

**YENİ MERKAPTO PİRİMİDİN HALKALI SCHIFF
BAZI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**

**Gaziantep Üniversitesi
Kimya Bölümü
Yüksek Lisans Tezi**

**Danışman
Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ**

**Aydın TUNÇ
Şubat 2014**

© 2014 [Aydın TUNÇ]

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

Tezin Adı: Yeni Merkaptio Pirimidin Halkalı Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin
Sentezi

Öğrencinin, Adı Soyadı: Aydın TUNÇ
Tez Savunma Tarihi: 04.02.2014
Fen Bilimleri Enstitüsü onayı



Doç. Dr. Melih BEDİR
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 (Ünvanı, ADI ve SOYADI):

Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ
Doç. Dr. İbrahim Halil KILIÇ
Yrd. Doç. Dr. Tuğba TAŞKIN TOK



İmzası
.....
.....
.....

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

Aydın TUNÇ

ÖZET

YENİ MERKAPTO PİRİMİDİN HALKALI SCHIFF BAZI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

TUNÇ, Aydın

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Yöneticisi: Prof.Dr. Mehmet SÖNMEZ

Şubat 2014, 90 sayfa

Schiff bazı, primer aminlerle ile karbonil bileşiklerin kondenzasyonundan elde edilen ve azometin (imin) grupları içeren bileşiklerin genel adıdır. Bu bileşiklerin ve komplekslerinin farklı alanlarda farklı amaçlar için kullanıldığı ve önemli özellikler gösterdiği tespit edilmiştir. Biyolojik öneme sahip olan Schiff bazları çeşitli aktivitelerde ve ilaç araştırmalarında dikkat çekmektedir. İmin fonksiyonel grubunu bulundurmasından dolayı Schiff bazları metallerle kolayca kompleks oluşturmaktadır. Bununla birlikte kompleks çalışmalarının çoğu Schiff bazları ile yapılmakta ve antikanser, antibakteriyal, antifungal ve antiinflamatuvar gibi etkileri araştırılmaktadır. Bu çalışmada, çıkış materyali olan 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1*H*-pirimidin-2-tiyon ile 2-hidroksi-5-metoksi benzaldehitin kondenzasyonundan yeni pirimidin halkalı bir Schiff bazı olan (*E*)-(1-(2-hidroksi-5-metoksibenzilidenamino)-4-fenil-2-tiokso-1,2-dihidropirimidin-5-il)(fenil) metanon sentezlenmiş ve yapısı elementel analiz, FT-IR, NMR, Kütle spektrometrisi ile aydınlatılmıştır. Bu ligandın, Mn(II) ile mononükleer oktahedral yapıda ve Cu(II), Ni(II), Co(II) iyonlarıyla ise binükleer yapıda metal kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen bu yeni metal komplekslerin yapıları elementel analiz, TGA/DTA, FT-IR, UV-Vis ve manyetik duyarlılık gibi yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Anahtar kelimeler: *N*-aminopirimidin-2-tion, Schiff bazı, metal kompleks, 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit

ABSTRACT

SYNTHESIS OF A NOVEL SCHIFF BASE CONTAINING MERCAPTO PYRIMIDINE RING AND ITS METAL COMPLEXES

TUNÇ, Aydın

M.Sc. in Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

February 2014, 90 pages

Schiff base is the generic name of compounds which are obtained from primary amines with the condensation of carbonyl compounds and include azomethine (imine) groups. These complexes and with their complexes have been found to be used for different purposes in different fields and to show important features. Schiff bases having biological importance are noteworthy in drug research and in various activities. Due to containing the imine functional group, Schiff bases are easily complexed with metals. Therefore quite a lot of complex work were done with Schiff bases and their substantial influences like anticancer, antibacterial, antifungal, anti-inflammatory have been investigated. In this study, a new Schiff base containing pyrimidine ring, (*E*)-(1-(2-hidroksi-5-metoksibenzilidenamino)-4-fenil-2-tiokso-1,2-dihidro pirimidin-5-il) (fenil) metanon, was synthesized from the condensation of the starting material, 1-amino-5-benzoyl-4-phenyl-1*H*-pyrimidine-2-thione, and 2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde. In addition, structure of this new Schiff base is explained by an elemental analysis, FT-IR, NMR, Mass spectrometries. While Mn(II) complex was mononuclear octahedral structure, Cu(II), Ni(II), Co(II) ions were obtained binuclear metal complexes. The synthesized structures of these novel compounds were elucidated with the methods like, elemental analysis, TGA/DTA, FT-IR, UV-Vis and magnetic susceptibility.

Key Words: Synthesis, *N*-aminopyrimidine-2-thione, Schiff bases, metal complexes, 2-hydroxy-5 –methoxybenzaldehyde.

Çok kıymetli aileme.....

TEŞEKKÜR

Gerek öğrenimim süresince gerekse çalışmalarım esnasında ilgi ve desteğiyle yanımda olan, hoşgörüsünü hiçbir zaman esirgemeyen, sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren çok değerli danışman hocam, sayın Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ'e sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez savunmama katılan değerli jüri üyesi hocalarım Doç. Dr. İbrahim Halil KILIÇ ve Yrd. Doç. Dr. Tuğba Taşkın TOK'a ve kimya bölümündeki diğer öğretim üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

Gerek teorik gerekse deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan ve her türlü desteklerini esirgemeyen tüm deneysel çalışmalarını ortak yürüttüğümüz değerli laboratuvar arkadaşlarım Ahmet Oral SARIOĞLU, İbrahim TAŞKIN ve benim için zaman kavramını gözetmeksizin her an yardımını ve desteğini esirgemeyen çok kıymetli arkadaşım Mehmet Emin HACIYUSUFOĞLU'na, bölümümüz araştırma görevlilerinden sayın Arş. Gör. Yusuf YILMAZ ve sayın Arş. Gör. Hatice Gamze SOĞUKÖMEROĞULLARI ve organik kimya laboratuvarından kıymetli arkadaşım Eyüp BAŞARAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalıştığım kurumda mesai kavramını gözetmeden çalışan, benim eksik bırakmış olduğum görevlerimi yerine getiren, hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan değerli öğretmen arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca hiçbir maddi ve manevi fedakârlıktan kaçınmayan sevgili aileme ve manevi desteklerini esirgemeyen çok kıymetli arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar LİSTESİ	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
SEMBOLLER/KISALTMALAR LİSTESİ	xi
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	4
KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1. Koordinasyon Bileşikleri.....	4
2.2. Pirimidinler Hakkında Genel Bilgi.....	6
2.3. Schiff Bazları.....	10
2.3.1. Schiff Bazlarının Genel Sentezi.....	12
2.3.2. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktiviteleri.....	14
2.3.3. Schiff Bazlarının Katalizör Olarak Aktiviteleri.....	20
2.3.4. Polimerler.....	20
2.3.5. Boyalar.....	20
2.3.6. Mişel uygulamaları (Miscellaneous Applications).....	21
BÖLÜM 3	22
MATERYAL VE METOTLAR	22
3.1. Materyal.....	22
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	22
3.1.2. Kromatografik Analizler.....	23
3.1.3. Erime Noktası Tayinleri.....	23
3.1.4. Elemental Analiz.....	24
3.1.5. Spektral Analizler.....	24
3.2. METOTLAR.....	25
3.2.1. Tiyosemikarbazon Sentezi.....	25
3.2.2. 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion Sentezi.....	26
3.2.3. Fenil-[4-fenil-1-(1-feniletildenamino)-6-tiyookso-1,6-dihidropiridin-3-il]-metanon (Alkil pirimidintiyonamin) Sentezi.....	26
3.2.4. 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1 <i>H</i> -pirimidin-2-tiyon (N-aminopirimidin-2-tiyon) elde edilmesi.....	27
BÖLÜM 4	28
BULGULAR	28
4.1. Sentezlenen Maddeler.....	28
4.1.1. (E)-(1-(2-hidroksi-5-metoksibenzilidenamino)-4-fenil-2-tiokso-1,2-dihidro pirimidin-5-il)(fenil)metanon'un sentezi (HL).....	28
4.1.2. Cu(II) Kompleksinin Sentezi (1-a).....	30

4.1.3. Co(II) Kompleksinin Sentezi (1-b).....	31
4.1.4. Ni(II) Kompleksinin Sentezi (1-c)	33
4.1.5. Mn(II) Kompleksinin Sentezi (1-d).....	34
BÖLÜM 5	36
TARTIŞMA VE SONUÇ	36
5.1. Schiff Baz Ligandının Sentezi	36
5.2. Schiff Baz Ligandının Metal Komplekslerinin Sentezi.....	36
5.3. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi.....	39
5.4. Sentezlenen Bileşiklerin UV-Görünür Bölge Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	40
5.5. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	41
5.6. Sentezlenen Bileşiklerin Manyetik Duyarlılık Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	42
5.7. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrolitik iletkenliklerinin Değerlendirilmesi.....	44
5.8. Sentezlenen Bileşiklerin ¹ H-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	44
5.9. Sentezlenen Bileşiklerin ¹³ C-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	45
5.10. Sentezlenen Bileşiklerin TGA Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	45
KAYNAKLAR	47
EKLER	55

TABLolar LİSTESİ

	SAYFA
Tablo 1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	22
Tablo 2. Sentezlenen Bileşiklerin Muhtemel Molekül Yapısı ve Literatürdeki Yeri	37
Tablo 3. Sentezlenen Bileşiklerin; Kapalı Formülleri, Verimleri, Erime Noktaları ve Renkleri	39
Tablo 4. Sentezlenen Bileşiklerin Kapalı Formülleri ve Elemental Analiz Sonuçları	39
Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin FTIR sonuçları.....	41
Tablo 6. Sentezlenen Bileşiklerin Kapalı Formülleri, C_{BAL} , X_g , X_m ve μ_f değerleri.....	43

ŞEKİLLER LİSTESİ

	SAYFA
Şekil 1. Fe ⁺² iyonun porfirin halkası ile yaptığı kompleks (Dede, 2007).....	5
Şekil 2. Pirimidin bazının yapısı (Tüzün, 2005)	6
Şekil 3. Pirimidin türevleri (Tüzün, 2005).....	7
Şekil 4. Pirimidin halkası içeren bazı bileşikler (Simo vd., 2000).....	7
Şekil 5. 4,6-diamino-5-hidroksi-2-merkaptopirimidin yapısı (Mostafa ve Badria, 2008).....	9
Şekil 6. Sentezlenen Ag ve Pd komplekslerinin kompleksleri genel yapısı (Mostafa ve Badria, 2008).....	10
Şekil 7. Fenol-imin, Keto-amin tautomerisi (Şenyüz, 2008).....	11
Şekil 8. Schiff bazlarının oluşum mekanizması (Karakaplan, 2008).....	12
Şekil 9. DAP ile 2-Amino-Tiyofenin kondensasyon tepkimesi (Atkins ve Carey, Org. Chem., 2001).	13
Şekil 10. Polidentat bir Schiff baz sentezi (Sönmez vd. 2010).....	16
Şekil 11. Sentezlenen Schiff baz ligandın yapısı (Sönmez vd, 2012).....	16
Şekil 12. Sentezlenen Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin genel gösterimi (Sönmez vd. 2012).....	17
Şekil 13. Antimalaryal özellik gösteren madde (Da Silva, 2010).....	17
Şekil 14. Antibakteriyal özellik gösteren madde (Kumar vd., 2009).....	18
Şekil 15. Antifungal özellik gösteren bir Schiff bazı yapısı (Kumar vd., 2009).....	18
Şekil 16. Antiviral özellik gösteren madde (Kumar vd., 2009).....	19
Şekil 17. Anticandida ve antikanser aktivite gösteren madde (Taguchi vd, 1988).....	20
Şekil 18. Tiyosemikarbazon sentezi (Dikmen vd., 1984).....	25
Şekil 19. 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion Sentezi (Ziegler vd. 1967; Ott vd. 1967).....	26
Şekil 20. Alkil pirimidin Tiyonamin Sentezi (Akçamur vd., 1989).....	26
Şekil 21. N-aminopirimidin-2-tiyon'un sentez şeması (Akçamur vd., 1989).....	27
Şekil 22. Muhtemel Schiff baz ligandının sentez şeması	28

Şekil 23. Sentezlenen $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{AcO})_2 (\text{H}_2\text{O})_2$ Kompleksinin muhtemel yapısı	30
Şekil 24. Sentezlenen Co(II) Kompleksinin muhtemel yapısı	32
Şekil 25. Sentezlenen Ni(II) Kompleksinin muhtemel yapısı	33
Şekil 26. Sentezlenen Mn(II) Kompleksinin muhtemel yapısı	35
Şekil 27. Schiff Baz Reaksiyonunun Muhtemel Oluşum Mekanizması	40
Şekil 28. Sentezlenen Kompleklerin Manyetik Duyarlılık Ölçümünde Kullanılan Formüller	43
Şekil 29. Bileşik (1)'in molekülünün $^1\text{H-NMR}$ için numaralanmış gösterimi	44

SEMBOLLER/KISALTMALAR LİSTESİ

°C	Santigrad
$\mu\text{S/cm}$	İletkenlik birimi
π	Elektronik geçiş türü
$^{13}\text{C NMR}$	Karbon 13 nükleer manyetik rezonans
$^1\text{H-NMR}$	Proton nükleer manyetik rezonans
BM	Manyetik duyarlılık birimi (Bohr Magneton)
d	Dublet
DMF	Dimetilformamit
$\text{DMSO-}d^6$	Döterodimetilsülfoksit
e.b.	Eğilme bandı
FT-IR	Fourier transform Infrared
g	Gram
g.b	Gerilme bandı
<i>In vitro</i>	Laboratuar ortamında, yapay koşul
İTK	İnce tabaka kromatografisi
<i>J</i>	Etkileşme sabiti
LH	Ligand
M	Metal
mg	Miligram
mL	Mililitre
mmol	Milimol
MS	Kütle Spektroskopisi
n	Elektronik geçiş türü
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
Ph	Fenil
ppm	Milyonda bir (NMR spektrumlarında ölçü birimi)
S	Singlet

UV-Görünür Bölge

t

THF

Ultraviyole Görünür Bölge

Triplet

Tetrahidrofüran

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Günlük hayatımızın neredeyse her alanında çok değişik yapı ve kullanım şekli ile karşımıza çıkan kompleks bileşiklerinin diğer adıyla koordinasyon bileşiklerinin sınırsız kullanım alanı olmasından dolayı gün geçtikçe önemi artmaktadır. 18. yüzyılın başlarında Diesbach tarafından sentezlenen ve Prusya mavisi olarak bilinen yapı ilk koordinasyon bileşiğidir.

19. Yüzyılın sonlarında kimyacılar, koordinasyon bileşiklerinin bağ yapılarını tam anlamıyla anlamış değillerdi. Alfred Werner' in 1893 yılında öne sürdüğü teoriler koordinasyon bileşiklerinin bağ yapılarını açıklamada çok önemli bilgiler vermiş, Werner ise bu teoriler üzerinde yirmi yıl çalışmış ve 1913 yılında Nobel ödülü alan ilk anorganik kimyacı olmuştur. Werner teorileri koordinasyon kimyasının temelini oluşturmuş ancak modern çalışmalar Werner kuramını geliştirmesine rağmen pek değiştirememiştir (Gündüz, 1994).

A. Werner tarafından çeşitli tipte ligandların geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerle ilgili ilk bilimsel çalışmalar yapılmış ve koordinasyon kimyasının esas temelleri bu bilim adamının 1910'lu yıllardaki başarılı çalışmaları üzerine kurulmuştur. Bugün koordinasyon bileşiklerinin girmediği alan neredeyse yok gibidir (Bekaroğlu, 1972).

Koordinasyon bileşikleri, merkezinde genellikle metal atomu veya katyonların bulunduğu ve çevresinde nötral molekül veya anyonların ligantlar halinde koordine olduğu yapılardır. Ligantlar yapılarında bir veya daha fazla sayıda donör atom bulundurulabilirler. Tek donör atomlu ligantlar sadece bir donör atomla merkez atoma bağlanabileceğinden dolayı bu ligantlara tek dişli ligantlar adı verilir. Tek dişli ligantlara örnek olarak CO, NH₃ ve F⁻ yapılarını gösterebiliriz. Yapılarında iki veya

daha çok sayıda donör atom bulduran ligantlar da bulunabilir. Bu tür ligantların merkez atoma iki veya daha fazla uçtan bağlanmasıyla şelat kompleks bileşikler elde edilir (Tunalı ve Özkar, 1999).

Aktif karbonil grubu ve primer aminin kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren ligantlara “*Schiff Bazları*” denilmektedir. Bu bileşiklerin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı olarak incelenmiştir. Schiff bazları aminotiyoller, *o*-aminofenoller, amino asitler ve aminoalkollere asetil aseton veya salisilaldehit katılması yöntemiyle türetilir (Şener, 1999). Schiff bazı ve geçiş metalleriyle aromatik ve alifatik yapıda çok sayıda metal kompleksleri çalışmaları yapılmıştır (Tuna, 2004).

Koordinasyon bileşikleri ile ilgili yapılan çalışmalar her geçen gün artma eğilimindedir. Bu bileşikler tıpta, polimer kimyada, ilaç sanayinde, boya eldesinde, biyolojik aktivitelerin açıklanmasında ve içme sularının sertliklerinin giderilmesinde kullanılmasından dolayı araştırmacılar tarafından yoğun ilgi görür. Son yıllarda, koordinasyon bileşiklerinin önemli bir kısmını oluşturan Schiff bazlarıyla ilgili çalışmalarda en çok kullanılan ligantlar aldehit ve ketonların primer aminlerle reaksiyonları sonucunda oluşturulan Schiff bazlarıdır. Schiff bazlarıyla ilgili çalışmalarda aldehit ve ketonlar çok önemli yer tutmaktadır. Schiff bazı çalışmaları genellikle ligandlar azot, oksijen ve kükürt donör atomları üzerinden metal atomuna koordine olurlar (Black ve Ark, 1973).

Günümüze kadar birçok yeni Schiff bazları sentezlenmiş ve bu Schiff bazlarının çeşitli alanlardaki özellikleri incelenmiştir. Schiff bazları tıp, kimya, farmasötik kimya ve endüstrinin değişik alanlarında kullanım özelliğine sahip olan oldukça değerli bir kimyasaldır. Özellikle de biyolojik aktiviteleri üzerine son zamanlarda inanılmaz derecede yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bazı Schiff baz sentezlerinin hem tıp hem de ilaç sanayinde öne çıkmasıyla ilaç etken maddesi olabilecek yeni türevlerin sentezi de oldukça artmıştır. Buradaki amaç daha güçlü etkiye sahip, dirençli, kullanışlı, yüksek seçicilik özelliği gösteren ve kullanıcıya daha az yan etkisi olan bir maddeye ulaşabilmektir.

Yapılan bazı araştırmalarda, azometin fonksiyonel grubu taşıyan Schiff bazlarının antikanser (Ouf vd. 2010), antibakteriyal (Mohamed vd. 2005), anti-inflammatuvar (Nirmal vd. 2010) ve antifungal etkilerinin (Shivakumar vd. 2008) olduğu belirtilmektedir.

Bu çalışmada, çıkış materyali olarak kullanılan 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1*H*-pirimidin-2-tiyon (*N*-aminopirimidin-2-tiyon) ile 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehitin kondenzasyonundan yeni bir heterosiklik Schiff bazı olarak, (*E*)-(1-(2-hidroksi-5-metoksibenzilidenamino)-4-fenil-2-tiokso-1,2-dihidropirimidin-5-il)(fenil)metanon sentezlenmiştir. Bu Schiff baz ligandın Mn(II) ile verdiği reaksiyondan mononükleer oktahedral yapıda bir kompleks elde edilirken, Cu(II), Ni(II), Co(II) iyonlarıyla reaksiyonundan ise binükleer oktahedral yapıda metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapıları; elementel analiz, IR, UV-Vis. ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TGA, elektrolitik iletkenlik ve manyetik duyarlılık yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

BÖLÜM 2

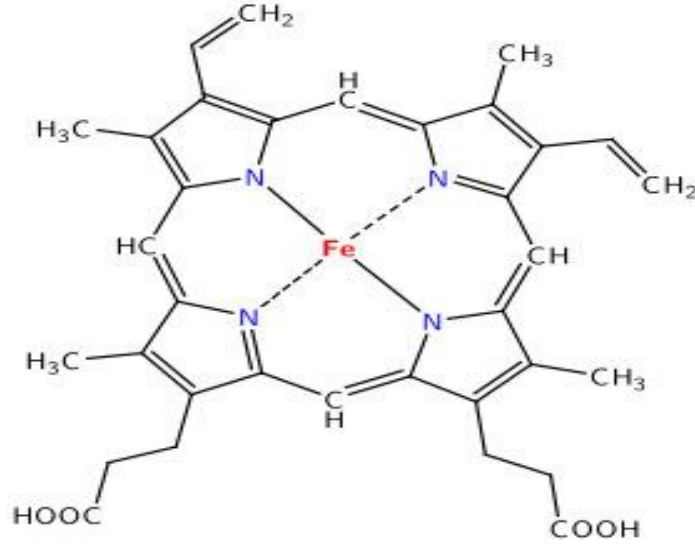
KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Koordinasyon Bileşikleri

Koordinasyon bileşiklerinin endüstri alanındaki önemi giderek artmaktadır. İlaç sanayinde, tıp alanındaki biyolojik olayların açıklamasında, tarım alanında, roket yakıtı elde edilmesinde ve daha birçok alanda bu bileşiklerden yararlanılmaktadır. Yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezlerinin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir (Zigi ve Zhenhuan, 1990; Ramachandrallah vd., 1989; Basolo ve Johnson, 1964).

Yapılarında oksokrom gruplar bulunduran Schiff bazlarından elde edilen metal kompleksleri renkli maddelerdir ve bu nedenle boya endüstrisinde ve özellikle de tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır (Behrens vd., 1996).

Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri çok büyük öneme sahip olup bunun tipik örneklerinden biri de hemoglobindir. Hemoglobinin oksijen taşımasındaki etkisi hayati derecede önemlidir. Hemoglobin Fe^{+2} iyonu ile porfirinin yaptığı bir komplekstir (Dede, 2007). Benzer şekilde, bitkilerin yeşil rengini almasında etkili olan pigment madde, klorofildir ve fotosentez olayını katalizlemektedir. Klorofil bir magnezyum-pirol şelatıdır. Metal iyonlarının pirol sistemleri ile meydana getirdikleri kompleks yapılar biyolojik enzim yani katalizör görevi görmektedir. Bu katalizörler bazen canlılar için çok tehlikeli olabilecek reaksiyonları da başlatabilir hatta biyolojik bünyedeki hücre büyüme hızını değiştirerek günümüzde kanser olarak adlandırılan hastalıklara neden olurlar. Koordinasyon kimyası bu tür reaksiyonlara neden olabilecek kompleks bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasına yardımcı olmaktadır (Serin, 1980).



Şekil 1. Fe⁺² iyonun porfirin halkası ile yaptığı kompleks (Dede, 2007)

Koordinasyon bileşikleri eski çağlardan beri boyar madde yapımında kullanılır ve bu bileşiklere örnek olarak Prusya mavisi, Aurolin (K₃[Co(NO₂)₆].6H₂O, sarı) ve Alizarin kırmızısı (1,2-dihidroksi-9,10-antikinon un kalsiyum ve alüminyum tuzları) verilebilir. Bu bileşiklerin dikkat çekici renkleri ve tepkimelerdeki renk değişimleri eski literatürlerde açıklanmış ve sonraki çalışmalara zemin hazırlamıştır (Miessler ve Tarr 2002).

Kompleks bileşiklerinin kararlılıklarını metalin ve ligandların yapısı da etkiler. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılıklarına etki eden faktörler:

1. İyonun yükü
2. Metal iyonunun büyüklüğü
3. İyonlaşma gerilimi
4. Kristal alan kararlılık enerjisi

Farklı ligandlarla oluşan kompleks bileşiklerinin kararlılığı iyonlaşma geriliminin büyümesi ile artar: +1 yüklü iyonlar için Li>Na>K>Rb>Cs sırası geçerlidir. +2 yüklü iyonlar için ise Mg>Ca>Sr>Ba>Ra sırası geçerlidir. Metal yükünün komplekslerin kararlılığına olan etkisi iyon yarıçapının kararlılığa olan etkisinden daha belirgindir. Komplekslerin kararlılığı sadece yük-yarıçap ilişkisine bağlı değildir. Aynı zamanda kristal alan kararlılık enerjisine de bağlılık söz konusudur. +2 ve +3 yüklü metallerin oluşturduğu komplekslerin kararlılığı için aşağıdaki sıra geçerlidir (Levent, 2001).

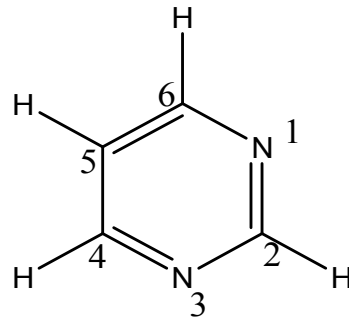
$d^0 > d^1 > d^2 > d^3 \leftrightarrow d^4 > d^5 > d^6 > d^7 > d^8 \leftrightarrow d^{10}$ genellikle metalin değeri arttıkça elementlerin yapısına bağlı olan koordinasyon sayısı da doğru orantılı olarak değişmektedir. Metal değeri ne kadar büyük olursa koordinasyon sayısı da o kadar büyük olur. Dört veya altı koordinasyon sayısına sahip metallerin oluşturduğu kompleks bileşikleri en kararlıları ve en çok incelenenleridir (Levent, 2001).

Koordinasyon bileşiklerinin yapılarını, kararlılıklarını ve oluşum mekanizmalarını aydınlatmak için spektroskopik, potansiyometrik, analitik, magnetokimyasal, stereokimyasal, kinetik ve yeni bir yöntem olan termal metotlar kullanılmaktadır. Elde edilen kantitatif sonuçların güvenilirliği yüksek olduğundan dolayı koordinasyonculara yeni sentez yöntemleri ve uygulama alanlarının yolunu açmaktadır (Us, 2006).

2.2. Pirimidinler Hakkında Genel Bilgi

Pirimidin bazı renksiz olup kaynama noktası 124 °C dir. Heterosiklik halka sistemine sahip olan pirimidinler doğada çok yaygındır. Başta nükleik asit bazları olmak üzere, ayrı veya bitişik halkalı olarak B grubu vitaminlerinden tiyamin, riboflavin ve folik asitte, bazı alkaloidlerin yapılarında pirimidin bulunur (Tüzün, 2005).

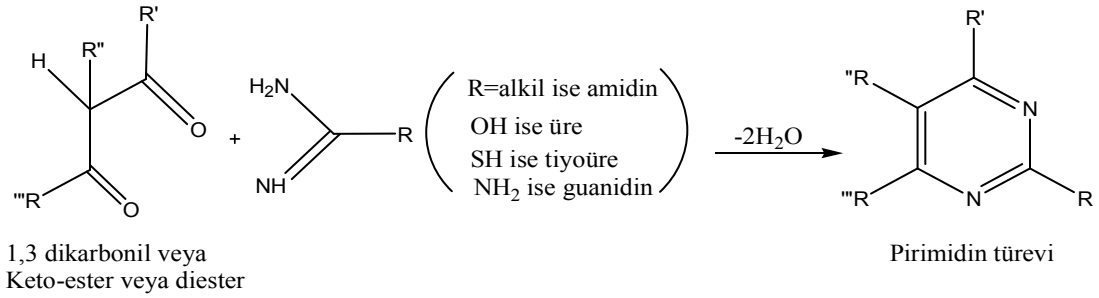
Yönetici moleküller olan hem DNA hem de RNA yapılarının yapıtaşları olan pirimidin bazlarında 1 ve 3 konumlarında azot atomları bulunur (**Şekil 2.**). Pirimidinler biyolojik olaylarda etkin bir rol oynamaktadırlar (Er, 2002; Masterson vd., 1998).



Şekil 2. Pirimidin bazının yapısı (Tüzün, 2005)

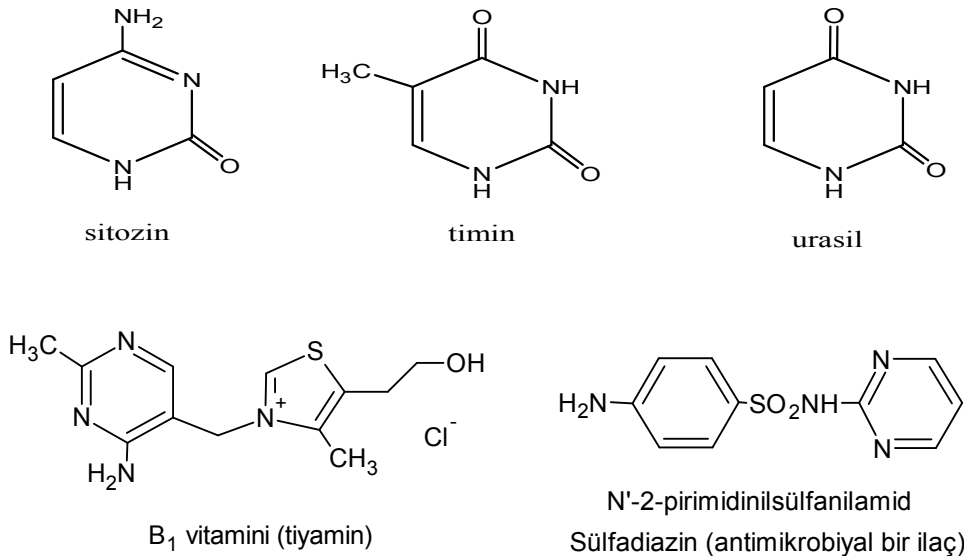
Pirimidin halka sistemi genelde 1,3-dikarbonil bileşiği ile iminoamidlerin (amidinler, üre, tiyoüre, guanidin) kondenzasyonundan oluşabilirler (**Şekil 3.**). Amidinlerin, 2-

Alkil üre, 2-hidroksi tiyöüre, 2-tiyol ve guanidin bileşikleri ile reaksiyonundan ise 2-amino pirimidin türevlerinin sentezi yapılabilir (Tüzün, 2005).



Şekil 3. Pirimidin türevleri (Tüzün, 2005)

Pirimidin, yapısında iki adet heteroatom (N atomu) bulunduran altı üyeli bir halkaya sahiptir. Doğal ve yapay olmak üzere pek çok pirimidin çeşidine rastlamak mümkündür. Nükleik asit bileşiklerinde bulunan pirimidin bazıları (timin, sitozin, urasil), pirimidin halkasının kompleks yapılar oluşturmaya yatkınlığından dolayı bu konu biyoorganik kimya alanında çalışma yapan araştırmacıların dikkatlerini çekmektedir. Ayrıca nükleik asitlerde, koenzimlerde ve günümüzde sentezlenen bazı ilaçlarda bulunan ve pirimidin halkası içeren bileşiklerin biyolojik sistemdeki rolü oldukça önemli olup pirimidin halkası da metal iyonları için potansiyel bağlanma bölgesini oluşturmaktadır (Simo vd., 2000).



Şekil 4. Pirimidin halkası içeren bazı bileşikler (Simo vd., 2000)

Metal komplekslerin antitümör etkisi ya da biyolojik sistemlerde metal-nükleik asit etkileşmesi genel olarak birçok redoks işleme dayalı olduğu için pirimidinlerin metal

kompleks çalışmaları elektrokimyasal ve katalitik özellikleri bakımından da önem taşımaktadır (Cini vd., 2002).

Pirimidin bazları hidrojen bağları sayesinde nükleik asitlerin komşu molekülleri ile bağlantı oluşturmaktadır. Yine bu pirimidin bazları hidrojen bağları sayesinde protonların molekülden moleküle geçişlerini veya difüzyonunu sağladıkları için biyokimyada önemli ölçüde yer almaktadır (Jefferey, 1991).

Pirimidinlerin kompleks bileşikleri ile aminoasit bileşiklerinin pirimidin halkasının yüzeyine yapışarak oluşturdukları bileşiklerle reaksiyonu sonucu oluşan kompleks yapılar moleküler biyolojide önemli yer tutmaktadır. Ayrıca bu kompleks bileşik çalışmaları, bu bileşiklerin tıptaki uygulamalarında oldukça önemli yer tutmaktadır (Arronz vd., 2000).

Pirimidinlerin ve pirimidin bileşiklerinin iki veya üç halkalı olan türevleri ilaç araştırmalarında etkin rol oynar. Çünkü bu bileşikler farklı makro yapılarla ve reseptörlerle reaksiyon verebilmektedirler. Bu sebepten dolayı pirimidinlere ve pirimidin bileşiklerinin iki ya da üç halkalı türevlerine ilaç araştırmalarında sürekli olarak ilgi artmaktadır.

Pirimidin ve furan halkasının etkileşmesiyle furopirimidin türevleri meydana gelir. Furopirimidin türevleri de herbisit, antitümoral ve kemoterapik etki gibi değişik biyolojik etkilere neden olan heterohalkalı bileşikler olarak bilinmektedir. Geçmişte bu bileşiklerin özellikle halka üzerinde farklı pozisyonlarda amino ve hidroksi grupları içeren bir çok türevi sentezlenmiş ve bu yapıların bir çoğunun biyolojik aktivite gösterdiği gözlenmiştir. Bu bileşiklerin sentezlerinde çok basamaklı yöntemler kullanılmıştır ve çıkış maddesi ve reaktif olarak pahalı ve zor temin edilebilen bileşikler kullanılmıştır (Sarıkaya, 2007).

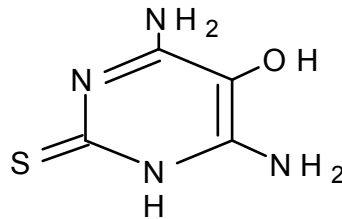
Pirimidin bileşikleri böcek ilaçlarının eldesinde ve ağır geçiş metal iyonlarının eser halindeki miktarlarının tespitinde de kullanılmaktadır (Abbaspour, 2002).

Pirimidinlerin farklı türevleri, kanser hastalığının tedavi edilmesinde kullanıldığı için ilaç sanayisinde önemli oranda yer almaktadır (Er, 2002).

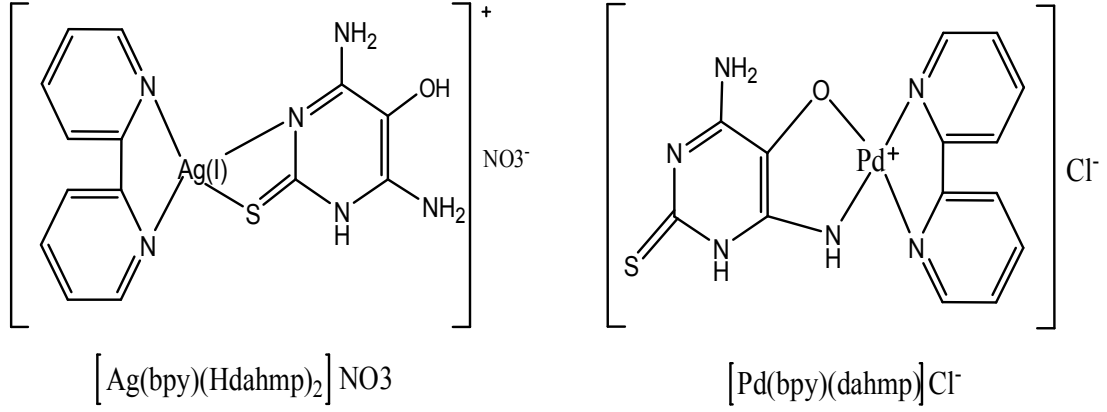
Literatür araştırmalarında iki değerlikli olan geçiş metalleri ile pirimidin bazlarının etkileşimlerinden oluşan kompleks yapıların olduğu çalışmalara sıklıca rastlanmaktadır. Pek çok kimyasal reaksiyonlarda pirimidin bazlarının metal komplekslerinin enerji transferinde ve yukseltgeyici olarak kullanıldığı görülmektedir (Er, 2002). Nükleotidler hem DNA hem de RNA da genetik bilgilerin depo edilmesinde ve saklanmasında önemli yere sahiptir. Nkleotidlere bağlı olan enzimlerin aktif hale geçmesi için metal iyonlarına ihtiyaç duyulur. Metal iyonlarının çözeltileri de nükleotidlerin yapılarında değişikliklere sebep olduğu için bilim insanlarının dikkatlerini üzerine çekmektedir (Scheller, 1983).

Pirimidin halkasının yapısında kükürt atomu bulunduğunda ve bu halkanın geçiş metalleri ile reaksiyonu ile oluşan metal komplekslerinde biyolojik aktivitenin arttığı gözlenmiştir. Yapılarında kükürt atomu içeren pirimidin halkasının türevleri birçok klinik uygulamalarında günümüzde de kullanılmaktadır. Mesela tiroid hormonu aşırı salgılandığı zaman 2-tiyourasil bileşiği antitiroid olarak etki göstermektedir (Lokum, 2006).

Mostafa ve Badria (2008) yaptıkları bir çalışmada, 4,6-diamino-5-hidroksi-2-merkaptopirimidin deprotone olan mono anyon (dahmp) ve protonlanan nötral (Hdahmp) hlini sentezlediklerini ve bundan yararlanarak da sulu çözelti karışımlarında çözülebilen Ag ve Pd komplekslerini meydana getirdiklerini gözlemleyip bunu rapor etmişlerdir. Elde edilen kompleks yapıların iletkenlik ölçüm değerleri incelendiğinde maddelerin sulu çözeltelerde tamamen iyonize olmasından dolayı yüksek değerlerin oluştuğuna değinilmiştir. Bu çalışmada dikkat çeken yönlerinden birisi de komplekslerin antikanser özelliği göstermeleridir. Albino fareler üzerinde komplekslerin antikanser etkileri incelenmiş olup, Ehrlich ascites tümör hücrelerine karşı önemli reaksiyon gösterdiği de bildirilmiştir.



şekil 5. 4,6-diamino-5-hidroksi-2-merkaptopirimidin yapısı (Mostafa ve Badria, 2008)



Şekil 6. Sentezlenen Ag ve Pd komplekslerinin kompleksleri genel yapısı (Mostafa ve Badria, 2008)

Yukarıdaki sebeplerden dolayı, tıbbi açıdan çok önemli olan ve ilaç yapımında da kullanılan pirimidin türevi bileşikleri ve bu bileşiklerin oluşturduğu metal kompleksleriyle alakalı kimyasal davranışların incelenmesi önemlidir. Bu açıdan bakıldığında bu tez çalışmasının tıp alanındaki gelişmelere basamak teşkil edebileceği düşünülmektedir.

2.3. Schiff Bazları

Bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonu sonucu elde edilen ve yapısında azometin grubu içeren ligandlara “Schiff Bazları” denir. Schiff bazları ilk kez 1864 yılında Hugo Schiff tarafından elde edilmiş olup o zamandan beri Schiff bazları (imin) adı ile bilinen azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve bu ligandların kompleks oluşturma özellikleri önemli ölçüde incelenmiştir (Schiff, 1869).

Schiff bazları yapılarında C=N gurubu bulunan bileşikler olduğundan ligand olarak birçok araştırmacı tarafından kullanılmışlardır. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak bilinir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha fazla elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarınının 4, 5 veya 6 halkalı kompleksleri oldukça kararlı özellik taşımaktadır. Kararlı kompleks bileşiklerin oluşturabilmesi için azometin gurubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir olması ve hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup genelde hidroksil grubudur (Patai, 1970). Schiff

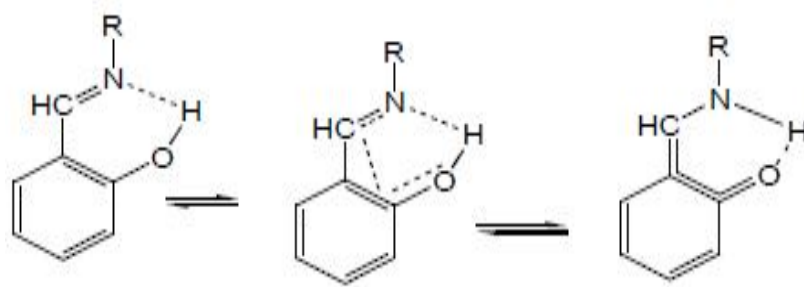
bazlarının genel olarak formülü $RCH=NR'$ ile de gösterilebilir, bu formülde R ve R' alkil substituentleridir. Schiff bazları ve bu Schiff bazlarının metal kompleksleri, geçiş metal iyonlarının koordinasyon kimyasını anlamak için etkin bir rol oynamaktadır (Çelik vd., 2002). Önceki yıllarda Schiff bazı kompleksleri üzerine yapılan çalışmalarda ilgili kompleks bileşiklerin genellikle endüstriyel ve biyolojik öneme sahip oldukları gözlenmektedir (Castamagna vd., 1998).

Ayrıca Schiff baz kompleksleri tarım sahasında, polimer teknolojisinde ve anti-septik madde olarak kullanılmaktadır (Allan ve Carson, 1992).

Aldehitlerin primer aminlerin reaksiyonu oluşan *N*-süstitüe iminler kararsız haldedir. Ancak azometin veya Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerin tepkimeleri sonucu oluşan *N*-süstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunması sebebiyle bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu bulunduran azometinler daha fazla kararlılık özelliği göstermektedir (Oskay, 1990).

Schiff bazları ve metal kompleksleri oldukça geniş alanlarda kullanılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu, özel koşullar altında Mn ile Ru şelatlarının suyun fotolizini katalizlediği ve Fe(II) iyonunun Schiff bazı şelatları katalizör olarak katodik oksijen indirgenmesinde başarı ile kullanılabileceği tespit edilmiştir (Birbiçer, 1998).

Schiff bazlarında iki tip hidrojen bağı görülmektedir. Bu bağlar molekül içi ve moleküller arası bağlardan oluşmaktadır. Hem fenol-iminler hem de keto aminler iki tip tautomerik yapıdan oluşur. **Şekil 7.**'de bu yapılarda molekül içi hidrojen bağı (O-H---N veya N-H---O) olduğu görülmektedir (Şenyüz, 2008).



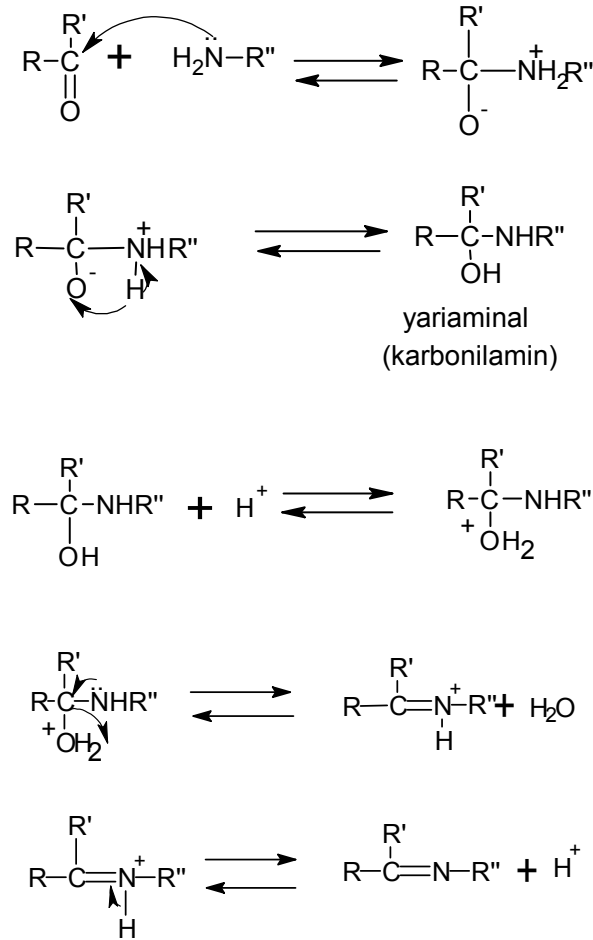
Şekil 7. Fenol-imin, Keto-amin tautomerisi (Şenyüz, 2008)

2.3.1. Schiff Bazlarının Genel Sentezi

Primer aminler, RNH_2 veya ArNH_2 formülüne sahip bileşikler olup aldehit veya ketonlarla nükleofilik katılma tepkimesi verirler. Tepkime iki basamaklı olarak gerçekleşir. Birinci basamaktaki amin grubu, karbonil grubuna katılarak **karbinolamin** oluşmasını sağlar. Daha sonra dehidrasyona uğrayarak tepkime ürünü olan Schiff bazı sentezlenir.

İmin oluşumu tersinir olarak gerçekleşen bir tepkimedir. İmin oluşumu ve imin hidrolizi biyokimyasal süreçlerle ilişkisinden dolayı çok yaygın olarak çalışılmaktadır (Atkins ve Carey, Org. Chem., 2001).

Schiff bazlarına ait oluşum mekanizması aşağıdaki gibidir:

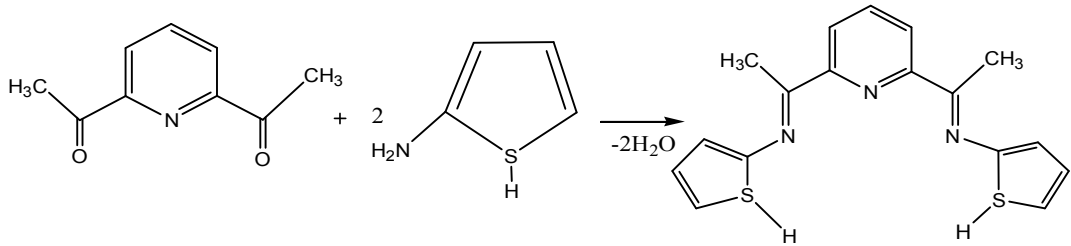
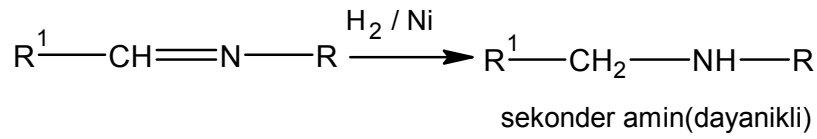


Şekil 8. Schiff bazlarının oluşum mekanizması (Karakaplan, 2008)

Reaksiyonun birinci basamağı, aminin karbonil grubuna nükleofilik katılımı göstermekte olup ikinci basamağı ise bir proton transferi ile yariaminalin oluşumunu

kapsamaktadır. Bu basamakları yarıaminalin protonizasyonu ve bu protonizasyonun su kaybetmesi evreleri izlemektedir. Son evrede de proton ayrılması sonucunda Schiff bazının oluşumu gösterilmektedir. Alifatik aminlerin oluşturduğu Schiff bazları, genellikle dayanıksız yapılar olduğu için ortamdaki kondenzasyon suyu ile bile hidrolize uğrayarak yeniden karbonil bileşiğine dönebildikleri gibi, kendi aralarında polimerleşebilirler.

Bunun yanında alifatik aminlerden kazanılan Schiff bazları, katalitik bir hidrojenlemeyle dayanıklı sekonder amin türevine dönüşülmek üzere kullanılabilirler (Ergenç vd. 1990).



Şekil 9. DAP ile 2-Amino-Tiyofenin kondensasyon tepkimesi (Atkins ve Carey, Org. Chem., 2001).

Yukarıda verilen örneğe bakılırsa, kondensasyon tepkime stokiometri 1 ekvivalent DAP'a karşılık 2 ekvivalent 2-amino-tiyofenden tekimeye girdiği görülmektedir. Tepkime sonucunda 2 ekvivalent su molekülü de açığa çıktığı görülmektedir. Diğer taraftan oluşan Schiff bazın yapısında 2 azometin(-C=N-) grubunun olduğu görülmektedir. Sonuç olarak bu yapı birden fazla donor atomuna (çok dişli ligand) sahiptir ve geçiş metalleriyle şelat oluşturma kapasitesi vardır (Atkins ve Carey, Org. Chem., 2001).

Schiff bazı eldesinde ortamın pH değeri önemlidir. Amonyak kullanılarak elde edilen Schiff bazları, primer amin kullanılarak elde edilen Schiff bazlarına göre daha dayanıksızdır. Hatta amonyak ile elde edilen imin yapıları bekletildiğinde polimerize olabilmektedirler (Özbülül, 2006).

Çok asidik çözeltilerde amin konsantrasyonu ihmal edilebilecek kadar düşük değerdedir. Aromatik yapılı aminler alifatik amin yapılarına göre daha zayıf bazik karakterdedir. Çünkü aromatik yapıda bulunan azot üzerindeki elektron çifti aromatik halkaya doğru yönelmektedir ve bu da zayıf baz olmasını sağlar (Özbülbül, 2006).

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonu sonucunda oluşan *N*-alkil veya aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyonunda reaksiyon dengesi sulu ve kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidrolize yatkındır. α -pozisyonunda bir süstitüent taşımayan aldehitler başlangıçta içerdiği iminler, daha sonra dimerizasyon veya polimerizasyon reaksiyonlarına dönüşebildikleri için genel olarak aminlerle başarılı kondenzasyon tepkimelerini yapamazlar. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondensasyona uğrarlar ve tersiyer alifatik aldehit yapıları oda sıcaklığında kantitatif miktarlarda imin bileşiğini verirler. α –pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle yüksek derecede verimle kondanse olurlar. Aromatik aldehit bileşikleri reaksiyonla teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılmasına gerek kalmadan kondenzasyon yapabilirler. Ketonlar aldehitlere göre sterik bakımdan daha engelli yapıda olmasından dolayı imin vermek hususunda daha az reaktif özellik gösterirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde oluşan suyun uzaklaştırılmasıyla, yüksek kabul edilebilecek verimle Schiff bazları oluşturulabilir (Karakaplan, 2008).

Pirimidinlerin metal kompleksleriyle yapılan çalışmalarda bu komplekslerin hem elektrokimyasal hem de katalitik özellikleri bakımından önemli olduğu gözlemlenmiştir (Cini vd., 2002). Çünkü biyolojik olaylardaki metal-nükleik asit reaksiyonları redoks tepkimesiyle olmaktadır.

2.3.2. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktiviteleri

Schiff bazları biyolojik etki bakımından oldukça önemli moleküller oldukları için ilaç araştırmalarına ya doğrudan ya da dolaylı olarak konu olmuştur. Azometin fonksiyonel grubunu taşıyan Schiff bazlarının antikanser (Ouf vd., 2010), antibakteriyel (Badwaik vd., 2009), antimikrobiyal (Rewanasiddappa Hosakere vd.,

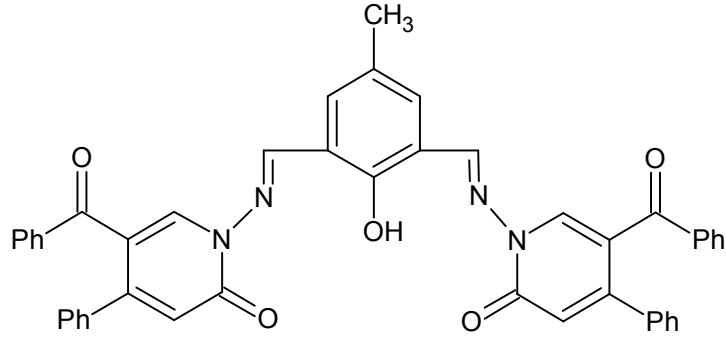
2010), antihelminik (Rewanasiddappa Hosakere vd., 2010), antioksidant (Rewanasiddappa Hosakere vd., 2010), ülserojenik (Nirmal R. vd., 2010), analjezik (Nirmal R. vd., 2010), antiinflammatuar (Nirmal R. vd. 2010), antifungal (Patil vd., 2010) etkilerinin olduğu gözlenmektedir.

Bulaşıcı hastalıklar sebebiyle dünyada meydana gelen ölümlere son senelerde sıkça rastlanılmaktadır. Antibiyotiklere karşı dirençlerinin artmasından dolayı bazı bakteriler insan sağlığı için ciddi bir tehdit unsuru taşımaktadır. Bazı hastalıklara tedavi amaçlı yapılan araştırmalarda bakterilere karşı etken madde özelliği taşıyan Schiff bazları ile ilgili önemli çalışmalar yapılmaktadır.

Yapılarında oksokrom grupları taşıyan Schiff bazlarıyla oluşturulan aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri hem kemoterapide hem de bazı substratlara oksijen taşımada rol üstlenir. Bu yapılar aynı zamanda tarımda, polimer teknolojisinde ve boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Pirimidinlerin metal kompleks çalışmaları elektrokimyasal ve katalitik özellikleri açısından da önemlidir (Cini vd., 2002).

Schiff bazlarının metal iyonlarıyla oluşturduğu kompleks yapıları üzerinde, yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Çünkü Schiff baz-metal kompleksleri genellikle çok farklı özellikler göstermektedirler (Carlisle vd.) Bu özellikler biyolojik sahada (Tor vd., 1987), ziraat, ilaç ve endüstriyel kimya alanında (Kumar vd., 2009) geniş uygulama sahasının oluşmasına zemin hazırlamıştır. Örneğin Cu(II) kompleksleri romatizma ve ülser gibi önemli hastalıkların tedavisinde de etkili olduğu gözlenmektedir (Tor vd., 1987).

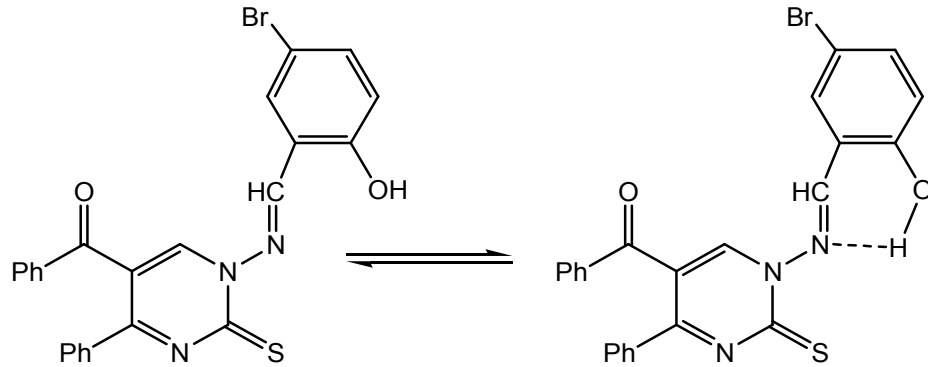
Sönmez vd. (2010) yılında yaptıkları bir çalışmada fenol temelli polidentat bir Schiff baz ligand ve bu Schiff bazının Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II) komplekslerini sentezlediklerini bildirmişlerdir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin antimikrobiyal aktiviteleri gözlemlenmiş, ligandın ve onun Cu(II) ile Co(II) komplekslerinin Gram(+), Gram (-) bakteriler ve patolojik mantar grupları üzerinde önemli ölçüde etkili olduğunu belirtmişlerdir.



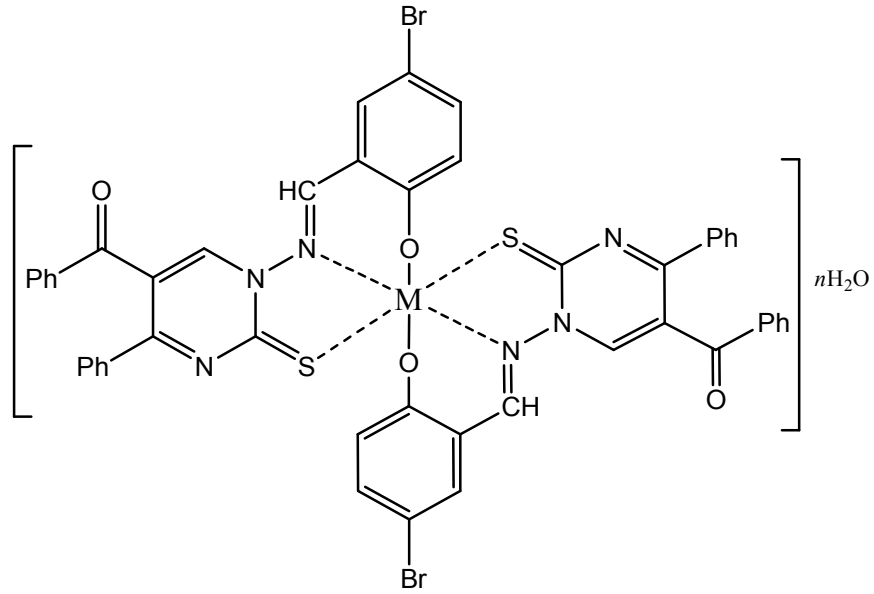
Schiff baz ligand

Şekil 10. Polidentat bir Schiff baz sentezi (Sönmez vd. 2010)

Sönmez vd. (2012) yapmış oldukları bir çalışmada önce 5-bromosalisilaldehit ve 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1*H*-pirimidin-2-tiyon'dan türeyen yeni bir Schiff bazı sentezlenmiş ve ardından bu Schiff bazının Cu(II), Co(II), Ni(II), Pt(II) ve Pd(II) komplekslerinin sentezlendikleri bildirilmiştir. Schiff baz ligandı metal iyonlarına fenolik deprotonasyonu ile 2/1 metal/ligand oranlarında ikidişli veya üç dişli olarak koordine olmuşlardır. Moleküler yapıları elementel analiz, FT-IR, NMR, Kütle, TGA/DTA gibi çeşitli spektroskopik ve ölçüm teknikleriyle karakterize edilmiştir. Yapılan biyolojik testler sonucunda, hemen bütün bileşiklerin orta derecede anti bakteriyel özellik taşıdıkları rapor edilmiştir. Ayrıca, yapılan bu antimikrobiyal çalışma sonucunda komplekslerin ligandan daha aktif oldukları vurgulanmıştır.

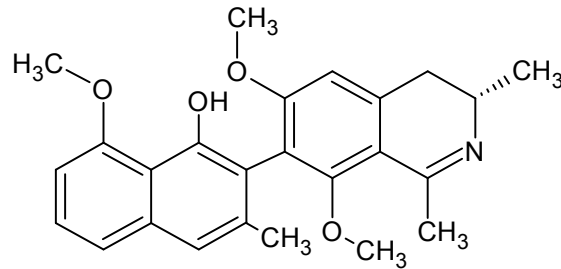


Şekil 11. Sentezlenen Schiff baz ligandın yapısı (Sönmez vd, 2012)



Şekil 12. Sentezlenen Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin genel gösterimi (Sönmez vd. 2012)

Da Silva vd. (2010) yılında Schiff bazlarının antimalaryal, antibakteriyal, antifungal, antiviral gibi antimikrobiyal özelliklerinin varlığını yaptıkları bir çalışmada inceleyip edinilen bilgilerin ışığında bu özelliklerin var olduğunu ve Schiff bazlarının biyolojik yönden çok aktif olduğunu tespit etmişlerdir.

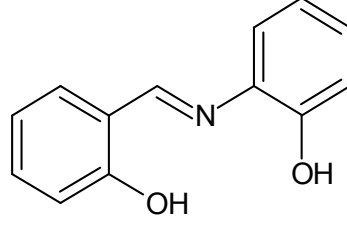


Ancistrocladidine

Şekil 13. Antimalaryal özellik gösteren madde (Da Silva, 2010)

2.3.2.1. Antimikrobiyal Aktiviteleri

Schiff bazları ve metal kompleksleri yapılarında heterosiklik molekül barındırıyorsa bu durumda patojenik bakterilere karşı önemli ölçüde antimikrobiyal etki gösterebilmektedir (Kumar vd., 2009).

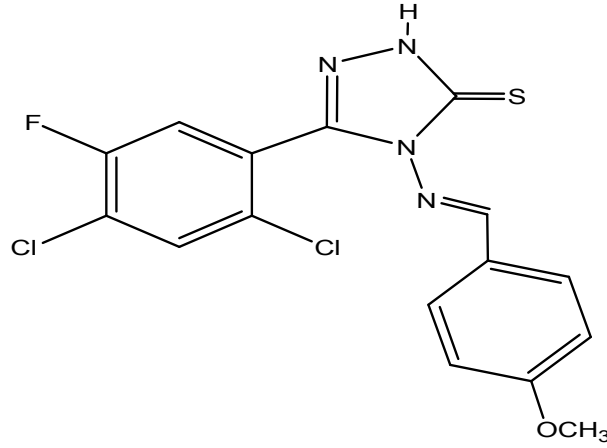


N-(Salisiliden)-2-hidroksianilin

Şekil 14. Antibakteriyal özellik gösteren madde (Kumar vd., 2009)

2.3.2.2. Antifungal Aktiviteleri

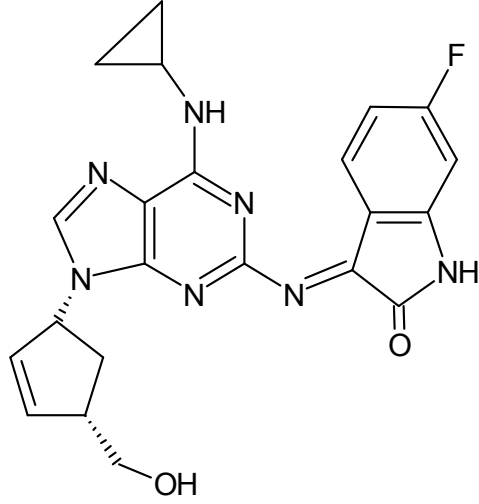
Schiff bazlarının tiyazol ve benzotiyazol türevlerinin genel olarak antifungal etki gösterdiği gözlenmiştir. Yapısında halojen, metoksi ve naftil gruplarını barındırdığında Schiff bazlarının antifungal etkisinin artmasına neden olduğunu tespit edilmiştir (Kumar vd., 2009).



Şekil 15. Antifungal özellik gösteren bir Schiff bazı yapısı (Kumar vd., 2009)

2.3.2.3. Antiviral Aktiviteleri

Schiff bazı komplekslerinden özellikle Glisin-Salisaldehyit Ag(I) kompleksleri *Cucumber mosaic* virüsüne karşı antiviral etki gösterdiği gözlenmiştir (Kumar vd., 2009).



Şekil 16. Antiviral özellik gösteren madde (Kumar vd., 2009)

2.3.2.4. İnsektisitler Üzerine Sinerjik Etkisi

Sülfan tiyazol ve salisaldehit ya da tiyofen 2-aldehitlerin kondensasyon reaksiyonları sonucu oluşan Schiff bazlarının kompleksleri böceklere karşı toksik etki gösterirler (Kumar vd., 2009).

2.3.2.5. Bitki Büyümesini Düzenleyici Olarak Aktiviteleri

Schiff bazları bitkilerin hormonlarında etkili olduğundan kök büyümesinde etkin rol oynar. *N*-asetillenmiş bileşikler büyümeyi engelleyici rolde etki göstermektedir. Ester ve karboksilik asit türevlerinden oluşan Schiff bazları bitkilerde büyümeyi sağlayıcı hormon rolü oynar (Kumar vd., 2009).

2.3.2.6. Terapötik Aktivitesi

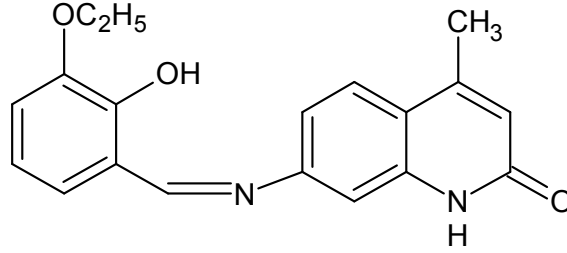
Schiff bazları iltihap etkisine ve alerjiye karşı etkin özelliğe sahiptir. Tiyozoldan meydana gelen Schiff bazları ise ağrı kesici özellik göstermektedir ve iltihaplanmaya karşı etkili olarak kullanılmaktadır (Kumar vd., 2009).

2.4.3.7. Antitümör ve Sitotoksik Aktiviteleri

Salisiliden ve antranilik asit Cu(II) kompleks bileşikleri antiülser aktiviteye sahip özellik taşımaktadır. Salisil aldehit, glisin, *L*-alanin ve 2,4-dihidroksi benzaldehit kullanılarak elde edilen Schiff bazlarının Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Co(II) metal

kompleksleri antitümör etki özellik gösterdiği bildirilmektedir. Sentezlenen bu metal komplekslerin aktiflik sırası $Ni > Cu > Zn > Co$ 'dır (Kumar vd., 2009).

Schiff bazı kompleksleri antikanser etkili olmasından dolayı kanser ile mücadele noktasında kullanım alanı genişleyip tıp dünyasında önemli konuma gelmektedir ve araştırmalara konu olmaya devam etmiştir (Taguchi vd., 1988).



(7E)-7-(3-etoksi-2-hidroksibenzilidenamino)-4-metilkinolin-2(1H)-on

Şekil 17. Anticandida ve antikanser aktivite gösteren madde (Taguchi vd, 1988)

2.3.3. Schiff Bazlarının Katalizör Olarak Aktiviteleri

Aromatik halkalı Schiff bazları ve bu bazlarını meydana getiren metal kompleks yapıları hidroliz, oksidasyon, parçalanma ve elektro redüksiyon tepkimelerinde katalitik etki yapıcı maddeler olarak kullanılmaktadır (Kumar vd., 2009).

2.3.4. Polimerler

Schiff bazlarının üç dişli haldeki bileşiklerinden organokobalt kompleksleri emülsiyon polimerleşmesi durumlarında kullanılmıştır. Ayrıca bu bileşikler dienil, vinil monomerlerinin kopolimerizasyon tepkimelerinde reaksiyonu başlatıcı olarak rol almaktadırlar (Kumar vd., 2009).

2.3.5. Boyalar

Schiff bazlarının kobalt kompleks yapıları hızlı bir şekilde renk verici özelliğe sahip olmasından dolayı deri, yiyecek paketleri, yün ve tekstil alanındaki ürünlerin boyanmasında kullanılmakta olup azo gruplarını taşıyan metal kompleks yapıları ise

selüloz polyester tekstil maddelerinin boyanmasında ve polifiber ürünlerin yapısında kullanılmaktadır (Kumar vd., 2009).

Yapısında pirimidin bulunduran bileşiklerde eğer oksokrom gruplar varsa meydana gelen metal kompleks bileşikler renkli olur. Bu bileşikler de genel olarak tekstil boyamacılığı, pigmentlerin boyanması ve birçok endüstriyel alanlarda geniş kullanım alanlarına sahiptir (Behrens vd., 1996).

2.3.6. Misel uygulamaları (Miscellaneous Applications)

Dört dişli Schiff bazı ve onun Mn(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) den yararlanılarak meydana getirilen metal kompleksleri amiloz üretimlerinde membran(zar) üzerinde miscellaneous etkisi gösterirler. Zn(II) ve Mn(II) kompleksleri membrandan amiloz taşınımında etkili olurken, Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri ise bu taşınımı inhibe etmektedir (Kumar vd., 2009).

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOTLAR

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarımızda kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck ve Aldrich firmalarından temin edilerek yüksek saflıkta kullanılmıştır ve kullanılan bu kimyasalların adları ve katalog numaraları Tablo 1’de sunulmuştur.

Tablo 1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Adı	Firma Adı	Katalog No
Tiyosemikarbazit	Merck	32218-071
Sodyum asetat	Merck	1062671000
Asetofenon	Merck	800028.1000
Etil alkol	Merck	1009832500
Dietil Eter	Merck	1009265000
Kalsiyum klorür	Merck	1023780500
Dibenzoilmetan	Merck	8205380100
Okzalil klorür	Merck	807066.0500
Toluen	Merck	1083232500
Bütanol	Merck	8222622500
Asetik asit(glasiyal)	Merck	1000632500
Hidroklorik asit	Merck	1003172500
2-hidroksi-5-metoksi benzaldehit	Aldrich	146862
Asetonitril	Merck	1000302500
Metanol	Merck	1060092500
Kloroform	Merck	1024452500
THF	Merck	1081142500

Tablo 1. (devamı) Kullanılan Kimyasal Maddeler

$\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	403024
$\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Aldrich	C5893
$\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck	244066
$\text{Mn}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	330825

3.1.2. Kromatografik Analizler

Yapılan sentez çalışmalarında reaksiyonun takibi ve reaksiyon sırasında oluşan ürünlerin saflık derecesini ölçebilmek için İTK (İnce Tabaka Kromatografisi)'dan yararlanılmıştır. İTK kromatografisinde 0-25 mm kalınlığında silikajel 60 F₂₅₄ (Merck) ile kaplanmış 20x20 cm boyutlarında adsorban özelliği taşıyan kromatografik plaklar kullanılmıştır. Çözücü sisteminde kloroform:metanol (10:1) kullanılmıştır. İTK kromatografisini uygulama işleminde kromatografi tankına uygun çözücü konularak ortamın çözücü buharıyla doyumu sağlanarak plaklar numunelerin sayısına uygun olarak kesilmiştir. Alt kısımdan 1 cm, üst kısımdan ise 0.5 cm boşluk bırakılıp düzgünce yatay birer çizgi çizilmiştir. Numuneler uygun çözücülerde çözülerek İTK plağı üzerinde belirlenen noktalar üzerine yerleştirilmiştir. Plak üzerindeki çözücü kuruduktan sonra plak tanka yerleştirilmiştir. Tank içerisindeki çözücü plak üzerinde ilerlerken bu sırada numunelerde peşinde sürüklemiştir. Çözücü üst çizgiye ulaştığında İTK kartı tanktan çıkarılıp kuruması beklenmiş hemen ardından ise 254 nm dalga boyundaki UV ışığı altında bakılarak alttaki çizgiden uzaklığı ve diğer örneklerin başlangıç çizgisine olan uzaklıkları ile karşılaştırılmıştır. Numunelerin farklı miktarlardaki sürüklenmelerinin sebebi polarlık-apolarlık durumlarının farklılıklarından kaynaklanmıştır ve bu sürüklenmeler göz önüne alınarak reaksiyonun bitip bitmediği ya da numunelerin saflığı incelenmiştir.

3.1.3. Erime Noktası Tayinleri

Sentezlediğimiz kimyasalların erime noktalarının tayini, EZ-Melt Automated Melting Point Apparatus marka (SRS) cihaz ile ISOLAB marka kapiler mikrotüpler kullanılarak erime noktası tayinleri yapılmıştır.

3.1.4. Elemental Analiz

Sentezlenen bileşiklerin elemental analizleri (C, H, N, S) Gaziantep Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuvarındaki Thermo Scientific Flash 2000 model elemental analiz cihazıyla yapılmıştır.

3.1.5. Spektral Analizler

3.1.5.1. UV-Vis Spektrumları

UV Spektrumları, Gaziantep Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuvarlarındaki PG Instruments T80+UV/Vis. Spectrometer model spektrometresi ile 190-800 nm aralığında alınmıştır.

3.1.5.2. FT-IR Spektrumları

Sentezlenen bileşiklerin Infrared (IR) analizleri, Gaziantep Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuvarlarındaki, Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer Universal ATR Sampling Accessory Spektrometresinde ($4000-30\text{ cm}^{-1}$) doğrudan katı numune üzerinden alınıp dalga sayısı (cm^{-1}) cinsinden verilmiştir.

3.1.5.3. ^1H NMR Spektrumları

Elde edilen Schiff bazı ligandı ^1H NMR spektrumları, Gaziosmanpaşa Üniversitesi'nde PerkinElmer 400 MHz spektrometresinde yaklaşık 10 mg maddenin $\text{DMSO}-d_6$ içindeki çözeltisinde alınmıştır. Piklerin kimyasal kayma değerleri ppm cinsinden değerlendirilip etkileşme sabitleri Hz olarak verilmiştir.

3.1.5.4. ^{13}C NMR Spektrumları

Elde edilen Schiff bazı ligandı ^{13}C NMR spektrumları, Gaziosmanpaşa Üniversitesi'nde PerkinElmer 400 MHz spektrometresinde yaklaşık 20 mg maddenin $\text{DMSO}-d_6$ içindeki çözeltisinde alınmıştır. Piklerin kimyasal kayma değerleri ppm cinsinden değerlendirilip etkileşme sabitleri Hz olarak verilmiştir.

3.1.5.5. Manyetik Duyarlılık Ölçümleri

Sentezlenen kompleks bileşiklerin manyetik duyarlılık ölçümleri Gaziantep Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuvarındaki Sherwood Scientific model manyetik duyarlılık cihazıyla yapılmıştır.

3.1.5.6. TGA Spektrumları

Sentezlenen komplekslerin termogravimetrik analizleri Sütçü İmam Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarlarındaki Setaram marka Simultaneous TGA/DTA model termogravimetrik analiz cihazıyla yapılmıştır.

3.1.5.7. Elektrolitik İletkenlik Ölçümleri

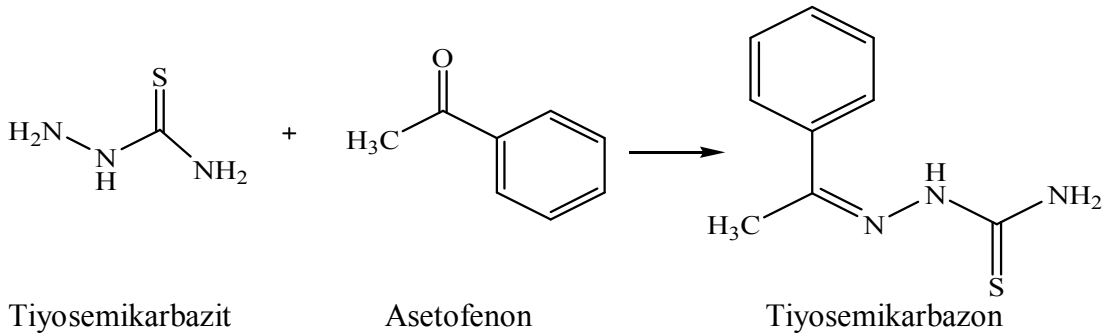
Sentezlenen bileşiklerin elektrolitik iletkenlik ölçümleri Gaziantep Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuvarlarındaki Thermo Scientific electron corporation model multiparametre cihazıyla yapılmıştır.

3.2. METOTLAR

3.2.1. Tiyosemikarbazon Sentezi

1 mmol (2.25 g) tiyosemikarbazit 30 ml %50' lik etil alkolde 80 °C de çözüldükten sonra üzerine 2,5 ml asetofenon ilave edildi ve daha sonra üzerine 0,5 ml HCl ilave edildikten sonra geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Oluşan homojen koyu sarı renkli çözelti, bir gün bekletildi. Reaksiyon sonrasında, açık sarı ve iğnemsis bir yapıda oluşan kristaller süzülerek alındı. Alınan kristaller %70'lik etil alkolde kristallendirildi. Oluşan ürün süzülerek etanolla yıkandı ve desikatörde kurutuldu (Dikmen vd., 1984).

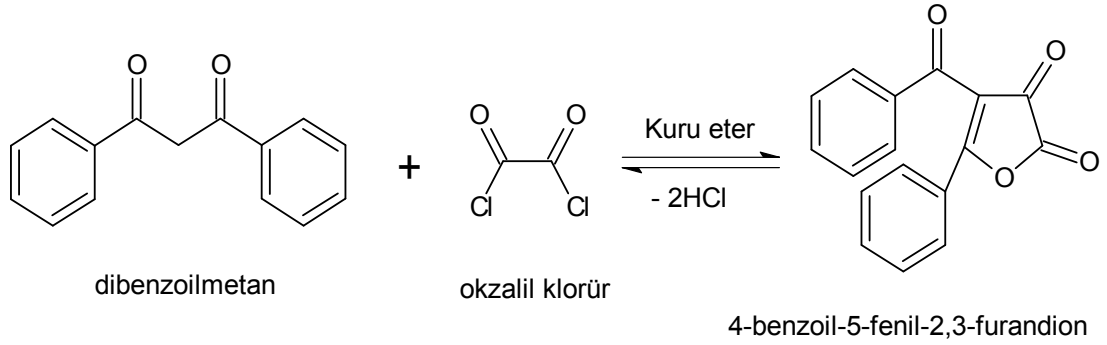
İğnemsis beyaz kristal En: 108-114 °C (Verim: % 63)



Şekil 18. Tiyosemikarbazon sentezi (Dikmen vd., 1984)

3.2.2. 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion Sentezi

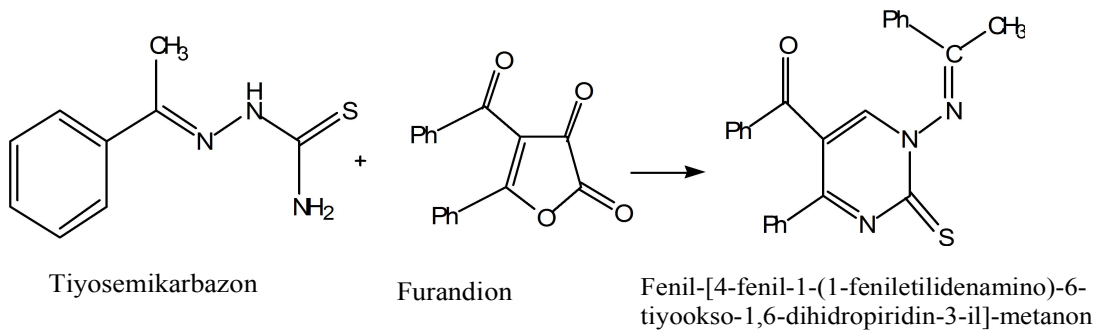
Çeker ocak içerisinde 5 gram dibenzoilmetan üzerine kuru dietileter eklendi ve çalkalanarak çözünmesi sağlandı. Dietileter içinde çözünen dibenzoilmetan üzerine 2,1 ml okzalil klorür eklendi ve CaCl₂ kurutma başlığı takılarak bir gün bekletildi ve oluşan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion, sarı kristalleri süzüldü (Ziegler vd. 1967; Ott vd. 1967). (Verim:% 67)



Şekil 19. 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion Sentezi (Ziegler vd. 1967; Ott vd. 1967)

3.2.3. Fenil-[4-fenil-1-(1-feniletildenamino)-6-tiyookso-1,6-dihidropiridin-3-il]-metanon (Alkil pirimidintiyonamin) Sentezi

1 mmol (0,288 gr) furandion 30 ml toluende 80 °C sıcaklıkta çözüldükten sonra üzerine 1 mmol (0,195 gr) tiyosemikarbazon ilave edildi. 80 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 1 saat karıştırıldıktan sonra bir gece bekletildi. Oluşan turuncu renkli ürün alınarak eter ile yıkandı ve etanolde kristallendirildi. En: 204-206 °C (Verim:% 56) (Akçamur vd., 1989)

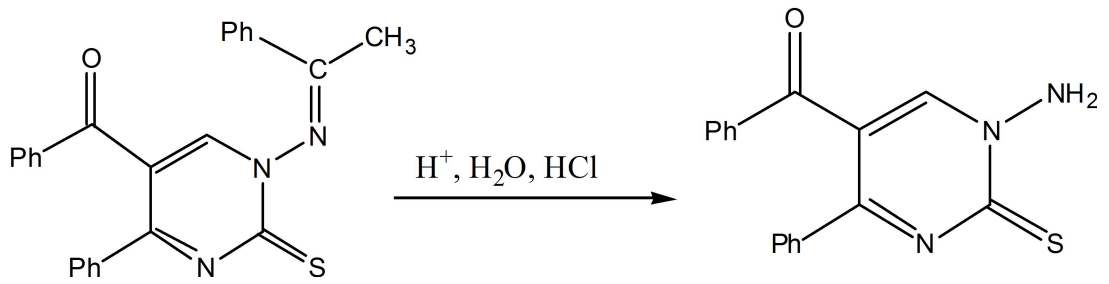


Şekil 20. Alkil pirimidin Tiyonamin Sentezi (Akçamur vd., 1989)

3.2.4. 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (*N*-aminopirimidin-2-tiyon) elde edilmesi

0,5 g Alkil pirimidintiyonamini hidroliz etmek için üzerine 25 ml der. HCl ilave edilerek sıcakta çözüldü. Daha sonra üzerine 200 ml saf su yavaş yavaş ilave edildi. Saf su ilave edildikten sonra sıcaklık kapatıldı. Açık sarı renkli çözelti oluştu. Yaklaşık 10 dakika karıştırıldı ve oluşan sarı renkli *N*-aminopirimidin-2-tiyon kristalleri süzülerek alındı. Oluşan kristallerin TLC kontrolü ile saflığı gözlemlendikten sonra ürün kurutuldu. Oluşan katı ürün etanolde kristallendirildi.

E.n: 213-217 °C (Verim:% 75) (Akçamur vd., 1989)



Fenil-[4-fenil-1-(1-feniletilidenamino)-6-tiyookso-1,6-dihidropiridin-3-il]-metanon

1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon

Şekil 21. *N*-aminopirimidin-2-tiyon'un sentez şeması (Akçamur vd., 1989)

BÖLÜM 4

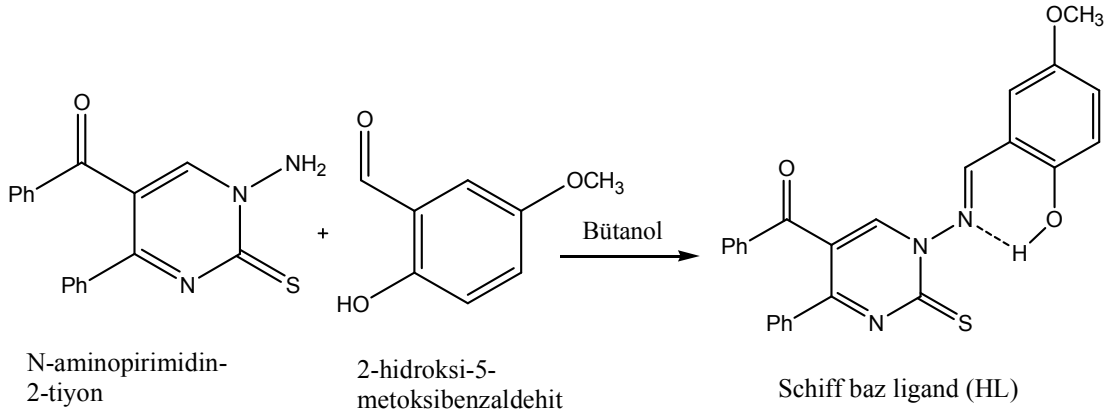
BULGULAR

4.1. Sentezlenen Maddeler

4.1.1. (*E*)-(1-(2-hidroksi-5-metoksibenzilidenamino)-4-fenil-2-tiokso-1,2-dihidro pirimidin-5-il)(fenil)metanon'un sentezi (HL)

0.154 gram *N*-aminopirimidin-2-tiyon (0.5 mmol) alınarak üzerine 30 ml bütanol ilave edilerek balon içerisinde 90°C de çözünmesi sağlandı. Başlangıçta oluşan açık sarı renkli çözelti üzerine yaklaşık 15 dk sonra mikropipet yardımıyla 0.076 gram (0.5 mmol, 0.092 ml) 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit ilave edildi ve reaksiyona devam ettirildi. Ortalama 15 saat süren reaksiyon sonuçlandırıldı. Çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Koyu sarı renkli katı ürün elde edildi, eterde yıkandıktan sonra kurutuldu. Katı ürün etanolde kristallendirildi.

E.N:183-185°C, Verim: %40



Şekil 22. Muhtemel Schiff baz ligandının sentez şeması

4.1.1.1. Spektroskopik Analiz Verileri

UV (DMF, λ_{max} nm, (Abs.)) : Ek 6' de gözlenen UV/Vis spektrum değerlerine göre:

310 (1.795), 255(1.145), 240(0.990), 228(1.275) nm.

FT-IR (cm^{-1}): Ek 1' de gözlenen değerlere göre:

3200 (O-H gerilme piki); 3062 (Aromatik halkaya ait C-H gerilme piki); 3000 (pirimidin halkasına ait C-H gerilme piki); 1648 (pirimidin halkasına bağlı benzoile ait C=O eğilme titreşimleri); 1585 (aromatik halka C=C gerilme piki); 1562 (imin C=N gerilme piki); 1349 (fenolik C-O gerilme titreşimleri); 1200 (C=S gerilme piki); 733 (C=S eğilme piki); 883 ve 933 (aromatik halka düzlem dışı C=C-H eğilme piki).

1H -NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 2.50 (çözücü piki); 3.35 (çözücüye ait su piki); 3.75 (s, 3H, aromatik D halkasına ait $-OCH_3$ protonları); 7.14 (d, 1H, $J=6.4$ Hz aromatik D halkasına ait C_{10} protonu); 7.36-7.59 (m, 10H, aromatik A ve B halkalarına ait protonlar); 7.73 (d, 1H, aromatik D halkasına ait C_8 protonu); 7.89 (d, 1H, $J=6.8$ Hz, aromatik D halkasına ait C_9 protonu); 8.95 (s, 1H, imine ait proton); 9.09 (s, 1H, pirimidin-H); 10.30 (s, 1H, Ph-OH).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 40.00 (çözücüye ait karbon atomları); 56 (metoksiye ait karbon atomu); 109-136 (multiplet fenil halkalarına ait karbon atomları); 152.5-153.6 ((C(4)H) ve ((C(5)H) pirimidin halkası üzerindeki karbon atomları); 164 (azometin (C=N) karbon atomu); 166 ((C(7)H) pirimidin halkası üzerindeki karbon atomu); 176 ((C=S) pirimidin halkasına C(2) konumundan süstitüe karbon atomu); 192 (benzoil (C=O) pirimidin halkasına C(4) atomu üzerinden süstitüe olan karbon atomu).

Elementel Analiz (C, H, N, S):

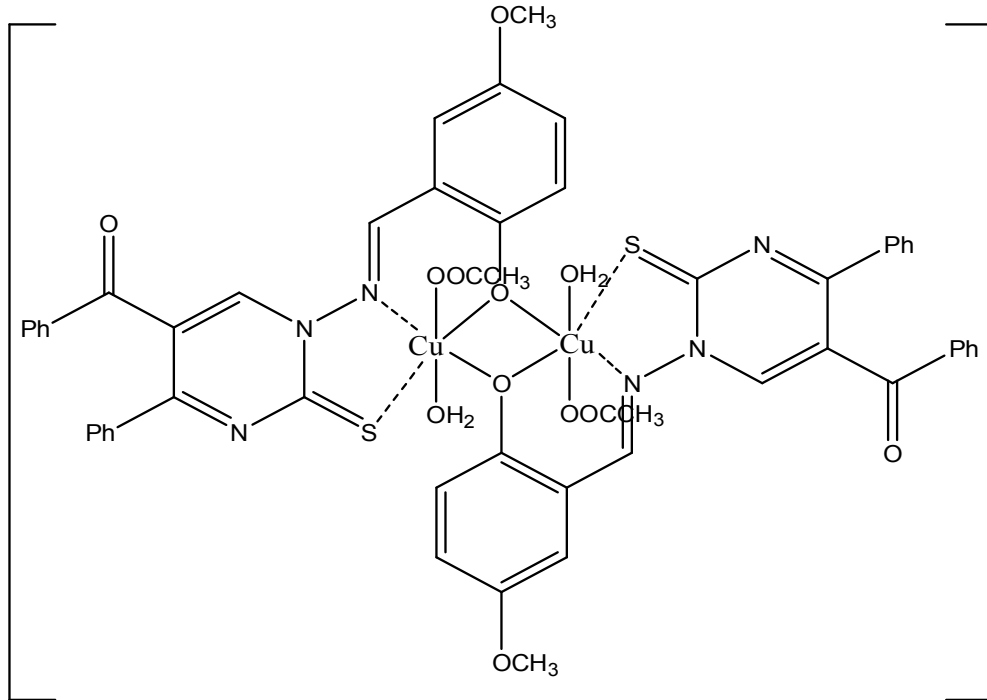
Hesaplanan : C % 68.01, H % 4.34, N % 9.52, S % 7.26

Bulunan : C % 67.40, H % 4.30, N % 9.00, S % 6.70

4.1.2. Cu(II) Kompleksinin Sentezi (1-a)

Bir erlen içerisinde 220 mg (0,5 mmol) Schiff bazı ligand alınarak 15 ml kloroform içerisinde 65-70 °C sıcaklıkta çözüldü. Daha sonra üzerine 20 ml metanol ilave edildi ve berrak turuncu renkli çözelti oluştu. Başka bir beher içerisinde 50,0 mg (0,25 mmol) $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tuzu 10 ml metanol içerisinde sıcakta çözüldü ve bu çözelti, ligand çözeltisi üzerine yavaşça ilave edildi. Bu durumda hemen koyu yeşil renkli çözelti elde edildi. Sıcaklık 80 °C ye çıkarılarak çözelti seviyesi 20 ml ye düşene kadar reaksiyona devam edildi ve daha sonra ısıtma işlemine son verilerek kristallenmesi için 1 gün boyunca dinlenmeye bırakıldı. Elde edilen katı ürün goch krozesinde süzülerek alındı. Elde edilen kompleksin metal/ligant oranı 2:2 dir.

E.N: 185 °C >dekompoze Verim: % 38 renk: koyu yeşil



Şekil 23. Sentezlenen $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{AcO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Kompleksinin muhtemel yapısı

4.1.2.1. Spektroskopik Analiz Verileri

UV (DMF, λ_{max} nm, (Abs.)) : Ek 7' de gözlenen UV/Vis spektrum değerlerine göre:

560(0.087), 495(0.068), 325(0.395), 290(0.313) nm

FTIR(cm⁻¹): Ek 2' de gözlenen FTIR spektrum değerlerine göre:

3060 (Aromatik halkaya ait C-H gerilme piki), 2994 (pirimidin halkasına ait C-H gerilme piki), 1649 (C=O eğilme titreşimleri), 1591 (imin C=N gerilme piki), 1341 (fenolik C-O gerilme titreşimleri); 1227 (C=S gerilme piki), 540, 480, 436 (Cu-O, Cu-N ve Cu-S arasındaki etkileşimler)

Elementel Analiz (C, H, N, S):

Hesaplanan : C % 55.8, H % 3.99, N % 7.23, S % 5.52

Bulunan : C % 54.50, H % 3.80, N % 7.60, S % 5.80

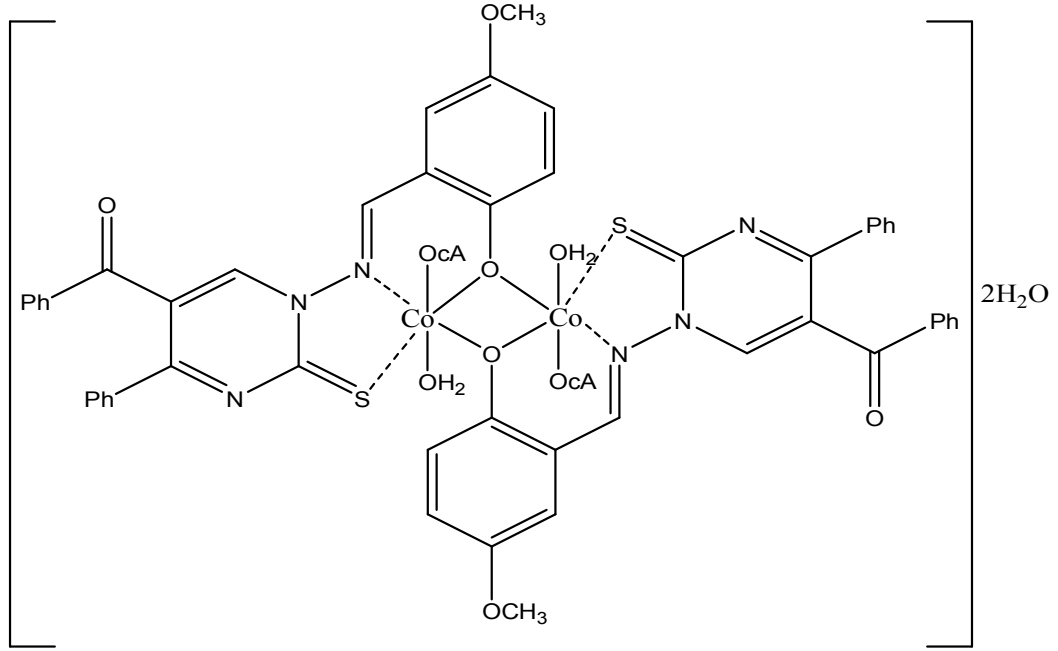
Magnetik Duyarlılık (μ_{eff}): 8,52 BM

Cu(II) kompleks bileşiği, binükleer oktahedral yapıda olup muhtemelen metal iyonları arasındaki etkileşim nedeniyle, oktahedral bileşikler için beklenen değerlerden (2.0-2.2 BM) oldukça yüksek manyetik duyarlılık göstermiştir.

4.1.3. Co(II) Kompleksinin Sentezi (1-b)

Bir erlen içerisinde 220 mg (0,5 mmol) Schiff bazı ligand alınarak 25 ml kloroform içerisinde 65-70 °C sıcaklıkta çözüldü. Daha sonra üzerine 20 ml metanol ilave edildi. Berrak turuncu renkli çözelti oluştu. Bu arada başka bir beher içerisinde 62,5 mg (0,25 mmol) Co(AcO)₂·4H₂O tuzuna önce 3 ml saf su eklendi ve çözüldü. Daha sonra üzerine 5 ml metanol ilave edildi ve oluşan pembe renkli berrak çözelti bir süre ısıtıldı ve bu çözelti, ilk çözeltinin içerisinde yavaşça ilave edildi. Bu durumda hemen koyu yeşil renkli çözelti elde edildi. Sıcaklık 80 °C ye çıkarılarak reaksiyona devam edildi. Çözelti seviyesi 20 ml ye düşene kadar ısıtıldı ve reaksiyon sonucu katı ürün oluştu. Daha sonra ısıtma işlemine son verilerek kristallenmesi için dinlenmeye bırakıldı. Elde edilen katı ürün kroze yardımıyla alındı. Önce biraz metanol ile sonrada eter ile yıkandı. Eterden geçirilirken eter tarafından ürünün bir kısmı çözüldü. Ürün kuruması için bekletildi. Elde edilen kompleksin metal/ligant oranı 2:2 dir.

E.n: 203-207 °C Verim: % 52 renk: koyu yeşil



Şekil 24. Sentezlenen Co(II) Kompleksinin muhtemel yapısı

4.1.3.1. Spektroskopik Analiz Verileri

UV (DMF, λ_{max} nm, (Abs.)) : Ek 8' de gözlenen UV/Vis spektrum değerlerine göre:

470(0.181), 335(0.635), 305(0.587), 275(0.820) nm

FTIR (cm^{-1}): Ek 3' de gözlenen değerlere göre:

3169 (Aromatik halkaya bağlı C-H gerilme piki), 2923 (Pirimidin halkasına ait C-H gerilme piki), 1659 (C=O eğilme titreşimleri), 1570 (imin C=N gerilme piki), 1355 (fenolik C-O gerilme titreşimleri); 1213 (C=S gerilme titreşimleri), 578, 463, 424 (Co-O, Co-N ve Co-S arasındaki etkileşimler)

Elementel Analiz (C, H, N, S):

Hesaplanan : C % 55.55, H % 4.24, N % 7.07, S % 5.39

Bulunan : C % 54.50, H % 3.90, N % 7.60, S % 5.80

Magnetik Duyarlılık (μ_{eff}): 7,47 BM

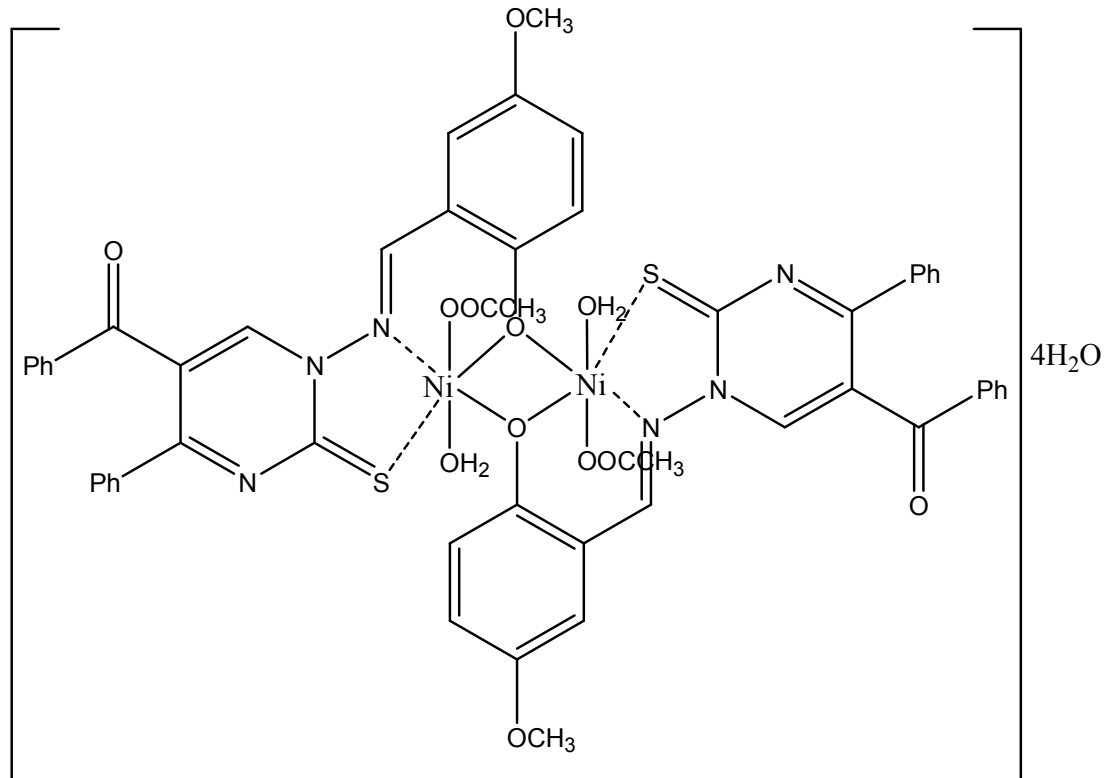
Co(II) kompleks bileşiği, binükleer oktahedral yapıda olup muhtemelen metal iyonları arasındaki etkileşim nedeniyle, oktahedral bileşikler için beklenen değerlerden (4.4-4.7 BM) kısmen daha büyük manyetik duyarlılık göstermiştir.

4.1.4. Ni(II) Kompleksinin Sentezi (1-c)

Bir erlen içerisinde 220 mg (0,5 mmol) Schiff bazı ligand alınarak 25 ml kloroform içerisinde 80 °C sıcaklıkta çözüldü ve berrak turuncu renkli çözelti oluştu. Daha sonra üzerine 20 ml metanol ilave edildi ve herhangi bir değişme gözlenmedi. Bu arada başka bir beher içerisinde 62,2 mg (0,25 mmol) Ni(AcO)₂·4H₂O tuzuna 5 ml metanol ilavesiyle aynı sıcaklıkta çözünmesi sağlandı. Ni(AcO)₂·4H₂O tuzunun bulunduğu çözelti, içinde Schiff bazın olduğu kaba yavaşça ilave edildi ve çok koyu kırmızı renk oluştuğu gözlendi. 80 °C sıcaklıkta reaksiyona devam edildi ve çözelti seviyesi 20 ml ye düşene kadar ısıtıldı bu seviyeye düşen çözelti dinlenmeye bırakıldı. Oluşan katı ürün süzülür ve daha sonra metanol ve eterden geçirildi.

E.n: 188 °C >dekompoze.

Verim: % 34 renk: koyu kırmızı



Şekil 25. Sentezlenen Ni(II) Kompleksinin muhtemel yapısı

4.1.4.1. Spektroskopik Analiz Verileri

UV (DMF, λ_{max} nm, (Abs.)) : Ek 9' de gözlenen UV/Vis spektrum değerlerine göre: 465(0.125), 322(0.675), 296(0.591), 258(0.949), 240(1.185) nm

FTIR(cm^{-1}): Ek 4' de gözlenen değerlere göre:

3062 (Aromatik halkaya ait C-H gerilme piki), 3047 (pirimidin halkasına bağlı C-H gerilme piki), 2924 (metoksi grubuna ait C-H gerilme piki), 1657 (C=O eğilme titreşimleri), 1572 (imin C=N gerilme piki); 1357 (fenolik C-O gerilme titreşimleri); 1220 (C=S gerilme piki).

Elementel Analiz (C, H, N, S):

Hesaplanan : C % 52.96, H % 4.44, N % 6.86, S % 5.24

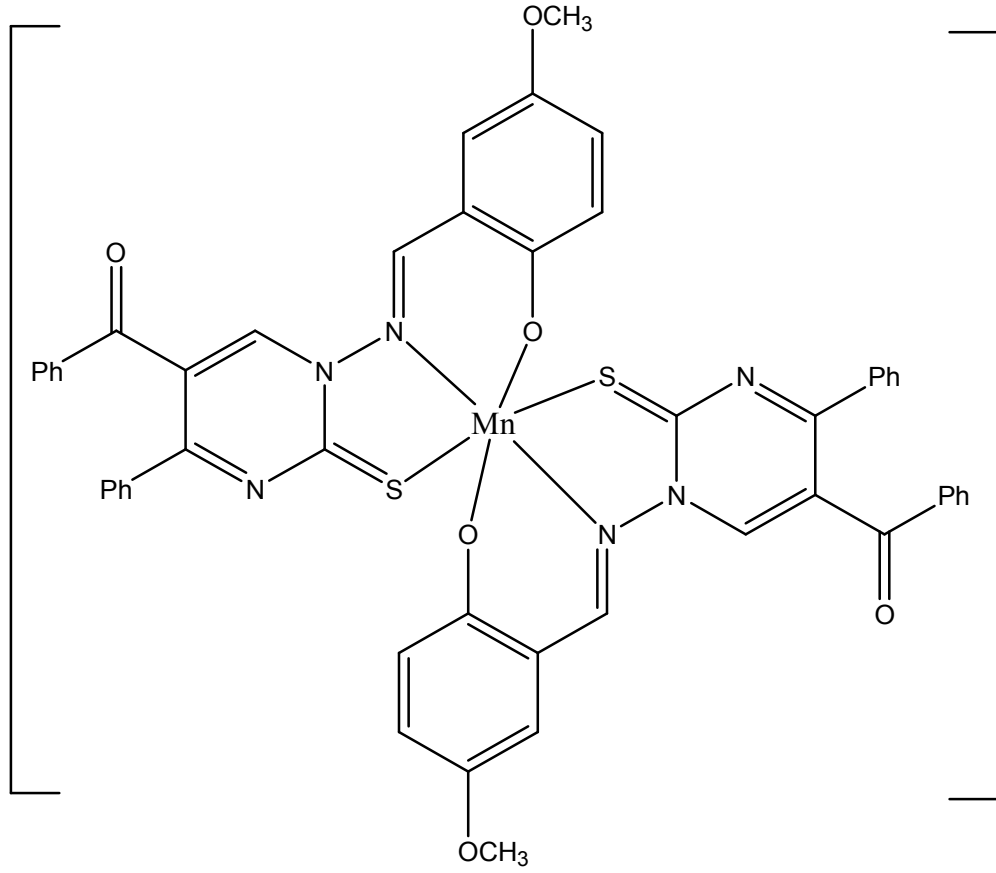
Bulunan : C % 52.90, H % 4.10, N % 7.00, S % 5.50

Magnetik Duyarlılık (μ_{eff}): 7,24 BM

Ni(II) kompleks bileşiği, binükleer oktahedral yapıda olup muhtemelen metal iyonları arasındaki etkileşim nedeniyle, oktahedral bileşikler için beklenen değerlerden (3.1-3.4 BM) kısmen daha büyük manyetik duyarlılık göstermiştir.

4.1.5. Mn(II) Kompleksinin Sentezi (1-d)

Bir erlen içerisinde 220 mg (0,5 mmol) Schiff bazı ligand alınarak 80 °C sıcaklıkta 25 ml kloroform içerisinde çözüldü ve bir süre sonra berrak turuncu renkli çözelti oluştu. Daha sonra oluşan bu çözelti üzerine 20 ml metanol ilave edildi. Başka bir 50 ml'lik beher içerisinde 61,25 mg (0,25 mmol) $Mn(AcO)_2 \cdot 4H_2O$ ilave edildi ve aynı sıcaklıkta 5 ml metanol içerisinde çözüldü. $Mn(AcO)_2 \cdot 4H_2O$ tuzunun bulunduğu çözelti içerisinde Schiff bazı bulunan çözelti içerisine yavaşça eklendi ve koyu vişne renkli çözelti oluştuğu gözlemlendi. Daha sonra bu çözelti yaklaşık 1 gün boyunca dinlenmeye bırakıldı ve sonra süzüldü. Süzme işlemi sonunda sarı renkli katı ürün ve kırmızı renkli süzüntü birbirinden ayrıldı. Tepkime sonucunda kompleks bileşik başarıyla elde edilmiştir. Elde edilen kompleksin metal/ligant oranı 1:2 dir. E.n: 197-199 °C Verimi: %50 renk: sarı



Şekil 26. Sentezlenen Mn(II) Kompleksinin muhtemel yapısı

4.1.5.1. Spektroskopik Analiz Verileri

UV (DMF, λ_{max} nm, (Abs.)): Ek 10' de gözlenen UV/Vis spektrum değerlerine göre:

315(0.983), 286(0.760), 265(0.667), 232(0.815) nm

FTIR (cm⁻¹): Ek 5' de gözlenen değerlere göre:

3061 (aromatik halkaya ait C-H gerilme piki), 2952 (pirimidin halkasına ait C-H gerilme piki), 1648(C=O eğilme titreşimleri), 1584(imin C=N gerilme piki), 1348 (fenolik C-O gerilme titreşimleri); 1219(C=S gerilme piki), 540, 463, 446 (Mn-O, Mn-N ve Mn-S arasındaki etkileşimler)

Elementel Analiz (C, H, N, S):

Hesaplanan : C % 64.16, H % 3.88, N % 8.98, S % 6.72

Bulunan : C % 63.50, H % 3.90, N % 8.70, S % 6.50

Magnetik Duyarlılık (μ_{eff}): 3,75 BM

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. Schiff Baz Ligandının Sentezi

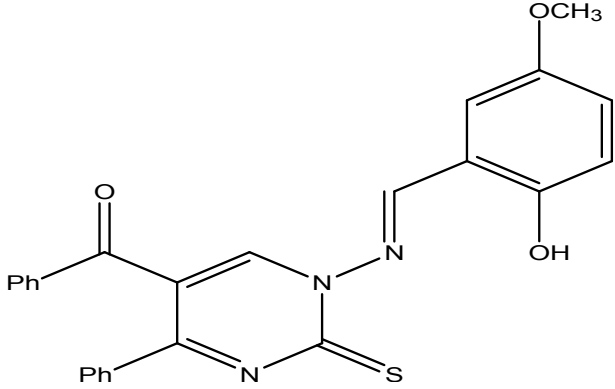
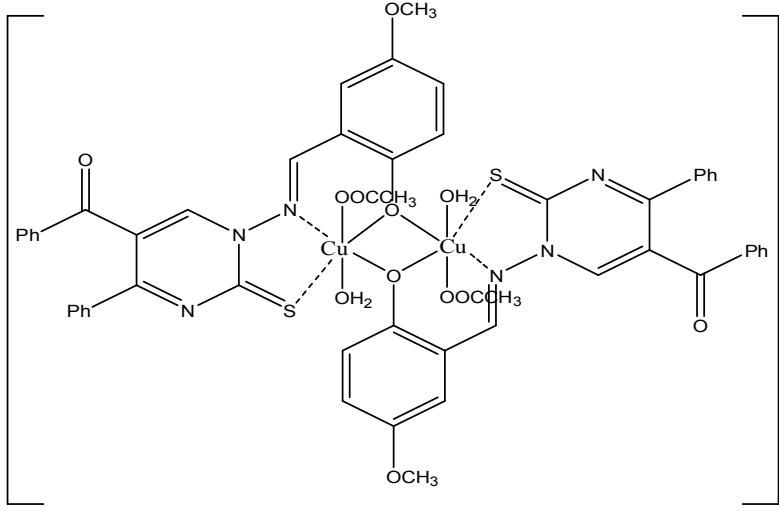
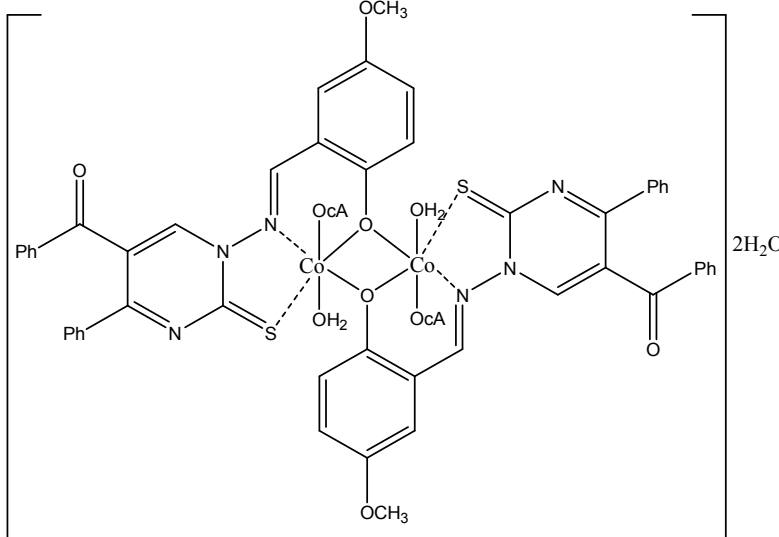
Yapılan bu çalışmada, Schiff bazını oluşturmak için kullanılan başlangıç maddesi olan *N*-aminopirimidin-2-tiyon Bölüm 3.2.' de verilen yöntemlere göre toplam dört basamakta sentezlenmiştir. Başlangıç maddesi sentezinden sonra Bölüm 4.1.1.' de verilen bilgilerden yararlanarak uygun koşullar altında *N*-aminopirimidin-2-tiyon ile 2-hidroksi-5-metoksi benzaldehit reaksiyona sokularak Schiff bazı ligandı sentezlenmiştir ve sentez şeması **şekil 22.**'de verilmektedir. Sentezlenen Schiff baz ligandının yapısı NMR, FT-IR, UV-Vis gibi spektral yöntemlerle ve elemental analiz ölçümleriyle aydınlatılmıştır. Ligandın muhtemel yapısı **Tablo 2'** de verilmiştir.

5.2. Schiff Baz Ligandının Metal Kompleklerinin Sentezi

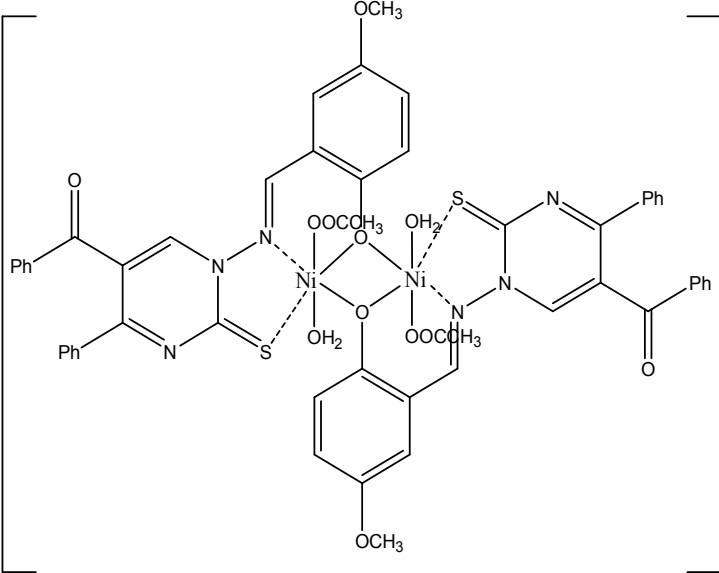
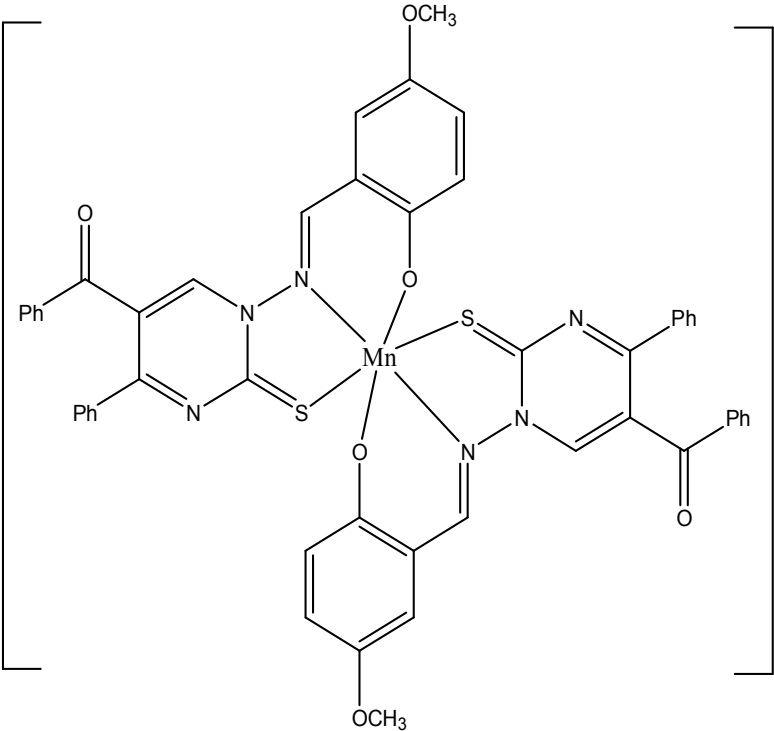
Schiff baz ligandı sentezlendikten sonra ligandın Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Mn(II) asetat tuzlarıyla uygun çözücü ve sıcaklık ortamındaki reaksiyonlarının sonucunda dört farklı metal kompleks sentezlenmiştir. Sentezlenen bu metal komplekslerinin yapıları, elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, TGA ve magnetik duyarlılık terazisi gibi yöntemler kullanılarak, aydınlatılmaya çalışılmıştır. Sentezlenen kompleksler tamamen orijinal olup, muhtemel moleküler yapıları **Tablo 2'**de verilmiştir.

Elde edilen saf ve orijinal bileşiklerin verimleri, erime noktaları, renkleri ve kapalı formülleri **Tablo 3**'te, reaksiyonun oluşum mekanizması ise **Şekil 27'**de verilmiştir.

Tablo 2. Sentezlenen Bileşiklerin Muhtemel Molekül Yapısı ve Literatürdeki Yeri

Kod Adı	Molekül Yapısı	Literatür
(1)		Orijinal
(1-a)		Orijinal
(1-b)		Orijinal

Tablo 2. (devamı) Sentezlenen Bileşiklerin Muhtemel Molekül Yapısı ve Literatürdeki Yeri

<p>(1-c)</p>	 <p>4H₂O</p>	<p>Orijinal</p>
<p>(1-d)</p>		<p>Orijinal</p>

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

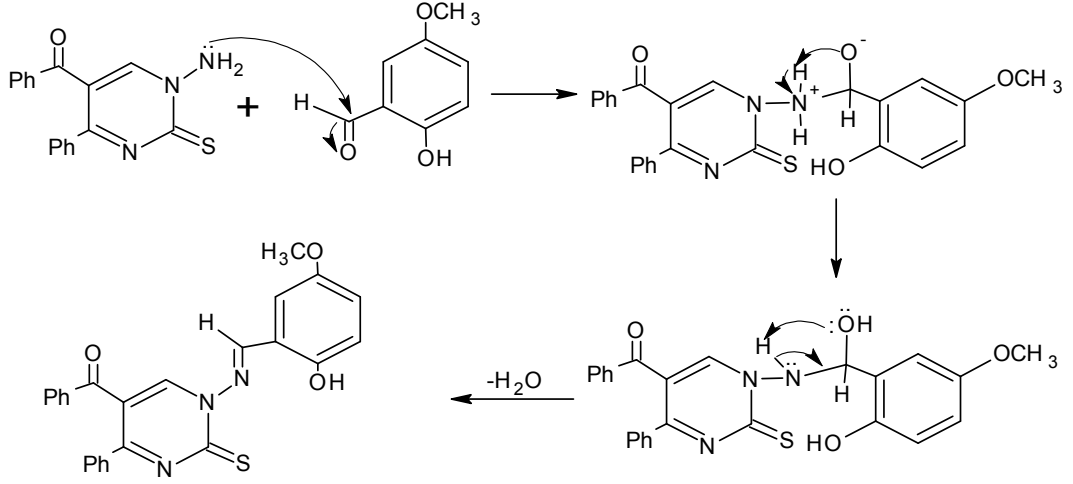
Kod	Kapalı Formül	Verim %	Erime Noktası	Renk
(1)	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O ₃ S	40	183-185	Sarı
(1-a)	C ₅₄ H ₁₆ N ₆ O ₁₂ S ₂ Cu ₂	39	185>dekompoze	Koyu yeşil
(1-b)	C ₅₄ H ₅₀ N ₆ O ₁₄ S ₂ Co ₂	52	203-207	Koyu yeşil
(1-c)	C ₅₄ H ₅₄ N ₆ O ₁₆ S ₂ Ni ₂	34	188>dekompoze	Koyu kırmızı
(1-d)	C ₅₀ H ₃₆ N ₆ O ₆ S ₂ Mn	50	197-199	Sarı

5.3. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

C, H, N ve S miktarlarının teorik ve bulunan değerleri Tablo 4’ de verilmiştir. Tablo 4’ de görüldüğü gibi ligand ve kompleksler için teorik değerler ile bulunan değerler birbirine çok yakındır. Bileşiklerin ölçülen elementel analiz sonuçlarıyla, teorik hesaplamaların birbirine oldukça yakın değerlerde olması, düşünülen yapının sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.

Tablo 4. Sentezlenen Bileşiklerin Kapalı Formülleri ve Elemental analiz Sonuçları

Kod	Kapalı Formül ve Mol Kütleleri (g/mol)	Elementel Analiz % Teorik (% Bulunan)			
		C	H	N	S
(1)	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O ₃ S (441,5 g/mol)	68,01 (67,4)	4,34 (4,3)	9,52 (9,0)	7,26 (6,7)
(1a)	C ₅₄ H ₁₆ N ₆ O ₁₂ S ₂ Cu ₂ (1162,2 g/mol)	55,80 (54,5)	3,99 (3,8)	7,32 (7,6)	5,52 (5,8)
(1b)	C ₅₄ H ₅₀ N ₆ O ₁₄ S ₂ Co ₂ (1188.15 g/mol)	55,55 (54,5)	4,24 (3,9)	7,07 (7,6)	5,39 (5,8)
(1c)	C ₅₄ H ₅₄ N ₆ O ₁₆ S ₂ Ni ₂ (1224,6 g/mol)	52,96 (52,9)	4,44 (4,10)	6,86 (7,0)	5,24 (5,5)
(1d)	C ₅₀ H ₃₆ N ₆ O ₆ S ₂ Mn (935.15 g/mol)	64,16 (63,5)	3,88 (3,9)	8,98 (8,7)	6,85 (6,5)



Şekil 27. Schiff baz reaksiyonun muhtemel oluşum mekanizması

5.4. Sentezlenen Bileşiklerin UV-Görünür Bölge Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmalarda elde edilen Schiff bazları ve metal komplekslerinin UV bölgelerindeki elektronik spektrumları, DMF içerisinde alındı. 200-800 nm aralıklarında tarama yapılması sonucunda elde edilen sonuçlar kayıt edilmiştir (**Ek 11**). Literatür araştırmalarına göre 200-400 nm aralığı $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişlerine rastlanmıştır (Sönmez, 2003). Ligandın elektronik spektrumunda gözlenen 310 nm’deki absorpsiyon bandı, pirimidin ve aromatik halkalardan kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişini göstermektedir.

Sentezlenen Cu(II) kompleksinde yaklaşık 290 nm arasındaki geçişler pirimidin grubuna ait $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir. Ayrıca 495 ve 560 nm’lerdeki absorpsiyon pikleri ise d-d geçişlerini göstermektedir.

Sentezlenen Co(II) kompleksinde 305 nm’deki bant ise pirimidin halkasına ait $\pi-\pi^*$ geçişlerini göstermektedir. 470 nm de gözlenen band ise d-d geçişine işaret etmektedir.

Sentezlenen Ni(II) kompleksinde 330 ve 240 nm’deki geçişler fenil ve aromatik pirimidin grubuna ait $n-\pi^*$ ve $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir. 465 nm’deki zayıf absorpsiyon piki d-d geçişine işaret etmektedir. Bu da kompleks oluşumunu kanıtlamaktadır.

Sentezlenen Mn(II) kompleksinin elektronik spektrumunda, 315 ve 265 nm 'de oluşan bantlar sırası ile fenil ve pirimidin halkasından kaynaklanan n- π^* ve $\pi-\pi^*$ geçişlerinden ileri gelmektedir.

5.5. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada sentezlenen Schiff bazı ve metal komplekslerine ait karakteristik FT-IR bantları **Tablo 5**'de verilmiştir.

Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin FTIR sonuçları

Bileşik kodu	O-H (g.b.)	C-H (Ar g.b.)	C-O (g.b.)	C=O (g.b.)	C=N (g.b.)	C=S (Ar g.b.)	M-O (g.b.)	M-N (g.b.)	M-S
(1)	3200	3062	1349	1648	1562	1200	-	-	-
(1-a)	-	3060	1341	1649	1591	1227	540	480	436
(1-b)	-	3169	1355	1659	1576	1213	578	563	424
(1-c)	-	3047	1357	1657	1572	1220	572	501	429
(1-d)	-	3061	1367	1648	1584	1219	540	463	446

Sönmez ve Hacıyusufoğlu (2006) yaptıkları çalışmalarında C=N imin yapısını 1630 cm^{-1} ile 1565 cm^{-1} arasında, Gülcan (2012) yaptığı çalışmada imin grubu 1594 cm^{-1} ile 1600 cm^{-1} arasında çeşitli değerlerde olduğu rapor edilmiştir. Yapılan bu çalışmada ise imin grubuna ait titreşim frekansları, Schiff bazları ve kompleksleri için 1562 cm^{-1} – 1591 cm^{-1} arasında bulunmuştur. Bu elde edilen değerlerin literatürde verilen C=N gerilme bantlarıyla oldukça birbirine yakın değerler olduğu görülmüştür (Sönmez ve Hacıyusufoğlu, 2006; Çelikel, 2011; Gülcan vd., 2012). Ligandın IR spektrumunda 1562 cm^{-1} de azometin grubuna ait gerilme bandı görülmektedir. Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Mn(II) komplekslerinde C=N gurubuna ait gerilme bandlarının ($1562\text{-}1591\text{ cm}^{-1}$) farklı bölgede görülmesi komplekslerde azometin grubunun metal ile koordinasyona girdiğini göstermektedir.

Sentezlenen Schiff baz ve komplekslerinde bulunan (1, 1-a, 1-b, 1-c, 1-d,) C=O grubu gerilme bantları $1648\text{-}1659\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Bu değerler, Sönmez ve Hacıyusufoğlu (2006) ve Gülcan (2012) tarafından sentezlenen ve C=O grubu

taşıyan Schiff bazı ve komplekslerine ait değerlerle yaklaşık olarak yakın değerler olduğu yapılan literatür araştırmalarından anlaşılmıştır.

Sentezlenen tüm Schiff baz ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumlarında 3047-3169 cm^{-1} de gözlenen pikler karakteristik pirimidin halkasına ait aromatik C-H gerilme piki olduğu literatür araştırmalarından anlaşılmıştır. Elde edilen veriler literatür bilgilerine uygun olup tamamıyla benzer sonuçlar elde edilmiştir (Sönmez, 2003; Bayram, 2008; Gülcan, 2012).

Schiff bazına ait IR spektrumunda 1200 ve 733 cm^{-1} de gözlenen tiyon (C=S) grubuna ait gerilme ve eğilme titreşimleri literatür verileriyle (Önal ve Altural, 2003) uyumlu olduğu görülmektedir. Cu(II) kompleksinin IR spektrumunda bu gruba ait pikler 1227 ve 738 cm^{-1} de görülmektedir. Bu gözlenen farklılık, Cu(II) kompleksinde metal-tiyon koordinasyonunu göstermektedir. Benzer şekilde, M-tiyon grubu titreşim frekansları; Mn(II) kompleksinde (1219–774 cm^{-1}), Co(II) kompleksinde 1214 ve 737 cm^{-1} de, Ni(II) kompleksinin IR spektrumunda bu gruba ait pikler 1220 ve 738 cm^{-1} de görülmektedir. Bu gözlenen farklılıklar yukarıda da bahsedildiği üzere, metal-tiyon koordinasyonunu göstermektedir. Bu durumda, elde edilen bütün komplekslerin, tiyon grubu üzerinden koordinasyona katıldığı ve metal atomu ile etkileşime girdiği düşünülmektedir.

Ligandın IR spektrumunda 3200-3500 cm^{-1} civarında görülen fenolik OH pikinin Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Mn(II) komplekslerinin tamamında bu pikin kaybolması kompleksleşme esnasında fenolik OH'ın deprotonasyona uğradığını ve koordinasyona girdiğini göstermektedir. Aynı şekilde ligandın fenolik C-O grubuna ait gerilme titreşiminin(1349 cm^{-1}) kompleks yapılarında kayma göstermesi (1341–1367 cm^{-1}) ligandın fenolik oksijen atomu üzerinden metal iyonuna koordine olduğunu ispatlamaktadır.

5.6. Sentezlenen Bileşiklerin Manyetik Duyarlılık Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen metal komplekslerinin ve standart maddenin oda sıcaklığında manyetik duyarlılık ölçümleri alınmıştır. Standart maddenin manyetik duyarlılık ölçümlerinden

C_{BAL} değeri bulunmuş olup daha sonra her bir kompleks için 25 °C’de manyetik duyarlılık ölçümleri alınarak BM cinsinden değerleri hesaplanmıştır. Hesaplama formülleri **Şekil 28’** da ölçüm değerleri ise **Tablo 6’**da sunulmuştur.

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

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

Şekil 28. Sentezlenen Komplekslerin Manyetik Duyarlılık Ölçümünde Kullanılan Formüller

Tablo 6. Sentezlenen Bileşiklerin Kapalı Formülleri, C_{BAL} , X_g , X_m ve μ_f değerleri

Kod	Kapalı Formül	C_{BAL}	X_g	X_m	μ_{eff}
(1a)	$C_{54}H_{16}N_6O_{12}S_2Cu_2$	0.97	2.57×10^{-5}	2.98×10^{-2}	8.46
(1b)	$C_{54}H_{50}N_6O_{14}S_2Co_2$	0.97	1.95×10^{-5}	2.31×10^{-2}	7.47
(1c)	$C_{54}H_{54}N_6O_{16}S_2Ni_2$	0.97	1.78×10^{-5}	2.17×10^{-2}	7.24
(1d)	$C_{50}H_{36}N_6O_6S_2Mn$	0.97	6.15×10^{-6}	5.87×10^{-3}	3.75

Yukarıdaki **Tablo 6’**da ki bilgiler ışığında Cu(II) kompleksine bakıldığında manyetik duyarlılık ölçümün 8.46 BM olduğu ve araştırma sonucunda elde edilen literatür verilerine göre oktahedral Cu(II) komplekslerine (1.87-2.2 BM) göre daha yüksek değerde olduğu görülmektedir (Patel vd, 2005; Çelikel, 2011). Bununla beraber Cu(II) kompleksinin binükleer yapıda olduğu ve metal-metal etkileşiminden dolayı paramagnetik özelliğinin arttığı düşünülmektedir.

Co(II) kompleksi için, manyetik moment değeri 7.47 BM olarak ölçülmüş olup ve binükleer oktahedral bir geometriye sahip olduğu ve sonucun literatür verileriyle

(4.2-4.6 BM) uyumlu olmadığı ve bu değerlere göre yüksek değer göstermesi metal-metal etkileşimi nedeniyle olduğu düşünülmektedir (Mishra vd, 2006).

Ni(II) kompleksinin ölçülen manyetik moment değerinin 7.24 BM olduğu ve literatür değerlerinden (2.8-3.1 BM) (Levent, 2001) daha yüksek olduğu görülmektedir. Ni(II) kompleksi için binükleer yapıda olduğu ve metal-metal etkileşiminden dolayı magnetik özelliğinin arttığı düşünülmektedir.

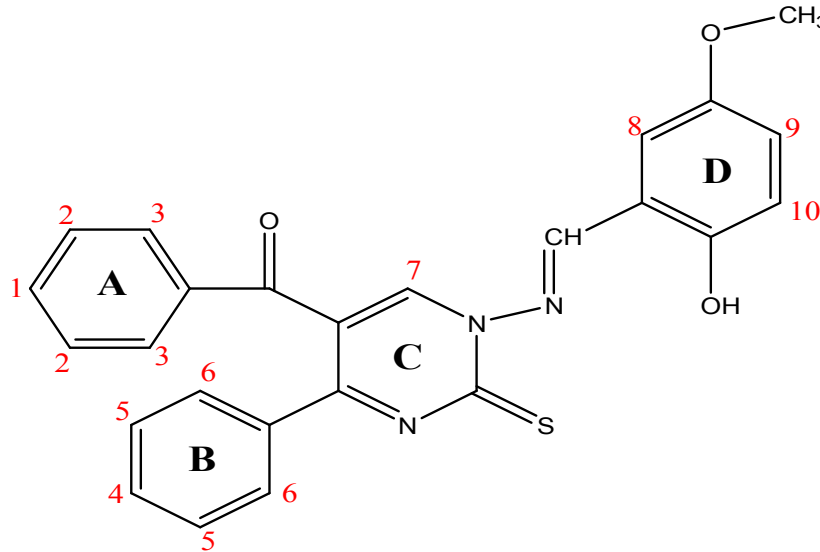
Mn(II) kompleksinin ölçülen manyetik moment değeri 3.75 BM olduğu ve literatür değerlerine (5.72 BM) (Anacona and Bastardo,1999) göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Mn(II) kompleksi için mononükleer yapıda olduğu düşünülmektedir

5.7. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrolitik İletkenliklerinin Değerlendirilmesi

Sentezlenen Schiff bazı ve metal komplekslerinin elektrolitik iletkenlikleri oda sıcaklığında ve 10^{-3} molar konsantrasyonda, DMF çözücüsünde alınmıştır. Bileşiklerin ölçülen iletkenlik değerleri 1,8-7,66 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aralığında çıkmıştır. Bu verilere göre, sentezlenen ligant ve kompleks bileşiklerin elektrolitik özellik göstermediği bulunmuştur.

5.8. Sentezlenen Bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışma kapsamında sentezlenen bileşiklerden Schiff bazı ligandının $^1\text{H NMR}$ spektrumu 400 MHz ayırma gücüne sahip cihazla, çözücü olarak $\text{DMSO-}d_6$ kullanılarak kaydedilmiş ve elde edilen sonuçlar bulgular kısmında verilmiştir.



Şekil 29. Bileşik (1)'in molekülünün $^1\text{H-NMR}$ için numaralanmış gösterimi

Sentez bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları **Ek 16** ve **Ek 17**'de verilmiştir. Buna göre Schiff baz ligand bileşiği (1)'deki fenolik OH grubuna ait sinyal, spektrumda 10.30 ppm'de bir singlet vermiştir. 9.09 ppm de pirimidin halkası üzerindeki H'nin singleti görülmektedir. İmine ait proton 8.95 ppm'de singlet olarak görülmüştür. 7.89 ppm'de D halkasına ait C₉ protonu dublet olarak görülüp, J sabiti ise 6.8 dir. 7.36 ve 7.59 ppm arasında çıkan multiplerin aromatik A ve B halkasına ait meta ve para pozisyonlarındaki 10 H'e ait olduğu düşünülmektedir. 7.14 ppm'de çıkan dubletin (J=6.4 Hz) D halkasındaki metoksi grubuna uzak meta pozisyonundaki protona ait olduğu sanılmaktadır. 3.75 ppm de singlet piki D halkasındaki metoksi grubuna bağlı protonlara ait olduğu düşünülmektedir.

5.9. Sentezlenen Bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada sentezlenen maddelerin hepsi orijinal olup, yalnızca Ligand'a $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınmıştır. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları 400 MHz ayırma gücüne sahip NMR cihazıyla, çözücü olarak DMSO-*d*₆ kullanılarak alınmış ve elde edilen sonuçlar bulgular kısmında verilmiştir.

Ligand'a ait C=O grubuna ait rezonans 192 ppm' de sinyal vermiştir. C=S grubuna ait rezonans ise 176 ppm'de görülmektedir. C=O grubuna ait sinyal değerinin C=S grubunununkinden daha yüksekte olmasının nedeninin O atomunun elektronegatifliğinin S atomunun elektronegatifliğinden daha büyük olmasından ileri geldiği düşünülmektedir.

C=N grubuna ait rezonans ise 164 ppm de sinyal vermiştir. Pirimidin halkası üzerindeki C atomları ise 152.5 – 153.6 ppm de gözlenmiştir. Fenil halkalarına ait C atomları ise 109-136 ppm arasında multipler olarak gözlenmiştir. Metoksiye ait C atomu ise 56 ppm de gözlenmiştir.

5.10. Sentezlenen Bileşiklerin TGA Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Cu(II) kompleksi için verilen TGA spektrumu (**Ek 12**) incelendiğinde Cu(II) kompleksinde 180 °C'ye kadar % 3'lük bir kütle kaybı söz konusudur. Bu da yapıda bulunan 2 mol H₂O molekülünün çıkışından kaynaklandığı düşünülmektedir. 180 °C'den sonra ise organik kısmının bozunması ile ilgili büyük kütle kaybının devam

ettiği görülmektedir. Son bozunma ürününün CuO ve organik C kütlesi olduğu düşünülmektedir.

Co(II) kompleksi için verilen TGA spektrumu (**Ek 13**) incelendiğinde; Co(II) kompleksinin 40 °C'ye kadar kararlı iken bu sıcaklıktan sonra bir miktar kütle kaybı gözlenmektedir. 40-180 °C sıcaklık aralığında % 6'lık bir kütle kaybı görülmektedir. Bu kütle kaybının 4 mol H₂O molekülünün ayrılmasından kaynaklandığı sanılmaktadır. 180 °C'den sonra organik kısmın bozunmasından ileri gelen kütle kayıpları görülmektedir. Son bozunma ürününün CoO ve organik C kütlesi olduğu düşünülmektedir.

Ni(II) kompleksi için verilen TGA eğrisi (**Ek 14**) incelendiğinde, Ni(II) kompleksinin 40 °C'ye kadar kararlı iken 40-180 °C aralığında, yaklaşık kütle kaybı % 6 lük olup; bu kütle kaybının 4 mol H₂O çıkışıyla olduğu sanılmaktadır. 180 °C'den sonra ise organik kısmının bozunması ile ilgili büyük kütle kaybı devam etmektedir. Son bozunma ürününün NiO ve organik C kütlesi olduğu düşünülmektedir.

Mn(II) kompleksi için verilen TGA eğrisi (**Ek 15**) incelendiğinde, bu kompleks bileşiğin 180 °C'ye kadar termal kararlılık gösterdiği ve bu durumun Mn(II) kompleksinde herhangi bir H₂O molekülü taşımadığını göstermektedir. 180 °C'den sonra ise organik kısmının bozunması ile ilgili büyük kütle kaybı devam etmektedir. Son bozunma ürününün MnO ve organik C kütlesi olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Abbaspour, A., Moosavi, S.M.M. (2002). "Chemically modified carbon paste electrode for determination of copper(II) by potentiometric method". *Talanta*, **56** (1), 91.

Anacona J.R., Bastardo E. (1999). Manganese(II) and palladium(II) complexes containing a new macrocyclic Schiff base ligand: antibacterial properties, **24**, 478-480

Akçamur, Y., Altural, B., Sarıınar, E., Kollenz, G. (1989). A Simple Synthesis of Functionalized 1H-Pyrimidines. Reaction of Cyclic Oxalyl Compound, *Monats. Für. Chem.*, **120**,1015-1020.

Allan, J., Carson, R. (1992). The Thermal, Spectral and Magnetic Studies of Succinic Acid Compounds and of Some Transition Metal Ions. *Thermochimica Acta*, **158**, 91-98.

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

Arronz-Mascori's, P., Lopez-Garzon, R., Gutierrez- Valeo, M.D., Godino-Salido, M.L., Moreno, J.M. (2000). *Inorganica Chimica Acta*, **304**, 137.

Atkins, C. R., Carey, F.A. (2001). Organic Chemistry, say. A Brief course & second edition, University of Virginia. 301-302.

Badwaik, V. B., Deshmukh, R. D., Aswar, A.S. (2009). Synthesis, Structural and Biological studies of some bivalent metal ion complexes with the tridentate Schiff base ligand. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **35**, 247-252.

Basolo, F., Johnson, R. (1964). *The Metal Complex Coordination Chemistry*. New York, 50-60 s.

Behrens, N.P., Olmos, A., Blum, S.E.C., (1996). Coordination Behaviour of 2-guanidino benzimidazole Towards Cobalt (II), nickel(II), copper(II) and zinc(II). *TransitionMet.Chem.*, **21**, 31-37.

Bekaroğlu, Ö. (1972). *Koordinasyon Kimyası*. Kurtuluş Matbaası, İstanbul.

Birbiçer, N. (1998). Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Subat, Adana, Doktora Tezi, s.13.5-J. P.

Black, D.S.C., Hartson, A.J. (1973). Ligand Design and Synthesis, *Coord.Chem.Rev.*, 9 (3-4).

Carlisle, G.O., Yamal, A.S., Ganguli, K.K., Theriot, L.J. (1972). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 2761.

Castamagna, J., Barroso, N. P., Matsuhira, B., Villagran, M. (1998). *Inorganica Chimica Acta*, **273**, 191-195,.

Cini, R., Belluci, C., Tamasi, G., Corsini, M., Fontani, M., Zanello, P. (2002). Synthesis, electrochemical studies, density functional analysis and X-ray structure of trans, cis, cis-[RuCl₂(N-methylimidazole)₂]. The role of C-H...N and C-H...Cl interactions in pyrimidine pairings and in tuning the angular approach of imidazole residues to metals. *Inorganica Chimica Acta*, **339**, 89-103.

Çelikel, H. G. (2011). Pirimidin Halkalı Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep.

Da Silva, C.M., Da Silva, D.L., Modolo, L.V., Alves, R.B., De Resende, M.A., Martins, C.V.B., De Fatima, A. (2010). Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *Journal of Advanced Research*, Article in press.

Dede, B. (2007). Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. *Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.*

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

Er, B. (2002). Amino Grubu İçeren Bazı Pirimidin Bileşiklerinin Asit Dissosiasyon Sabitlerinin Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi ile Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

Ergenç, N., Ateş, Ö., Gürsoy, A. (1990). *Eczacılar için Organik Kimya*, İstanbul, CT: İstanbul Üniversitesi Yayınları, **3596**, 256-258.

Gencheva G, Tsekova D, Gochev G, Momekov G, Tyuliev G, Skumryev V, Karaivanova M, (2007). ‘‘Synthesis, Structural Characterization, and Cytotoxic Activity of Novel Paramagnetic Platinum Hematoporphyrin IX Complexes: Potent Antitumor Agents’’*Published online.*

Gülcan, M, Sönmez, M. Berber, İ. (2012). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a new pyrimidine Schiff base and its Cu(II), Ni(II), Co(II), Pt(II) and Pd(II) complexes, *Turkish J. Chem.*, **36**, (1) 189-200.

Gündüz, T. (1994). Koordinasyon Kimyası. Ankara: Bilge Yayıncılık.

Karakaplan, M. (2008). Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.*

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

Levent, A. (2001). Substitue Salisilaldehitlerin 1-Amino-5-Benzoil-4-Fenil-1H Pirimidin-2-on ile Schiff bazlarının Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. *Yüksek lisans tezi, Yüzüncüyıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.*

Lokum, S. (2006). Bazı pirimidin bileşiklerinin Pb(II) ve Cd(II) metal iyonları ile kompleksleşmelerine ait termodinamik parametrelerin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Marmara ÜNİ., Fen Bilimleri Ens, İstanbul,Türkiye.

Masterson,W. L. Hurley, C. N. (1998). Chemistry, Principles and Reactions ” , *Saunders Golden Sunburst Series*, New York, 980.

Mostafa, S.I., Badria, F.A., (2008). Synthesis, Spectroscopic, and anticancerous properties of mixed ligand palladium(II) and silver(I) complexes with 4,6-diamino-5-hydroxy-2-mercaptopyrimidine and 2,2'-bipyridyl. *Metal-Based Drugs*, Doi:1155/2008/723634.

Miessler, G. L., Tarr D. A. (2002). *Inorganic Chemistry* (N. Karacan& P. Gürkan, Trans.). Ankara: Palme Yayıncılık (Original work published in 1999).

Mishra, V., Lloret, F. ve Mukherjee, R. (2006). Coordination versatility of 1,3-bis[3-(2-pyridyl)pyrazol-1-yl]propane: Co(II) and Ni(II) complexes. *Inorganica Chimica Acta*. **359**, 4053-4062.

Mohammed, G. G., Omar, M. M., Hindy, A. M. (2005). Metal Complexes Of Schiff Bases: Preparation, Characterization, and Biological Activity. *Turk J Chem*, **30**, 361-382.

Mortimer E.C. (1987). *Chemistry*. Berkshire. 198s.

Nirmal, R., Prakash, C. R., Meenakshi, K., Shanmugapandiyan, P. (2010). Synthesis and Pharmacological Evaluation of Novel Schiff Base Analogues of 3-(4-amino)phenylimino)5-fluoroindolin-2-one. *J. Young Pharm.*, **2(2)**, 162-168.

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

Ouf, A. E., Ali, M. S., Saad, E. M., Mostafa, S. I. (2010). PH-metric and Spectroscopic Properties of New 4-hydroxysalicylidene-2-aminopyrimidine Schiff Base Transition metal complexes. *Journal of Molecular Structure*, **973**, 69-75.

Özbülbül, A. (2006). Oligofenol esaslı yeni tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana*.

Patai, S. (1970). *Chemistry of The Carbon- Nitrogen Double Bound*. Wiley, New York, 47 s.

Çelik, C., Tumer, M., Serin, S. (2002). *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **32**, 1839-1854,.

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

Patil, S. A., Naik, V. H., Kulkarni, A. D., Badami, P. S. (2010). DNA cleavage, antimicrobial, spectroscopic and fluorescence studies of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with SNO donor coumarin Schiff bases. *Spectrochimica Acta Part A*, **75**, 347-354.

Ramanchandrallah, A., Nagaswara, P., Ramalah, M. (1989). Synthesis and Characterzation of Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Complexes of a New Series of Tetratentade Binucleating Schiff Base Ligands. *Indian Journal of Chem.* **28**, 319-313.

Revanasiddappa, H. D., Prasad, S. K., Kumar, S. L., Jayalakshmi, B. (2010). Synthesis and Biological Activity of New Schiff Bases Containing 4(3H)-Quinazolinone Ring System. *International Journal of Chemtech Research*, **2**, 1244-1249.

Sarıkaya A., Güllü M. (2007). Pirimidinlerin bazı aldehit ve ketonlarla kondenzasyon ve halkalaşma reaksiyonlarının araştırılması. Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06100, Tandoğan, ANKARA.

Scheller, K.H., Sigel H. (1983). Self-association of 1,N6-ethenoadenosine 5'-triphosphate (ϵ -ATP) and promotion by metal ions. *Journal Am. Chemistry .Soc.*, **105**, 3005-3014.

Schiff, H. (1869). *Annalen Der Chemie*. Berlin, 193-200 s.

Shivakumar, K., Shashidhar, Reddy V. P., Halı, B. M. (2008). Synthesis, spectral characterization and biological activity of benzofuran Schiff bases with Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, **61**, 2274-2287.

Serin, S. (1980). 1,3-difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri, Geçiş Metalleri ile Kompleks Formasyonları (doktora tezi) K.T.Ü. *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon.

Simo, B., Perello, L., Ortiz, R., Castineiras, A., Latorre, J., Canton, E. (2000). Interactions of metal ions with a 2,4-diaminopyrimidine derivative (trimethoprim) antibacterial studies. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **81**, 275-283.

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

Sönmez, M., 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.

Şener M. K. (1999). Bazı Tridentat Schiff Bazları ve Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü. Fen – Edebiyat Fakültesi, Kahramanmaraş*.

Şenyüz, N. (2008). Yeni Schiff Baz Ligantları ve Bunların Bazı Metal Komplekslerinin Sentezlenerek Yapılarının Aydınlatılması. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Taguchi, T., Sugiura, M., Hamata, Y., (1988). In vivo Formation of a Schiff Base of Aminoguanidine with Pyridoxal Phosphate. *Biochemical Pharmacology*, **55**, 1667-1671.

Tor, Y., Libman, J., Shanzer, A., Lifsan, S. (1987). *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 6517.

Tüzün, C. (2005). *Organik Kimya*, Ankara Üni. Fen Fakültesi, Palme yayımları, 573, Ankara.

Jefferey, G.A., Seanger, W. (1991). *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, New York, 14–23.

Tuna, S. (2004). Süstitüe imin Bileşikleri ve Bunların Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu. Fırat Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ

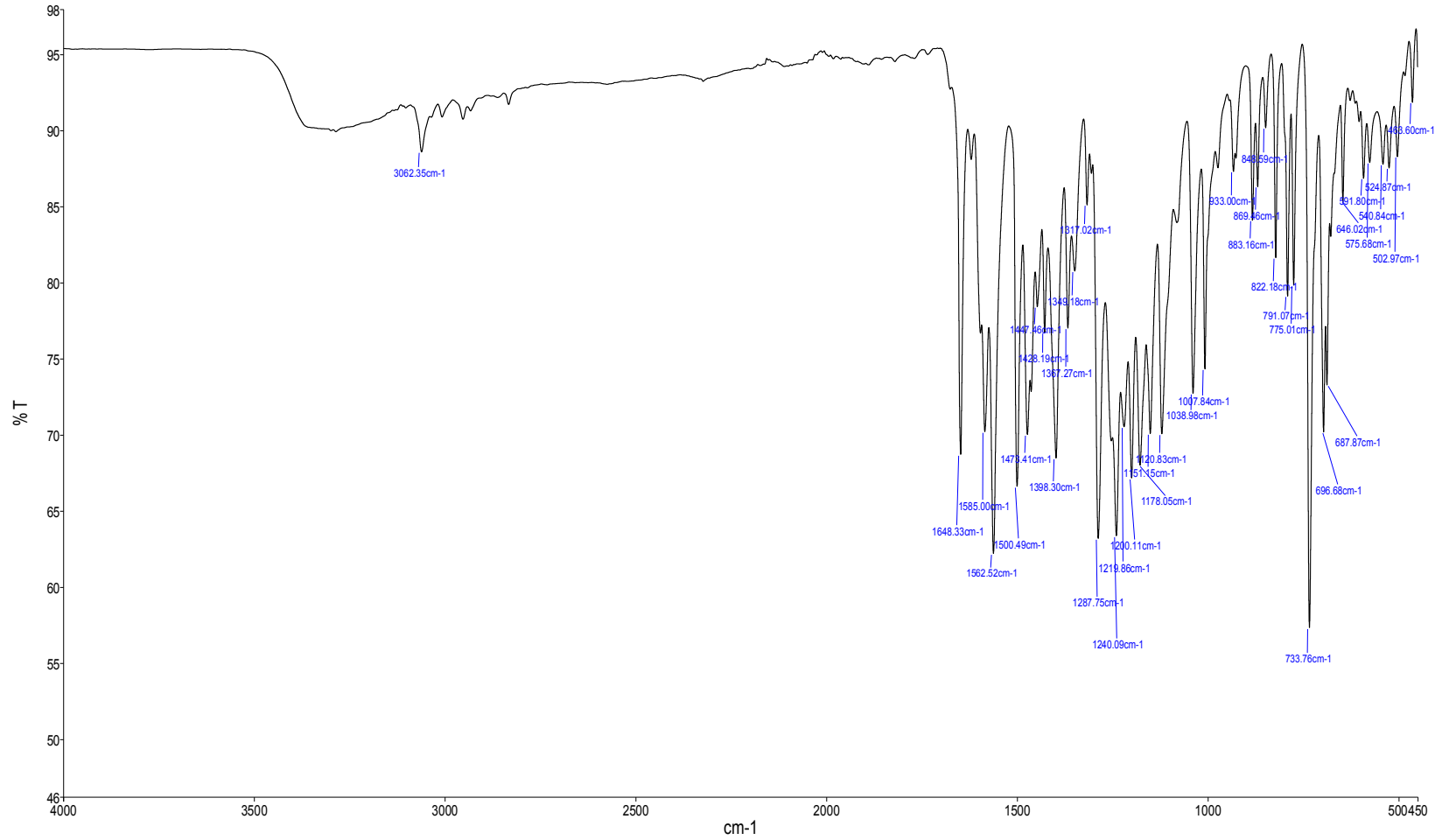
Tunalı, N.K. and Özkar, S. (1999). Koordinasyon bileşikleri, *Anorganik Kimya*, 263-286, Ankara.

Us, Ş. (2006). Çok Dişli Ligandların Yeni Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi, yapılarının aydınlatılması ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.*

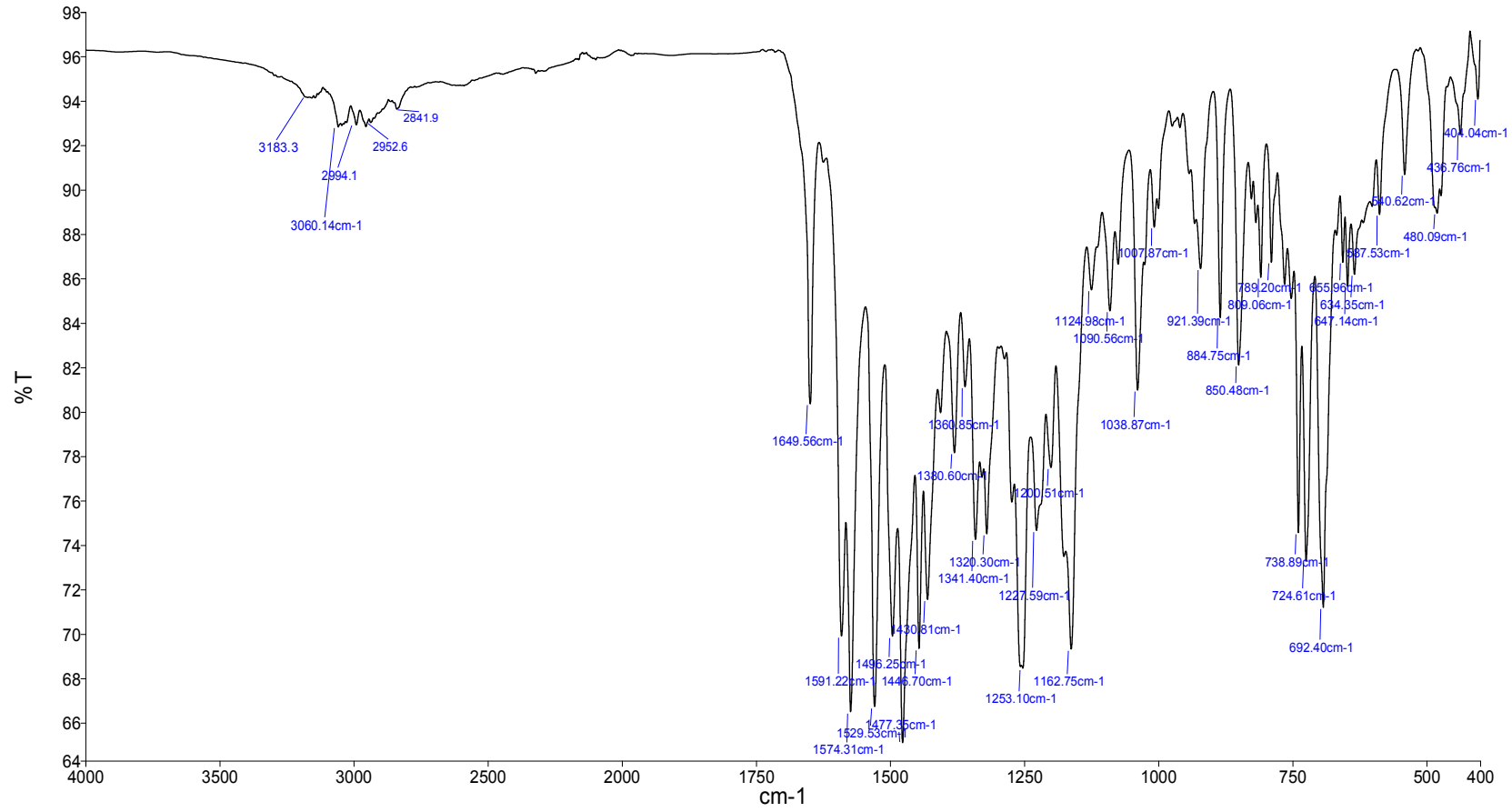
Ziegler, E., Eder, M., Belegriatis, C., Prewedourkis, E. (1967). Reactionen von Forandion mito- nucleophien. *Monats. Chem.*, **98**, 2249-2251.

Zigi, G., Zhenhuan, Y. (1990). Synthesis, Characterization and Anti-Cancer Activity of L-Alanin Schiff Base Complexes of Copper(II), Zinc(II), Nickel(II) and Cobalt(II). *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **20**, 335-344.

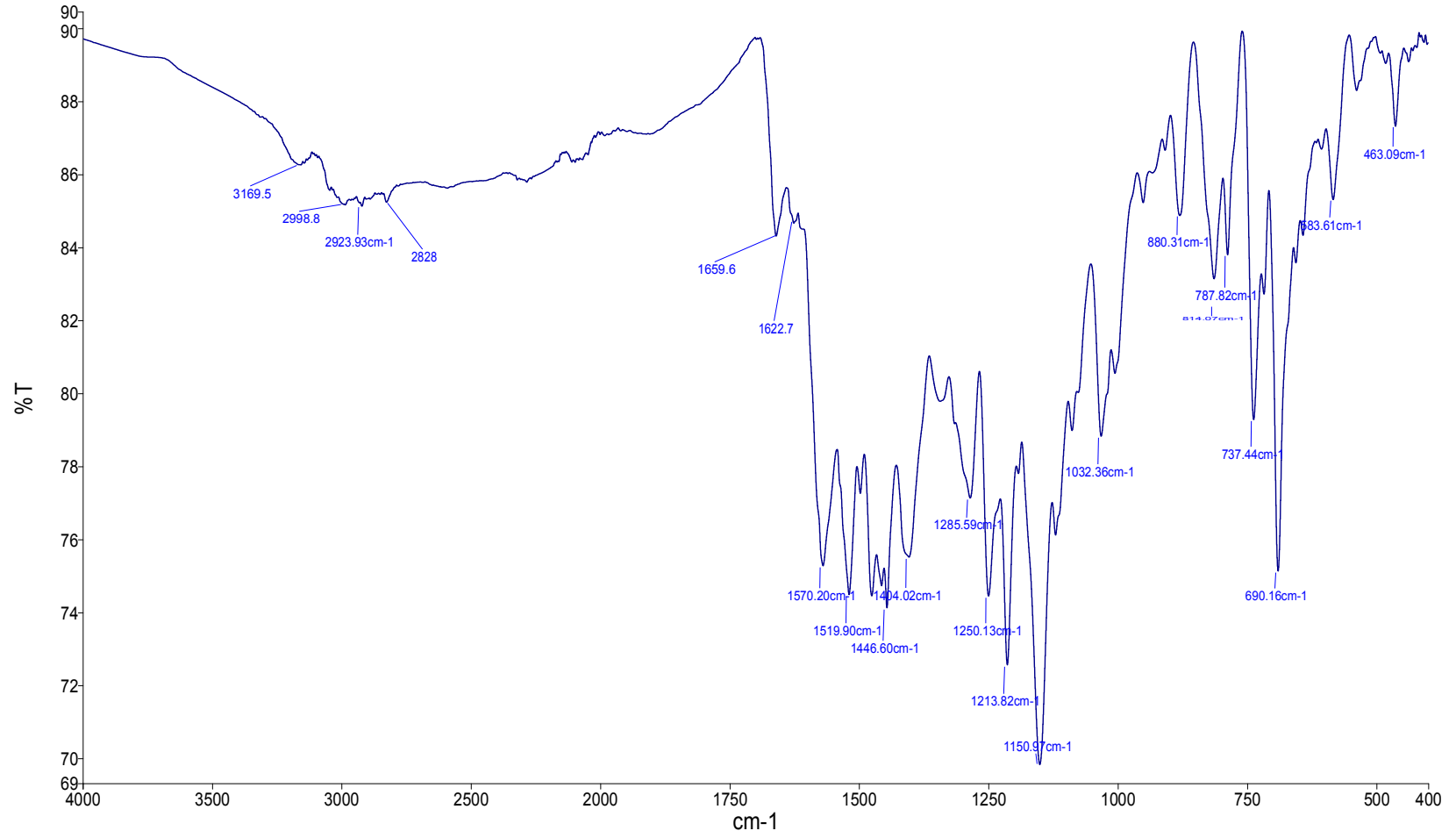
EKLER



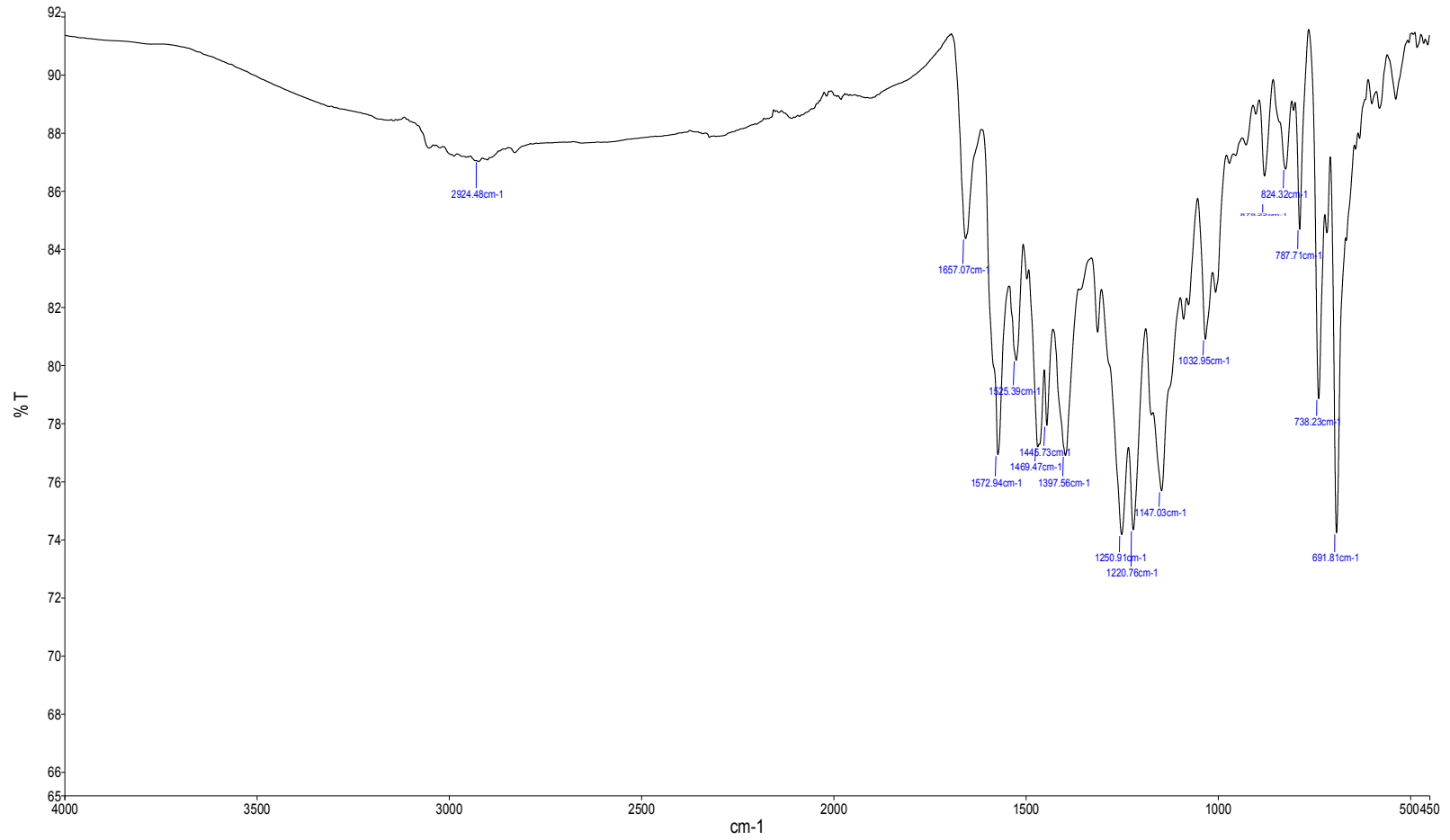
Ek 1. Bileşik (1)' in FT-IR Spektrumu



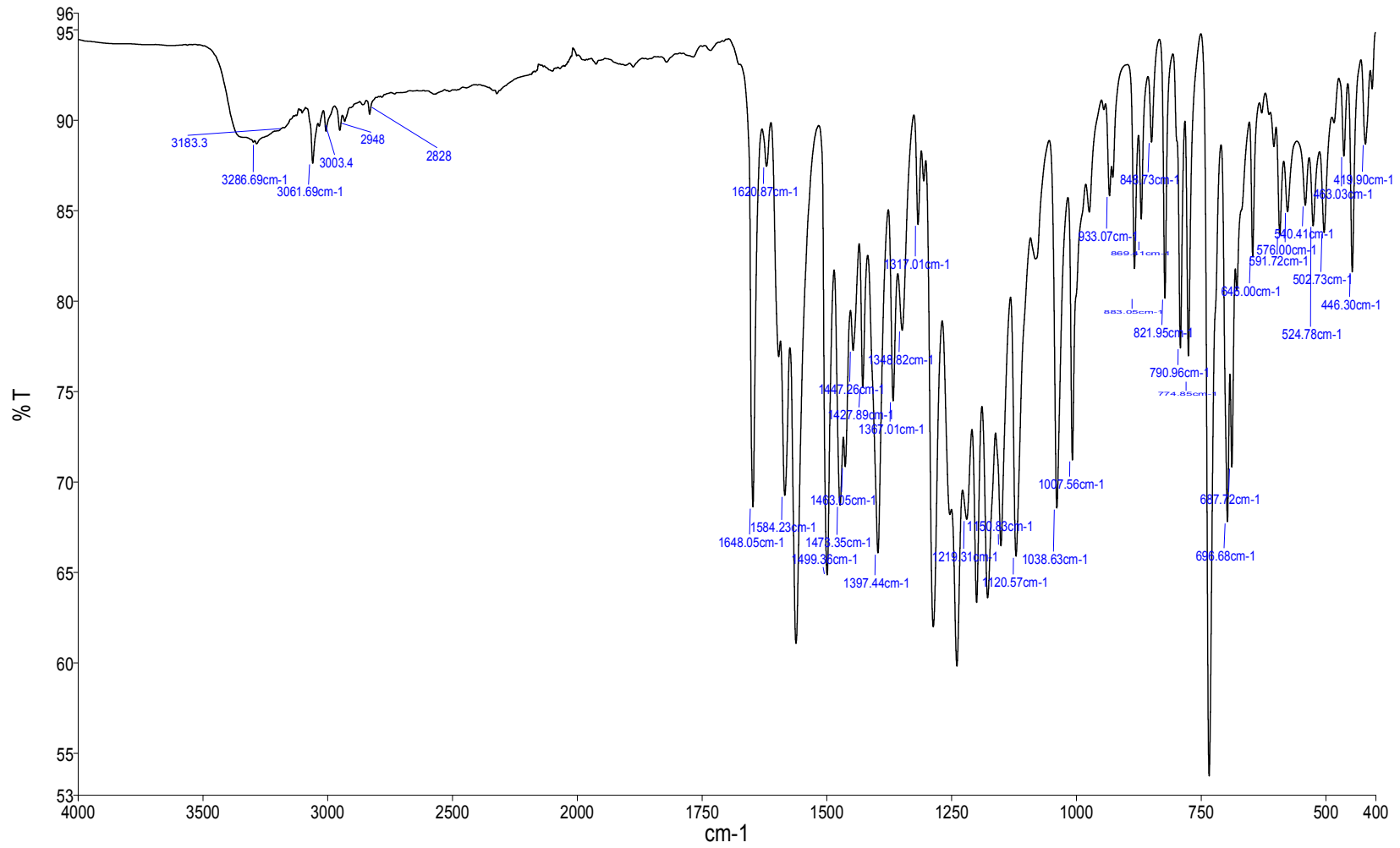
Ek 2. Bileşik (1-a)'nın FT-IR Spektrumu



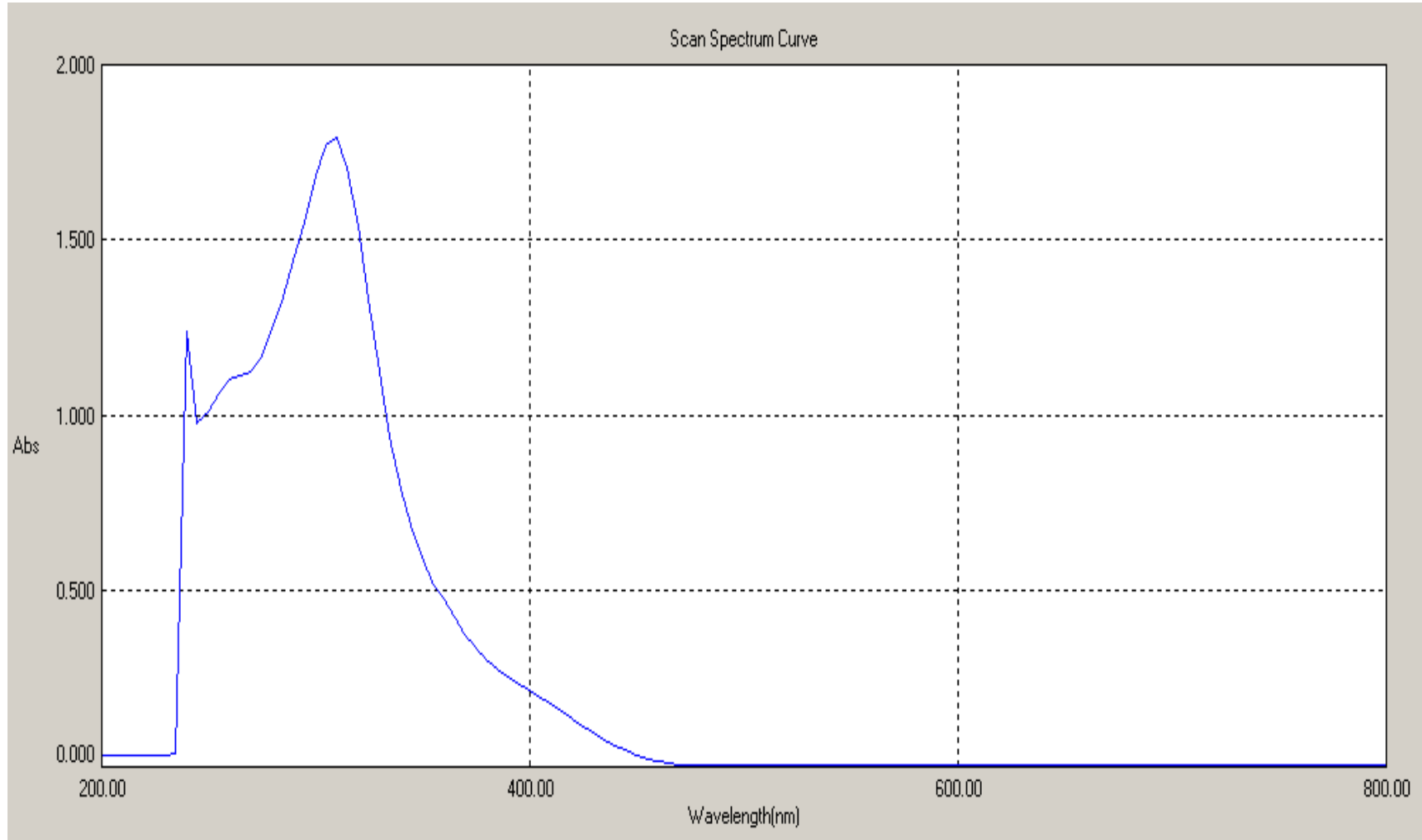
Ek 3. Bileşik (1-b)' nin FT-IR Spektrumu



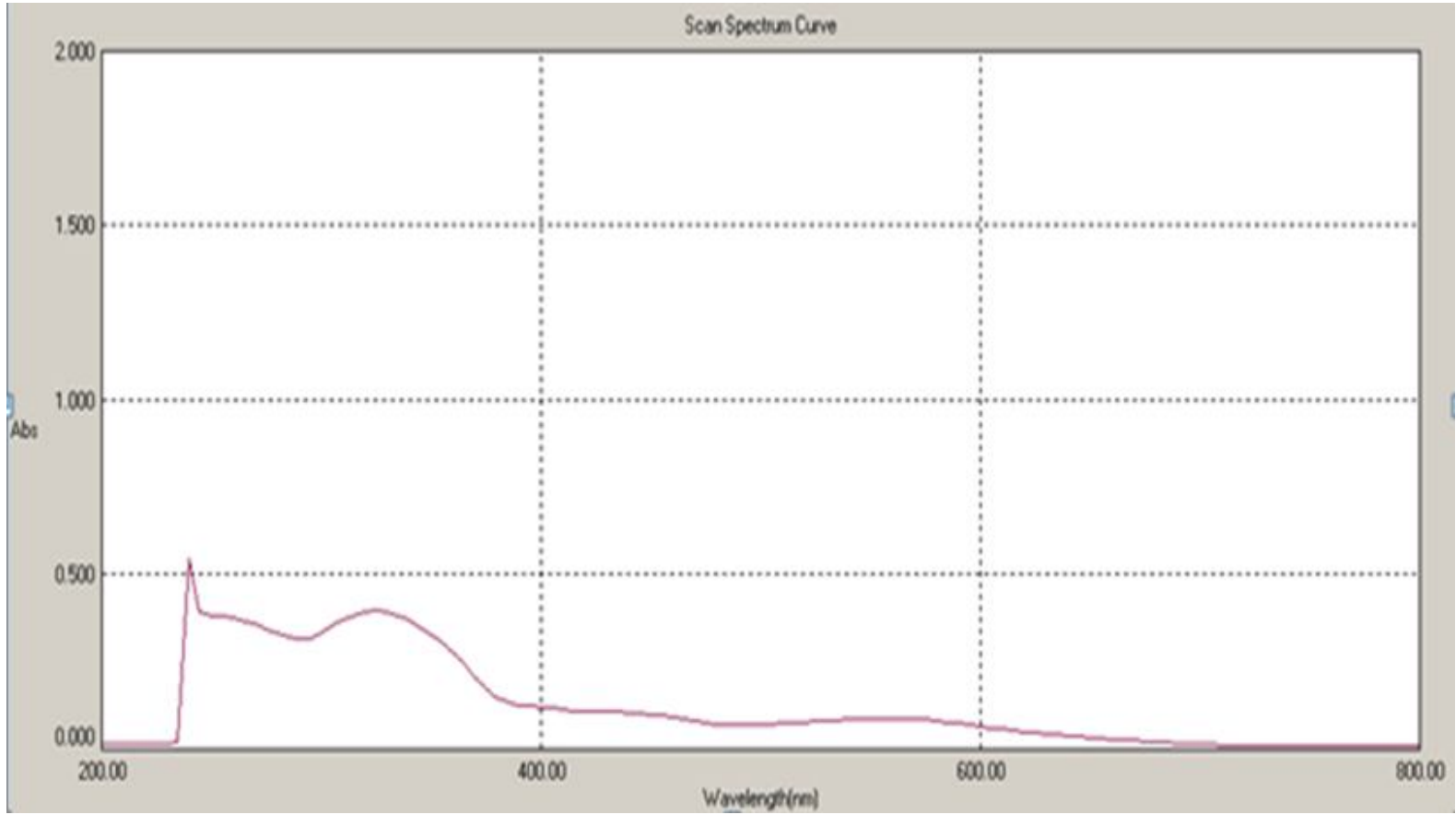
Ek 4. Bileşik (1-c)' nin FT-IR Spektrumu



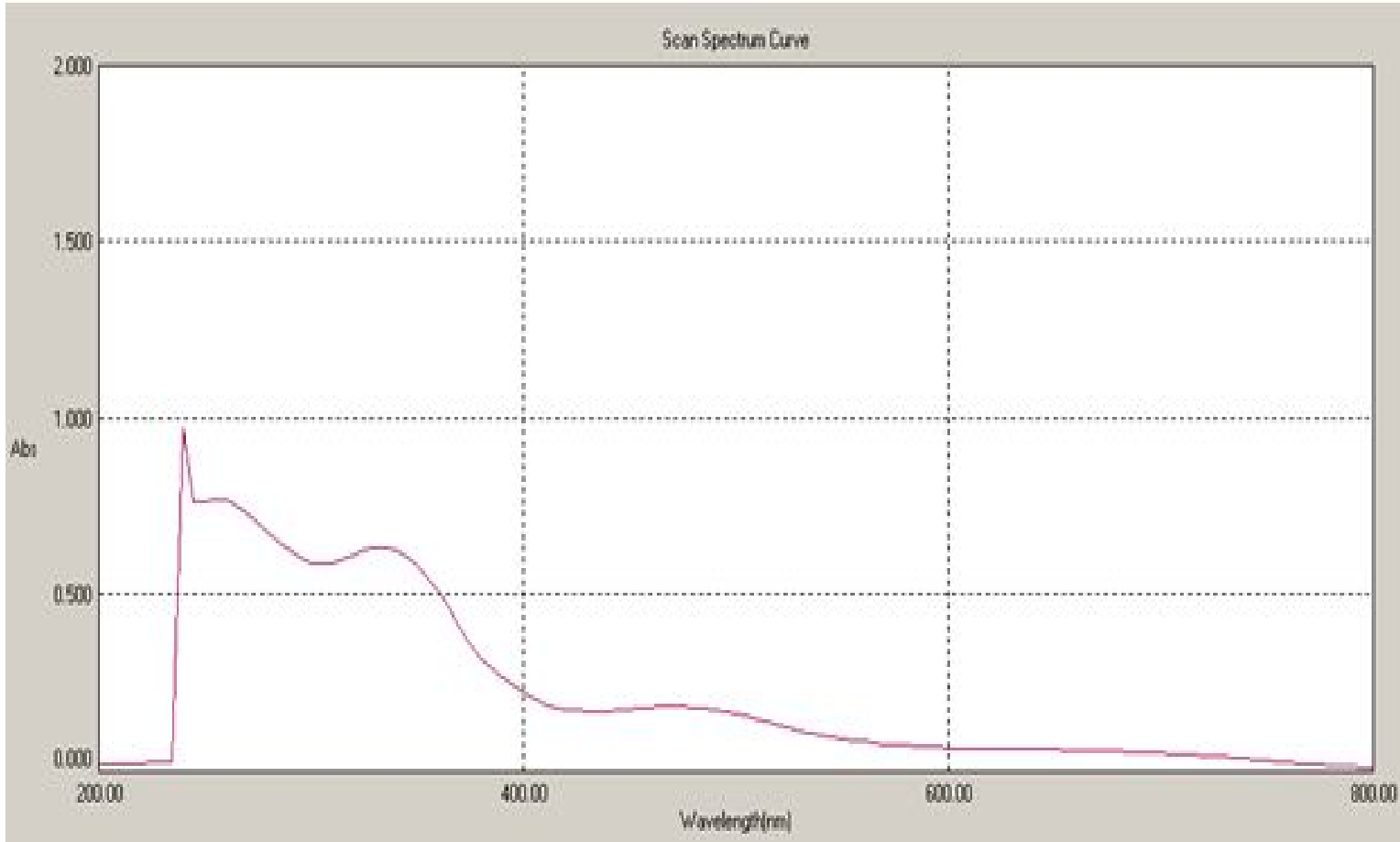
Ek 5. Bileşik (1-d)' nin FT-IR Spektrumu



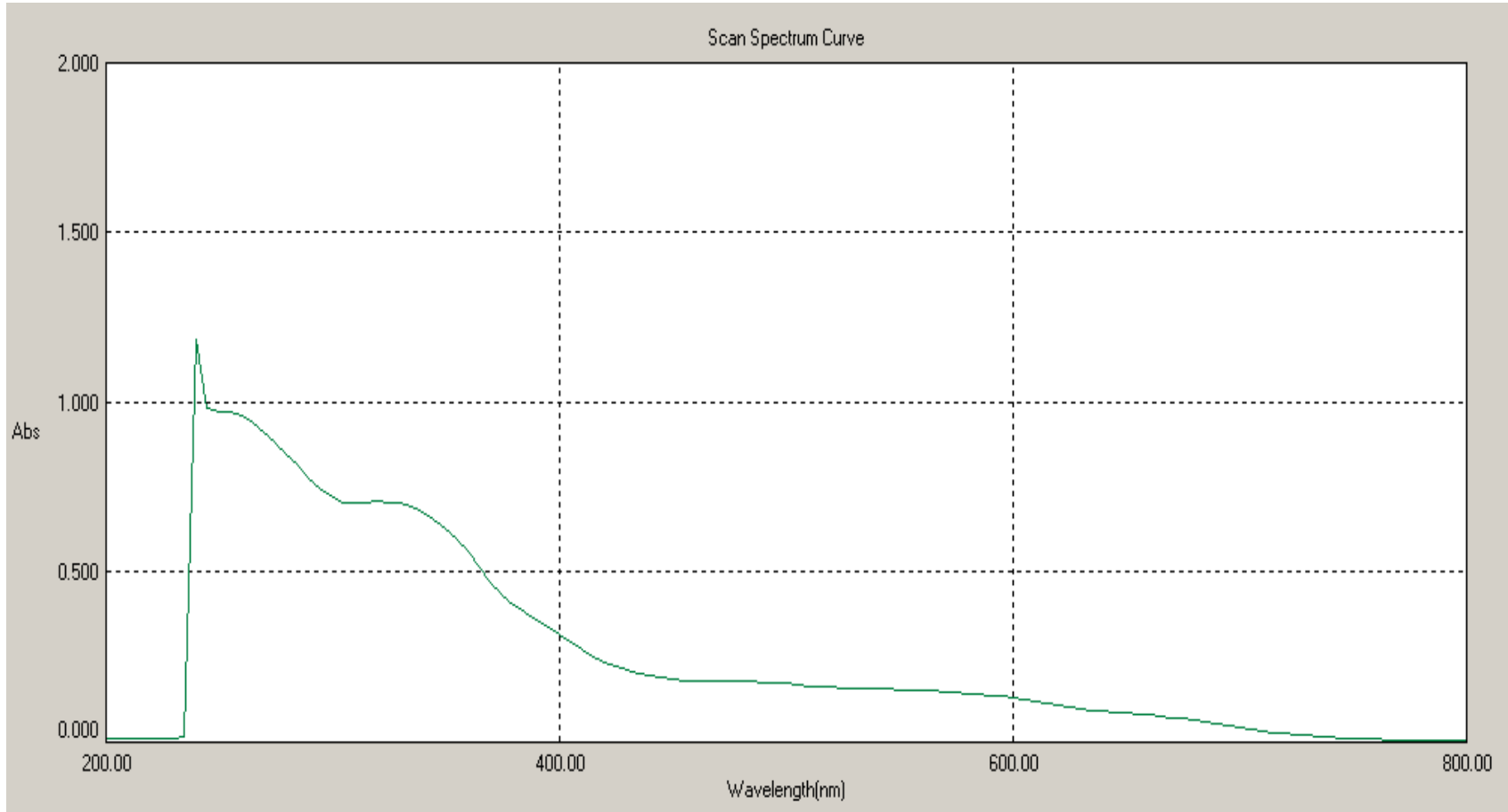
Ek 6. Bileşik (1)' in UV-Vis Görünür Bölge Spektrumu



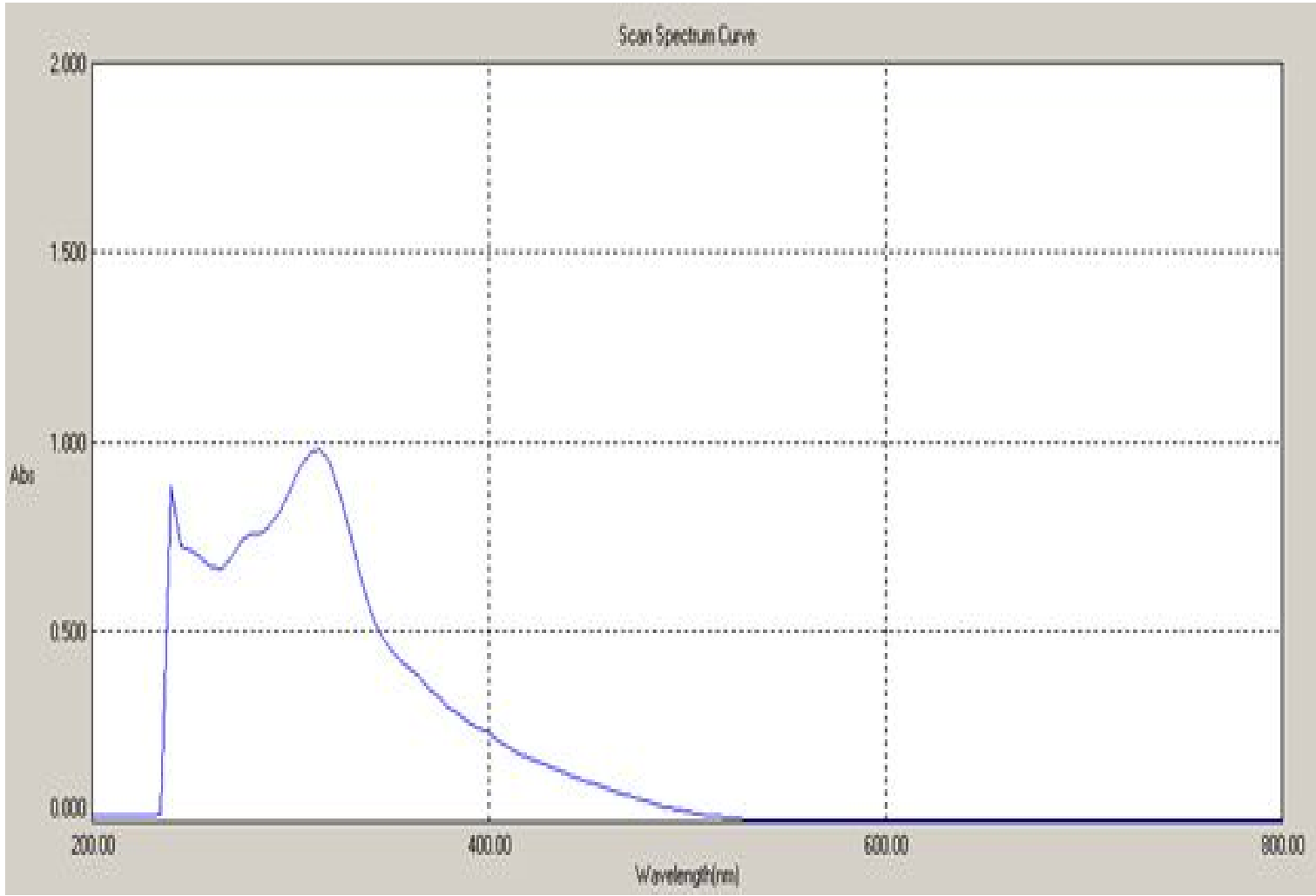
Ek 7. Bileşik (1-a)'nın UV-Vis Görünür Bölge Spektrumu



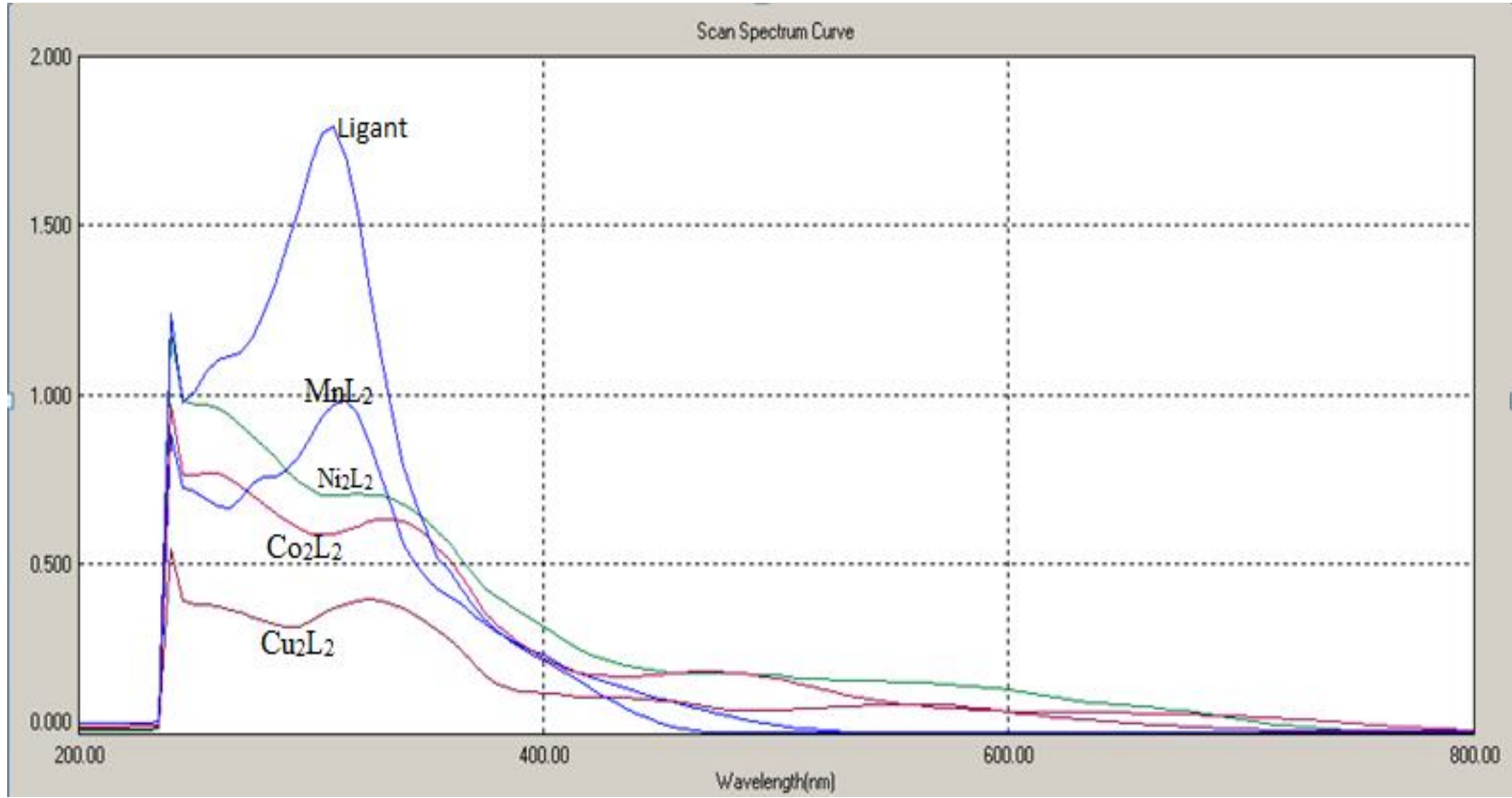
Ek 8. Bileşik (1-b)' nin UV-Vis Görünür Bölge Spektrumu



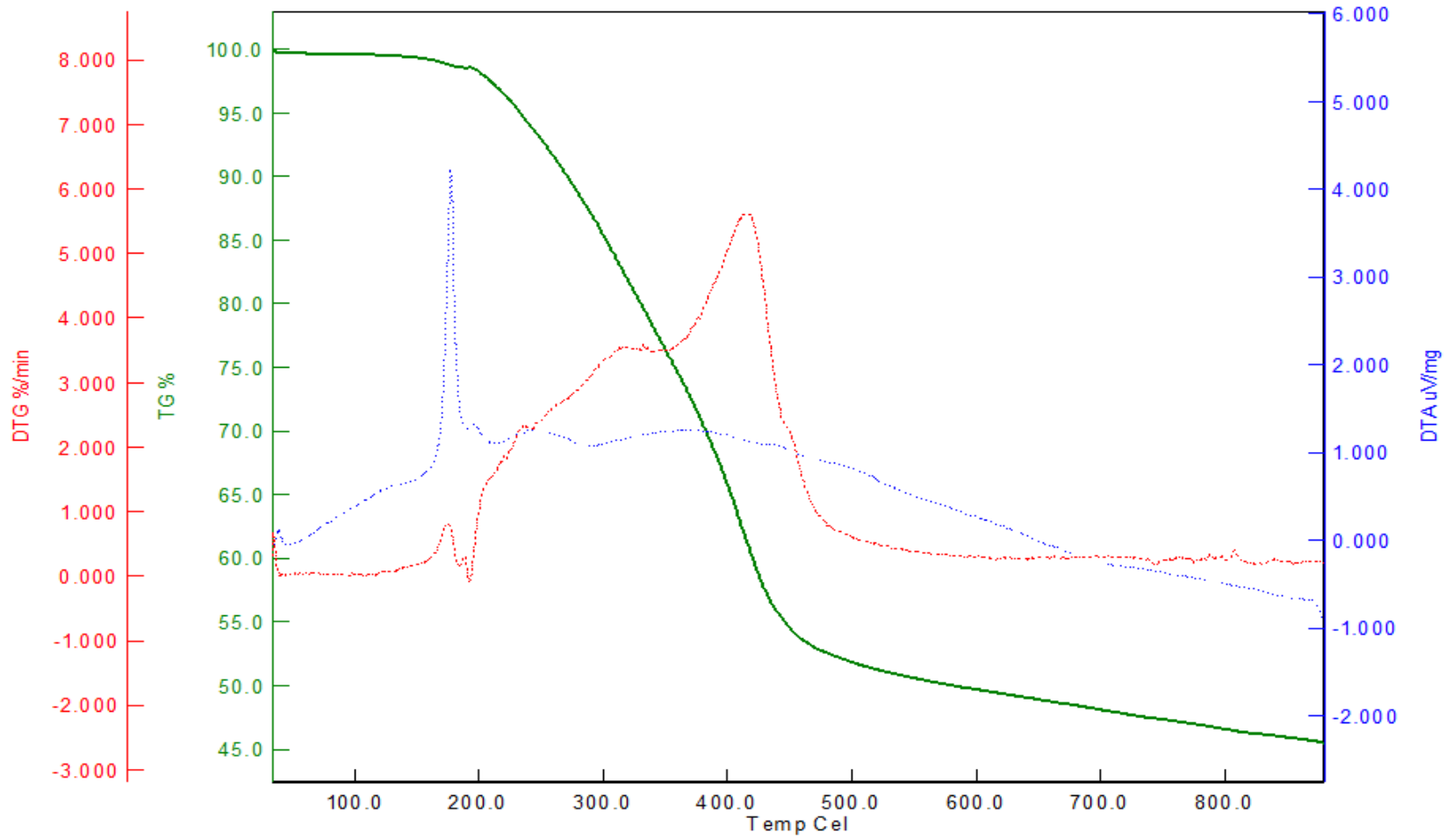
Ek 9. Bileşik (1-c)' nin UV-Vis Görünür Bölge Spektrumu



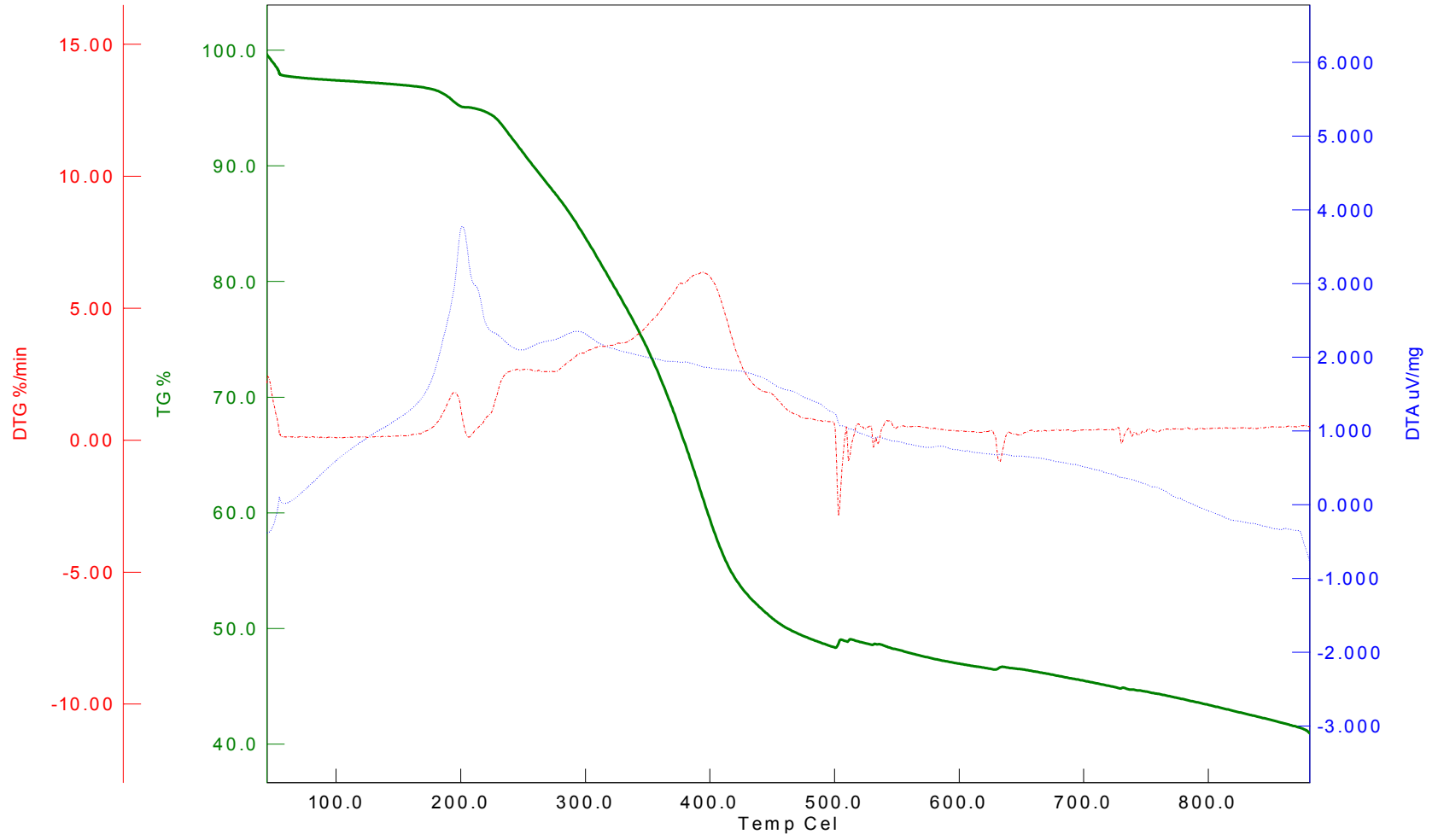
Ek 10. Bileşik (1-d)' nin UV-Vis Görünür Bölge Spektrumu



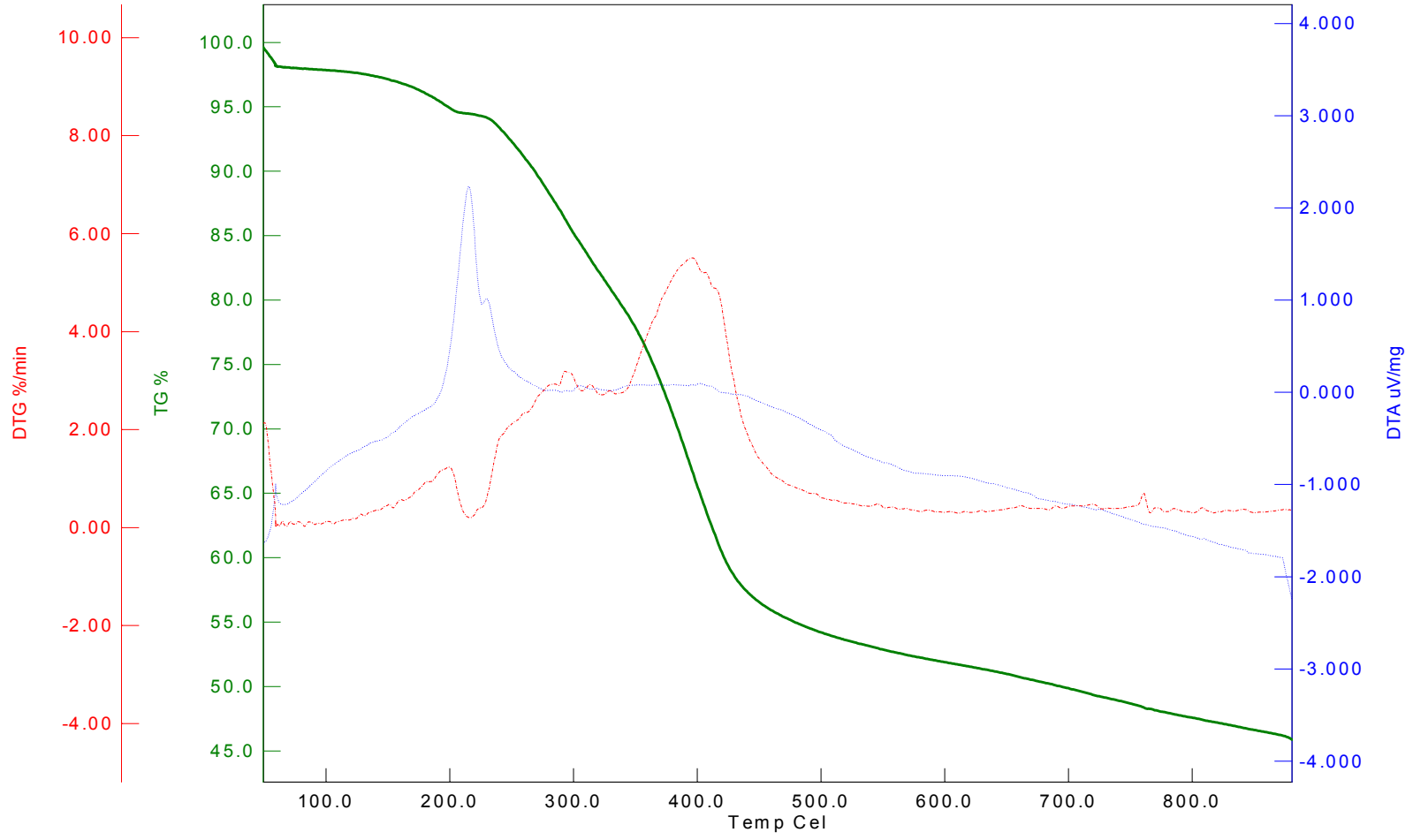
Ek 11. Bileşik (1-a-b-c-d)'nin UV-Vis Spektrumu



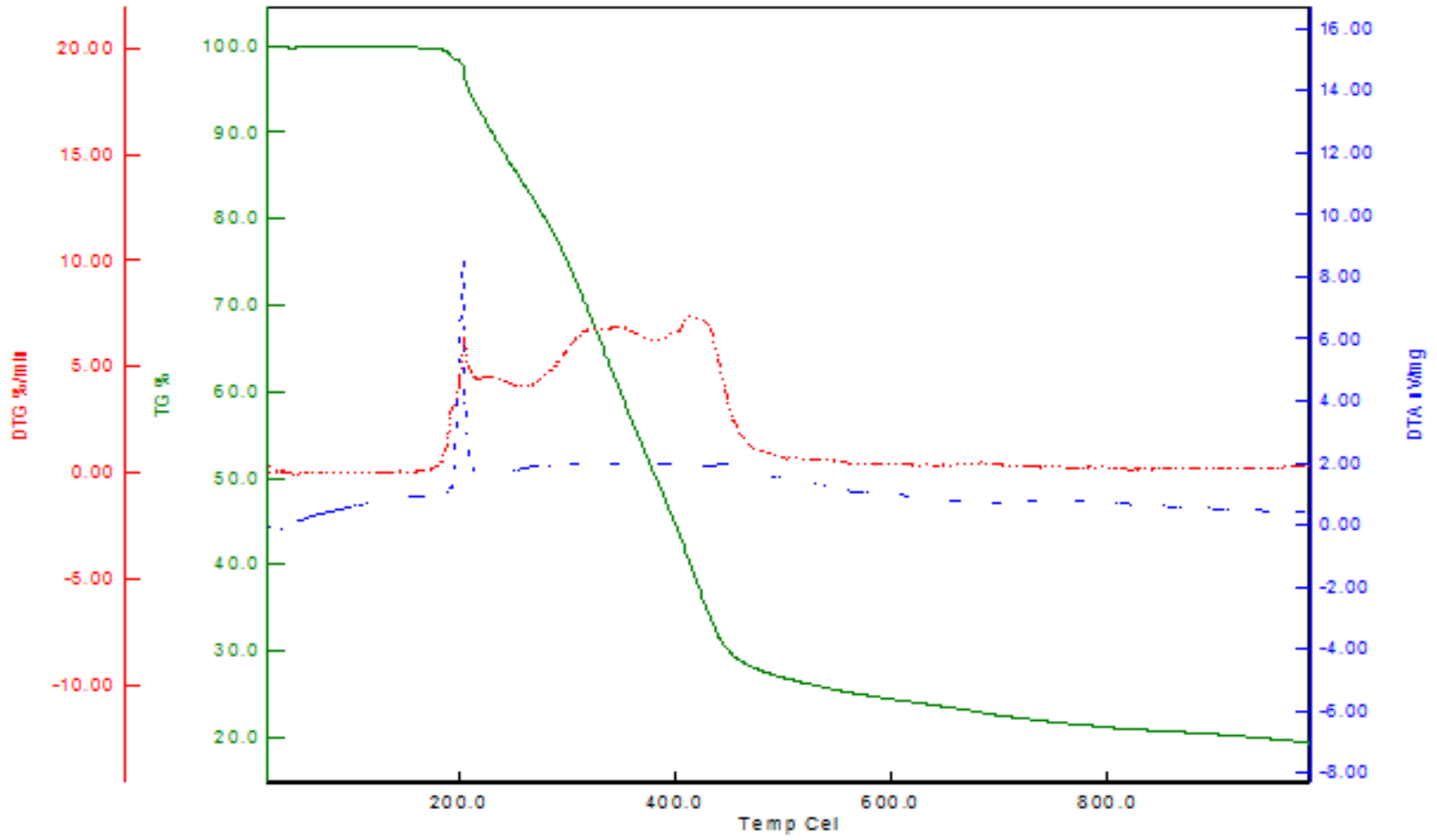
Ek 12. Bileşik (1-a)'nın TGA Eğrisi



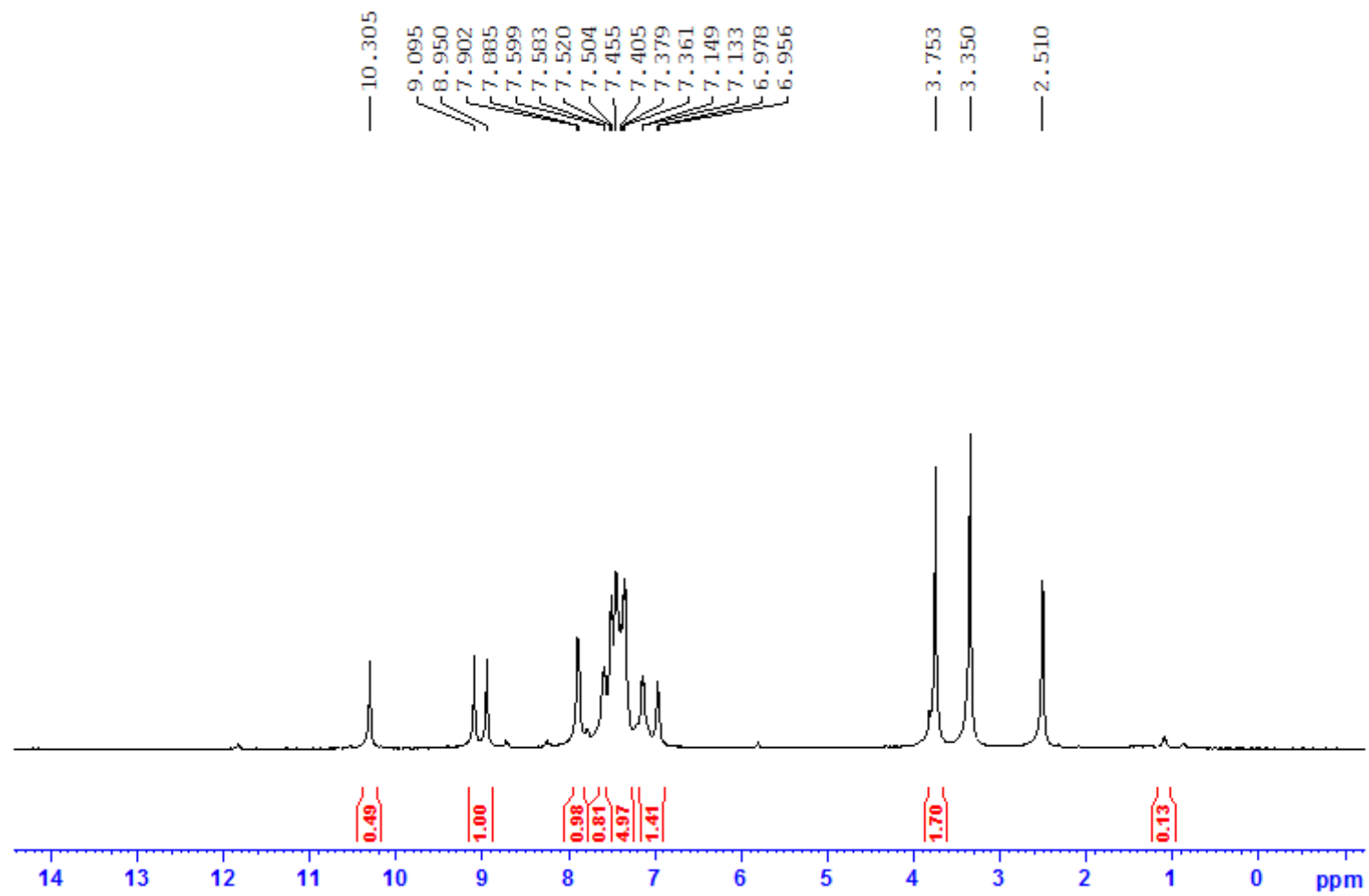
Ek 13. Bileşik (1-b)' nin TGA Eğrisi



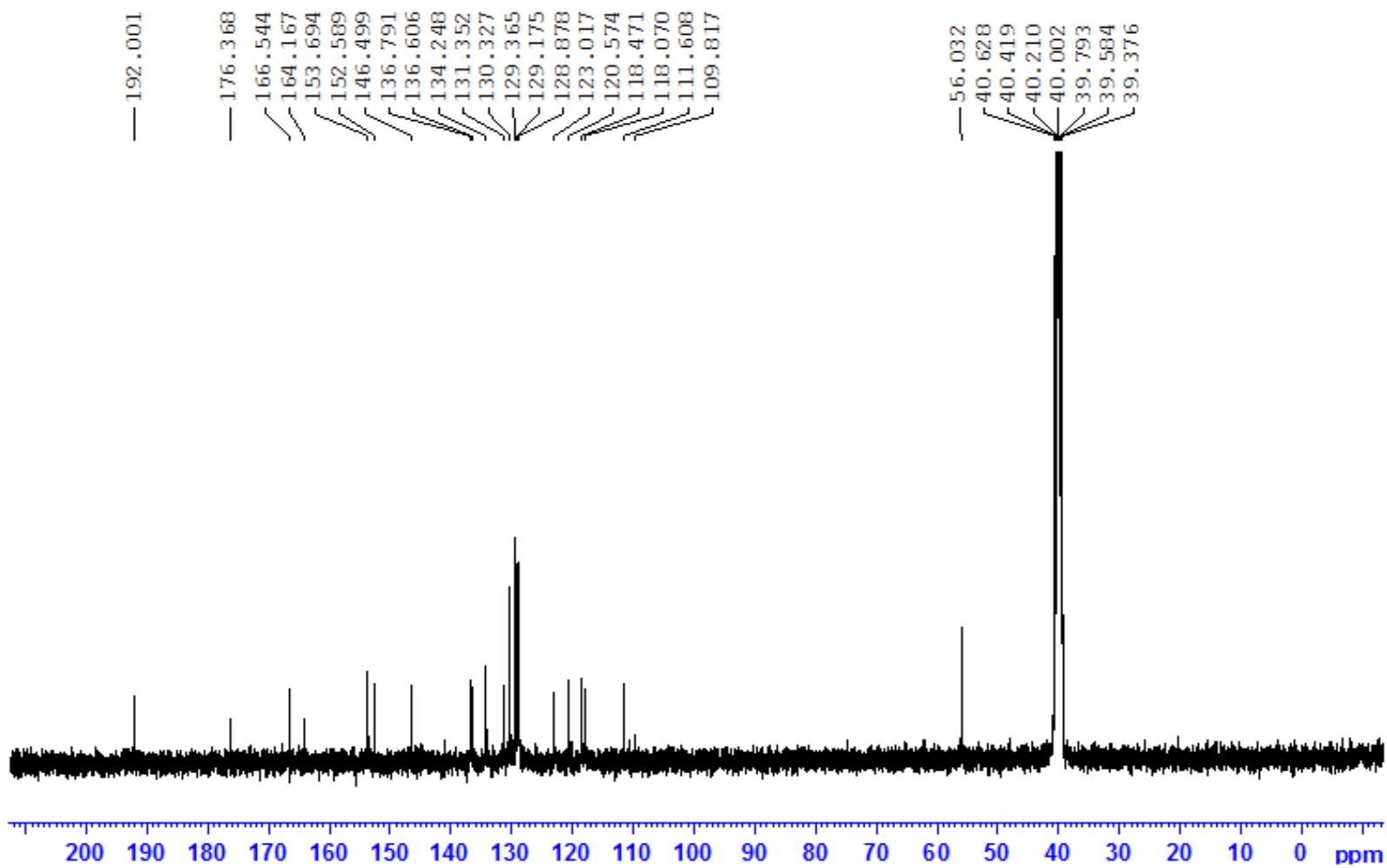
Ek 14. Bileşik (1-c)' nin TGA Eğrisi



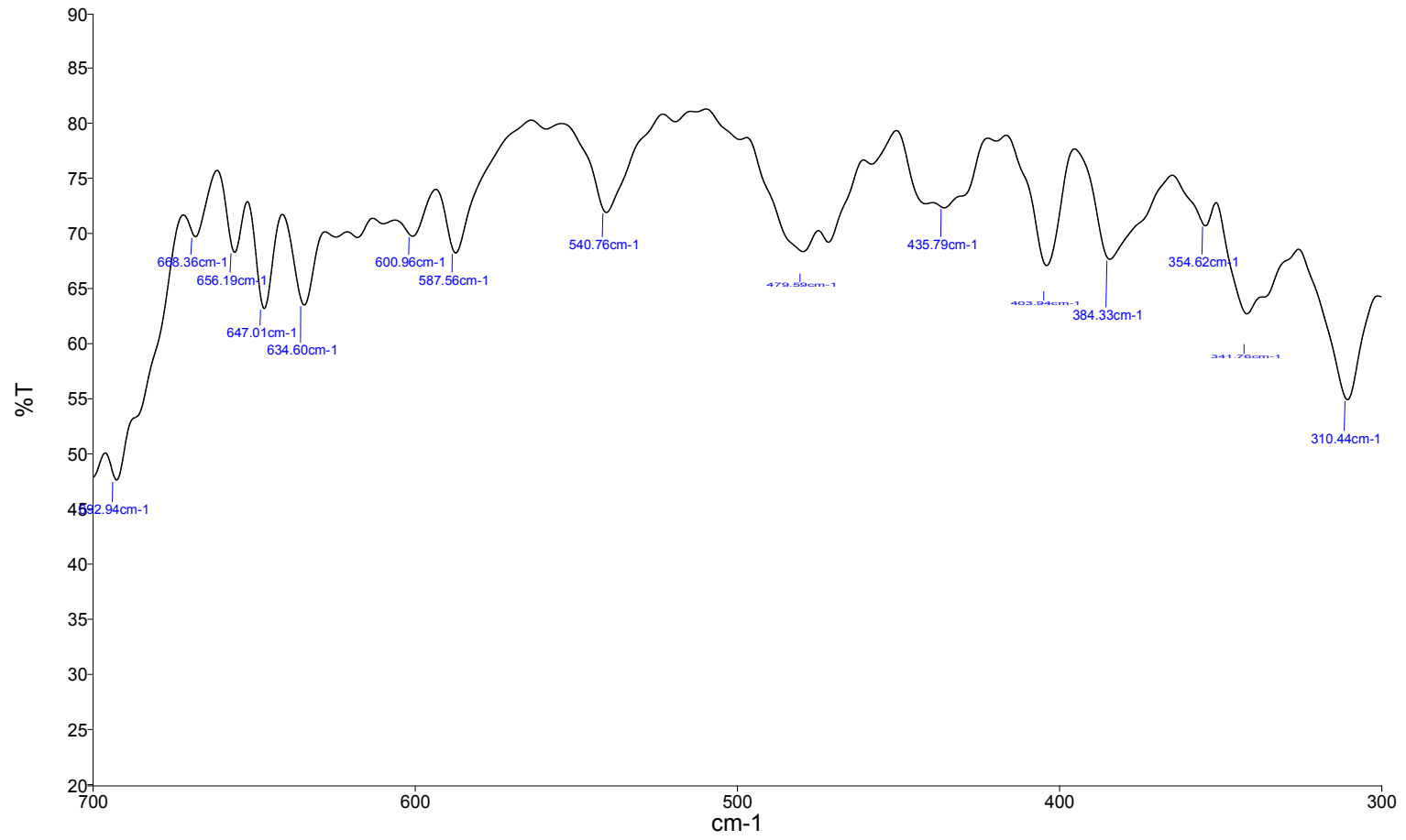
Ek 15. Bileşik (1-d)' nin TGA Eğrisi



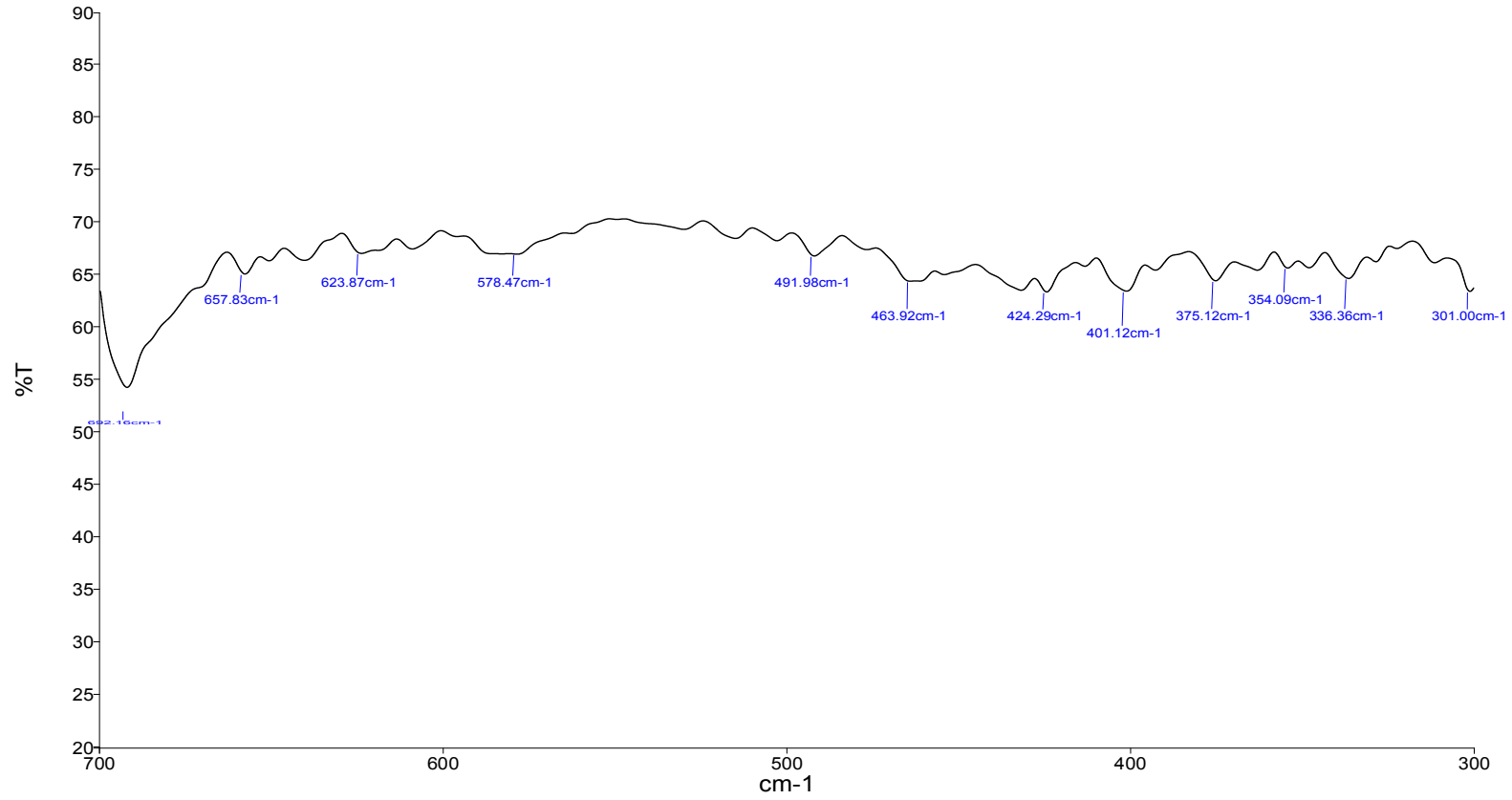
Ek 16. Bileşik (1)' in ¹H-NMR Spektrumu



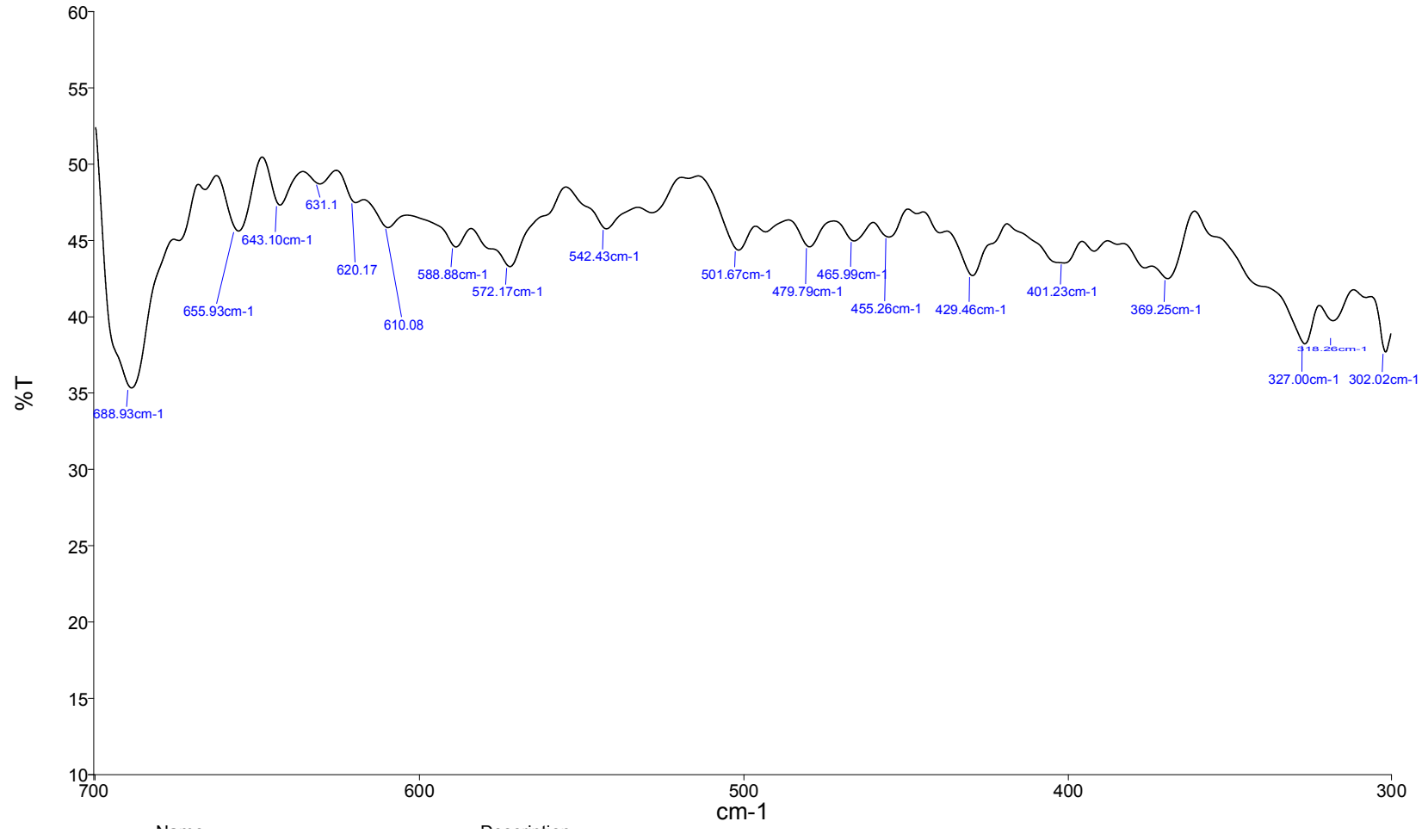
Ek 17. Bileşik (1)' in ^{13}C -NMR Spektrumu



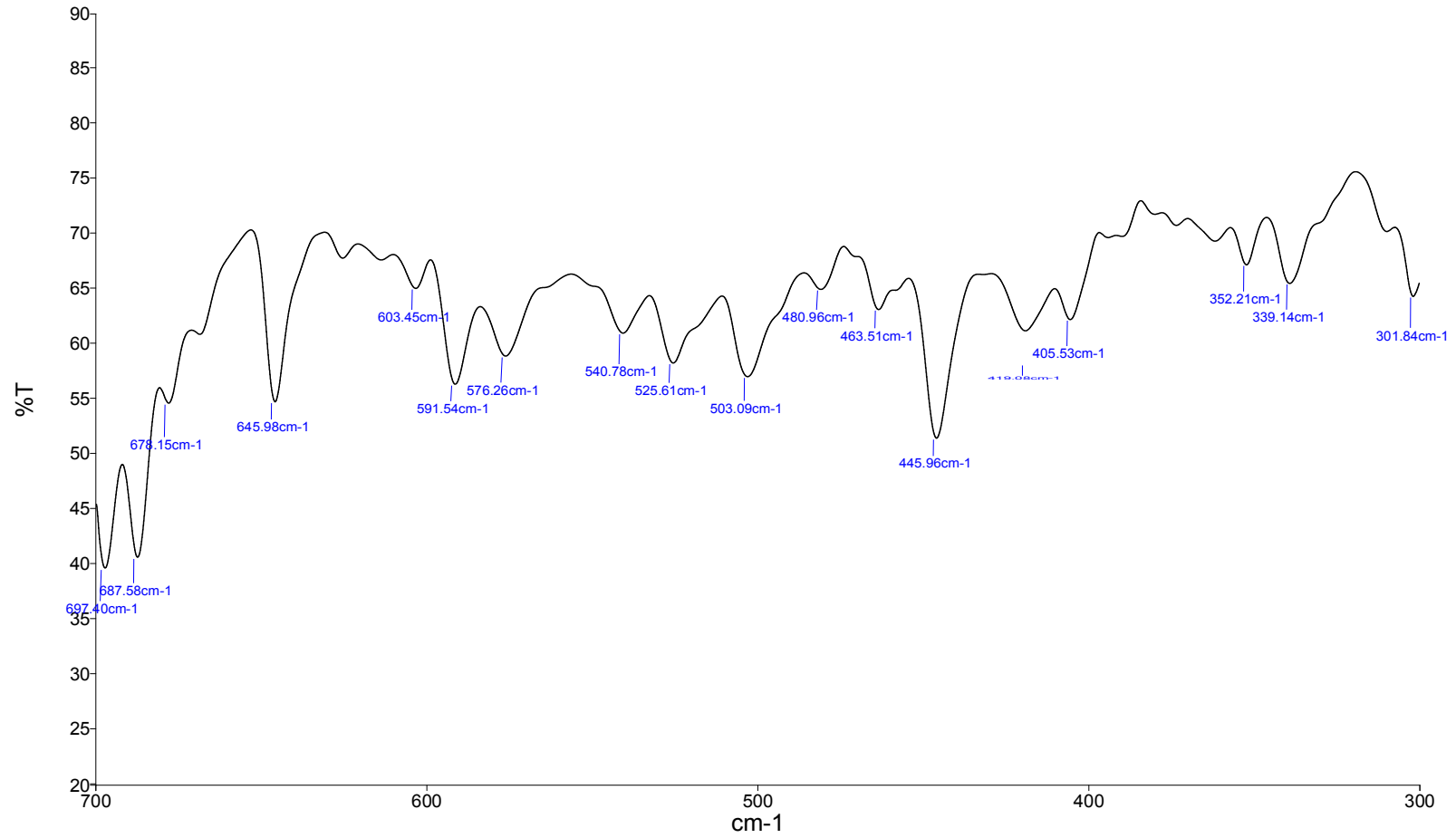
Ek 18. Bileşik (1-a)'nın FT-IR Spektrumu



Ek 19. Bileşik (1-b)' nin FT-IR Spektrumu



Ek 20. Bileşik (1-c)' nin FT-IR Spektrum



Ek 21. Bileşik (1-d)' nin FT-IR Spektrum