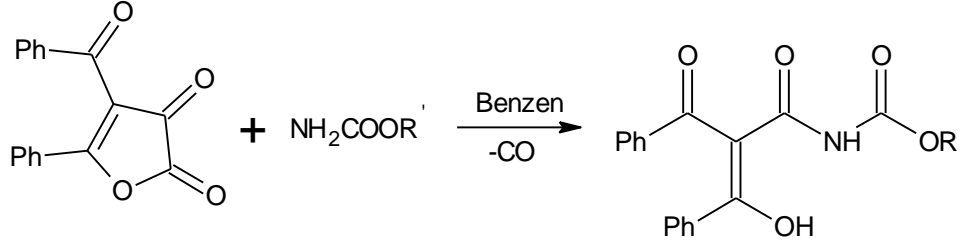
Amitler çeşitli bileşiklerden yola çıkılarak elde edilir. Bunların en önemlileri arasında; asit klorürlerden, asit anhidritlerden, esterlerden, karboksilik asitlerden ve karboksilik asit tuzlarından çıkılarak oluşturulanlar örnek gösterilebilir. Bu proseslerin hepsinde nükleofilik katılma-ayrılma tepkimesi gösterir. Açıl karbonunda amonyak ve amin yerdeğiştirme tepkimesi gösterir [24]. Amitlerin ve geçiş metallere güçlü bir şekilde bağlanma özelliği vardır [25]. Birçok geçiş metal iyonlarının çok çeşitli amit grupları ile tepkimesinden dolayı bu kompleks yapıların son zamanlarda biyokimyasal ve analitik alanda kullanımları her geçen gün artış göstermektedir [26]. Bu yapılar birçok araştırmacının ilgisini çekmiş ve değişik kompleks yapıları elde etmiştir. Amidler güçlü koordinasyon bileşiği oluştururlar. Bazı piridin bileşikleri amit bileşiklerine çok dişli olarak bağlanmıştır. Aynı zamanda asimetrik katalizörlerde [27], reseptörlerde [28] uygulama alanlarına sahiptir.

Bununla beraber birçok heterosiklik amit bileşikleri biyolojik aktivite göstermektedir. Antiviral ve antikanser etkileri olduğu için bu hastalıkları iyileştirilmesinde ilaç olarak kullanılmaktadır [29]. Bilim adamlarının yaptıkları çalışmalarda, dibenzoilasetikasit *N*-karboksietilamid ile aromatik amin olan 2-nitroanilin, 2-metilanilin, 4-metilanilinden oluşan karboksamidler ve geçiş metal kompleksleri sentezlenir [30, 31].



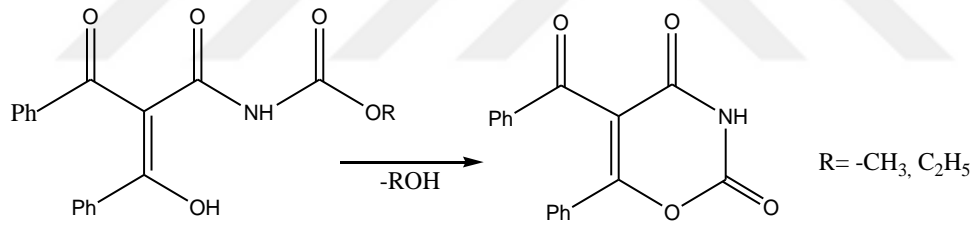
Şekil 2.2 Bazı Karboksamid Ligand Kompleksleri [30, 31]

Oldukça etkin bir bileşik olan heterosiklik yapıdaki 2,3-furandion'un üretiler ile reaksiyonundan dört karbonil(C=O) grubu taşıyan Dibenzoilasetikasit-N-karboksialkilamid bileşikleri oluşur. Bu bileşikler önemli nükleofilik tepkimeler de verir. Elde edilen yapılar, infrared, ¹H-/¹³C-NMR ve X ışını kristalografisi gibi spektral yöntemlerde açıklanmıştır.



Şekil 2.3DibenzoilasetikasitN-karboksialkilamid'lerin gösterimi [32]

Şekilde gösterilen düz zincirli yapıdaki N-karboksialkilamid bileşiği p-toluensülfonikasit katalizörü ile kondenzasyon tepkimesi sonucu 1 mol alkol ayrışması sonucu halkalı yapıya dönüşür [32].



Şekil 2.4DibenzoilasetikasitN-karboksialkilamid'lerin halka yapısı

Karboksamid bileşikleri üzerinde yapılan araştırmalar kimyasal özelliklerinin belirlenmesi ile başladı. Karboksamidler protein oluşumu gibi önemli yaşam süreçlerinde etkin bir rol oynarlar. Amidler diğer alifatik, aromatik ve heterosiklik halkalarla konjuge olduklarından çeşitli biyolojik aktivite türleri oluştururlar.

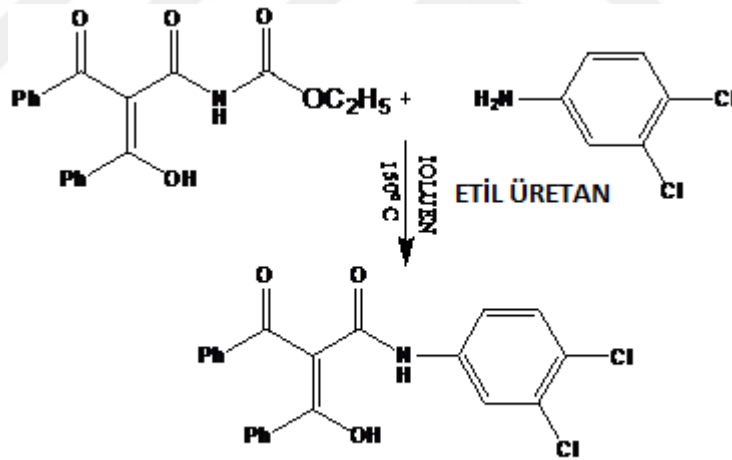
Son yapılan araştırmalar, uyarıcı aminoasit reseptörlerinin yeni antagonistlerin araştırılmasında antikonvülsan aktivitesi açısından karboksamidlerin önemini göstermiştir.

Karboksamit (-CONH-) azot donörleri içeren ligandlardan türetilen metal komplekslerin koordinasyon kimyası için önemli bir akıma uğramıştır. Dahası karboksamidlerin geçiş metal kompleksleri çok sayıda farklı biyolojik proseslerde önemli rol almaktadır.

Prion proteinlerinde iki karboksamit azot atomunun bakır merkezleri ile bağlanması gözlemlenmiştir. Proteinlerin ana yapısında yaygın karboksamid (-C(O)NH-) grubu bulunan piridin karboksamid bileşikleri metal komplekslerinin yapımı için önemlidir.

Bu bileşikler endüstriyel, farmakolojik ve biyolojik çalışmalar gibi birçok bilim alanında kullanılmaktadır. Nitrofenil amid ile benzoil asetik asit bileşikleri ile ilgili literatür zengin olup çeşitli yayımlanmış makaleler bulunmaktadır [33].

Yapılan araştırmaya göre *N*-3,4-(diklorofenil)-3-oxo-3-fenil-2-(fenilkarbonil) propanamid tepkimeye girdiğinde oluşan bileşik aşağıdaki şemada gösterilmiştir [33].



Şekil 2.5 *N*-3,4-(diklorofenil)-3-oxo-3-fenil-2-(fenilkarbonil) propanamid [33]

2.4 Aminopiridinler hakkında genel bilgi

Aminopiridinler inorganik ve organometalik kimyasında yaygın kullanılan ligandlardır[38, 39, 40]. 2-Aminopridin ve türevleri genellikle tek dişli ligand olarak bağlanır ama bazı durumlarda amino grubunun da bulunduğu koordinasyonları vardır. Bu aminopiridin gruplarından sülfamoyil grubu içeren komplekslerin enfeksiyon tedavisinde iyileştirici, ağrı kesici olarak ve romatizma tedavisinde kullanılırlar.

Glokom tedavisinde kullanılan karbonik anhidraz inhibitörleri çoğunlukla sülfonamid türevleri içerirler.

Yapılan bir çalışmada sülfanilamid ve maleik anhidritin oluşturduğu tepkime sonunda sülfamoyil grubu içeren amit bileşiği elde edilmiştir

Başka bir çalışmada 2.aminopiridin tepkimesinden bileşiğin 4-okso-4-(4-sülfomoyilfenilamino)büt-2-enoat] hazırlanmıştır. Bu bileşiğin Fe(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) ile yaptığı kompleksleri sentezlenerek yapıları karakterize edilmiştir [41].

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

3.1.1 DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmamızda kullanılan kimyasal maddeler Sigma Aldrich, Merck, Fluka gibi firmalar tarafından üretilmiştir. Dibenzoilmetan, benzen, üretan, okzalilkorür, kuru eter gibi maddeler başlangıç maddesi olan Dibenzoilasetikasit-N-karboksietilamid hazırlanmasında, toluen, dibenzoilasetikasit-N-karboksietilamid ve 2,6 diaminopiridin ise ligand sentezinde kullanılmıştır. Bu sülfonamid ligandlarının kompleks yapıları için ise Cu^{II} , Mn^{II} , Fe^{II} , Zn^{II} , Ni^{II} asetat tuzları kullanılmıştır.

Bununla beraber saflaştırma ve sentez çalışmaları aşamasında birçok organik çözücü kullanılmıştır. Kullanılan bu kimyasal maddeler, çözücüler ve metal tuzları **Tablo 3.1**'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Adı	Firma Adı	Katalog No
Mutlak Etanol	Merck	1009832500
Dietileter	Merck	1009265000
Dibenzoilmetan	Merck	8205380100
Okzalildiklorür	Merck	8070660500
Toluen	Merck	1083232500
Benzen	Merck	1017822500
Bütanol	Merck	8222622500
Asetonitril	Merck	1000302500
Metanol	Merck	1060092500
Kloroform	Merck	1024452500
THF	Merck	1081142500

3.1.2 Kromotografik Analizler

İTK(İnce Tabaka Kromotografisi):Yapılan deneysel çalışmalarda deneyin gidişatını kontrol etmek ve oluşan maddelerin safsızlıklarını ölçmek için ince tabaka kromotografisi (İTK) kullanılmıştır.

İTK plakası 0-25 mm kalınlığında silikajel 60 F₂₅₄(Merck) ile kaplanmış 20*20 cm ebatında adsorban özellik taşıyan kromotografik plaklar kullanılmıştır.

Çözücü sisteminde:

ÇS-1: Kloroform

ÇS-2: Kloroform-Metanol

İTKişleminde,küvetin içerisine çözücü olarak kullanılan maddeler konulur ve çözücü kendi buharıyla doygun hale gelmesi sağlanır.

Çözücü kromotografik plak üzerinde yürür. Bu çözücü yürürken numuneleri de sürükler. Çözücü üst kısma ulaştığında kromotografik plak çözücü içerisinden alınır ve çözücü plaka üzerinde ilerlerken numuneleri de peşinde sürükler. Çözücü üst çizgiye ulaştığında İTK kartı tanktan çıkartılır ve kuruması beklenir daha sonra 254 nm dalga boyundaki UV ışığı altında bakılır. Numunelerin yürümelerine ve birbirlerine olan uzaklıklarına bakılır. Numuneler özelliklerine göre (polarlık, mol kütlesi vb.) farklı olarak sürüklenmelerine bakılarak tepkimenin bitip bitmediğine karar verilmiştir.

3.1.3 Erime Noktası Tayini

Sentezlenen bileşiklerin erime noktalarını tayin etmek için EZ-Melt Automated Melting Point Apparatus (SRS) markalı cihaz kullanılmıştır.

3.1.4 Evaporatör

Deney sonucunda reaksiyon ortamındaki çözücünün uzaklaştırılması için Heidolph laborota 4011 digital markalı cihaz kullanılmıştır.

3.1.5 Etüv

Deneyde kullanılan cam malzemelerin kurutulması içinNüve FN 300 markalı etüv (0-2500C) kullanılmıştır.

3.1.6 Elementel Analizler (C,H,N, S tayini)

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapısal karakterizasyonu için bölümümüz Araştırma Laboratuvarındaki Thermo Scientific Flash 2000 model elementel analiz cihazı(C,H,N, S) kullanılmıştır.

3.1.7Spektral Analizler

3.1.7.1 UV-Vis Spektrumları

Elde edilen bileşiklerin yapısal karakterizasyonu için UV spektrumları, bölümümüz Araştırma laboratuvarındaki PG Instruments T80+UV/Vis spectrometer model spektrometresi ile 190-1100 nm aralığında alınmıştır.

3.1.7.2 FT-IR Spektrumları

Elde edilen bileşiklerin yapısal karakterizasyonunda, Infrared (IR) analizleri için Bölümümüz Araştırma Laboratuvarındaki Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer Universal ATR Sampling Accessory model spektrometresi (4000-400 cm^{-1}) kullanılmıştır.

3.1.7.3 TGA Spektrumları

Sentezlenen kompleksin termogravimetrik analizler için Gaziantep Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuvarlarındaki Perkin Elmer STA 4000 Termal Analiz model cihaz kullanılmıştır.

3.1.7.4 Manyetik Duyarlılık Ölçümleri

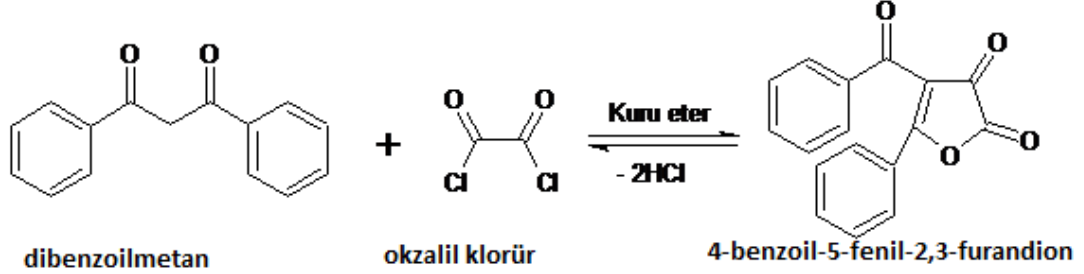
Sentezlenen kompleks bileşiklerin magnetik duyarlılık ölçümleri Gaziantep Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuvarlarındaki Sherwood Scientific model magnetik duyarlılık cihazıyla yapılmıştır.

3.2 Yöntemler

Literatürde verildiği üzere furandion ve dibenzoilasetikasit-*N*-karboksietilamid sentezlendi (Ziegler vd. 1967; Ott vd. 1976; Tezcan, 1990). Bu maddelerinin sentezinin ardından yine literatürde belirtildiği üzere 2,6 diaminopridin ile dibenzoilasetikasit-*N*-karboksietilamid'in toluen ortamında iki maddenin reaksiyona girmesi ile *N*-(6 aminopridin-2-yl)-2-benzoil-3 okso-3-fenil propanamid sentezlendi. Sentezlenen madde saflaştırma işlemleri uygulandıktan sonra kompleks oluşturmak amacı ile ligand olarak kullanıldı.

3.2.14-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion Sentezi

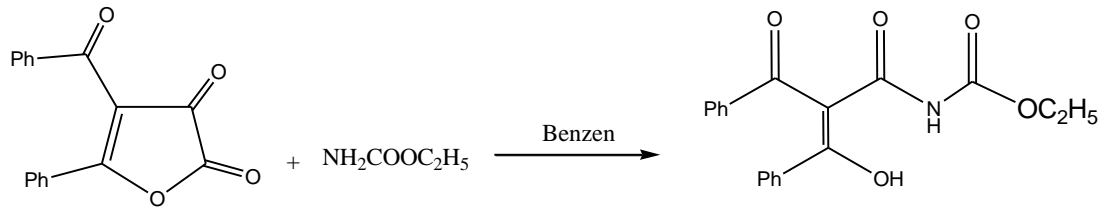
Literatürde belirtildiği gibi; dibenzoilmetan ile okzalidklorürün kuru eter ortamında oda sıcaklığında 48 saat reaksiyonu sonucundahazırlanmıştır.



Şekil3.14-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion Sentezi

3.2.2 Dibenzoilasetikasit *N*-karboksietilamid Sentezi

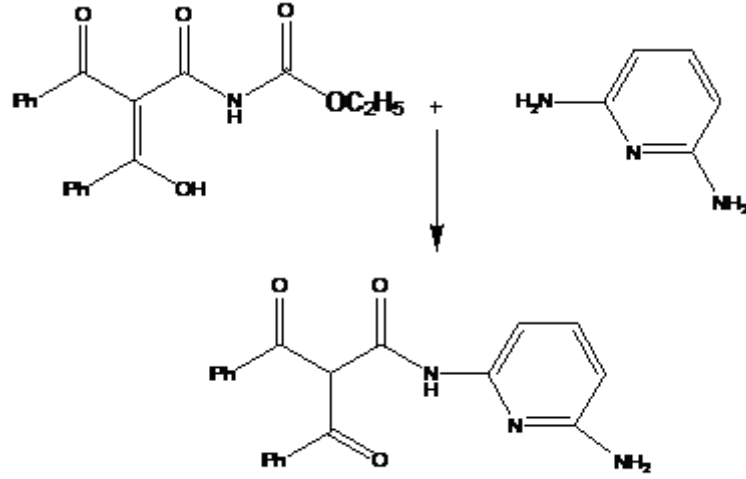
Literatürde yer aldığı üzere, 1,75 g kuru 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion bir reaksiyon balonuna alınarak üzerine 25 mL kuru benzen eklendi ve geri soğutucu altında çözünmesi sağlandı. Daha sonra üzerine 0,49 g etil üretan eklenerek 5 saat süreyle 120°C de, geri soğutucu altında karıştırıldı. Elde edilen ürün etilalkolden kristallendirilerek saflaştırıldı [32]. (Verim: % 30--40) (E.N: 165 °C)



Şekil 3.2Dibenzoilasetikasit*N*-karboksietilamid'in sentezi

3.2.3*N*-(6 aminopridin-2-yl)-2-benzoil-3 okso-3-fenil propanamid Sentezi

Ligand sentezinin son aşamasında ise 1 mmol dibenzoilasetikasit-*N*-karboksietilamid ile 1 mmol 2,6 diaminopridinin 1/1 stokiyometrik oranda toluen ortamında geri soğutucu altında 110 °C de 4,5 saat reaksiyonu sonucunda ligand olarak kullanılacak *N*-(6 aminopridin-2-yl)-2-benzoil-3 okso-3-fenil propanamid sentezlendi.



Şekil 3.3 N-(6 aminopridin-2-yl)-2-benzoil-3 okso-3-fenil propanamid

3.2.4 Komplekslerin Sentezi

Ligand olarak sentezlenen 2 mmol yeni N-karboksamit bileşiği ile 1 mmol Cu^{II} , Cd^{II} , Ni^{II} , Fe^{II} ve Zn^{II} metal tuzlarının $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ çözücü içerisinde kompleksleşme tepkimelerinden ML_2 oktahedral ve yapıda kompleksler sentezlendi.

Sentezlenen ligandın yapısı elementel analiz, FT IR, UV-Vis, gibi çeşitli spektral yöntemler ile aydınlatılırken, metal(II) kompleksinin yapıları ise elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, DTA/TGA gibi çeşitli spektral yöntemlerin yanında elektrolitik iletkenlik ve manyetik duyarlılık ölçümleri karakterize edildi.

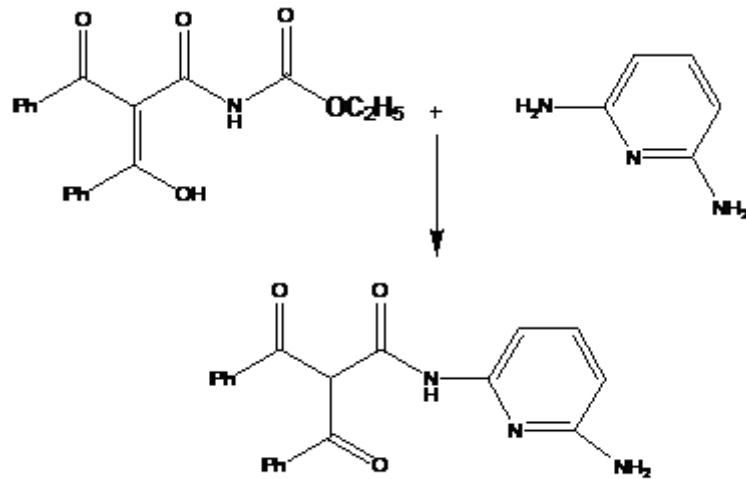
BÖLÜM 4

BULGULAR

4.1 Sentezlenen Maddeler

4.1.1 Dibenzoilasetikasit –*N*-karboksietilamid ile 2,6 diaminopridin bileşiğinin reaksiyonundan *N*-(6 aminopridin-2-yl)-2-benzoil-3 okso-3-fenil propanamid sentezi

Bir balon içerisine 0.68 gr dibenzoilasetikasit-*N*-karboksietilamid alınarak 30 ml toluen ortamında geri soğutucuda ısıtıldı ve çözüldükten sonra 0.11 gr 2,6 diaminopridin eklenerek reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon ortamına 2,6 diaminopridin eklendiğinden çözelti rengi yeşile yakın sarı bir renk haline dönüştü. Reaksiyon yaklaşık olarak 4,5 saat sürdü. İTK ile reaksiyonun takibi yapıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra balon içerisindeki çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Oluşan katı madde dietileter ile muamele edilerek ham ürün saflaştırıldı. Bütanolde yeniden kristallendirildi. (Verim: %79) (E.N: 210 °C)



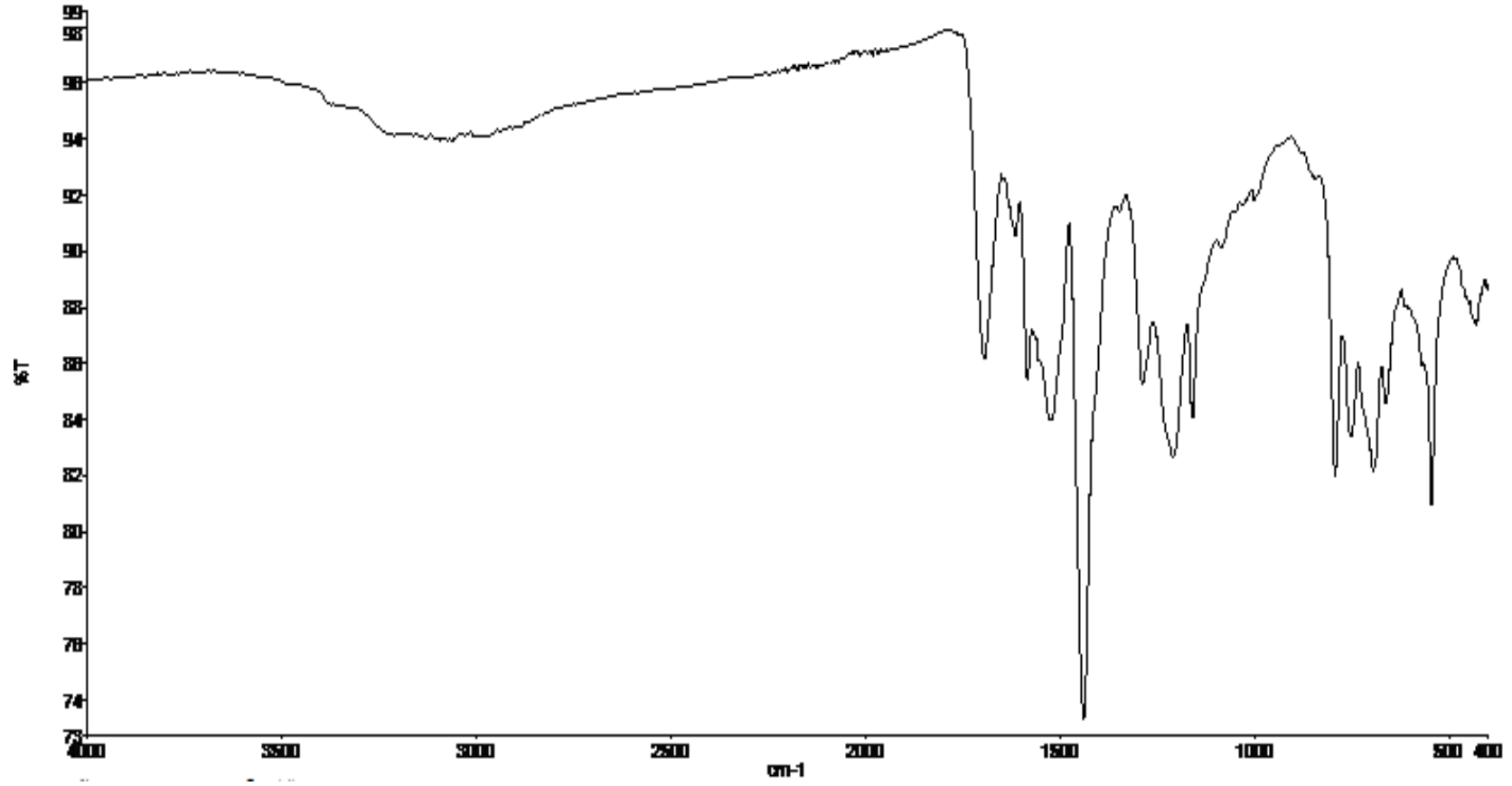
Şekil 4.1 *N*-(6 aminopridin-2-yl)-2-benzoil-3 okso-3-fenil propanamid

4.1.1.1 Spektroskopik Analiz Verileri

FT-IR(cm^{-1}):3061 (aromatik halkaya ait C-H titreşim bandı); 2985 (alifatik C-H titreşim bandı); 1694 (C=O eğilme bandı); 1584 (aromatik halkaya ait C=C eğilme bandı); 1438 (asimetrik NO₂ eğilme band)

Elementel Analiz (C, H, N):Hesaplanan: C % 70.18, H % 4.77, N % 11.69. Bulunan: C % 73.89, H % 5.31, N % 12.36.



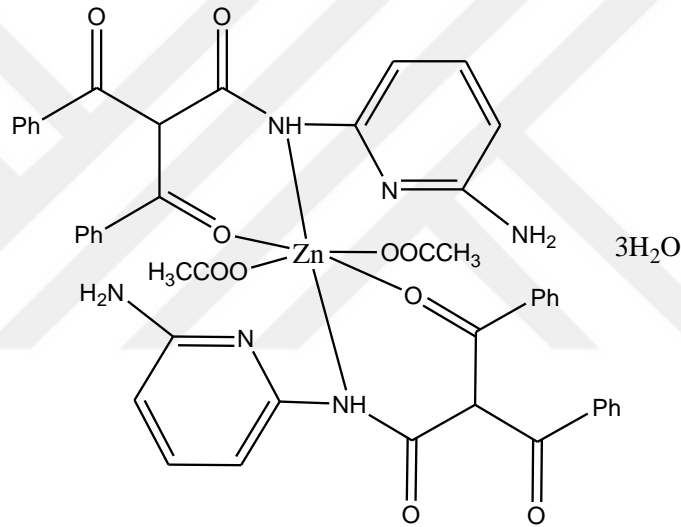


Şekil 4.2 Bileşik (1)'nin FT-IR Spektrum

4.1.2 Metal Komplekslerinin Sentezi

4.1.2.1 Zn^{II} Kompleksinin Sentezi (1-a)

Bir beherin içerisine 0,5 mmol *N*-(6 aminopridin -2yl)2 benzoksi 3 hidroksi 3 fenil propanamid (ligand) alınarak üzerine 20 ml metanol eklenerek çözünmesi sağlandı. Başka bir beherde 0,5 mmol Zn^{II} asetat tuzu önce 5 ml metanol içerisinde çözüldü. Beyaz renkteki Zn tuzu çözeltisi kahverengi ligand çözeltisi üzerine eklendikten sonra reaksiyon ortamında renk değişimi gözlenmedi. Reaksiyon 60⁰C 30 dakika boyunca devam etti. Çöken kompleks maddesi süzüldü ve soğuk metanol ile yıkandıktan sonra desikatörde kurutulmak için bırakıldı. (Verim: % 65) (E.N: 210 °C)

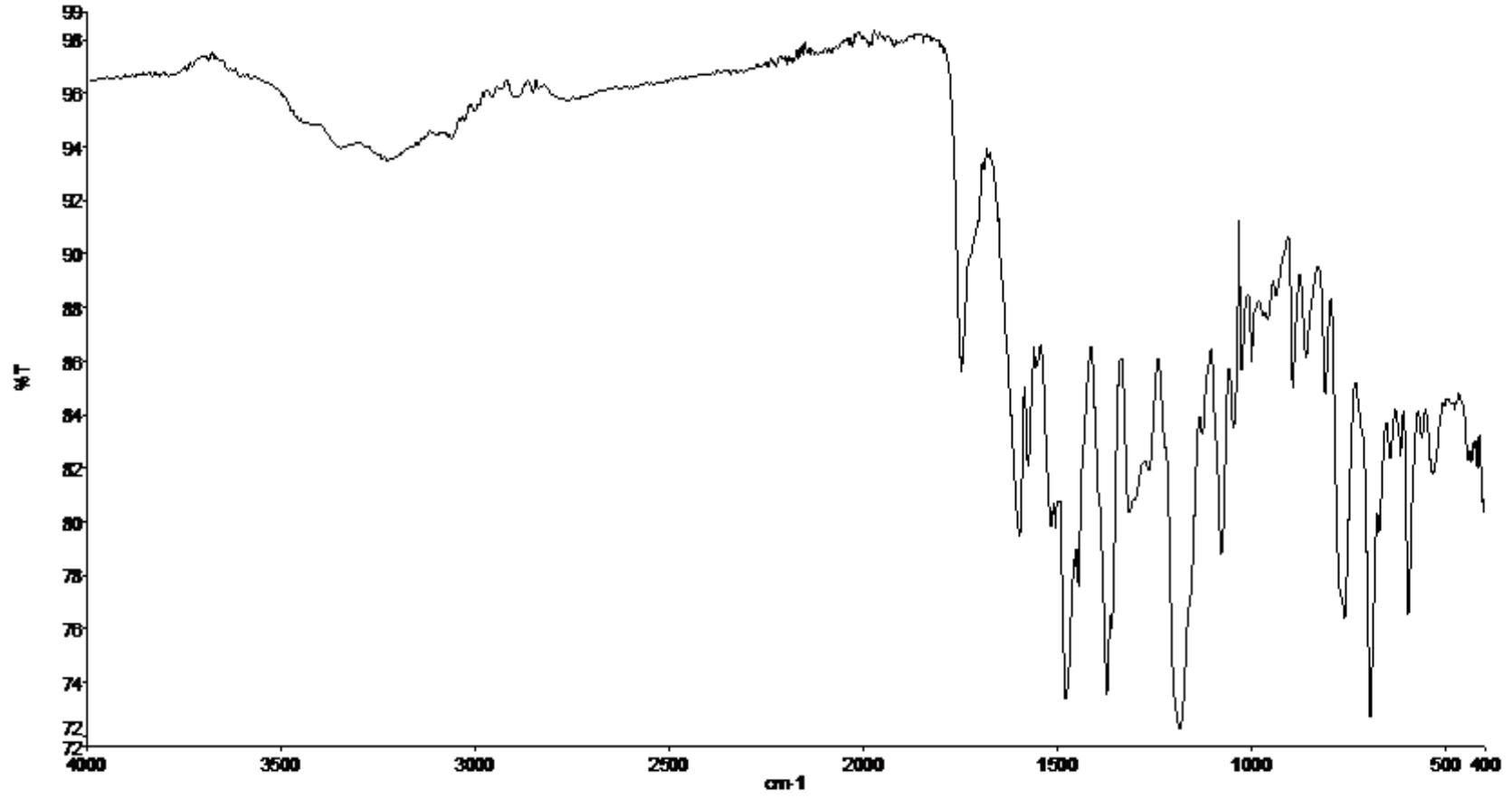


Şekil 4.3Zn(II)kompleksininmuhtemel yapısı

4.1.2.1.1 Spektroskopik Analiz Verileri

FT-IR (cm⁻¹): 3058 (aromatik halkaya aittitreşim bandı); 2890 (alifatik halkaya ait C-H titreşim bandı); 1597 (azometin, C=N gerilme bandı); 596 (metal-azot bağı);

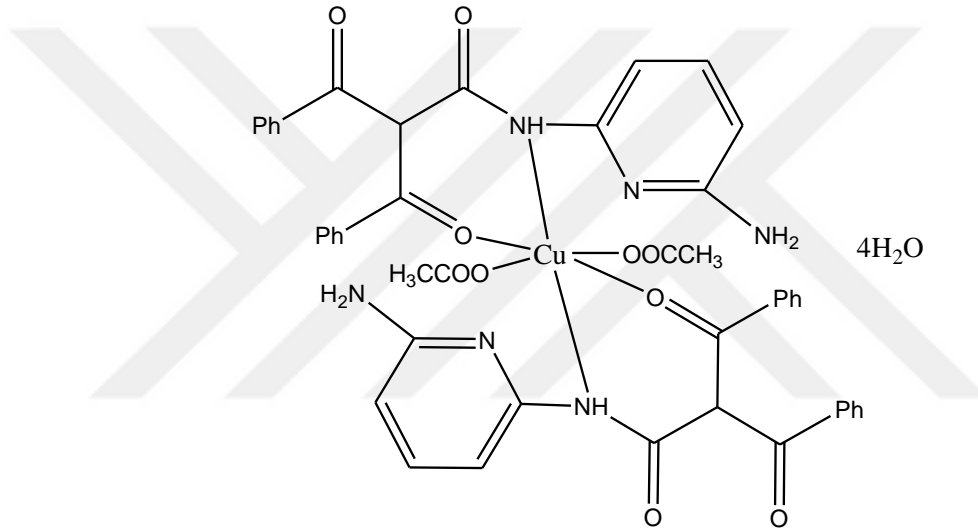
Elementel Analiz (C, H,N) : Hesaplanan: C%57.78, H %4.85, N %8.79. Bulunan: C %56.38, H %4,58, N %8.71.



Şekil 4.4 Bileşik (1-a)'nın FT-IR Spektrumu

4.1.2.2Cu(II) Kompleksinin Sentezi (1-b)

Bir beherin içerisine 0,5 mmol *N*-(6 aminopridin -2yl)2 benzoksi 3 hidroksi 3 fenil propanamid (ligand) alınarak üzerine 20 ml metanol eklenerek çözünmesi sağlandı. Başka bir beherde 0,5 mmol Cu^{II} asetat tuzu önce 5 ml metanol içerisinde çözüldü. Mavi renkteki Cu tuzu çözeltisi kahverengi ligand çözeltisi üzerine eklendikten sonra reaksiyon ortamında koyu yeşil renk değişimi gözlemlendi. Reaksiyon 60⁰C 30 dakika boyunca devam etti. Çöken kompleks maddesi süzüldü ve soğuk metanolde yıkandıktan sonra desikatörde kurutulmak için bırakıldı.(Verim: % 45) (E.N:161 °C)

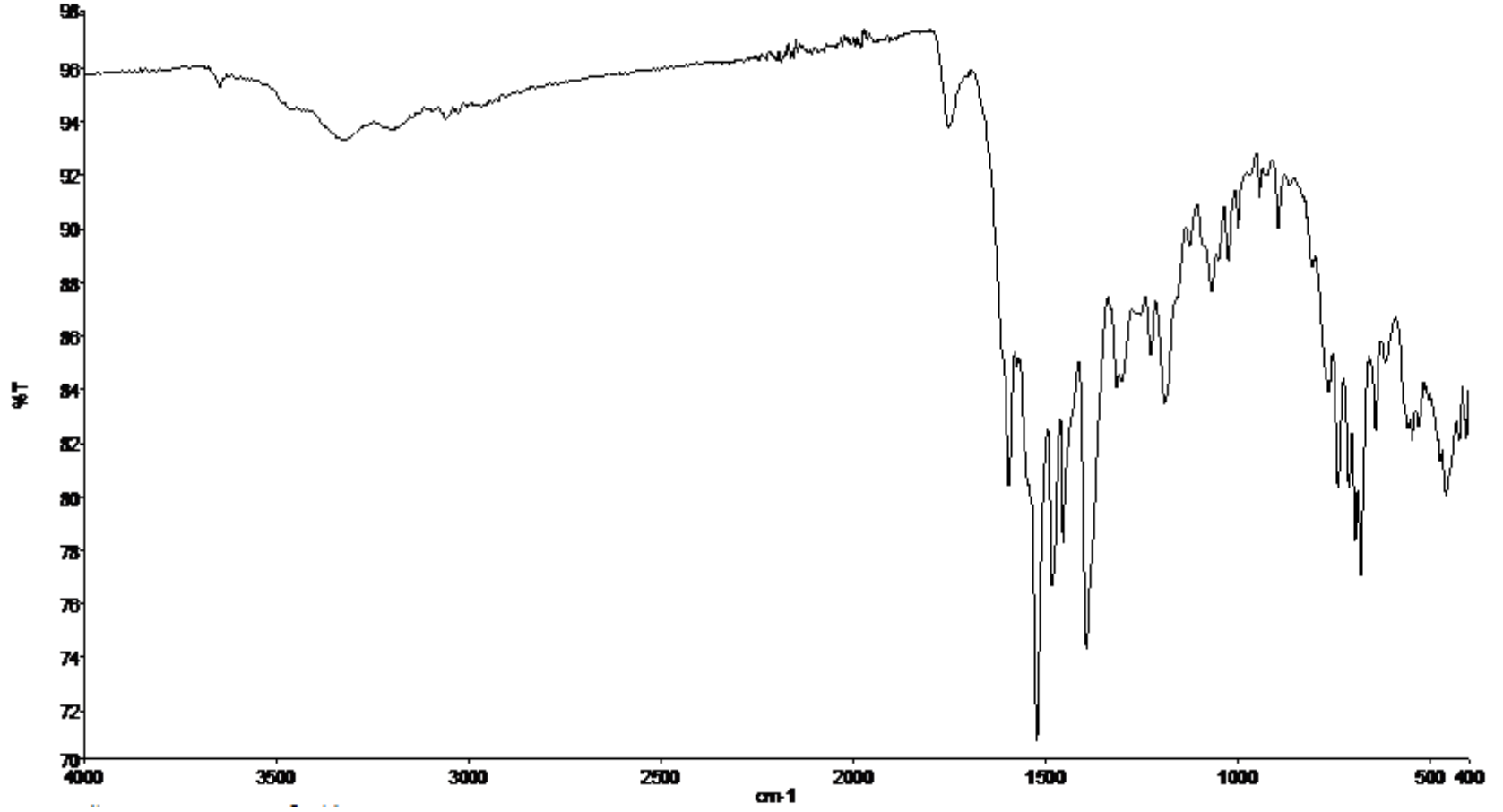


Şekil 4.5Cu(II)kompleksinin muhtemel yapısı

4.1.2.2.1 Spektroskopik Analiz Verileri

FTIR (cm⁻¹): 3060, (Aromatik halkaya ait C=H titreşim bandı); 1595, 1522 (NH); 539 (Metal azot bağı); 680 (mono sübtitüe aromatik halka C-H düzlem dışı eğilme bandı). 1456 (asimetrik NO₂ eğilme bandı)

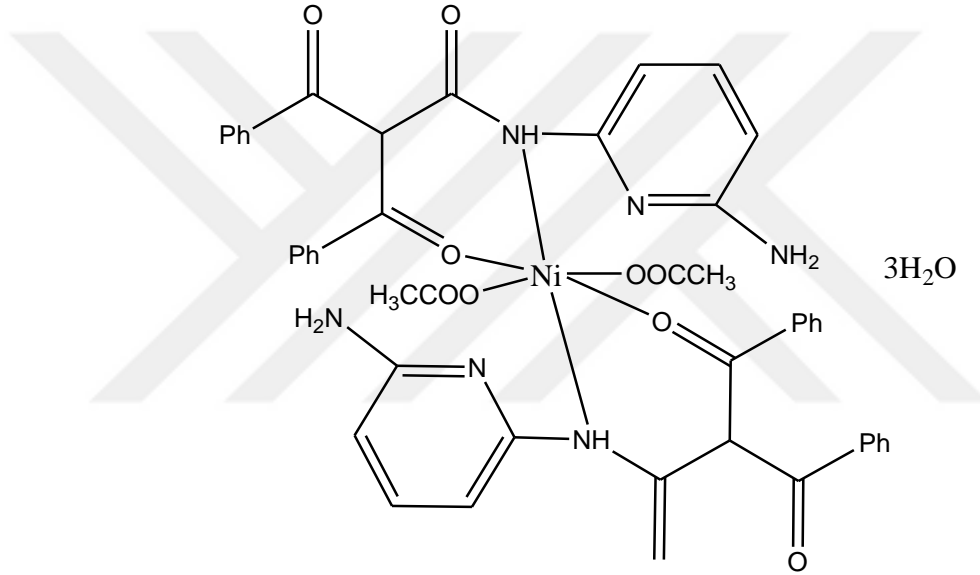
Elementel Analiz (C, H, N) :Hesaplanan C %56.81, H %4.98, N %8.64. Bulunan: C %55.42, H %4.13, N % 8,8



Şekil 4.6 Bileşik (1-b)'nin FT-IR Spektrumu

4.1.2.3 Ni(II) Kompleksinin Sentezi(1-c)

20 ml metanol içeren bir beherin içerisine 0,5 mmol *N*-(6 aminopridin -2yl)2 benzoksi 3 hidroksi 3 propanamid (ligand) çözünmesi sağlandı. Başka bir beherde 0,5 mmol Ni^{II}asetat tuzu 5 ml metanol içerisinde çözülürdü. Turkuaz rengindeki Ni^{II} tuzu çözeltisi kahverengi ligand çözeltisi üzerine eklendikten sonra reaksiyon ortam çimen yeşili renge dönüştü. Reaksiyon 60°C 30 dakika boyunca devam etti. Çöken kompleks maddesi süzülürdü ve soğuk metanol ile yıkandıktan sonra desikatörde kurutulmak için bırakıldı. (Verim: % 49) (E.N:192°C)

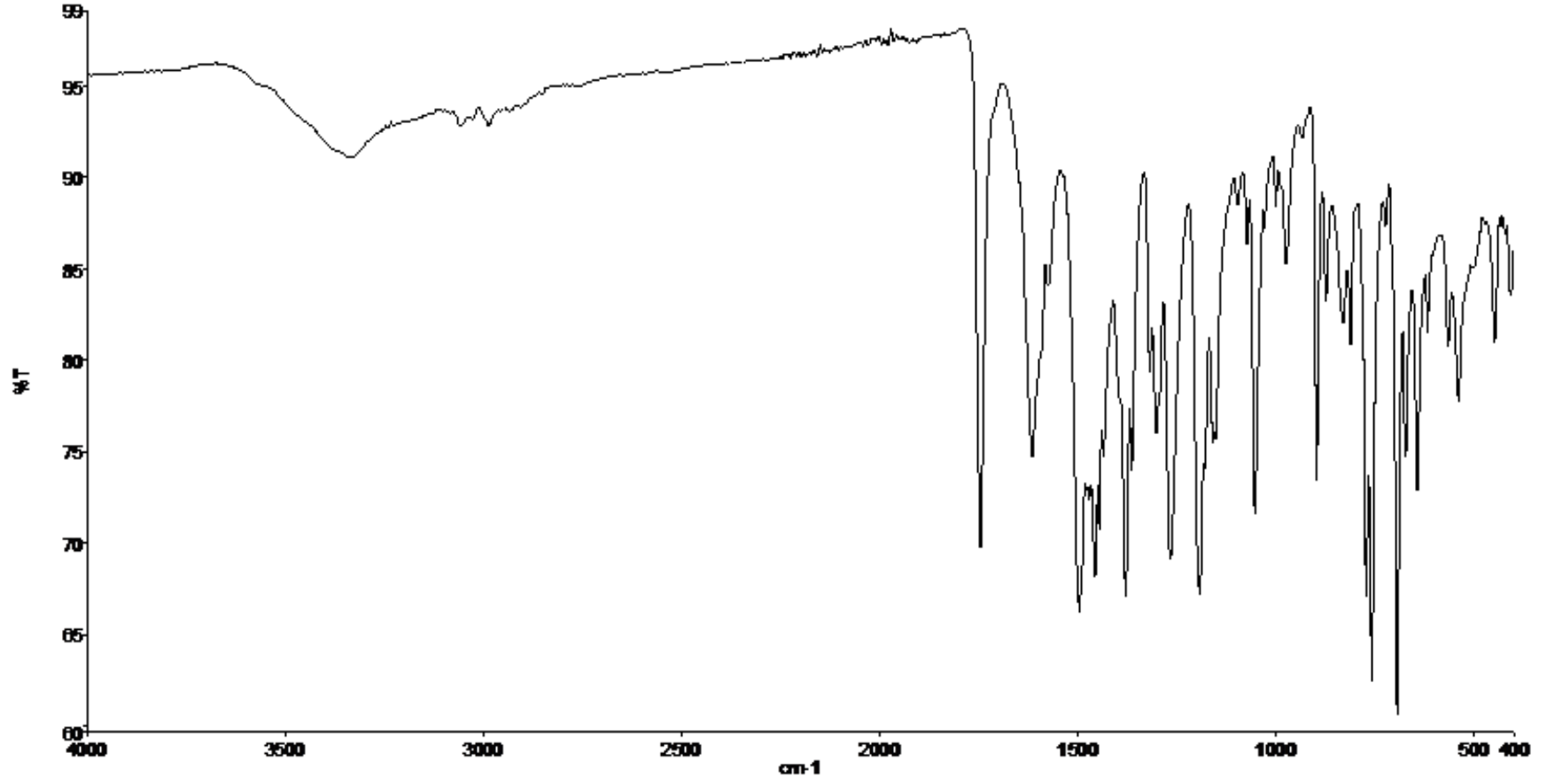


Şekil 4.7 Ni(II) kompleksinin muhtemel yapısı

4.1.2.3.1 Spektroskopik Analiz Verileri

FTIR(cm⁻¹) :3060 (aromatik halka gerilme bandı); 1614 (aromatik halkadaki C=O eğilme titreşimleri); 1746 (C=O eğilme bandı); 1496 (asimetrik NO₂ eğilme bandı);

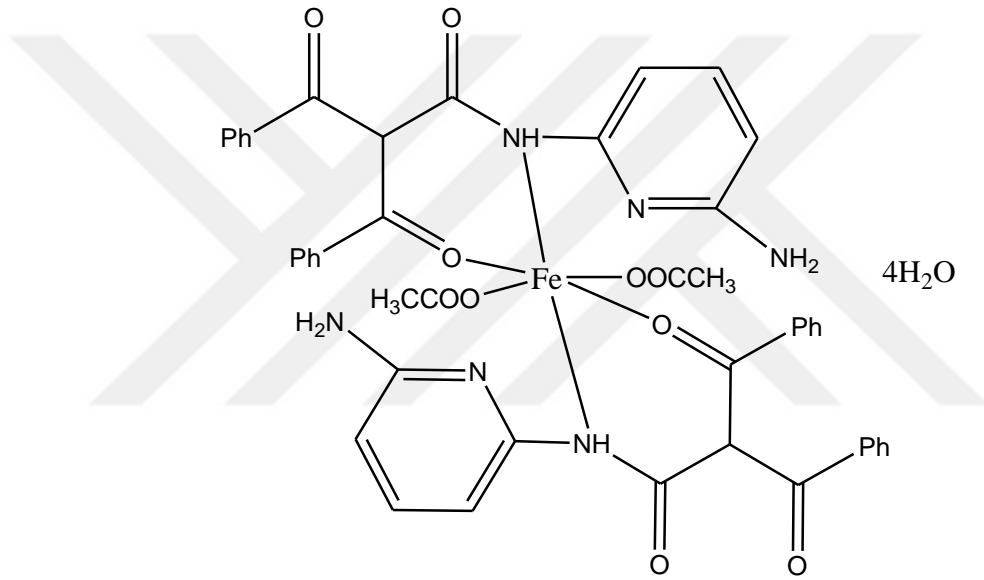
Elementel Analiz (C,H,N): Hesaplanan: C % 58.18, H % 4,88, N % 8,85. Bulunan: C % 58.28, H % 4.80, N % 8.95



Şekil 4.8 Bileşik (1-c)'nin FT-IR Spektrumu

4.1.2.4 Fe(II) Kompleksinin Sentezi (1-d)

Bir beherin içerisinde 20 ml metanol eklenerek üzerine 0,5 mmol *N*-(6 aminopridin - 2yl)2 benzoksi 3 hidroksi 3 propanamid (ligand) eklendi ve çözünmesi sağlandı. Başka bir beherde 0,5 mmol Fe^{II} asetat tuzu 5 ml metanol içerisinde çözüldü. Kırmızı renkteki Fe tuzu çözeltisi kahverengi ligand çözeltisi üzerine eklendikten sonra reaksiyon ortam koyu kırmızı rengine dönüştü. Reaksiyon 60°C 30 dakika boyunca devam etti. Çöken kompleks maddesi süzüldü ve soğuk metanol ile yıkandıktan sonra desikatörde kurutulmak için bırakıldı. (Verim: %35) (E.N: 145°C)

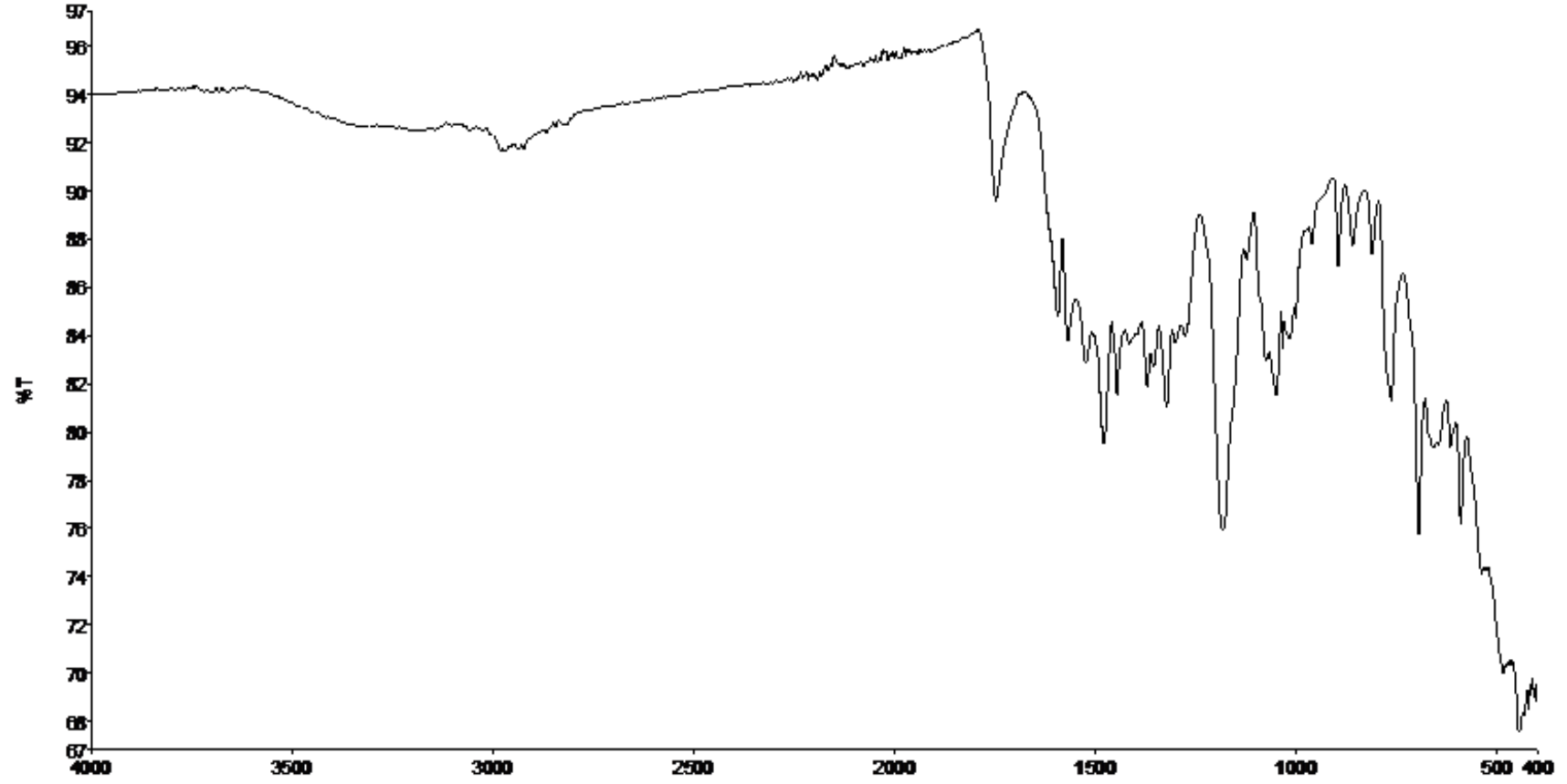


Şekil 4.9 Fe(II) Kompleksinin Görünümü

4.1.2.4.1 Spektroskopik Analiz Verileri

FTIR (cm⁻¹): 3055 (Aromatik halka gerilme bandı), 2971 (Alifatik halkaya ait C-H gerilme bandı), 454 (metal-oksijen bağı); 1747 (C=O eğilme bandı).

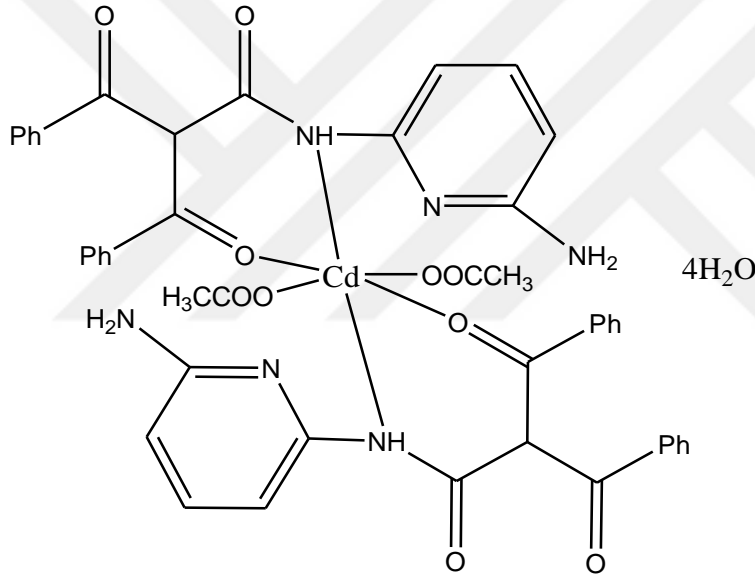
Elementel Analiz (C,H,N): Hesaplanan: C % 58.48, H % 4.91, N % 9.74, Bulunan: C % 57.31, H % 4.52, N % 8.71



Şekil 4.10 Bileşik (1-d)'nin FT-IR Spektrum

4.1.2.5 Cd(II) Kompleksinin Sentezi (1-e)

Bir beherin içerisine 0,5 mmol *N*-(6 aminopridin -2yl)2 benzoksi 3 hidroksi 3 propanamid (ligand) eklendi üzerine 20 ml metanol eklenerek znmesi sağlandı. Bağka bir beherde 0,5 mmol Cd(AcO)₂·2H₂O ml metanol ile üzüldü. Sarı renkteki Cd tuzu zltisi kahverengi ligand zltisi üzerine eklendikten sonra reaksiyon ortam sarı renkten kırmızı rene dnğt. Reaksiyon 60°C 30 dakika boyunca devam etti. Çöken kompleksmaddesi süzüldü ve soğuk metanol ile yıkandıktan sonra desikatörde kurutulmak için bırakıldı (Verim: %46) (E.N: 175°C).

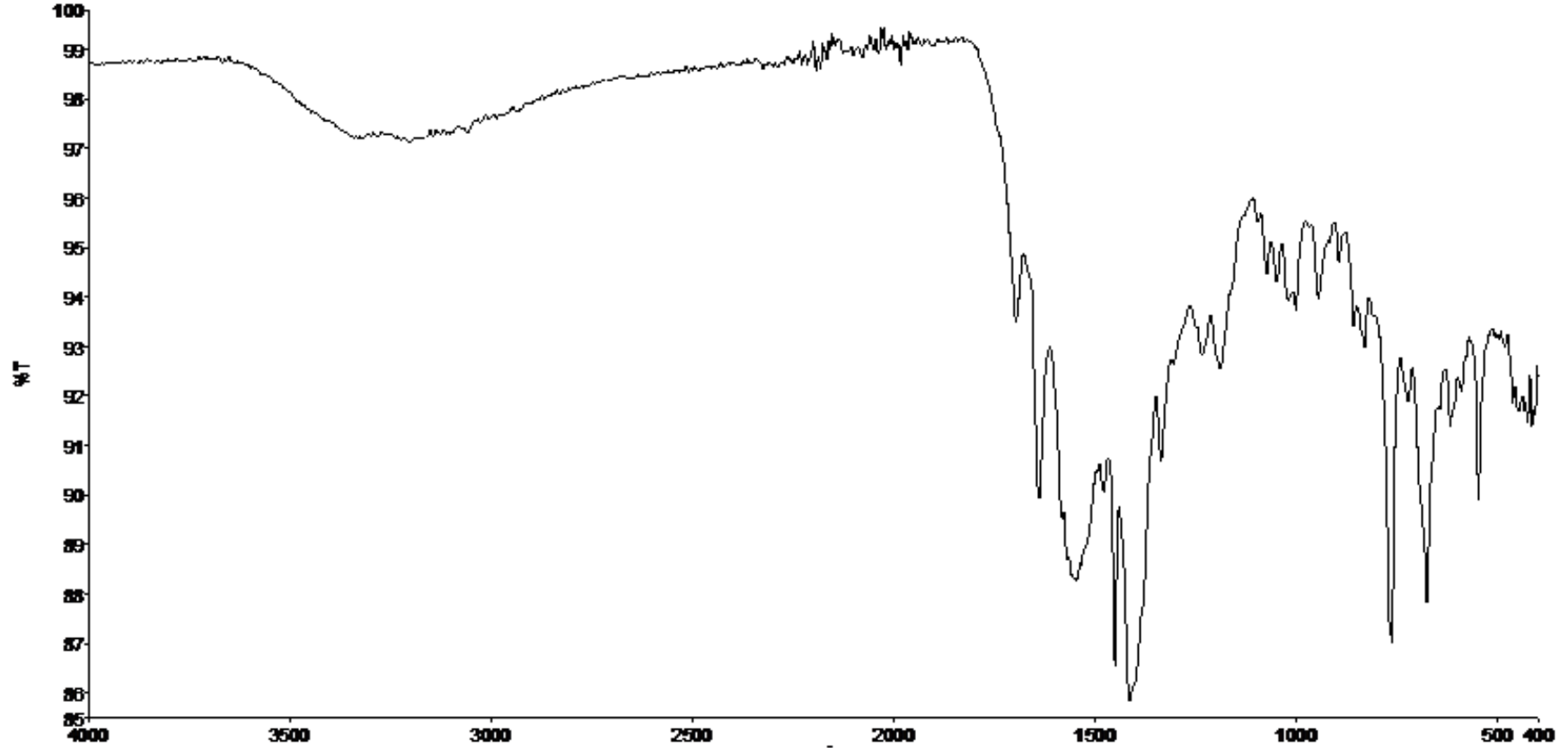


ėekil 4.11 Cd^{II} Kompleksinin Muhtemel yapısı

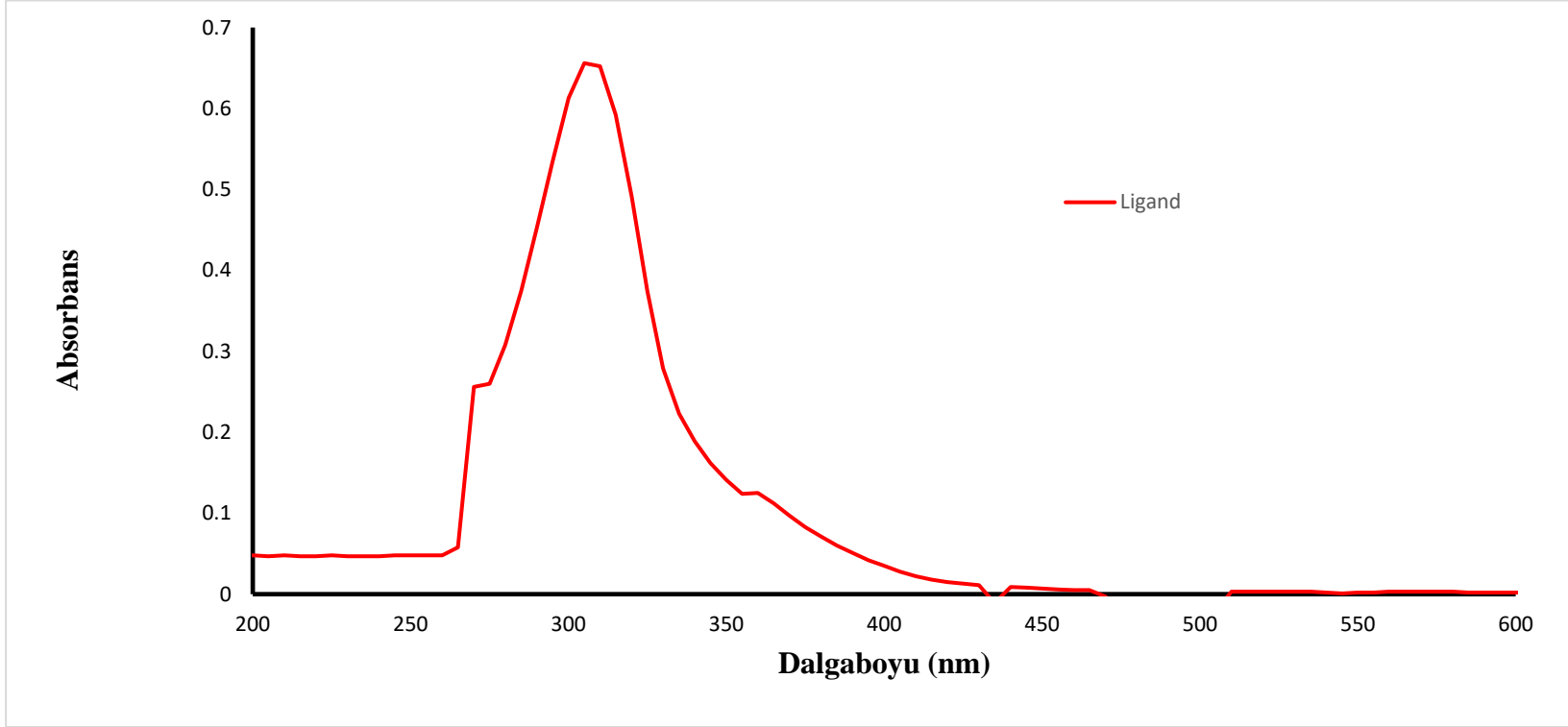
4.1.2.5.1 Spektroskopik Analiz Verileri

FT-IR (cm⁻¹): 3060 (Aromatik halka gerilme bandı); 1683 (C=O eğilme bandı); 541 (metal-azot bağı); 1545 (NH)

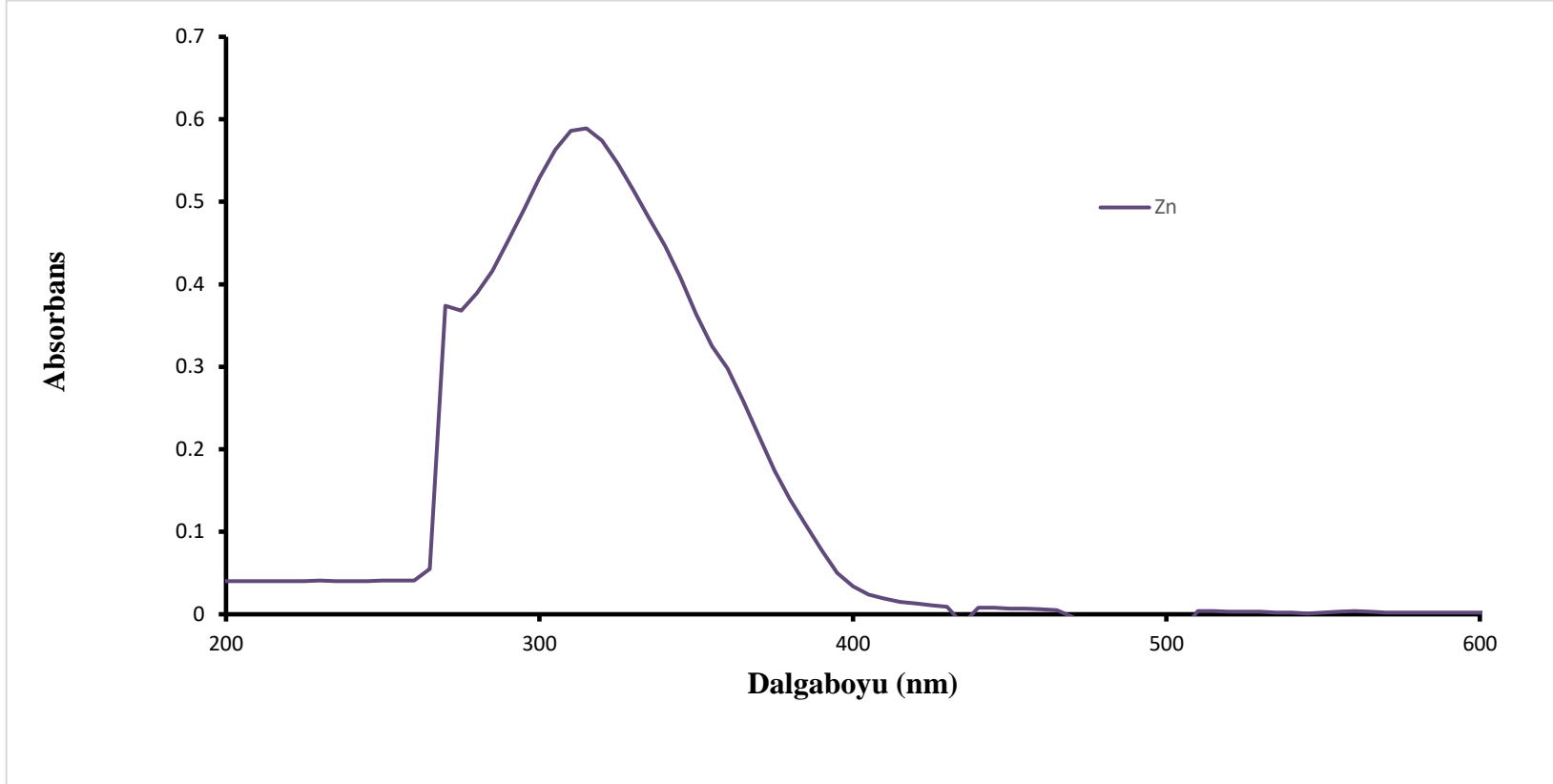
Elementel Analiz (C, H, N): Hesaplanan: C % 54.88, H % 4.61, N % 9.14. Bulunan: C % 54.41, H % 4.01, N % 8,53



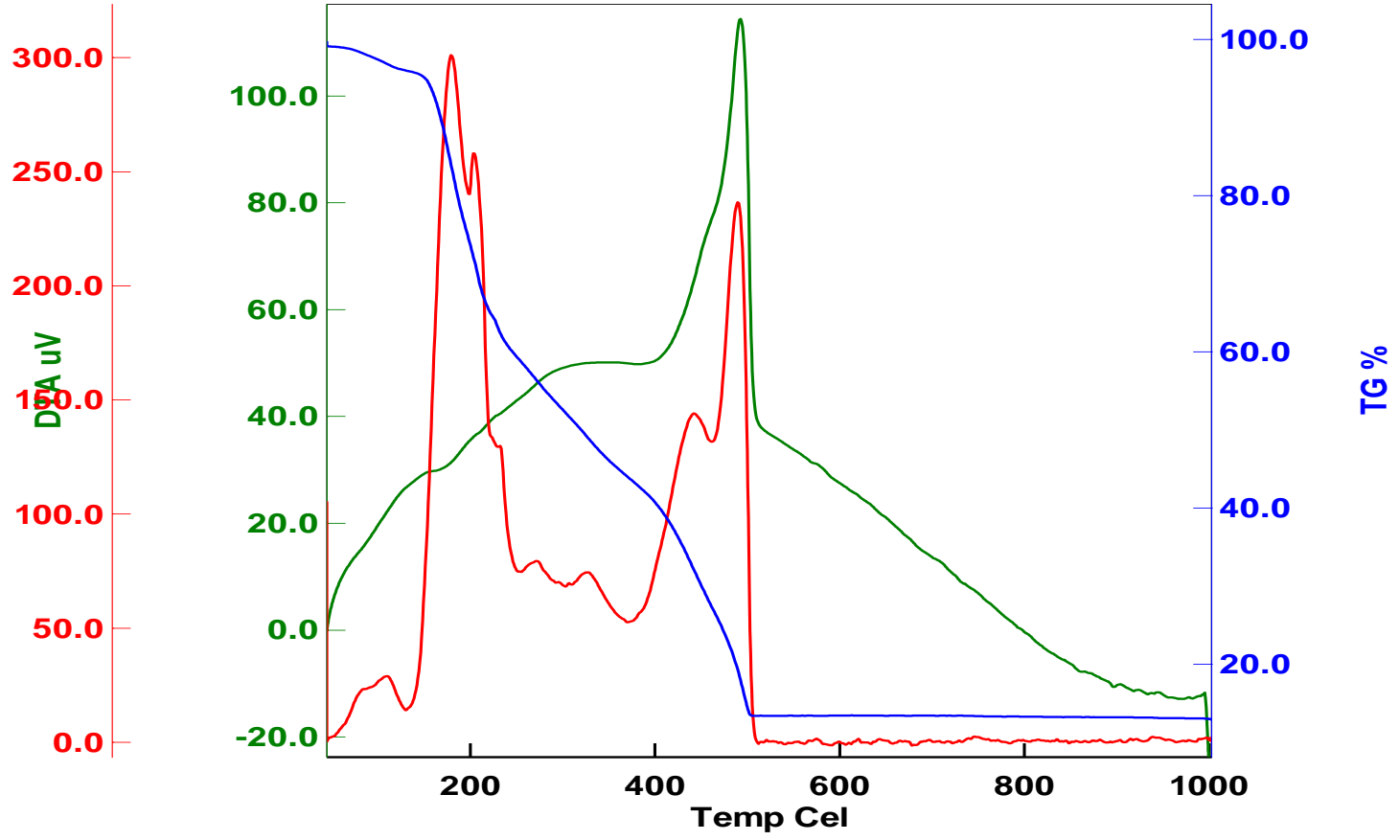
Şekil 4.12 Bileşik (1-e)'nin FT-IR Spektrumu



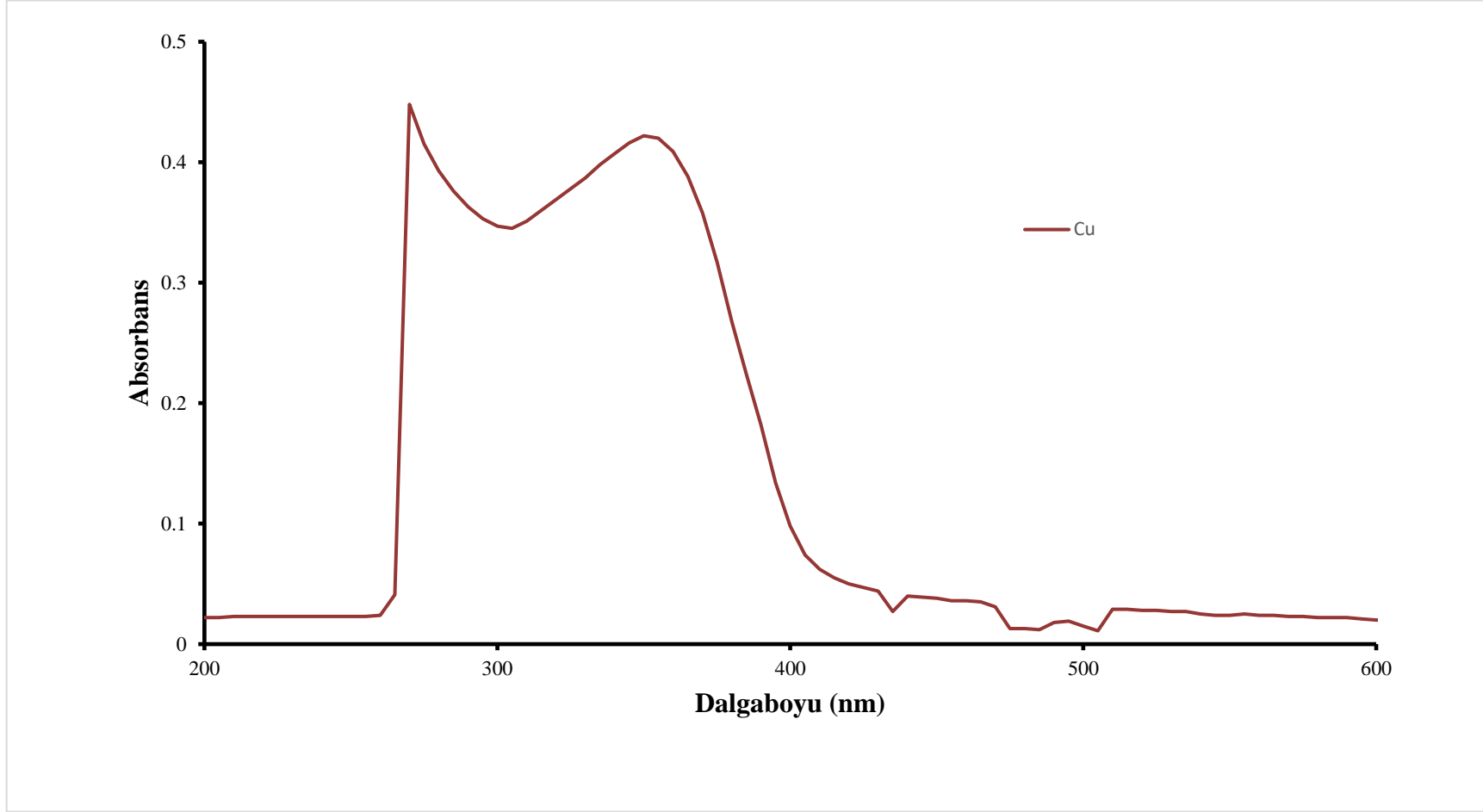
Şekil 4.13 Bileşik (1)' in UV Spektrumu



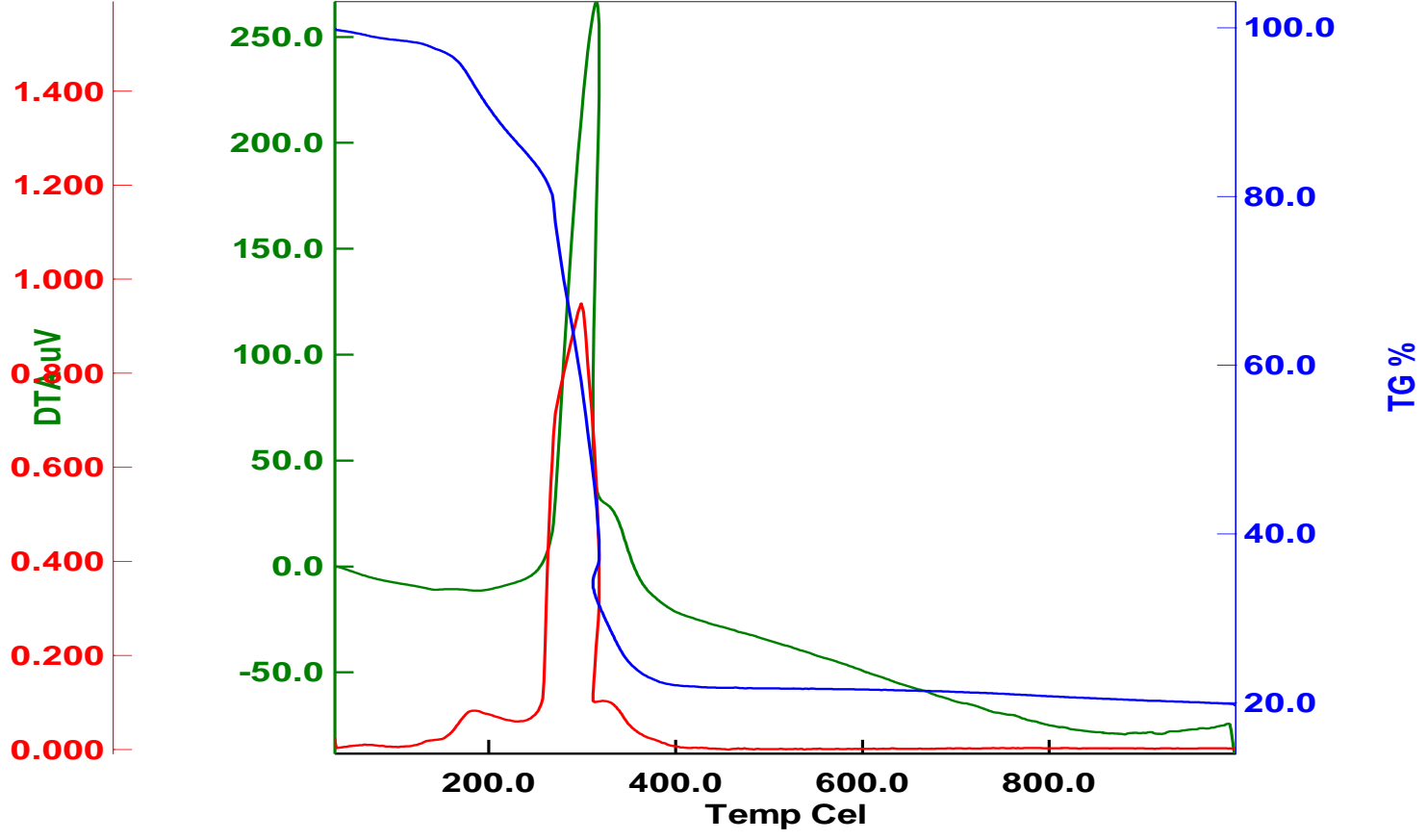
Şekil 4.14 Bileşik (1-a)'nın UV Spektrumu



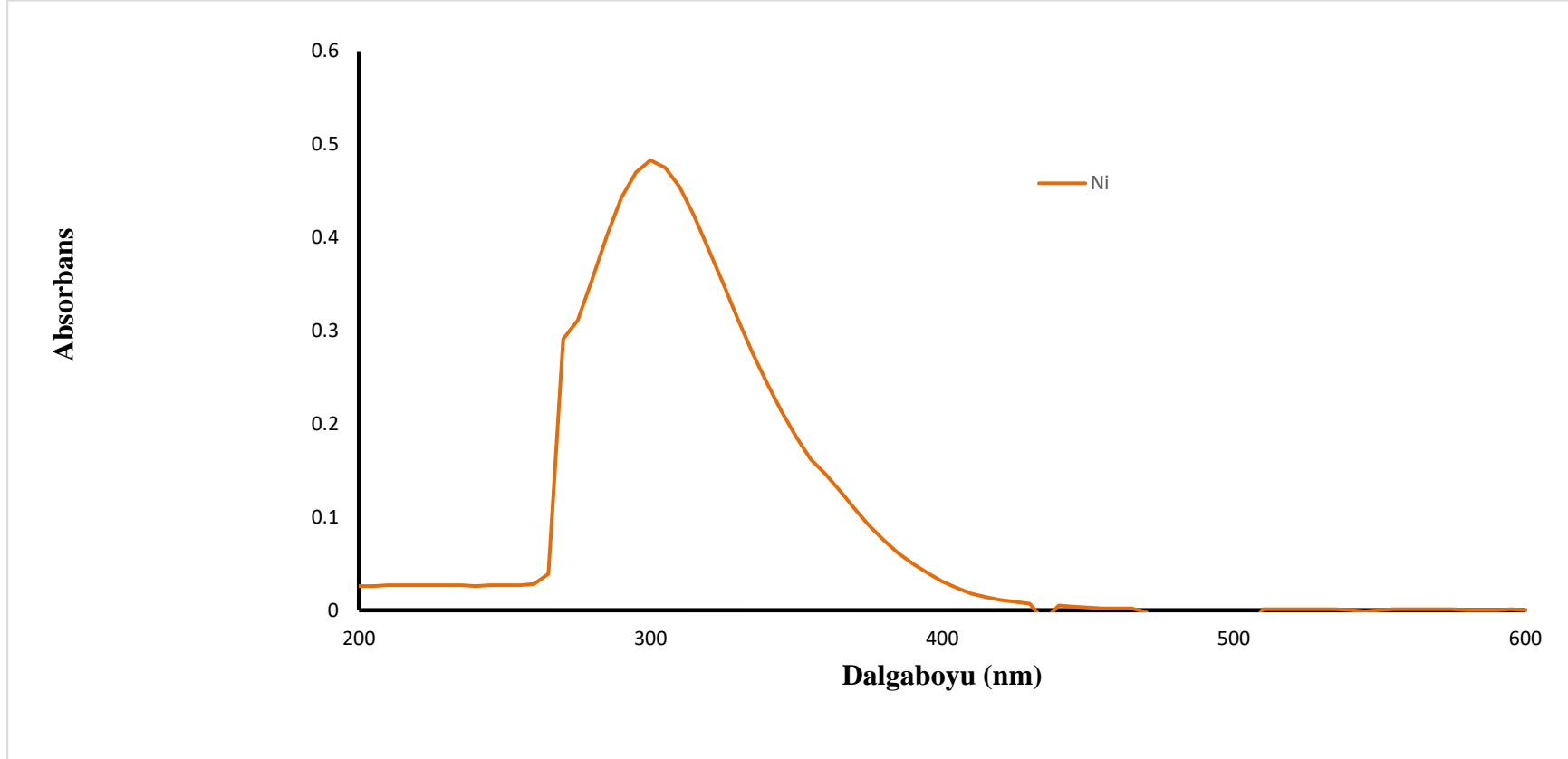
Şekil 4.15 Bileşik (1-a)'nın TGA Eğrisi



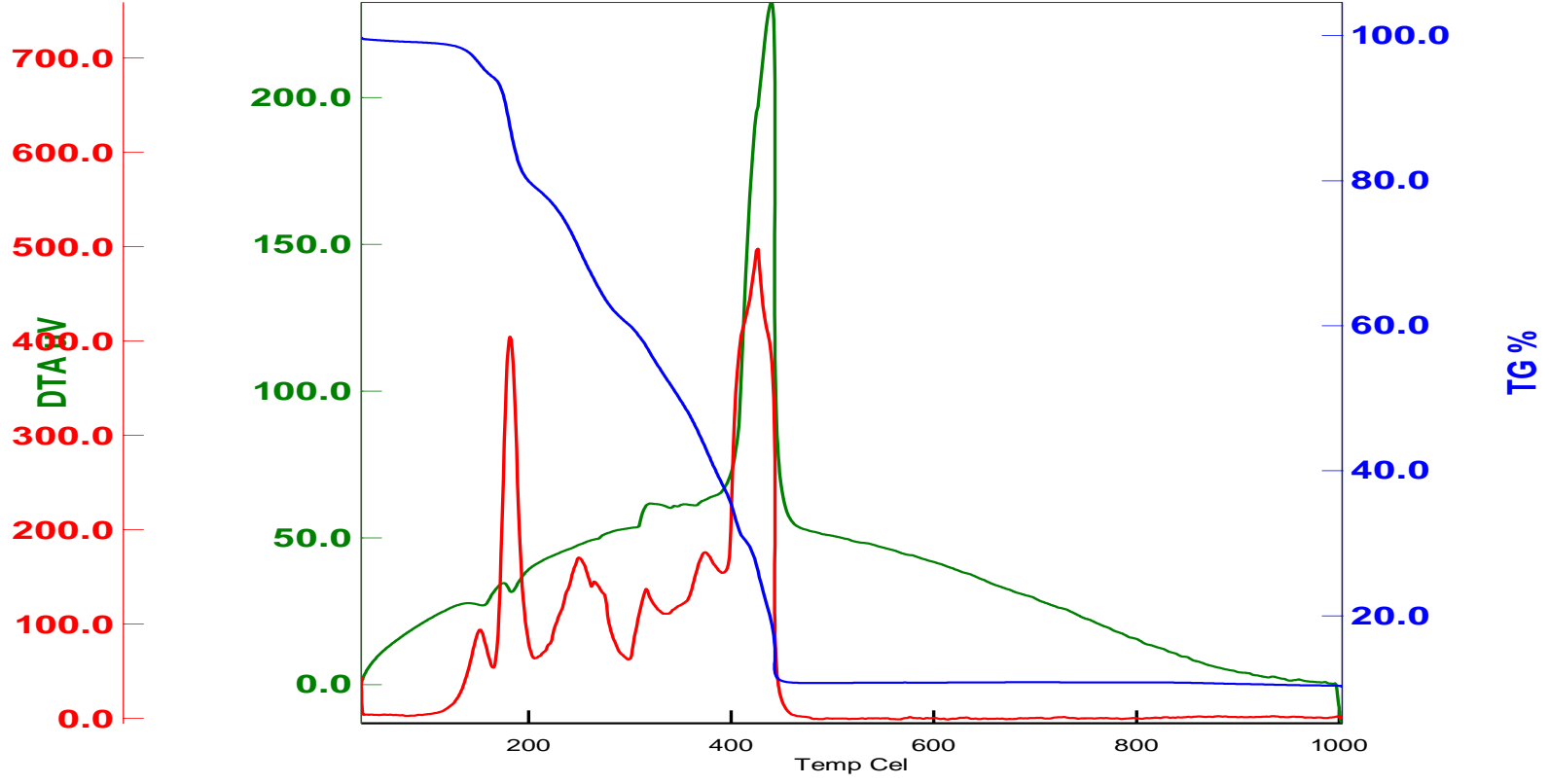
Şekil 4.16 Bileşik (1-b)' nin UV Spektrumu



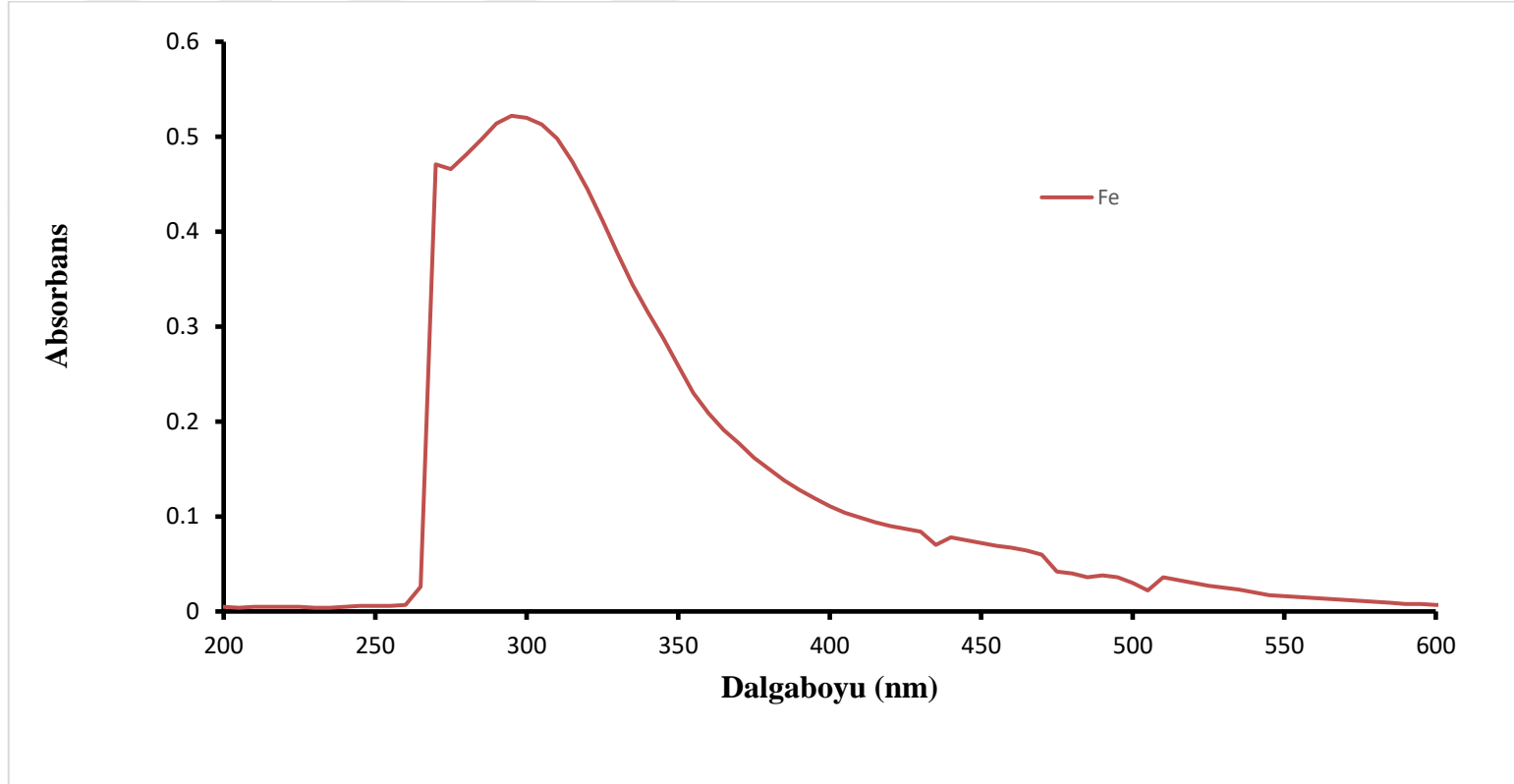
Şekil 4.17 Bileşik (1-b)' nin TGA Eğrisi



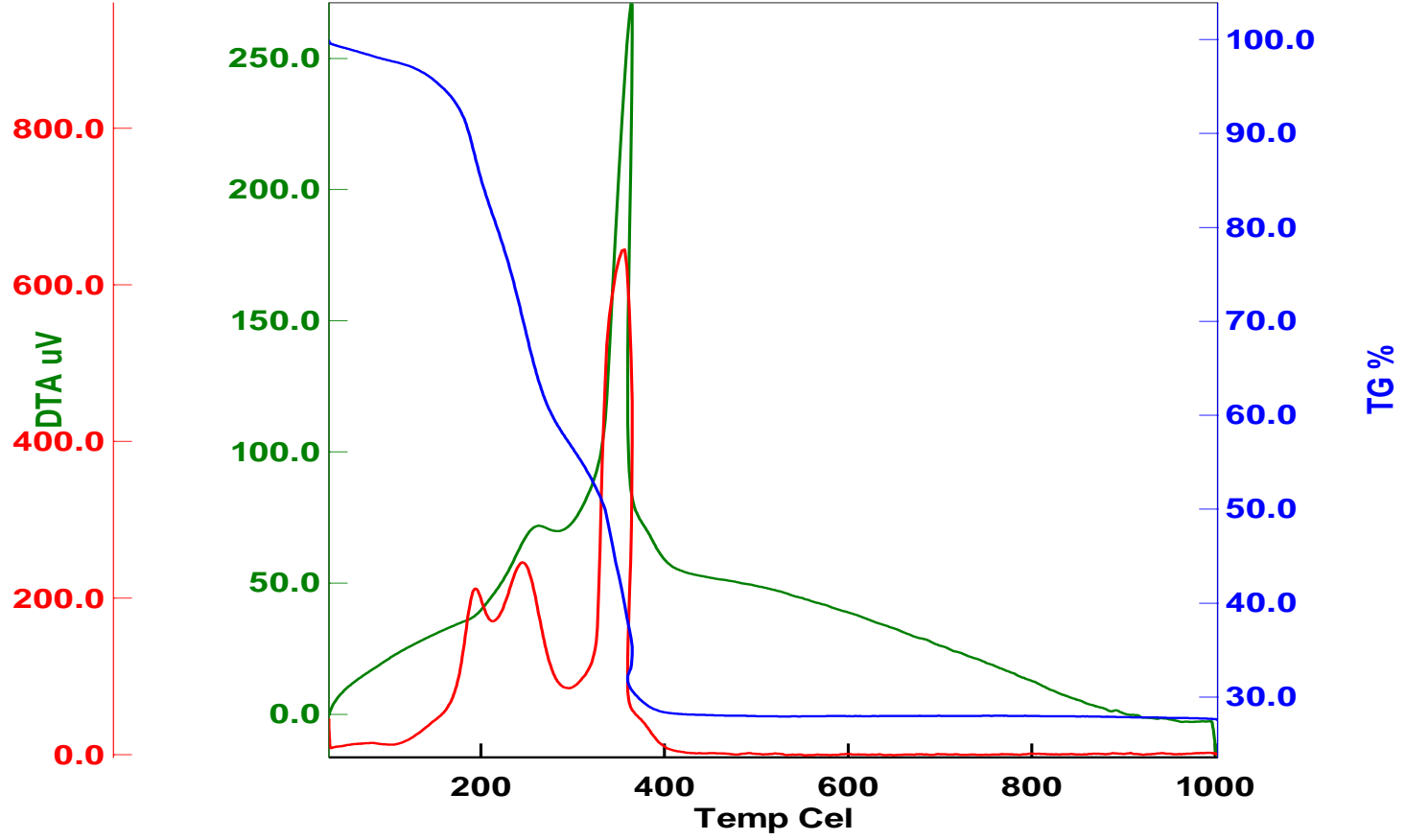
Şekil 4.18 Bileşik (1-c)' nin UV Spektrumu



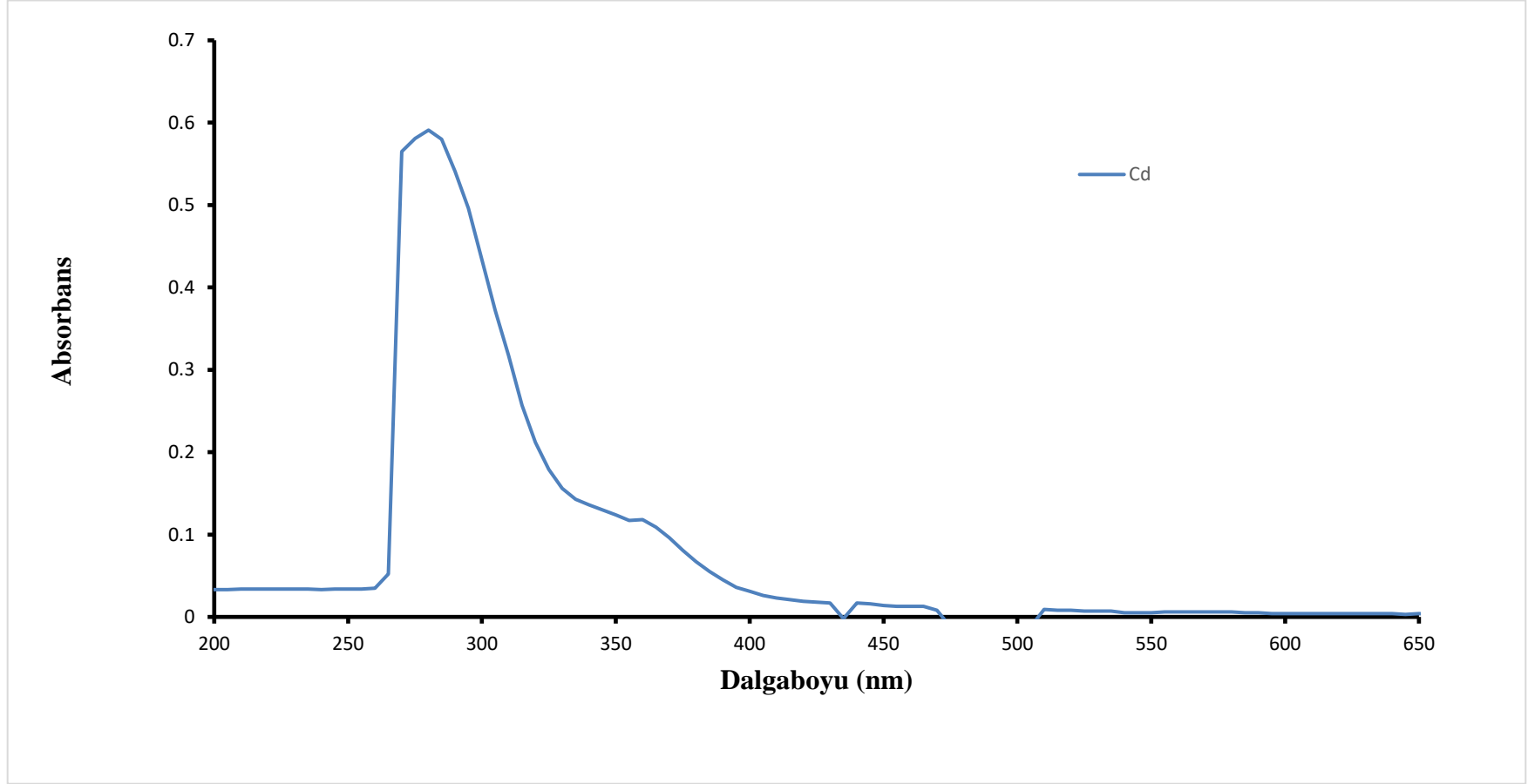
Şekil 4.19 Bileşik (1-c)'nin TGA Eğrisi



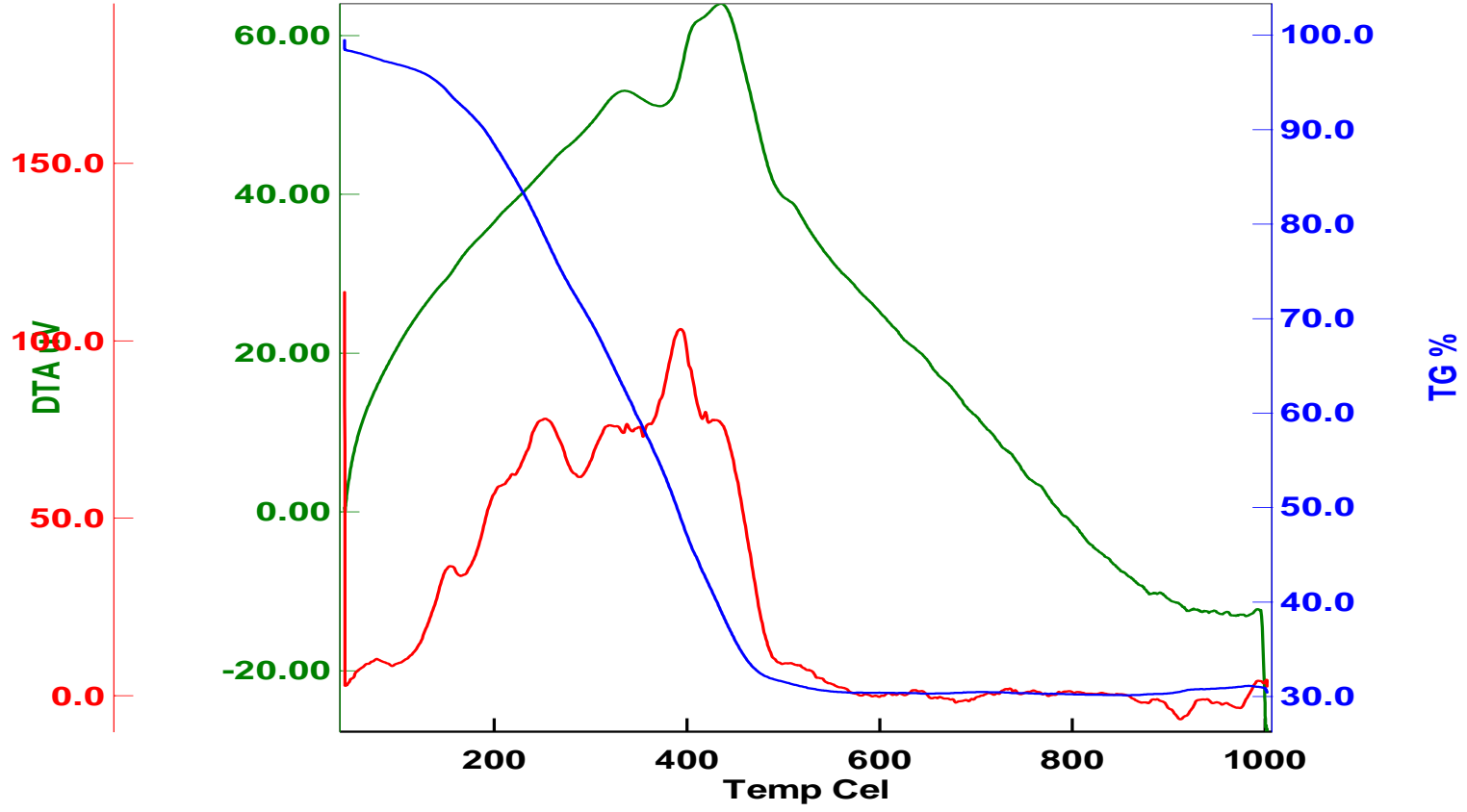
Şekil 4.20 Bileşik (1-d)' nın UV Spektrumu



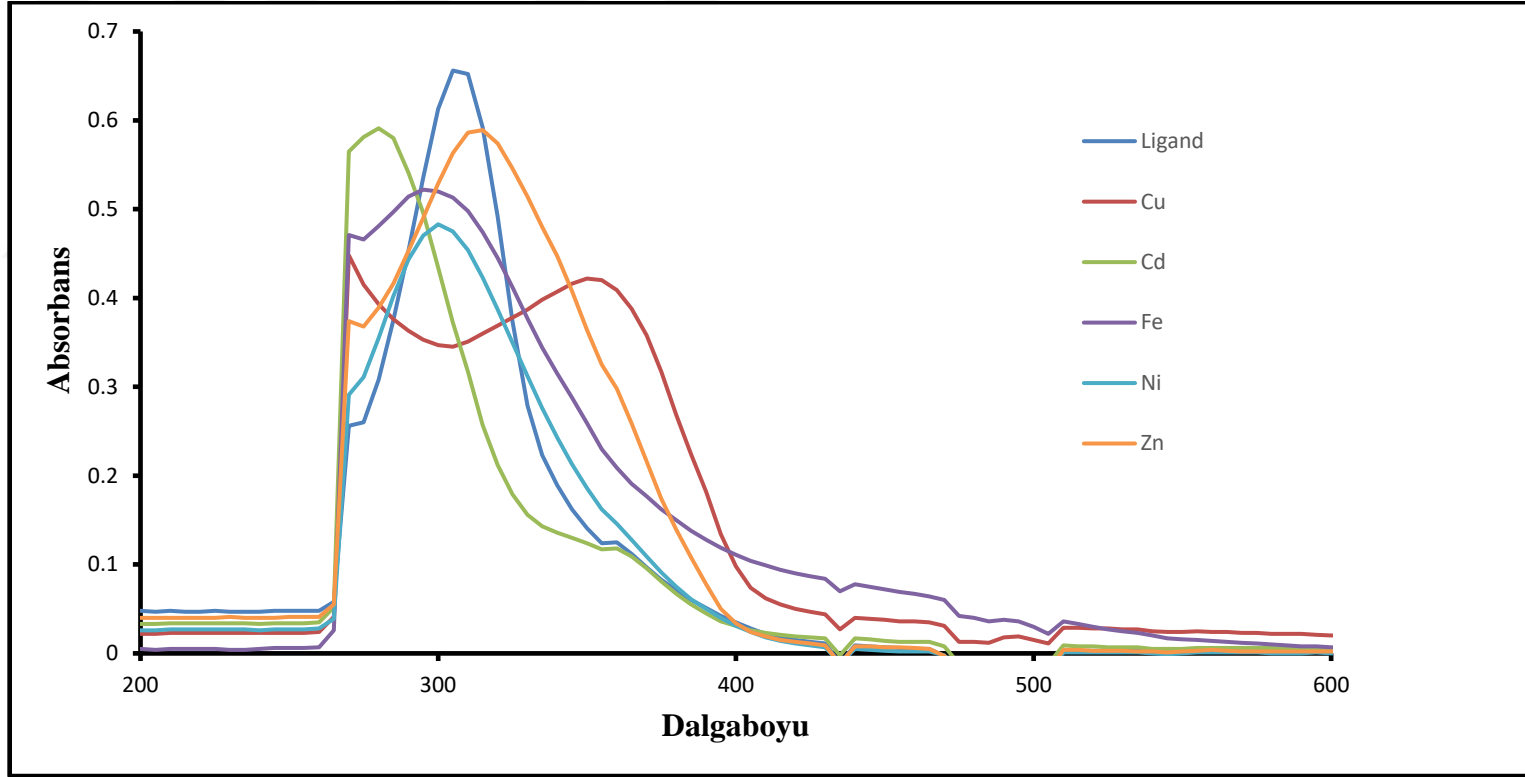
Şekil 4.21 Bileşik (1-d) 'nin TGA Eğrisi



Şekil 4.22 Bileşik (1-e)' nin UV Spekturumu



Şekil 4.23 Bileşik (1-e)' nin TGA Eğrisi



Şekil 4.24 Ligand ve Komplekslerin Çakışık Spekturumu

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE SONUÇ

Karboksamid bileşiklerinin son zamanlarda ilgi oldukça fazlalaşmıştır. Bunun başlıca sebeplerinden biri birinci sıra geçiş elementleri ile güçlü etkileşime girmeleridir. Bu bileşiklerin metal iyonları ile girdiği tepkimelere yönelik çalışmalar birçok bilim adamının dikkatini çekmektedir. Karboksamid bileşikleri hızlı bir şekilde kompleks oluştururlar ve etkili karbonil grubu taşıması nedeniyle nükleofilik yer değiştirme tepkimesi verirler.

5.1 Dibenzoilasetikasit *N*-karboksietilamid Sentezi

Bu sentez işleminde Dibenzoilasetikasit *N*-karboksietilamid maddesini oluşturmak için **Bölüm 3.2.2** de anlatılan yöntemle göre **Şekil 3.2**'deki sentez gerçekleştirilmiştir. Gerekli koşullar sağlanarak 4-benzoil – 5- fenil- 2,3- furandion ve etil ürean ile muamele edilerek Dibenzoilasetikasit *N*-karboksietilamid maddesi sentezlenmiştir.

Sentezlenen Dibenzoilasetikasit *N*-karboksietilamid ligandının yapısı, FT-IR, UV-Vis, TGA gibi spektral yöntemlerin yanında elementel analiz sonuçlarıyla açıklığa kavuşturulmuştur.

5.2 *N*-(6 aminopridin-2-yl)-2-benzoil-3 okso-3-fenil Propanamid Metal Sentezi

N-(6 aminopridin-2-yl)-2-benzoil-3 okso-3-fenil propanamid ligandı sentezlendikten sonra sonra Cu^{II}, Zn^{II}, Fe^{II}, Ni^{II} ve Zn^{II} metal tuzlarıyla metal kompleks eldesi sağlanmıştır.

Sentezlenen *N*-(6 aminopridin-2-yl)-2-benzoil-3 okso-3-fenil propanamid ligandının metal komplekslerinin yapıları FT IR, UV, TGA gibi spektral yöntemlerle ve elementel analiz, yöntemleriyle maddenin yapısı açıklığa kavuşturulmaya çalışılmıştır.

Tablo5.3 Sentezlenen Bileşiklerin; Kapalı Formülleri, Verimleri, Erime Noktaları ve Renkleri

Kod	Kapalı Formül	Verim %	Erime Noktası	Renk
(1-a)	$C_{46}H_{46}N_6O_{13}Zn$	65	210-220°C (dekompoze)	Beyaz
(1-b)	$C_{46}H_{48}CuN_6O_{14}$	45	161-163 °C	Koyu Yeşil
(1-c)	$C_{46}H_{46}N_6NiO_{13}$	49	192-194 °C	Kahverengi
(1-d)	$C_{46}H_{48}FeN_6O_{14}$	35	145-150 °C	Kırmızı
(1-e)	$C_{46}H_{48}CdN_6O_{14}$	46	175-180°C	Kırmızı

Tablo5.4 Sentezlenen Bileşiklerin Kapalı Formülleri ve Elementel Analiz Sonuçları

Kod	Kapalı Formül ve Mol Kütleleri (g/mol)	Elementel Analiz % (Hesaplanan) / (Bulunan)		
		C	H	N
(1-a)	$C_{46}H_{46}N_6O_{13}Zn$	57,78	4,85	8,79
	954,24 (g/mol)	56,38	4,58	8,71
(1-b)	$C_{46}H_{48}CuN_6O_{14}$	56,81	4,98	8,64
	971,25 (g/mol)	55,42	4,13	8,8
(1-c)	$C_{46}H_{46}N_6NiO_{13}$	58,18	4,88	8,85
	948,25 (g/mol)	58,28	4,8	8,95
(1-d)	$C_{46}H_{48}FeN_6O_{14}$	58,48	4,91	9,74
	964,26 (g/mol)	57,31	4,52	8,71
(1-e)	$C_{46}H_{48}CdN_6O_{14}$	54,88	4,61	9,14
	1022,23 (g/mol)	54,41	4,01	8,53

5.3 Sentezlenen Bileşiklerin FT IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada ligand olarak sentezlenen *N*-(6-aminopridin-2-yl)-2-benzoil-3-okso-3-fenilpropanamid ve bazı metal komplekslerine ait karakteristik infrared bandları **Şekil 4.2, 4.4, 4.6, 4.8, 4.10, 4.12**'de verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde, komplekslerde yer alan C=N imin gruplarının titreşim frekansları (1630 cm^{-1} ile 1587 cm^{-1}) daha önceki çalışmalarda yer alan benzer yapıların değerleriyle önemli ölçüde desteklenmektedir[34].

Yine, ligand (*N*-(6-aminopridin-2-yl)-2-benzoil-3-okso-3-fenilpropanamid) ve komplekslerinde (**1, 1-a, 1-b, 1-c, 1-d, 1-e**) bulunan C=O gerilme bantları $1683\text{-}1747\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Bu değerler [35], literatürde yer alan C=O grubu taşıyan *N*-karboksamid ve komplekslerine ait değerlerle uyum içerisindedir.

Ligand ve komplekslerinin, FT-IR spektrumları incelendiğinde, fenil halkasına ait aromatik C-H gerilme bandının 2900 ve 3060 cm^{-1} değerleri arasında yer aldığı ve bu değerlerin literatür verilerine uyduğu görülmektedir[36].

IR spektrumlarında amid bileşiklerinin N-H gerilme titreşim bandlarının literatürde $3203\text{-}3226\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde yer aldığı gözlenmektedir [37]. Tez kapsamında sentezlenen ligand bileşiğinin IR spektrumunda da 3200 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen bu değer hedef ürününün elde edildiğini göstermektedir. $3500\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen yayvan piklerin ise yapıda H bağlarının oluştuğunun bir göstergesidir.

5.4 Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışma içerisinde elde edilen *N*-(6-aminopridin-2-yl)-2-benzoil-3-okso-3-fenilpropanamid komplekslerin bileşiklerinin UV spektrumları DMF içerisinde çözülerek 190-1100 nm arasında tarama yapılarak bulunmuştur. Ligand'da gözlemlenen 325 nm geçiş karbonil grubuna ait $n-\pi^*$ geçişine denk gelmektedir. 270 nm'deki band ise fenil halkası $\pi-\pi^*$ geçişini göstermektedir. Sentezlenen Cu(II) kompleksinde yaklaşık olarak 330 nm $n-\pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir. 266 nm'de ki bant ise $\pi-\pi^*$ geçişini göstermektedir. Sentezlenen Cd(II) kompleksinde 300 nm de ait $n-\pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir. 270 nm'deki band ise fenil halkasına ait $\pi-\pi^*$ geçişini göstermektedir. Sentezlenen Ni(II) kompleksinde 310 nm'de görülen pik $n-\pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir. 270 nm görülen band ise fenil halkasına ait $\pi-\pi^*$ geçişini göstermektedir. Sentezlenen Fe(II) kompleksinde 320 nm de azometin guruplarına ait $n-\pi^*$ geçişine karşılık gelen pikler gözlemlenmektedir. 270 nm'deki band ise fenil halkasına ait $n-\pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Sentezlenen Zn(II) kompleksinde 330 nm de $n-\pi^*$ geçişlerine ait pikler gözlemlenmektedir. 270 nm'deki band ise fenil halkasına ait $n-\pi^*$ geçişleri gözlemlenir. Ligand ve komplekslerin UV spektrumları kıyaslandığında, komplekslerin liganda göre düşük dalga boyuna kayması (hipsokromik kayma), $n-\pi^*$ geçişlerindeki $n-\pi^*$ arasındaki enerji seviyesinin arttığına bir kanıtı, dolayısı ile bu da kompleks oluşumunun bir göstergesidir.

5.5 Sentezlenen Bileşiklerin TGA Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu tezde komplekslerin termal kararlılıklarını gözlemleyebilmek için TGA eğrilerinin ölçümlerinden faydalanılmıştır. Sıcaklık aralığı olarak 25–1000°C olan, kuru hava ortamında ve her bir dakikada 10 °C sıcaklık artışına baz alınarak sentezlenen tüm kompleks yapılar için TGA eğrileri elde edilmiştir. TGA ölçümlerinin alınmasının amacı komplekslerin yapı tayinleriyle birlikte termal kararlılıklarını gözlemlemektir.

Zn(II) kompleksinin alınan TG eğrisinde 100 °C' ye kadar %5 lik bir kütle kaybı görülmektedir. Bu kütle kaybının 3 mol kristal suyunun ayrışmasıyla gerçekleştiği

düşünülmektedir. Bu sıcaklıktan 300°C'ye kadar gözlenen %34 lük termal bozunma 2 mol asetat ve 2 mol C₆H₅CO⁻ grubunun ayrışmasından kaynaklandığını göstermektedir. 500 °C' ye kadar gerçekleşen %42 'lik kütle kaybı ise 2 mol C₆H₅CO⁻ ve 4 mol NH₂ grublarının ayrışmasını desteklerken 500-1000°C arasında i %19 luk kısmı diğer organik bozunmaları ve ZnO oluşumunu göstermektedir.

Cu(II) kompleksinin TGA/DTA eğrisine bakıldığında 180°C 'ye kadar %4'lük kütle kaybı görünmektedir. Bu kütle kaybının 2 mol kristal suyunun ayrışmasıyla gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu sıcaklıktan 300°C' ye kadar gözlenen %16 lık termal bozunma 2 mol H₂O, 2 mol CH₃COO⁻ grubunun ayrışmasından kaynaklandığını göstermektedir. 400 °C' ye kadar gerçekleşen %50 lik kütle kaybı ise 4 mol C₆H₅CO⁻ grubunun ayrıştığını göstermektedir. 400 °C'den sonraki %30'luk kütle kaybı ise geri kalan organik bozunmaları ve CuO oluşumunu göstermektedir.

Ni(II) kompleksinin TGA/DTA eğrisine bakıldığında 100°C 'ye kadar % 2'lük kütle kaybı görünmektedir. Bu kütle kaybının 2 mol kristal suyunun ayrışmasıyla gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu sıcaklıktan 200 °C' ye kadar gözlenen %16 lık termal bozunma 1 mol H₂O, 2 mol CH₃COO⁻ grubunun ayrışmasından kaynaklandığını göstermektedir. 450 °C' ye kadar gerçekleşen %60 lik kütle kaybı ise 4 mol C₆H₅CO⁻, 4 mol NH₂ grubunun ayrıştığını göstermektedir. 450 °C'den sonraki %22'lik kütle kaybı ise geri kalan organik bozunmaları ve NiO oluşumunu göstermektedir

Fe(II) kompleksinin TGA/DTA eğrisine bakıldığında 200 °C 'ye kadar %4'lük kütle kaybı görünmektedir. Bu kütle kaybının 2 mol kristal suyunun ayrışmasıyla gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu sıcaklıktan 300 °C' ye kadar gözlenen %36 lık termal bozunma 2 mol H₂O, 2 mol CH₃COO⁻, 2 mol C₆H₅CO⁻ grubunun ayrışmasından kaynaklandığını göstermektedir. 400 °C' ye kadar gerçekleşen %30 lik kütle kaybı ise 2 mol C₆H₅CO⁻, 4 mol NH₂ grubunun ayrıştığını göstermektedir. 400 °C'den sonraki %10'luk kütle kaybı ise geri kalan organik bozunmaları ve FeO oluşumunu göstermektedir.

Cd(II) kompleksinin TGA/DTA eğrisine bakıldığında 100 °C ‘ye kadar %4’lük kütle kaybı görülmektedir. Bu kütle kaybının 2 mol kristal suyunun ayrışmasıyla gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu sıcaklıktan 500 °C’ ye kadar gözlenen %66 lık termal bozunma 2 mol H₂O, 2 mol CH₃COO⁻, 4 mol C₆H₅CO⁻ ve 4 mol NH₂ grubunun ayrışmasından kaynaklandığını göstermektedir. 400 °C’ den sonraki %30’luk kütle kaybı ise geri kalan organik bozunmaları ve CdO oluşumunu göstermektedir.

5.6 Manyetik Duyarlılık Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Standart madde ve sentezlenen metal komplekslerinin manyetik duyarlılık ölçümleri alınmıştır. Manyetik duyarlılık ölçümlerinden standart maddenin C_{BAL} değeri bulunmuştur ve daha sonra her bir numune için 25 °C’de manyetik duyarlılık ölçümleri alınarak BM cinsinden değerleri alınmıştır. Hesaplanan ölçüm değerleri ise Tablo 5.3’de gösterilmiştir.

Tablo 5.3 Sentezlenen Bileşiklerin Kapalı Formülleri, C_{BAL}, X_g, X_m, μ_{eff}

Kod	Kapalı Formül	C _{BAL}	X _g	X _m	Mf
(1-a)	C ₄₆ H ₄₆ N ₆ O ₁₃ Zn	Diamagnetik			
(1-b)	C ₄₆ H ₄₈ CuN ₆ O ₁₄	Madde miktarı çok az			
(1-c)	C ₄₆ H ₄₆ N ₆ NiO ₁₃	0,971	4,62x10 ⁻⁶	4,38x10 ⁻³	3,24
(1-d)	C ₄₆ H ₄₈ FeN ₆ O ₁₄	0,971	2,098x10 ⁻⁵	0,0202	6,97
(1-e)	C ₄₆ H ₄₈ CdN ₆ O ₁₄	Diamagnetik			

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

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

Yukarıda **Tablo 5.3**’deki bilgilere dayanarak Cu(II) kompleksine bakıldığında paramagnetik olduğu tespit edildi fakat madde miktarının az olması sebebiyle manyetik duyarlılığı ölçülemedi. Bu kompleks için TGA/DTA sonucu Cu(II) kompleksinin oktahedral yapıda olduğu düşünülmektedir. Bununla beraber Cu(II) kompleksinin mono nükleer oktahedral yapıda olduğu gözlemlenmektedir.

Ni(II) kompleksi için manyetik moment değeri 3,24 BM olarak ölçülmüş (2,8-3,1 BM) olduğu ve literatür verilerine uyumlu olduğu görülmektedir. Ni(II) kompleksi için oktahedral geometride olduğu önerilmiştir [44]. Fe(II) kompleksi için manyetik moment 6,97 olarak ölçülmüş literatür ile uyumluluk göstermektedir [45]. Buna göre Fe(II) kompleksinin oktahedral yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Cd(II) ve Zn(II) kompleksleri diamagnetik özellik göstermektedir.



KAYNAKLAR

- [1] Greenhill, J.V. ve Lue, P. (1993). Amidine derived 1,3-diazabuta-1,3-dienes as potential antibacterial and antifungal agents. *Medicinal Chemistry program*. **30**, 203.
- [2] Bibhesh, K.S., Bhojak, N., Mishra, P. ve Garg, B.S. (2008). Copper(II) complexes with bioactive carboxamide: Synthesis, characterization and biological activity. *Spectrochimica Acta. Part A70*, 758–765.
- [3] Lippert, B. (2000). Multiplicity of Metal İon Binding Patterns to Nucleobases. *Coordination Chemistry Reviews*. **200–202**:487–516.
- [4] Dangel, B., Clarke, M., Haley, J., Sames, D. ve Polt, R. (1997). Amino Acid-Derived Ligands for Transition Metals; Catalysis via a Minimalist Interpretation of Metalloprotein. *Journal of the American Chemical Society*. **119**, 10865.
- [5] Lewis, E.A. ve Tolman, W.B. (2004). Reactivity of Dioxygen-Copper Systems. *Chemical Reviews*. **104**, 1047-1076.
- [6] Guo, Z, ve Sadler, P.J. (1999). Metals in medicine. *Angewandte Chemie International Edition*. **38**:1512–1531.
- [7] F. Schiaffella, R. Fringuelli, V. Cecchetti, et al., *Farmaco*, 44(11), 1031 – 1044 (1989).
- [8] US Patent No. 0275004 (2008).
- [9] C. Dittrich, V. Dieras, P. Kerbrat, et al., *Investig. New Drugs: J. New Anticancer Agents*, 347 – 352 (2003).
- [10] F. J. Torriani, M. Rodriguez-Torres, J. K. Rockstroh, et al., *New Engl. J. Med.*, 351(5), 438 – 450 (2004).
- [11] Miessler G. L. ve Tarr D. A. (Çeviri Editörleri: Karacan, N., Gürkan, P.) *İnorganik Kimya*, (2002), Palme Yayıncılık, Ankara.

- [12] Basolo, F., Johnson, R. (1964).The Metal Complex Coordination Chemistry. Newyork, 50-60.
- [13] Heinert, D., Martell, A.E., 1962. Pyridoxine and pyridoxal analogs. V. syntheses and infrared spectra of Schiff bases. American Chemical Society Journal, 84(17): 3257-3263.
- [14] Bekaroğlu, Ö., 1972. Koordinasyon Kimyası. Kurtuluş Matbası, Birinci Baskı, İstanbul Üniversitesi, Kimya Fakültesi Yayını, İstanbul.
- [15] Tunalı, N. K. ve Özkar, S.(1999).Anorganik Kimya, Gazi Kitapevi Yayınları, Ankara.
- [16] Dede, B. (2007). Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Isparta. 134s.
- [17] Us, Ş. (2006). Çok Dişli Ligandların Yeni Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek lisans tezi*, Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş.
- [18] Levent, A. (2001). Süstitüe Salisilaldehitlerin 1-Amino-5-Benzoil-4 Fenil-1HPirimidin -2-on ile Schiff Bazlarının Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Yüksek lisans tezi*, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [19] Çelebi, M. (2006).N-aminopirimidin ve 1,2-dibromoetandan türeyen bazı asiklik metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu .Yüksek lisans tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [20] Sarıkahya, Y., Güler, Ç.,Sarıkahya, F.(1987). *Genel Kimya II*.
- [21] [Keskin, H. (1975). Gıda Kimyası, İstanbul Üniv. Yayınları, 3. Baskı, İstanbul, 1046 s.
- [22] Aşçı, B.(2004). Synthesis and antibacterial activity of 4- benzoyl-1-methyl-5-phenyl-1H-pyrazole-3-carboxylic acid and derivates. *II Farmaco*Doktora tezi, İstanbul.

- [23] Arslan, A. (2005). *Geçiş Metallerinin Kompleksleri Halinde Analizi* (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [24] Solomons G. ve Fryhle G.(Çeviri Editörleri: Okay, Yıldırım.) *Organik Kimya*, (2002), Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- [25] Ravinder, V., Swamy, S. J., SriHari, S. ve Lingaiah, P. (1985). Synthesis and spectral studies of copper (II) complexes with amide group ligands.*Polyhedron*. **4**: 1511.
- [26] Drago, R., Wentz, S.A. ve Carlson, R.L. (1962).Thermodynamic Data for Iodine Adducts with a Series of Substituted N,N-Dimethylamides. *Journal of the American Chemical Society*. **84**: 1106.
- [27] Conlon, D. A. ve Yasuda, N. A. (2001). Practical Synthesis of Chiral N,N'-Bis(2'-pyridinecarboxamide)-1,2-cyclohexane Ligands.*Synthesis* .**343**:1615- 1650.
- [28]Collinson, S. R., Gelbrick, T., Hurshtouse,M. B. ve Tucker ,J. H. R. (2001). Pyridine carboxamide and pyrazole palladium(II) complexes as catalyst precursors for phenylacetylene polymerization. *Chemistry Communications*. **1**:1-131.
- [29]Rybalova, T. V., Krivopalov, V. P., Gatilov, Yu. V., Nikulicheva, O. N. ve Shkurko, O. P. (2007). Supramolecular structure of 6- phenil-2-cloropyrimidine-4-carboxamide and its complexes with dioxane and ethanol.*Journal of Structural Chemistry*. **48**:318-324.
- [30] Sönmez, M. (1998). Coordination Compounds of Copper(II), Nickel (II), cadmium(II), Cobalt(II) and Zinc(II) with Dibenzoylacetyl-N-substituephenylamides. *Bulletin of Pure and Applied Sciences*. **2**, 111-116.
- [31] Sönmez, M. (2001). Synthesis and Characterization of copper(II), nickel (II), cobalt(II), cadmium(II) and Zinc(II) Complexes with 2-Benzoyl-3-hydroxy-1-naphthylamino-3-phenyl-2-propen-1-on. *Turkish Journal of Chemistry*. **25**, 181-185.
- [32] Tezcan, M. (1990). *4-Benzoyl-5-Fenil-2,3-Furandion'un Üretan ve Türevleriyle Verdiği Reaksiyonlar*. (Doktora Tezi) Erciyes Üniversitesi Kayseri.
- [33] Sarioğlu, A, O. Tok, T, T. Akkurt, M. Tahir, M, N. Sönmez, M.N-3,4(dichlorophenyl)-3-oxo-3- phenyl-2-(phenylcarbonyl)propanamide and its Cu(II) complex

- [34] Sönmez, M. ve Hacıyusufoğlu, M.E. (2006). Synthesis, Characterization and Antimicrobial Studies of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) Schiff Base Complexes Derived from Acetylaceton with 1-Amino-5-Benzoyl-4-Phenyl-1H-Pyrimidine-2-One. *Asian Journal of Chemistry*, **18**, 2032-2036.
- [35] Rybalova, T. V., Krivopalov, V. P., Gatilov, Yu. V., Nikulicheva, O. N. ve Shkurko, O. P. (2007). Supramolecular structure of 6-phenyl-2-chloropyrimidine-4-carboxamide and its complexes with dioxane and ethanol. *Journal of Structural Chemistry*. **48**:318-324.
- [36] Sönmez, M. (2003). Synthesis and Spectroscopic studies of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) Schiff Base Complexes from 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-on with 2-Hydroynaphthaldehyde. *Polish Journal of Chemistry*, **77**, 397-402.
- [37] Terzioğlu, N. ve Gürsoy, A. (2003). Synthesis and anticancer evaluation of some new hydrazone derivatives of 2,6-dimethylimidazo[2,1-b]-[1,3,4]thiadiazole-5-carbohydrazide. *European Journal of Medicinal Chemistry*,
- [38] Kempe, R., Brenner, S. and Arndt, P., 1996. Tris(aminopyridinato) zirconium Alkyl, Aryl, and Alkynyl Complexes. *Organometallics* 15, 1071–1074.
- [39] Lah, N., Giester, J., SegedinFuhrmann, H., Brenner, S., Arndt P., and Kempe, R., 1996. Octahedral Group 4 Metal Complexes That Contain Amine, Amido, and Aminopyridinato Ligands: Synthesis, Structure, and Application in α -Olefin Oligo and Polymerization. *Inorg. Chem* 35, 6742-6745
- [40] Téllez, F., López-Sandoval, H., Castillo-Blum, S. E and Barba-Behrens, N., 2008. Coordination behavior of benzimidazole, 2-substituted benzimidazoles and benzothiazoles, toward transition metal ions. *Arkivoc* (v), 245-275.
- [41] Yenikaya, C., Poyraz, M., Sarı, M., Demirci, F., İlkimen, H. and Büyükgüngör, O., 2009. Synthesis, characterization and biological evaluation of a novel Cu(II) complex with the mixed ligands 2,6-pyridinedicarboxylic acid and 2-aminopyridine. *Polyhedron*, 28(16), 3526-3532.
- [42] Mei, L., Ming, T.H., Rong, L.Q., Jie, S., Zhong, Y.S. and Liang, L.X., 2009.

The synthesis of N–Zn, N–Cu complexes involving 2-amino pyridine and ethylenediamine ligands and application to the Henry reaction, *J Chem. Sci.* 121(4), 435–

[43] Coordinating properties of the amide bond. Stability and structure of metal ion complexes of peptides and related ligands Helmut Sigel, and R. Bruce Martin *hem. Rev.*, 1982, 82 (4), pp 385–426

[44] Çelikel H.G., Sönmez M. (2011). Primidin Halkalı Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Sentezi . *Yüksek Lisans Tezi*. Gaziantep Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Gaziantep

[45] Lescouëzec, R., Vaissermann, J., Toma, L.M., Carrasco, R., Lloret, F. ve Julve, M. (2004). $\text{mer-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpca})(\text{CN})_3]^-$: A new low-spin iron(III) complex to build heterometallic ladder-like chains. *Inorganic Chemistry*. **43**, 2234–2236.