

**EYLÜL, 2012**

**Yüksek Lisans – Kimya Bölümü**

**İBRAHİM TAŞKIN**

**GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**N-AMİNOPİRİMİDİN-2-TİYON İLE  
2-FURFURALDAN TÜREYEN YENİ BİR SCHIFF BAZI  
VE BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE  
BAZI BİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**KİMYA BÖLÜMÜ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İBRAHİM TAŞKIN**

**EYLÜL 2012**

***N*-Aminopirimidin-2-tiyon ile 2-Furfuraldan Türeyen Yeni  
Bir Schiff Bazı ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi ve  
Bazı Biyolojik Aktivitelerinin Araştırılması.**

**Gaziantep Üniversitesi**

**Kimya Bölümü**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Danışman**

**Prof.Dr. Mehmet SÖNMEZ**

**İbrahim TAŞKIN**

**Eylül 2012**

©2012 [İbrahim Taşkın].

T.C.  
GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA BÖLÜMÜ

Tezin Adı: N-aminopirimidin-2-iyon ile 2-Furfuraldan Türeyen Yeni Bir Schiff Bazı  
ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi ve Bazı Biyolojik Aktivitelerinin  
Araştırılması.

Öğrencinin, Adı Soyadı : İbrahim TAŞKIN

Tez Savunma Tarihi : 27/09/2012

Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

  
Doç. Dr. Mehmet BEDİR  
FBE Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylıyorum.

  
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


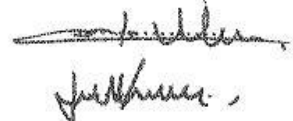
Bu tez tarafımda okunmuş, kapsam ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi  
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

Yrd. Doç. Dr. Hidayet MAZİ

Yrd. Doç. Dr. İbrahim Halil KILIÇ

İmzası  
  


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

**İbrahim TAŞKIN**  
**İmza**

## ABSTRACT

### **Synthesis of Some Metal Complexes and a New Schiff Base Derived From *N*-aminopyrimidine-2-thione and 2-Furfural and the Investigation of Some Biological Activities of them.**

TAŞKIN, İbrahim

Master Thesis in Chemistry Department

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

Sep 2012, 90 pages

In recent years, heterocyclic Schiff bases containing NS and NSO donor atoms and their 3d metal complexes have attracted considerable attention due to their remarkable antifungal, antibacterial, and antitumor activities. Studies on coordination compounds with Schiff bases ligands most commonly used is the result of reactions of primary amines, aldehydes and ketones. The number of donor atoms, combined with Schiff bases are very few studies of metal atoms.

In this study, the output material, *N*-aminopyrimidine-2-thione information in literature, based on this compound is synthesized, and various organic solvents, environments and the reaction of 2-furfural intended for the synthesis of new Schiff bases were synthesized. The ligand synthesized, the Cu (II), Co (II), Ni (II), Pt (IV) complexes of metals such as acetate salts were synthesized by using the Schiff base. Structures of the ligand and its complexes were characterized by elemental analysis, spectral analyzes, such as, UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, MS, FT-IR. and also by molar conductivity measurements, magnetic moment measurements and thermogravimetric analyses. The complexes of Cu (II) and Pt(IV) are proposed to have an octahedral structure. The complex of Co(II) is proposed to have a tetrahedral structure. The complex of Ni(II) is proposed to have a trigonal bipyramide structure.

**Key Words:** Synthesis, *N*-aminopyrimidine-2-thione, Schiff bases, metal complexes, 2-Furfural.

## ÖZET

### ***N*-aminopirimidin-2-tiyon ile 2-Furfuraldan Türeyen Yeni Bir Schiff Bazı ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi ve Bazı Biyolojik Aktivitelerinin Araştırılması.**

TAŞKIN, İbrahim

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Yöneticisi: Prof.Dr. Mehmet SÖNMEZ

Eylül 2012, 90 sayfa

Son yıllarda, NS NSO donör atomlar içeren heterosiklik Schiff bazları ve 3d metal kompleksleri, olağanüstü antibakteriyel, antifungal ve antitümör aktiviteleri nedeniyle büyük ilgi çekmiştir. Koordinasyon bileşiklerinde Schiff bazları ile ilgili çalışmalarda en çok kullanılan ligantlar aldehit ve ketonların primer aminlerle reaksiyonları sonucunda oluşur. Schiff bazı çalışmalarında metal atomu ile birleşen donör atomların sayısı çok azdır. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda en çok Azot, Oksijen ve Kükürt kullanılmıştır. Bu çalışmada, çıkış materyali olan *N*-aminopirimidin-2-tiyon literatür bilgilerine dayanılarak sentezlendikten sonra bu bileşiğin 2-Furfural ile çeşitli organik çözücü ortamlarındaki reaksiyonundan sentezi amaçlanan yeni Schiff bazı sentezlenmiştir. Bu ligand sentezlendikten sonra Cu(II), Co(II), Ni(II), Pt(IV) gibi metal asetat tuzları kullanılarak da Schiff bazının kompleksleri sentezlenmiştir. Ligand ve komplekslerin yapıları, UV-Görünür Bölge, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, TGA, MS ve FT-IR gibi spektral analiz, elementel analiz ve manyetik duyarlılık terazisi yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Ni(II) kompleksinin yapısı ML<sub>3</sub> iken diğer kompleksler ML<sub>2</sub> formundadır. Pt(IV) ve Cu(II) kompleksleri için oktahedral, Co(II) kompleksi için tetrahedral ve Ni(II) kompleksi için de üçgen çift piramit geometrik yapısı önerilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Sentez, Metal kompleks, *N*-aminopirimidin-2-tiyon, *N*-aminopirimidin, Schiff bazları, 2-Furfural.

*Kıymetli ailem'e*



## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım süresince bana her alanda yardımcı olan, bilgisini, tecrübesini, hoşgörüsünü ve çalışmaların yapılmasında özgür laboratuvar imkanlarını sağlayan, bilimsel olarak katkıda bulunan, sonuçların değerlendirilmesinde her türlü yardımını ve desteğini benden esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Prof.Dr. Mehmet SÖNMEZ'e

Değerli zamanını ayırıp çalışmamdaki TGA spektrumlarının yorumlanmasında bana yardım eden, tez oluşturma sürecinde engin bilgisini ve tecrübesini paylaşan değerli hocam sayın Yrd.Doç.Dr. Hidayet MAZI'ya ve NMR spektrumlarının yorumlanmasındaki katkılarından dolayı değerli hocam sayın Yrd.Doç.Dr. Tuğba TAŞKIN TOK'a,

FT-IR spektrumlarının alınmasındaki yardımlarından dolayı Gaziantep Üniversitesi Gıda Mühendisliği Öğretim üyesi Prof.Dr. Ahmet KAYA'ya ve antimikrobiyal analizlerin alınmasındaki yardımlarından dolayı Sinop Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Öğretim üyesi Doç.Dr. İsmet BERBER'e

Ölçüm ve analiz çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen bölümümüz araştırma görevlilerinden sayın Arş.Gör. Hatice Gamze SOĞUKÖMEROĞULLARI, Arş.Gör. Yusuf YILMAZ, ve Arş.Gör. Dilek BÜYÜKBEŞE'ye;

Yardım, paylaşım ve emeklerinden dolayı Organik Kimya Laboratuvarı çalışma arkadaşım Eyüp BAŞARAN'a,

Çalışmalarım süresince arkadaşlığımı ve dostluğunu gördüğüm Anorganik Kimya Laboratuvarı çalışma arkadaşlarım Ahmet Oral SARIOĞLU, Mehmet Emin HACIYUSUFOĞLU ve Aydın TUNÇ'a,

Çalıştığım kurumda mesai kavramını gözetmeden çalışan, benim eksik bırakmış olduğum görevlerimi yerine getiren, hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan değerli öğretmen arkadaşlarım Behcet KURT ve Yunus FIRAT'a; manevi desteğini esirgemeyen değerli öğretmen arkadaşım Zabit KEKEÇ'e,

Yaşamım boyunca hiçbir maddi ve manevi fedakârlıktan kaçınmayan sevgili aileme, sabırla bana her konuda destek olan sevgili eşime, yüksek lisans çalışmam boyunca bana karşı her zaman anlayışlı olan canım oğlum Alper'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER LİSTESİ

### SAYFA

ABSTRACT.....	vi
ÖZET.....	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER LİSTESİ.....	x
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xvii
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.....	3
KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1. Pirimidinler Hakkında Genel Bilgi.....	3
2.2. Furfural.....	7
2.3. Schiff Bazları.....	8
2.3.1. Schiff Bazlarının Sentezi.....	9
2.3.2. Schiff Bazları- Metal komplekslerinin Uygulama Alanları.....	9
2.3.3. Schiff Bazlarının Katalizör olarak aktiviteleri.....	10
2.3.4. Schiff Bazlarının Biyolojik aktiviteleri.....	10
2.3.4.1. Antimikrobiyel aktiviteleri.....	10
2.3.4.2. Antifungal aktiviteleri.....	10
2.3.4.3. Antiviral aktiviteleri.....	11
2.3.4.4. İnsektisitler üzerine sinerjik etkisi.....	11
2.3.4.5. Bitki büyümesini düzenleyici olarak aktiviteleri.....	11
2.3.4.6. Terapötik aktivitesi.....	11
2.3.4.7. Antitümör ve Sitotoksik aktiviteleri.....	11
2.3.5. Polimerler.....	12

2.3.6. Boyalar .....	12
2.3.7. Mişel uygulamaları(Miscellaneous Aplications) .....	12
2.4. Koordinasyon Kimyası Hakkında Bilgi .....	13
2.5. Metal Kompleksler İle İlgili Temel Kavramlar .....	14
2.5.1. Kompleks Oluşumu.....	14
2.5.2. Kompleks Oluşumunu Etkileyen Faktörler.....	15
2.5.3. Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları .....	15
2.5.4. Metal Komplekslerin Antimikrobiyal Özellikleri.....	16
2.6. Literatür Araştırması .....	17
BÖLÜM 3 .....	31
3. MATERYAL VE METOTLAR .....	31
3.1.MATERYAL .....	31
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	31
3.1.2. Kromatografik Analizler .....	32
3.1.3. Erime Noktası Tayinleri.....	32
3.1.4. Elementel Analizler (C, H, N, S tayini) .....	32
3.1.5. Spektral Analizler.....	33
3.1.5.1. UV Spektrumları .....	33
3.1.5.2. FT-IR Spektrumları.....	33
3.1.5.3. <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları .....	33
3.1.5.4. <sup>13</sup> C NMR Spektrumları .....	33
3.1.5.5. Manyetik Duyarlılık Ölçümleri.....	34
3.1.5.6. TGA Spektrumları.....	34
3.1.5.7. Elektrolitik İletkenlik Ölçümleri.....	34
3.1.6. Antimikrobiyal Çalışmalar .....	34
3.1.6.1. Antibakteriyal Aktivitenin Belirlenmesi.....	34
3.1.6.2. Antifungal Aktivitenin Belirlenmesi.....	35
3.2. METOTLAR .....	36
3.2.1.Tiyo semikarbazon sentezi.....	36
3.2.2. 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion Sentezi .....	36
3.2.3. Alkil pirimidin tiyon amin (APTA) Sentezi.....	37
3.2.4. Pirimidintiyonamin (PTA) elde edilmesi. ....	37
BÖLÜM 4 .....	39
BULGULAR.....	39

4.1. Sentezlenen Maddeler .....	39
4.1.1. Pirimidintiyonamin ve 2-Furfural aldehit'den Schiff Bazı Sentezi (HL) (1).....	39
4.1.1.1. Spektroskopik Analiz Verileri.....	40
4.1.2. Cu(II) Kompleksinin Sentezi (1-a).....	45
4.1.2.1 Spektroskopik Analiz Verileri.....	45
4.1.3. Co(II) Kompleksinin Sentezi (1-b) .....	50
4.1.3.1. Spektroskopik Analiz Verileri.....	50
4.1.4. Ni(II) Kompleksinin Sentezi (1-c) .....	55
4.1.4.1 Spektroskopik Analiz Verileri.....	55
4.1.5. Pt (IV) Kompleksinin Sentezi (1-d).....	60
4.1.5.1. Spektroskopik Analiz Verileri.....	60
BÖLÜM 5 .....	65
TARTIŞMA VE SONUÇ .....	65
5.1. Schiff Baz Ligandının Sentezi .....	65
5.2. Schiff Baz Ligandının Metal Komplekslerinin Sentezi.....	65
5.3. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi .....	68
5.4. Sentezlenen Bileşiklerin UV-Görünür Bölge Spektrumlarının..... Değerlendirilmesi.....	69
5.5. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi .....	72
5.6. Sentezlenen Bileşiklerin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi .....	73
5.7. Sentezlenen Bileşiklerin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi ....	75
5.8. Sentezlenen Bileşiklerin Manyetik Duyarlılık Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	76
5.9. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrolitik iletkenliklerinin Değerlendirilmesi ..	77
5.10. Sentezlenen Bileşiklerinin antimikrobiyal etkileri.....	78
5.11.Sentezlenen Bileşiklerin TGA Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	81
KAYNAKLAR .....	83

## TABLULAR LİSTESİ

### SAYFA

<b><u>Tablo 1.</u></b> Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	31
<b><u>Tablo 2.</u></b> Sentezlenen Bileşiklerin Molekül Yapısı ve Literatürdeki Yeri. ....	66
<b><u>Tablo 3.</u></b> Sentezlenen Bileşiklerin; Kapalı Formülleri, Verimleri, Erime Noktaları ve Renkleri .....	68
<b><u>Tablo 4.</u></b> Sentezlenen Bileşiklerin Kapalı Formülleri ve Elementel analiz Sonuçları .....	69
<b><u>Tablo 5.</u></b> Sentezlenen bileşiklerin FTIR sonuçları. ....	72
<b><u>Tablo 6.</u></b> Sentezlenen Bileşiklerin Kapalı Formülleri, $C_{BAL}$ , $X_g$ , $X_m$ ve $\mu_{eff}$ değerleri .....	77
<b><u>Tablo 7.</u></b> Yeni sentezlenen Ligant ve metal komplekslerin Gram (+), Gram (-) bakterilere karşı belirlenen MİK değerleri ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ). ....	78
<b><u>Tablo 8.</u></b> Yeni sentezlenen Ligant ve metal komplekslerinin maya mantarlarına (antifungal) karşı belirlenen MİK değerleri ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ). ....	79

## ŞEKİLLER LİSTESİ

### SAYFA

Şekil 2.1.1. Pirimidin Bazının Yapısı (Tüzün, 2005). .....	3
Şekil 2.1.2. Pirimidin türevleri (Tüzün, 2005). .....	5
Şekil 2.1.3. a-Tiyosemikarbazon, b-Semikarbazon Bileşiklerinin Yapısı (Pandeya, 1993). .....	5
Şekil 2.2.4. Furfural (Eroğlu, 2006). .....	7
Şekil 2.3.5. Fenol-imin, Keto-amin tautomerisi (Şenyüz, 2008). .....	8
Şekil 2.6.6. Pirimidinamin-salisilaldehit Schiff bazı tek çekirdekli Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Co(II) metal kompleksleri. ....	17
Şekil 2.6.7. Pirimidinamin-salisilaldehit Schiff bazı iki çekirdekli metal kompleksleri. ....	17
Şekil 2.6.8. Benzil bis(tiyosemikarbazon),(BzTSC) (Garoufis, 2009). .....	18
Şekil 2.6.9. Pirimidintiyonamin-salisilaldehit Schiff bazı mononükleer metal kompleksleri (Sönmez ve Şekerci, 2003). .....	18
Şekil 2.6.10. 4,6-diamino-5-hidroksi-2-merkaptopirimidin Pd ve Ag kompleksi (Mostafa ve Badria, 2008). .....	19
Şekil 2.6.11. Schiff bazı ligant yapısı (Sönmez vd., 2009). .....	19
Şekil 2.6.12. Zn(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) metal komplekslerin yapısı (Sönmez vd., 2009). .....	20
Şekil 2.6.13. Ti(III) kompleksinin yapısı (Prakash vd., 2009). .....	21
Şekil 2.6.14. M=Cu(II) ve Ni(II) komplekslerin yapısı (Prakash vd., 2009). .....	21
Şekil 2.6.15. N-aminopirimidin-2- tiyonun oluşan komplekslerin binükleer ve mono nükleer yapısı (Sönmez vd., 2011). .....	22
Şekil 2.6.16. Cu (II) Kompleks yapısı (Sönmez vd., 2010). .....	22
Şekil 2.6.17. Co(II) kompleks yapısı (Sönmez vd., 2011). .....	23
Şekil 2.6.18. 2-Furfuraldan oluşan ligant yapısı ( Pui vd., 2011). .....	23
Şekil 2.6.19. Furfural schiff bazı (Panda vd., 1984) .....	24

<b>Şekil 2.6.20.</b> Bazı pirimidintiyonamin türevi bileşikleri ve elde etme reaksiyonları (Önal ve Altural, 2002). .....	24
<b>Şekil 2.6.21.</b> 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on ve asetilaseton'dan türeyen bir Schiff bazı ve metal kompleksleri .....	25
<b>Şekil 2.6.22.</b> <i>N</i> -alkil pirimidin-2-on/tiyon (Önal, 1997). .....	25
<b>Şekil 2.6.23.</b> Ligant yapısı (N-POAH) ( Sönmez vd., 2010). .....	26
<b>Şekil 2.6.24.</b> Önerilen M (II) komplekslerin yapısı ( Sönmez vd., 2010). .....	26
<b>Şekil 2.6.25.</b> Önerilen Pd(II) kompleksin kare düzlemsel yapısı ( Sönmez vd., 2010). .....	27
<b>Şekil 2.6.26.</b> Pirimidin-2-tiyon ligandının binükleer Cu(I) kompleksi (Li vd., 2005). .....	27
<b>Şekil 2.6.27.</b> Metal komplekslerinin önerilen kimyasal yapısı (Önal vd., 2011). .....	28
<b>Şekil 2.6.28.</b> Metal komplekslerinin önerilen kimyasal yapısı (Önal vd., 2011) .....	28
<b>Şekil 2.6.29.</b> Önerilen kompleksin yapısı ( Jianqiang vd., 2006). .....	29
<b>Şekil 2.6.30.</b> İki çekirdekli Schiff baz komplekslerinin yapısı (Sönmez vd., 2004). .....	29
<b>Şekil 2.6.31.</b> 6-amino -2-tiyourasil ile 5-aminourasilden elde edilen Co(II), Ni(II) ve .....	30
<b>Şekil 2.6.32.</b> Schiff bazı ligant ve Cu (II), Co (II) ve Ni (II) komplekslerinin yapısı (Gülcan vd., 2012.....)	30
<b>Şekil 3.2.33.</b> Tiyosemikarbazon Sentezi.....	36
<b>Şekil 3.2.34.</b> 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion Sentezi. ....	37
<b>Şekil 3.2.35.</b> Alkil pirimidintiyonamin Sentezi. ....	37
<b>Şekil 3.2.36.</b> Pirimidintiyonamin (PTA) elde edilmesi. ....	38
<b>Şekil 4.1.37.</b> Pirimidintiyonamin 2-Furfural Schiff Bazının Sentezi(HL).....	39
<b>Şekil 4.1.38.</b> Bileşik (1)' nin FT-IR Spektrumu. ....	41
<b>Şekil 4.1.39.</b> Bileşik (1) UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	42
<b>Şekil 4.1.40.</b> Bileşik (1)' nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	43
<b>Şekil 4.1.41.</b> Bileşik (1)' nin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu. ....	44
<b>Şekil 4.1.42.</b> Sentezlenen [Cu(L) <sub>2</sub> (AcO) <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O Kompleksi .....	45
<b>Şekil 4.1.43.</b> Bileşik (1-a)' nin FT-IR Spektrumu. ....	47
<b>Şekil 4.1.44.</b> Bileşik (1-a) UV- Görünür Bölge Spektrumu. ....	48
<b>Şekil 4.1.45.</b> Bileşik (1-a)' nin TGA Eğrisi. ....	49
<b>Şekil 4.1.46.</b> Sentezlenen [Co(L) <sub>2</sub> (AcO) <sub>2</sub> ] Kompleksi. ....	50
<b>Şekil 4.1.47.</b> Bileşik (1-b)' nin FT-IR Spektrumu. ....	52



Şekil 4.1.48. Bileşik (1-b ) UV- Görünür Bölge Spektrumu .....	53
Şekil 4.1.49. Bileşik (1-b)' nin TGA Eğrisi.....	54
Şekil 4.1.50. Sentezlenen $[\text{Ni}(\text{L})_3(\text{AcO})_2]$ Kompleksi.....	55
Şekil 4.1.51. Bileşik (1-c)' nin FT-IR Spektrumu. ....	57
Şekil 4.1.52. Bileşik (1-c) UV- Görünür Bölge Spektrumu. ....	58
Şekil 4.1.53. Bileşik (1-c)' nin TGA Eğrisi. ....	59
Şekil 4.1.54. Sentezlenen $[\text{Pt}(\text{L})_2\text{Cl}_4]$ Kompleksi.....	60
Şekil 4.1.55. Bileşik (1-d)'nin FT-IR Spektrumu .....	62
Şekil 4.1.56. Bileşik (1-d) UV- Görünür Bölge Spektrumu. ....	63
Şekil 4.1.57. Bileşik (1-d)' nin TGA Eğrisi.....	64
Şekil 5.2.58. Schiff bazı ligandı Sentezi. ....	66
Şekil 5.4.59. Bileşik 1, 1-a, 1-b, 1-c ve 1-d'nin UV- Görünür Bölge Spektrumu. ....	71
Şekil 5.6.60. Bileşik (1)'in molekülünün $^1\text{H}$ -NMR için numaralanmış gösterimi .....	74
Şekil 5.6.61. Bileşik (1)' nin Aromatik Bölge $^1\text{H}$ NMR Spektrumu. ....	74
Şekil 5.7.62. Bileşik (1)' nin Molekülünün $^{13}\text{C}$ -NMR numaralandırılmış Gösterimi. .....	75
Şekil 5.7.63. Bileşik (1)' in $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu.....	76
Şekil 5.8.64. Sentezlenen Kompleklerin Manyetik Duyarlılık Ölçümünde Kullanılan Formüller.....	76

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

°C	Santigrad
$\mu\text{S/cm}$	İletkenlik birimi
$\pi$	Elektronik geçiş türü
LH	Ligand
$^{13}\text{C}$ NMR	Karbon 13 nükleer manyetik rezonans
$^1\text{H}$ -NMR	Proton nükleer manyetik rezonans
BM	Manyetik duyarlılık birimi (Bohr Magneton)
D	Dublet
DMF	Dimetilformamit
DMSO- $d_6$	Döterodimetilsülfoksit
FT-IR	Fourier transform Infrared
g	Gram
g.b	Gerilme bandı
<i>In vitro</i>	Laboratuar ortamında, yapay koşul
İTK	İnce tabaka kromatografisi
$J$	Etkileşme sabiti
M	Metal
mg	Miligram
mL	Mililitre
mmol	Milimol
n	Elektronik geçiş türü
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
Ph	Fenil
ppm	Milyonda bir (NMR spektrumlarında ölçü birimi)
S	Singlet
t	Triplet
THF	Tetrahidrofur

UV-Görünür Bölge	Ultraviyole Görünür Bölge
MS	Kütle Spektroskopis
e.b.	Eğilme bandı
FT-IR	Fourier transform Infrared
İn vitro	Laboratuar ortamında, yapay koşul
İn vivo	Canlı ortamda ya da yaşayan koşullarda

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Koordinasyon kimyası, kimya biliminin hızlı gelişen dallarından birisini oluşturmaktadır. Son yıllarda yeni ligandlar ve yeni koordinasyon bileşiklerinin sentez çalışmaları gün geçtikçe artmaktadır. Elde edilen metal komplekslerinin farklı alanlardaki özelliklerinin tespiti, kullanım ve uygulama alanlarının giderek artması, koordinasyon kimyasının gelişiminde önemli yer tutmuştur. (Bekaroğlu, 1972).

Alfred Werner, koordinasyon bileşikleri ve kompleksleri ile ilgili ilk çalışmaları yapmıştır (Bekaroğlu, 1972). Werner elektrolitik parçalanma ve kompleks yapıların tesbit ilkelerinin uygulanmasında yapmış olduğu açıklamalar konusunda başarılı bulunmuştur. Bu çalışmalar koordinasyon kimyasına ışık tutmuştur.

Koordinasyon bileşikleri, merkezinde genellikle metal atomu veya katyonların bulunduğu ve çevresinde nötral molekül veya anyonların ligant olarak koordine olduğu yapılardır.

Ligantlar bir veya daha fazla donör atom bulundurabilirler. Tek donör atomlu ligantlar sadece bir donör atomla merkez atoma bağlanabileceği için bu ligantlara tek dişli ligantlar denir. Tek dişli ligantlara  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  ve  $\text{F}^-$  örnek olarak verilebilir. Bazı ligantlarda iki veya daha çok sayıda donör atom bulunabilir. Bu tür ligantlar iki veya daha fazla uçtan merkez atoma bağlanmasıyla iki dişli, üç dişli, dört dişli gibi çok dişli ligantlar olarak tanımlanmaktadır (Tunalı ve Özkar,1999). Bir metal iyonuna aynı ligand tarafından en az iki veya daha fazla donör atomların koordine olmasıyla oluşan halkasal yapılara şelat denir. Şelat oluşturarak metal iyonlarının etkisini kontrol altında tutan moleküllere de şelatlayıcı ajan denir. Kimyasal işlemlerde kullanılan şelatlayıcı ajanların başında edta gelir.

Şelatlar doğal olarak biyolojik sistemlerde proteinlerin sentezi veya hidrolizinde, CO<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> 'nin taşınmasında ve bazı organik grupların metal iyonunun katalitik etkisi ile reaksiyonunda önemli rol oynamaktadırlar.

Bir kompleksin oluşumu ve onu oluşturan yapının özellikleri tepkimeye giren metal iyonunun yük ve elektron dağılımına, ligantta bulunabilecek aktif grup ve moleküllere ve koordinasyon sayısına bağlıdır.

19. Yüzyıl ortalarında koordinasyon bileşikleri ile ilgili yapılan çalışmalar gün geçtikçe artma eğiliminde olup günümüzde ise yapılan çalışmaların sayısında artış devam etmektedir. Bu bileşikler tıp alanında, polimer kimya endüstrisinde, ilaç sanayinde, boya yapımında, biyolojik aktivitelerin açıklanmasında ve içme suyunun sertliğinin giderilmesinde kullanılmasıyla tüm bilim adamlarının ilgisini üzerlerine çekmiştir. Son yıllarda aromatik ve alifatik yapıda, çeşitli Schiff bazı ve geçiş metalleri ile çok sayıda metal kompleksleri çalışmaları yapılmıştır (Tuna, 2004).

Koordinasyon bileşiklerinde Schiff bazları ile ilgili çalışmalarda en çok kullanılan ligantlar aldehit ve ketonların primer aminlerle reaksiyonları sonucunda oluşur. Aldehit ve ketonlar Schiff bazı çalışmalarında çok önemli yer tutar. Schiff bazı çalışmalarında metal atomu ile birleşen donör atomları genellikle azot, oksijen ve kükürt atomlarıdır. (Black ve Ark, 1973).

Elektron çekici grup bulduran ligantların ve oluşan komplekslerinin biyolojik olarak aktivitelerinin fazla olduğu tespit edilmiştir. Cu(II) iyonunun bulunduğu komplekslerde ve özellikle OH<sup>-</sup> grupları taşıyan Schiff bazlarında antibakteriyel aktivite gösterdiği bulunmuştur (Tuna, 2004).

Pt ile oluşan koordinasyon bileşikleri anti-tümör aktivite göstermiştir. Oksijen taşıyıcı grup olarak kullanılan Co komplekslerinin yardımıyla oksijen yapılardan ayrılarak ve taşınması ile ilgili reaksiyonları bulunmuştur (Tuna, 2004).

Bu çalışmada, çıkış materyali olan *N*-aminopirimidin-2-tiyon literatür bilgilerine (Akçamur ve ark., 1989; Dikmen ve Ergener, 1984; Ziegler ve ark, 1967) dayanılarak sentezlendikten sonra 2-Furfural ile çeşitli organik çözücü ortamlarında reaksiyonundan yeni heterosiklik Schiff bazının sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir. Bu ligand sentezledikten sonra Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Pt(IV) asetat/klorür tuzları ile çeşitli organik çözücülerdeki reaksiyonları araştırılarak metal kompleksleri elde edilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bu yeni bileşiklerin yapıları; elementel analiz, IR, NMR, MS, TGA, UV-Vis. gibi spektral yöntemlerle aydınlatılmıştır. Yapıları aydınlatılan bileşiklerin antimikrobiyal özellikleri MİC yöntemiyle belirlenmiştir.

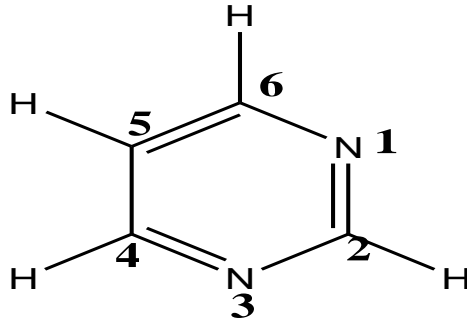
## BÖLÜM 2

### KAYNAK ÖZETLERİ

#### 2.1. Pirimidinler Hakkında Genel Bilgi

Zayıf bir baz olan pirimidin k.n.:124 °C olan renksiz bir sıvıdır. Doğada en yaygın bulunan bir heterosiklik halka sistemidir; başta nükleikasit bazları olmak üzere, ayrı veya bitişik halkalı olarak B grubu vitaminlerinden tiyamin, riboflavin ve folik asitte, kimi alkaloidlerde bulunur (Tüzün, 2005).

DNA ve RNA yönetici moleküllerin yapıtaşları olan pirimidin bazlarında 1 ve 3 konumlarında azot atomları bulunmaktadır (Şekil 2.1.1). Biyolojik olaylarda, pirimidinler aktif rol oynarlar (Er, 2002; Masterson vd., 1980).



Şekil 2.1.1. Pirimidin Bazının Yapısı (Tüzün, 2005).

Pirimidin bazları nükleik asitlerin komşu molekülleri ile bağlantı sağlayarak hidrojen bağı oluşturabilmektedir. Hidrojen bağları yardımıyla protonların molekülden moleküle geçişini veya difüzyonunu sağlayarak biyokimyada önemli oranda yer tutarlar (Jefferey, 1991).

Moleküler biyolojide pirimidin kompleks bileşikleri ile aminoasit bileşikleri pirimidin halkasının yüzeyine yapışarak bileşik oluştururlar. Pirimidin bazlarının aminoasitlerle yapılan kompleks bileşik çalışmaları, bu bileşiklerin tıp alanındaki uygulamalarında önemli yer oluşturmuştur (Arronz vd., 2000).

Pirimidinler ve bunların iki ya da üç halkalı türevleri ilaç araştırmalarında önemli bir yere sahiptir. Doğal pirimidin bazlarına benzerlikleri nedeniyle bu tür bileşikler farklı makro yapılarla ve reseptörlerle etkileşebilirler. Bu nedenle yeni ilaç aktif maddeleri sentezinde pirimidinler ve bunların iki veya üç halkalı türevleri oldukça önemlidir. Bir pirimidin ve bir furan halkasının birleşmesiyle oluşan furopirimidin türevleri; herbisit, antitümoral ve kemoterapik etki gibi değişik biyolojik aktivite gösteren heterohalkalı bileşikler olarak bilinmektedir. Bu bileşiklerin özellikle halka üzerinde değişik pozisyonlarda amino ve hidroksi grupları içeren bir çok türevi sentezlenmiş olup, bunların bir çoğunun biyolojik aktivite gösterdiği gözlenmiştir. Bu bileşiklerin sentezleri için izlenen metotlar, çok basamaklı olup, çıkış maddesi ve reaktif olarak pahalı ve kolay temin edilemeyen bileşikleri içermektedir (Sarıkaya, 2007).

Ultraviyole ışınların etkisiyle maddelerde renk değişikliği olayına fotokromizm denilmektedir. Sıcaklığın etkisiyle maddelerde renk değişikliğine termokromizm denir. Bu iki yöntem cam ve tekstil sanayisinde, radyasyon şiddetini ayarlama ve ölçümlerde, LCD ekranların yapımında günümüzde kullanıldığını bildirilmiştir (Şenyüz, 2008).

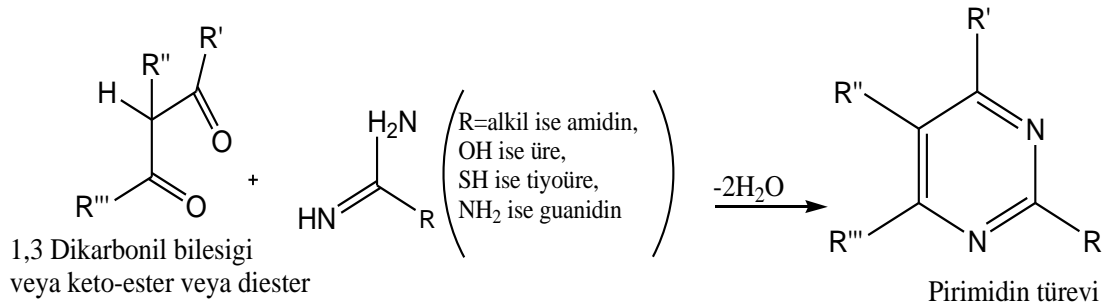
Farklı pirimidin türevleri, kanser hastalığının tedavisinde kullanılmakta olup ilaç sanayisinde önemli ölçüde yer almaktadır (Er, 2002). Pirimidin bileşikleri böcek ilaçlarının temin edilmesinde ve ağır geçiş metal iyonlarının eser miktarlarının belirlenmesinde de kullanılmaktadır (Abbaspour, 2002).

Pirimidin bazlarının iki değerlikli geçiş elementleri ile kompleksler oluşturduğu literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Pirimidin bazlarının metal kompleksleri bir çok kimyasal reaksiyonlarda enerji transferinde ve yükseltgeyici olarak kullanılmaktadır (Er, 2002). DNA ve RNA eşliğinde genetik bilgilerin saklanması ve depolanmasında önemli yere sahip olan nükleotidlerin, yapı bakımından farklılaşmış ve değiştirilmiş enerji aktarımını sağlayan enzim tepkimelerin başlamasına yol açmıştır. Nükleotidlere bağlı enzim sistemlerinin aktif hale geçebilmesi için metal iyonlarına ihtiyaç vardır. Metal iyonlarının çözeltileri

nükeotidlerin yapılarını değiştirmiş ve yapıların değişmesine sebep oldukları için bilim adamlarının ilgisini çekmiştir (Scheller, 1983).

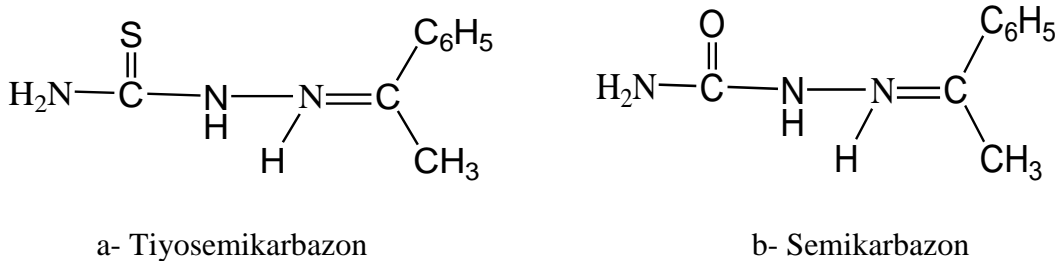
Pirimidin halkasında kükürt atomu bulunması ve bu halkanın geçiş metalleri ile oluşturmuş olduğu metal komplekslerinde biyolojik aktivitenin arttığı gözlenmiştir. Günümüzde kükürt içeren pirimidin halkasının türevleri çeşitli klinik uygulamalarında kullanılmaktadır. Mesela; 2-tiyourasil, tiroid hormonun aşırı salgılandığı zaman antitiroid olarak etki etmektedir (Lokum, 2006).

Pirimidin halka sistemi genel olarak 1,3-dikarbonil bileşiği (Şekil 2.1.2) ile iminoamitler yani amidinler, üre, tiyoüre, guanidininin kondenzasyonundan elde edilebilirler. Amidinlerle 2-Alkil üre, 2-hidroksi tiyoüre, 2-tiyol ve guanidin ile 2-amino pirimidin türevleri sentezlenebilir (Tüzün, 2005).



Şekil 2.1.2. Pirimidin türevleri (Tüzün, 2005).

Şekil 2.1.3'de gösterilen tiyosemikarbazon ve semikarbazon bileşiklerinin büyük biyoaktivite etkisi göstermelerinden dolayı, bu bileşiklerin farmakolojik uygulamaları yaygın bir şekilde incelenmektedir (Pandeya, 1993).



Şekil 2.1.3. a-Tiyosemikarbazon, b-Semikarbazon Bileşiklerinin Yapısı (Pandeya, 1993).



Tiyosemikarbazonlar ve bileşikleri mantar öldürücü(antifungal) ve antitümör etkisi ile aktif role sahiptir. Ayrıca ilaç endüstrisinde kullanılması yaygınlaşmaya başlamıştır. Gün geçtikçe önemi artmaya devam etmektedir (Petering vd., 1964; West vd., 1991)

Tiyosemikarbazon ve semikarbazon bileşikleri metal iyonlarıyla kompleks bileşikler oluşturarak ligantların aktivitesinin azalması yönünde etki ederek ilaçların dayanıklılığını olumsuz yönde etkilemektedir (West vd., 1991).

Pb(II) ve Cd(II) metal iyonları tiyosemikarbazonlarla kompleks oluşturarak ve bu komplekslerin atık sularda, biyolojik numunelerde Pb(II) ve Cd(II) ağır metal iyonlarının kantitatif tayininde de kullanılabileceği ifade edilmiştir (Mirel vd., 1998).

Denge halinde bulunan proton bağlanması ve proton serbest bırakılmaya uğramış türler arasındaki bağıntı, asitlik sabiti olarak ifade edilmektedir.  $K_a$  ve  $K_b$  sabitleri bir bileşiğin asidik ve bazik karakterinin ortaya çıkarılmasında, bir asit veya bazın kuvvetliliği ve bir bileşiğin pH/pOH değerinde nötr ve yüklü taneciklerinin oranının tesbit edilmesinde önemini taşımaktadır. (Albert vd., 1984).

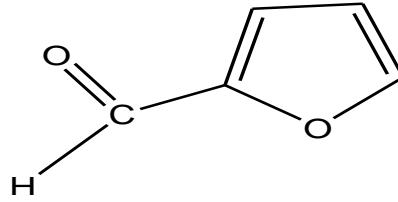
Kurşun gibi ağır metal zehirlenmelerinde ligand-metal kompleksleşmenin özel bir türü olan şelatlar kullanılır. Şelat bileşiklerinin yapılarına ve nasıl oluştuklarına dair detaylı bilgiler ancak kararlılık sabitlerinin tayini sonucunda belirlenir. Kararlılık sabitleri ilaçların gelişmesi ile ilgili araştırmalarda çok önemlidir. Ayrıca, verilen bir sistemde bütün kararlılık sabitleri tayin edilirse çalışma şartlarında sistemdeki her maddenin denge konsantrasyonu veya aktivitesi bulunabilir. Çözeltinin bileşimi hakkındaki bu bilgi, optik ve kinetik özelliklerle, biyolojik davranışları açıklamada yardımcı olur. Kararlılık sabitleri, bir kompleksin tam oluşumu için gereken şartların önceden tahmininde, analitik ve ayırma işlemlerinde kullanılır (Bekaroğlu, 1984). Bunlara ilave olarak kararlılık sabitlerinin bilinmesi bir sistemin değişik özelliklerini anlatan termodinamik fonksiyonların belirlenmesinde de ayrı bir önem taşır (Albert vd., 1984).

Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı, ilaç yapımında kullanılan ve tıbbi açıdan büyük önem arz eden pirimidin türevi bileşikler ve bu bileşiklerin oluşturduğu metal komplekslerine ilişkin kimyasal davranışların incelenmesi önemlidir. Bu açıdan

bakıldığında bu tez çalışmasının tıbbi alandaki gelişmelere basamak teşkil edeceği düşünülmektedir.

## 2.2. Furfural

Furfural ilk olarak Alman kimyacı Johan Wolfgang Döbereiner tarafından 1832 yılında formik asit üzerine yaptığı çalışmalar esnasında yan ürün olarak çok az miktarda elde edilmiştir. İskoç kimyacı John Stehhouse tarafından da furfural, tarım ürünleri olan mısır, kepek, buğday, yulaf vb. asit yardımıyla elde edilmiş ve formülünün  $C_5H_4O_2$  olduğu bulunmuştur (Eroğlu, 2006).



Şekil 2.2.4. Furfural (Eroğlu, 2006).

$C_5H_4O_2$  yapı formülüne sahip olan furfural, badem kokusuna benzeyen keskin kokuya sahip renksiz bir sıvı halinde aromatik bir halka grubuna sahip bir aldehit bileşiktir. Furfural hava ile temas etmesi halinde renginin karardığı ve içinde inorganik maddelerin çözünürlüğünün oldukça az olduğu bilinmektedir (Sarıoğlu, 2001).

Furfural  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  'ye kadar ısıya maruz bırakıldığında renginden başka dış görünüşte herhangi (fiziksel) bir değişiklik meydana gelmez. Furfural dökümhanelerde kalıp yapımı, çimento, plastik, yalıtım köpükleri, karbon kompozitleri ve endüstriyel sektöründe kullanılmaktadır (Eroğlu, 2006).

İnsan sağlığı üzerine etkisi oldukça tehlikelidir. Solunduğu zaman zehirlenme gerçekleşir. Belirtileri ise; baş ağrısı, mide bulantısı, baş dönmesi gibi belirtileri görülmüştür. Soluk borusuna giren furfural dokulara zarar verdiği için ciğerlerde su toplanmasına yol açmaktadır (Eroğlu, 2006).

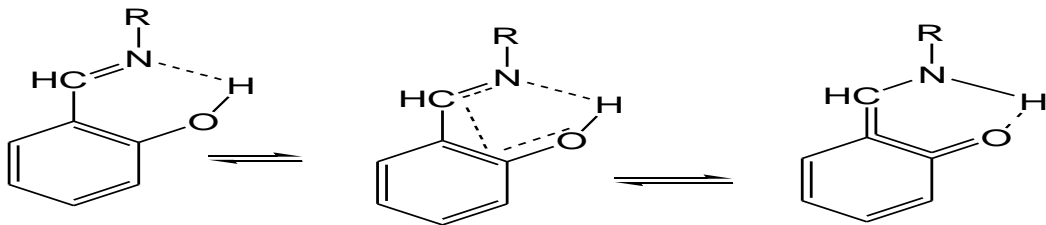
### 2.3. Schiff Bazları

İlk kez 1864 yılında, Primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondenzasyonu sonucu meydana gelen maddelere Schiff bazları denilmiş ve günümüze kadar Schiff bazları üzerinde çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Amino fenoller, amino asitler, aminotiyoller ve amino alkollerin asetil aseton, veya salisil aldehitlerle reaksiyonundan Schiff bazları elde edilmiştir (Şener, 1999). Kondenzasyon reaksiyonları derişik asit ve baz ortamlarında gerçekleşmez. Schiff bazlarında karbonil ve amin yapılarının özelliğine göre bir pH değerleri vardır. Bu pH değerinden uzaklaştıkça Schiff bazları hidroliz olayı gerçekleşir. Daha sonra madde kendisinin yapısında var olan bileşenlerine ayrılır (Kale, 2004).

Pirimidin halkalı Schiff bazlarının kompleksleşme tepkimeleri üzerinde son yıllarda oldukça fazla sayıda çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca, pirimidin amin ile salisil aldehitten türetilen Schiff bazları ve birinci sıra geçiş metallere reaksiyonundan üç şelat metal kompleksleri elde edilmiştir (Levent, 2001). Halkalı yapıdaki aminlerden oluşan bazı metal kompleksleri kemoterapide kullanılmaktadır (Çelebi, 2006).

Schiff bazları imin grubu (-C=N-) taşıyan ligandlardır. Bu ligantlar kompleks bileşiklerinin oluşumu esnasında metal iyonuna imin grubu donör azot atomu üzerinden elektron çifti vererek koordinasyon sağlamaktadırlar. Koordinasyon sayısı 4, 5 ve 6 olan Schiff bazı metal kompleksleri oldukça kararlı yapılar oluşturmaktadır. (Patai, 1970).

Schiff bazlarında molekül içi ve moleküller arası olmak üzere iki tip hidrojen bağı görülmektedir. Fenol-imin ve keto aminler iki tip tautomerik yapıdan oluşur. Şekil.2.3.5'de bu yapılarda molekül içi hidrojen bağı (O-H---N veya N-H---O) görülmektedir (Şenyüz, 2008).

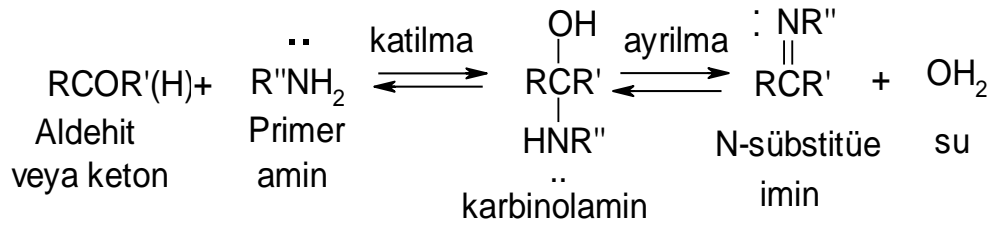


Şekil 2.3.5. Fenol-imin, Keto-amin tautomerisi (Şenyüz, 2008).

### 2.3.1. Schiff Bazlarının Sentezi

Schiff bazları, primer amin grubu içeren bileşiklerle aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerine su çıkışı katılması sonucunda oluşur (Karakaplan, 2008).

Primer aminler  $RNH_2$  veya  $ArNH_2$  formüllü bileşikler olup aldehit veya ketonlarla nükleofilik katılma tepkimesi verirler. Tepkime iki basamaklıdır. Birinci basamakta amin, karbonil gurubuna katılarak **karbinolamin** olarak bilinen bir tür verir. Karbinolamin meydana gelir gelmez dehidrasyona uğrayarak tepkime ürünü olan N-alkil veya N-aril-süstitüe imini (**Schiff baz**) verir:



İmin oluşumu tersinir tepkimedir. İmin oluşumu ve imin hidrolizi biyokimyasal süreçlerle ilişkisi dolayısıyla çok yaygın olarak çalışılmıştır (Atkins ve Carey, 2001).

Aromatik halkalı aminlerin özellikle para pozisyonlarında kuvvetli elektron çekici grupların bulunması reaksiyonun hızını artırmakta olup, ancak aldehitlerle oluşan reaksiyonun hızını düşürmektedir. Eğer halkalı yapıdaki aldehitler reaksiyona girerse reaksiyon daha hızlı gerçekleşir (Şener, 1999).

### 2.3.2. Schiff Bazları- Metal komplekslerinin Uygulama Alanları

Schiff bazları, antimikrobiyal, antifungal ve antimoral olarak olarak biyolojik etkinliklere sahip olup yapılarındaki azometin( $-C=N-$ , imin) gruplarıyla karakterize edilirler ( Amin vd., 2009).

Schiff bazları uzun yıllar boyunca ilgi çekmeye devam etmektedir. Son yıllarda farklı çalışmalarda, Schiff bazları ile metal iyonlarının kompleks sentezleri, yapılarının aydınlatılması ve ilginç özelliklerinin yer aldığı sonuçlar elde edilmiştir (Carlisle vd.,

1972). Bazı komplekslerin özellikle, biyolojik (Tor vd., 1987) farmakolojik, zirai alanlarda geniş kullanım alanına sahip olduğu belirtilmektedir (Kumar vd., 2009).

### **2.3.3. Schiff Bazlarının Katalizör olarak aktiviteleri**

Oksidasyon, hidroliz, parçalanma reaksiyonları ve elektro redüksiyon reaksiyonlarında katalizör olarak aromatik halkalı Schiff bazları ve onları oluşturan metal kompleksleri görev yapmaktadır (Kumar vd., 2009).

### **2.3.4. Schiff Bazlarının Biyolojik aktiviteleri**

Dünyada bulaşıcı hastalıklar ölümlere sebep olmaktadır. Özellikle, bazı bakterilerin antibiyotiklere karşı daha dirençli olması ve bu etkisini artırması insan sağlığını ciddi olarak etkilemektedir. Bazı hastalıkların tedavisinde, bakterilerle mücadele için etken madde olan Schiff bazları üzerinde önemli araştırmalar yapılmaktadır.

#### **2.3.4.1. Antimikrobiyel aktiviteleri**

Yapısında heterosiklik moleküllerin yer aldığı Schiff bazları ve metal kompleksleri genellikle, patojenik bakterilere karşı antimikrobiyal etki göstermektedir. Genel olarak bu maddeler furaldehit, piridin, benziltiya, karbanittir (Kumar vd., 2009).

#### **2.3.4.2. Antifungal aktiviteleri**

Schiff bazlarından tiyazol ve benzotiyazol türevleri sıklıkla antifungal aktivite göstermektedir. Schiff bazlarının yapısında halojen, metoksi ve naftil gruplarının bulunması halinde antifungal etkinliğinin artmasına neden olduğunu bildirmişlerdir (Kumar vd., 2009).

#### **2.3.4.3. Antiviral aktiviteleri**

Schiff bazı metal komplekslerinden Glisin –Salisil aldehit Ag(I) kompleksleri *Cucumber mosaic* virüsüne karşı antiviral olarak kullanılmaktadır (Kumar vd., 2009).

#### **2.3.4.4. İnsektisitler üzerine sinerjik etkisi**

Böceklere karşı toksik etki gösteren Sülfan tiyazol, Salisilaldehit, tiyofen, 2-aldehitlerin kondenzasyonu ile oluşan Schiff bazları kompleksleridir (Kumar vd., 2009).

#### **2.3.4.5. Bitki büyümesini düzenleyici olarak aktiviteleri**

Bitki hormonları üzerinde etkili olan Schiff bazları auxin gibi kök büyümesinde etkilidir. N-asetillenmiş bileşikler buğday, çavdar ve arpa fideleri ile büyüme engelleyici etki gösterirler. Ester ve karboksilik asit türevlerinden oluşan Schiff bazları bitkilerde büyüme sağlayan hormonlar olarak etki gösterirler (Kumar vd., 2009).

#### **2.3.4.6. Terapötik aktivitesi**

İltihaplanmaya karşı, alerji, ağrı kesici olarak etkiye sahip olan Schiff bazları mevcuttur. Özellikle Tiyazoldan oluşan Schiff bazları ağrı kesici ve iltihaplanmaya karşı kullanılmaktadır (Kumar vd., 2009).

#### **2.3.4.7. Antitümör ve Sitotoksik aktiviteleri**

Salisiliden ve antranilik asit Cu(II) komplekslerinin antiülser aktiviteye sahip olduğu belirtilmektedir. Salisil aldehit, glisin, L-alanin ve 2,4-dihidroksi benzaldehitten hazırlanan Schiff bazlarının Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Co(II) metal komplekslerinin antitümör etkiye sahip olduğunu bildirilmektedir. Oluşan bu metal komplekslerin aktiflik sırası  $Ni > Cu > Zn > Co$ 'dır (Kumar vd., 2009).

Kanser ile mücadelede kullanım alanı genişleyen Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivitesi özelliği göstermesinden dolayı tıp dünyasında önemli bir konuma yerleşmiştir. Bu bileşiklerin araştırmalarda reaktif olarak kullanılmasına devam edilmektedir (Taguchi vd., 1988).

### **2.3.5. Polimerler**

Emülsiyon polimerleşmesinde, üç dişli olarak elde edilen Schiff bazlarından organokobalt kompleksleri kullanılmıştır. Bunlar aynı zamanda dienil, vinil monomerlerinin kopolimerizasyonunda başlatıcı etki olarak görev almıştır (Kumar vd., 2009).

### **2.3.6. Boyalar**

Schiff bazı kobalt kompleksleri, deri, yiyecek paketleri, yün ve tekstil ürünlerinin boyanmasında kullanılmaktadır. Azo grupları içeren metal kompleksleri de selüloz polyester tekstil maddelerinin boyanmasında ve bazıları ise polifiberlerin yapılarında kullanılmaktadır (Kumar vd., 2009).

Schiff bazlarında pirimidin yapılı bileşiklerde oksokrom gruplar bulunduğu zaman oluşan metal kompleksler renkli maddelerdir. Bunlar genellikle tekstil boyamacılığında, pigment boyar maddesi alanında ve farklı endüstriyel alanlarda geniş kullanım alanına sahiptir (Behrens vd., 1996).

### **2.3.7. Mişel uygulamaları(Miscellaneous Applications)**

Mn(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) ile oluşturulan dört dişli Schiff bazı metal kompleksleri amilaz üretimlerinde etkilidir. Zn(II) ve Mn(II) metal kompleksleri zarlardan amilaz taşınması devam ederken ve Ni(II) ve Cu(II) komplekslerin bu taşımayı inhibe etmektedir (Kumar vd., 2009).

## 2.4. Koordinasyon Kimyası Hakkında Bilgi

Kompleks bileşikleri hayatımızın her döneminde çok farklı yapılar ve farklı kullanım yerleri olarak sürekli gündemde olan bileşiklerdir (Levent, 2001). Koordinasyon kimyasında ilk çalışma Werner tarafından yapılmış olup, anorganik kimyanın esas temelleri üzerine yapılmıştır (Bekaroğlu, 1972).

Kompleks bileşiklerinin sürekli olarak önemi, biyolojik aktivite sistemlerinde karmaşık ve yeni çalışmalara olanak tanınmasıdır. Hemoglobinin ve klorofilin oksijen taşınmasında öneme sahip olduğu gibi yapılan araştırmalar koordinasyon bileşiklerinin birçok uygulama alanlarına sahip olduğunu göstermektedir. Koordinasyon bileşikleri, suyun temizlemesi, tekstil, biyokimya, analitik kimya, bakteri kimyası, metalürji ve elektrokimya gibi alanlarda çok sayıda üzerinde araştırma yapılmıştır (Mortimer, 1987).

Kararlılık, kompleksler için ligant ve metalin yapısına bağlı olarak artar. Kompleks bileşiklerinin kararlılığını etkileyen faktörler;

- a) İyonlaşma gerilimi
- b) İyonun yükü
- c) Metal iyonun büyüklüğü
- d) Kristal alan kararlılık enerjisidir.

Bazı ligantlarla oluşturulan koordinasyon bileşiklerinin kararlılığı gerilimin artması ile büyür. +1 ve +2 yüklü iyonlar için  $Li > Na > K > Rb > Cs$ ;  $Mg > Ca > Sr > Ba > Ra$  sırası geçerlidir (Us, 2006).

Oluşan komplekslerin kararlılığı yalnız yarıçap-yük ilişkisine bağlı değildir. Aynı zamanda kristal alan kararlılık enerjisine bağlı olup +2 ve +3 yüklü metallerde d orbitalinin oluşturduğu komplekslerin kararlılığı ile ilgili sıra  $d^0 > d^1 > d^2 > d^3 \leftrightarrow d^4 > d^5 > d^6 > d^7 > d^8 \leftrightarrow d^{10}$  olarak sıralanır.

Metalin yükü ve yapısına bağlı olarak koordinasyon sayısı değişir. Metalin yükü arttıkça koordinasyon sayısı artar. Bilim adamlarının en çok ilgisini çeken dört ve altı koordinasyona sahip olan metallerin daha kararlı olduğu yapılarıdır ve bunların üzerinde birçok çalışma yapılmıştır.



Kompleks bileşikleri oluşturulurken kullanılan yöntem ve teknikler olarak potansiyometrik, stereo kimyasal, kinetik ve termal, magnetokimyasal, analitiksel vb. metotlar kullanılmaktadır. Bu metotlar yardımıyla komplekslerin yapıları ve kararlılıkları tespit edilmektedir (Çelebi, 2006).

## 2.5. Metal Kompleksler İle İlgili Temel Kavramlar

### 2.5.1. Kompleks Oluşumu

Kompleks bileşikler bir merkez metal katyonu ve ona bağlı ligand denen çeşitli anyon ve/veya moleküllerden meydana gelir. Kompleksler Lewis asidi olarak kabul edilen bir metal merkez katyon atomu ve ligant ise elektron verici anyon grup olan Lewis bazlarının birbirine bağlanması sonucu oluşmaktadır. Ligandlar en az bir bağ yapmamış elektron çiftine sahiptirler. Bu elektron çiftleri ile metal katyonuna bağlanırlar. Bu nedenle ligandlar bir Lewis bazı olarak davranırlar. Lewis asit-baz etkileşiminin bir sonucu olarak ortaya çıkan kompleks bileşikler, özellikle geçişmetalleri ile ilgilidir. Çünkü boş yörüngeç içeren bir atom diğer atom veya molekülün üzerindeki serbest elektron çiftini çeker. Bağ oluşumu için metal üzerindeki yörüngecin düşük enerjili, uygun simetrik ve ulaşılabilir olması gerekir. Werner'e göre metallerin birincil ve ikincil olmak üzere iki ayrı değeri vardır. Günümüzde bunlar, metalin değerliğine ve koordinasyon sayısına karşılık gelmektedir. Metal iyonları sulu çözeltilerde serbest iyonlar hâlinde bulunmazlar; metalin koordinasyon sayısına göre 4, 5 veya 6 su molekülü ile çevrelenmiş olarak bulunurlar.

Sulu çözeltilerde kompleks oluşum tepkimeleri genellikle su moleküllerinin ligantlarla yer değişimi sonucunda oluşur.



Yukarıdaki reaksiyonda M, metal merkez iyonu; L, ligantı ifade etmektedir. Kompleks oluşumunda merkez atomun etrafını saran su molekülleri ve ligantın katılımı ile  $ML_n$  kompleks oluşur. n ise koordinasyon sayısını verir. İki veya daha fazla elektron çiftini merkez atoma bağlayabilen ligantlar çok dişli olarak adlandırılırlar ve oluşan komplekslere “Şelat” denir.

Tek çekirdekli kompleksler, her kompleks biriminde sadece tek bir metal iyonunun olduğu  $ML$ ,  $ML_2$  ve  $ML_n$  türündeki kompleksler olarak bilinir. Çok çekirdekli kompleksler ise birden fazla merkez iyonu içeren  $M_mL_n$  ( $m>1$ ) tipindeki kompleksler olarak adlandırılırlar (Arslan, 2005).

### 2.5.2. Kompleks Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Bir kompleks oluşumu metal iyonuna ve ligandın yapısına bağlı olarak farklı bileşim ve yapıda kompleksler oluşur. Bir kompleksin kararlılığı genel olarak metal atomunun yükü, iyonlaşma enerjisi ve büyüklüğüne bağlıdır. Metallerin oluşturacağı kompleksin kararlılığı iyonlaşma enerjisi arttıkça artar (Sarıoğlu, 2011).

Elektronik konfigürasyonu aynı olan iki metal iyonundan değerliği büyük olan ve değerliği aynı olan iki metal atomun çapı küçük olanın çeşitli ligantlarla oluşturdukları kompleksler daha karardır. Bir donör atoma sahip olan ligandın bazıklığı arttıkça oluşan komplekslerin kararlılığı artar (Özer, 2008).

### 2.5.3. Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları

Metal kompleksleri Analitik kimyada kalitatif ve kantitatif analizlerde geniş bir kullanım alanına sahiptir (Özer, 2008). Canlı yapısında yer alan bazı metal kompleksleri biyolojik ve farmokoljik olarak önemi büyüktür. İnsanda kana kırmızı rengini veren hemoglobin, B vitamini, yeşil bitkilere yeşil rengini ve büyümesini sağlayan klorofiller birer kompleks bileşik olarak bilinmektedir. İnsanların böbreklerinde oluşan böbrek taşlarının yapısı kalsiyum oksalattan oluşmuş olup, kararlı bir komplekstir. İlaç tedavilerinde ağır metal olarak Arsenik, Civa, Antimon, Bizmut, Krom ve Nikel zehirlenmelerinde genellikle 2,3-dimerkaptopropanol bileşiği kullanılarak vucuda giren ağır metallerle kompleks oluşturarak vucuttan atılmasını sağlar. Son yıllarda kompleks bileşiklerinin kanser araştırmalarında antitümör aktivitelerinin bulunduğu ve bu amaçla yapılan çalışmaların sayısı hızla artmaktadır (Özer, 2008). Endüstride koordinasyon bileşikleri suya sertlik veren  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$  katyonlarının uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır (Özer, 2008).

Koordinasyon bileşikleri tıpta, hastalıkların teşhis ve tedavisinde kullanılmasında önemli yer tutar. Beyin, kalp ve iskelet sisteminin yüksek hasasiyetli olmasını sağlayan çalışmalarında Teknesyumun kelat kompleksleri kullanılmaktadır. Metal kompleksleri yüksek absorpsiyon özelliklerinden dolayı güneş pillerinde yarı iletken olarak davranırlar (Sarıoğlu, 2011).

#### **2.5.4. Metal Komplekslerin Antimikrobiyal Özellikleri**

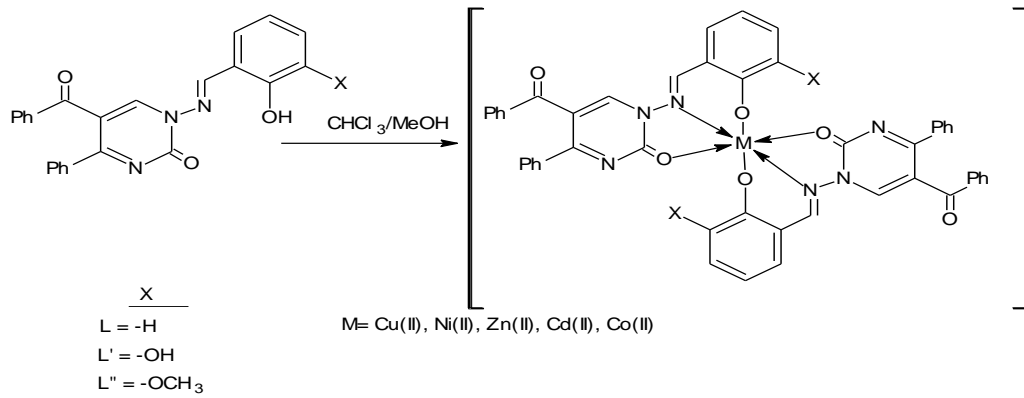
*In vitro* biyolojik aktivite sonuçlarından elde edilen bulgular, gözlemler kompleks yapıların çoğunluğu, Schiff bazlarından daha aktif olduğunu göstermiştir. Schiff bazlar ve onların kompleksleri bakteri ve mantarlara karşı benzer aktiviteye sahiptir. Şelat, biyoaktif organik türlerin biyokimyasal potansiyelini artırabilir ya da azaltabilir. Metal kompleksleri daha yüksek aktiviteye sahip olmaları metal iyonlarının normal hücre zarları üzerine etkisi yüzünden olabilir. Metal şelatları *polar* ve *apolar* özellikleri birlikte taşır. Bu onları hücrelere ve dokulara nüfuz etmeleri için uygunluk kazanmalarına sebep olur. Değişen hidrofilik ve lipofilik özelliği hücre duvarlarının geçirgenliğinin ve çözünürlüğünün azalmasına neden olur. Hücre duvarının bu özelliği kemoterapötiklerin hücre içindeki varlığını ve potansiyelini artırır (Mishra ve Soni, 2008).

Yukarıda da açıklandığı üzere Metal-Schiff bazlarının son zamanlarda gözlenen biyolojik aktivitelerinin şelat oluşturmamış Schiff bazlarına oranla daha yüksek olması, bakteriyel enfeksiyonlara karşı antibakteriyel özellik göstermeleri nedeniyle bilim çevrelerince üzerinde çalışılmış ve halen çalışılmaya devam edilmektedir.

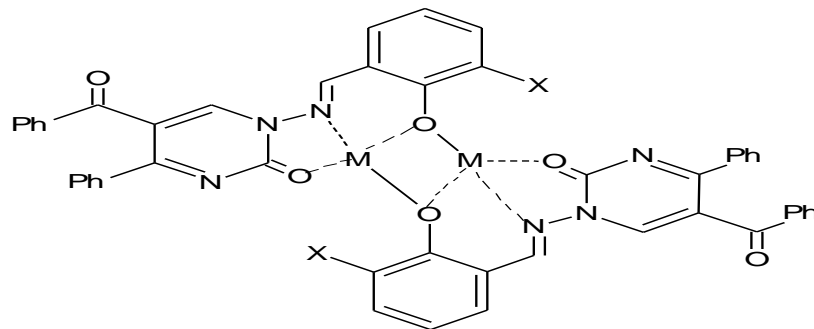
## 2.6. Literatür Araştırması

DNA'nın yapısında yer alan purin ve pirimidin bazları halkalı organik bileşiklerdir. Pirimidin yapıları organik bileşiklerden sentezlenen kompleks bileşiklerin biyolojik öneme sahip oldukları tespit edilmiştir (Ferreira vd., 1961).

Sönmez vd. tarafından yapılan çalışmalarda, pirimidin halkalı, N-aminopirimidin'in bazı süstitüe salisilaldehit türevleriyle Schiff bazlarını ve bazı metal komplekslerini (Şekil 2.6.6. ve Şekil 2.6.7.) sentezledikten sonra, yapılarını çeşitli spektral yöntemlerle aydınlatarak termal özelliklerini inceledikleri bildirilmiştir. [Sönmez ve Şekerci, 2002; 2003; Sönmez vd., 2003; Sönmez vd., 2004.]

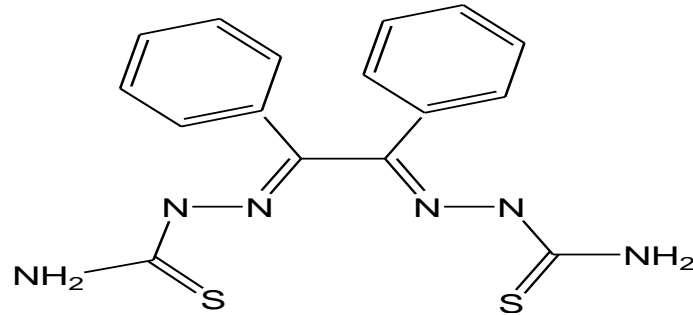


Şekil 2.6.6. Pirimidinamin-salisilaldehit Schiff bazı tek çekirdekli Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Co(II) metal kompleksleri.



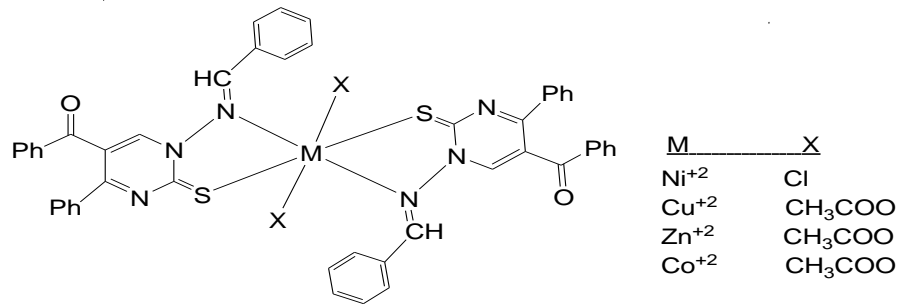
Şekil 2.6.7. Pirimidinamin-salisilaldehit Schiff bazı iki çekirdekli metal kompleksleri.

Garoufis (2009) tarafından yapılan bir çalışmada; çoğu tiyosemikarbazonlar ve ditiyokarbazitler anti-tümör ve antimikrobiyal Pd(II) komplekslerin hazırlanmasında N, S elektron verici (donör) ligantlar olarak kullanılmıştır. Oluşan ligantların antiviral, antifungal, antitümör aktiviteye sahip olduğu ve ligantların reaksiyon mekanizmalarına sahip olduğunu bildirilmiştir. Sülfür donör grup içeren ligantlarından tiyosemikarbazonlar önemli ölçüde antiviral özellikler gösterebileceği ifade edilmiştir. Ayrıca serbest tiyosemikarbazonların ligantları (Şekil 2.6.8.) ve Zn (II) ve Pd (II) metal komplekslerinin her ikisi antibakteriyel ve antifungal aktivite gösterdiği tespit edilmiştir.



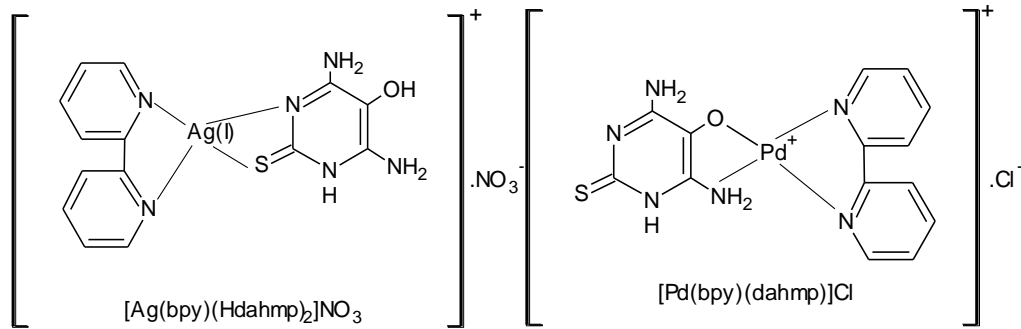
Şekil 2.6.8. Benzil bis(tiyosemikarbazon),(BzTSC) (Garoufis, 2009).

Sönmez ve Şekerci 2003 yılında yaptıkları ortak çalışmalarda 1mmol 5-benzoil-4-fenil-2,3-furandion ve 1mmol benzaldehit tiyosemikarbazonun reaksiyonundan oluşan pirimidin halkalı ligant ve Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) metal asetat/klorür tuzları alınarak, Schiff bazı mononükleer metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Elde edilen bu bileşiklerin yapıları, spektral ve termal yöntemlerle aydınlatılmıştır. Oluşan komplekslerin elektrolit olmadığı ve oktahedral geometride olduğu önerilmiştir (Şekil.2.6.9) (Sönmez ve Şekerci, 2003).



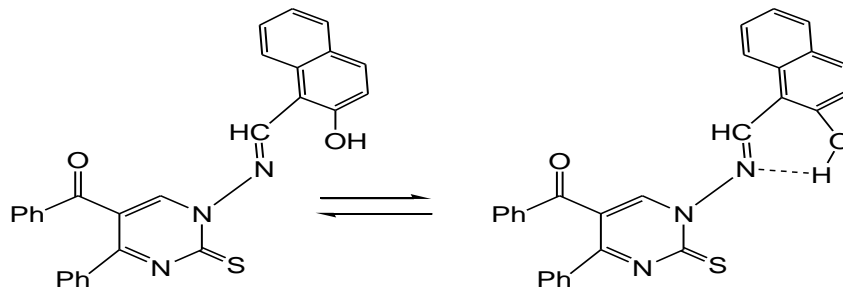
Şekil 2.6.9. Pirimidintiyonamin-salisilaldehit Schiff bazı mononükleer metal kompleksleri (Sönmez ve Şekerci, 2003).

Mostafa ve Badria (2008) yaptıkları bir çalışmada; 4,6-diamino-5-hidroksi-2-merkaptopirimidin bileşiğinin nötral halini ve anyon durumundaki halini elde etmişlerdir. Daha sonra Pd ve Ag komplekslerini (Şekil. 2.6.10) elde etmiş olup, bu komplekslerin iletkenlik ölçüm sonuçlarının oldukça yüksek olduğunu ifade etmişlerdir. Elde edilen kompleksler sulu çözeltilerde tamamen iyonlarına ayrılmış olduğunu ve komplekslerinin antikanser aktivite gösterdiğini fareler üzerinde yapılan çalışma ile bildirmişlerdir.

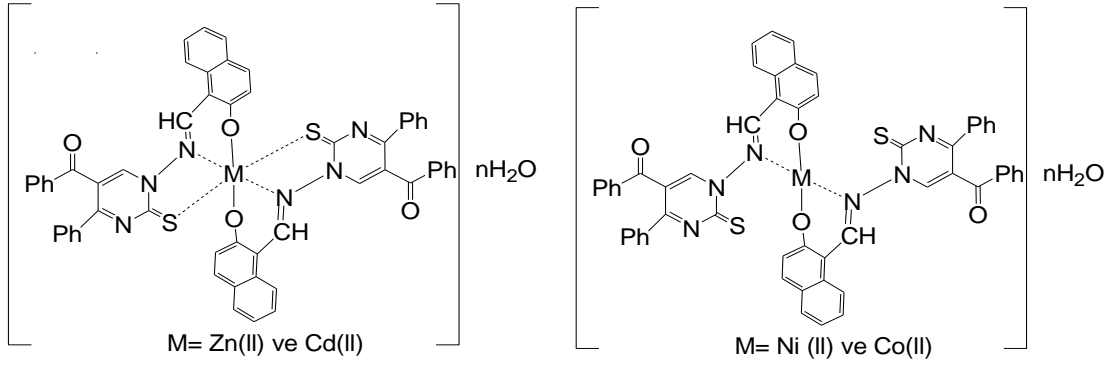


Şekil 2.6.10. 4,6-diamino-5-hidroksi-2-merkaptopirimidin Pd veAg kompleksi (Mostafa ve Badria, 2008).

Sönmez vd. (2009) yaptıkları bir çalışmada, 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon ile 2-hidroksinaftaldehit'in kondenzasyonundan türetilen yeni Schiff bazı (PTAHN) (Şekil.2.6.11) ve onun Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) metal tuzlarıyla oluşturulan mononükleer ve binükleer kompleksleri (Şekil 2.6.12) sentezlenerek karakterize edilmiştir. PTAHN'inin yapısı elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve UV-Vis spektrumları ile aydınlatılırken, komplekslerin yapıları elementel analiz, magnetik moment, molar iletkenlik, NMR, IR ve UV-Vis ile aydınlatılmıştır.



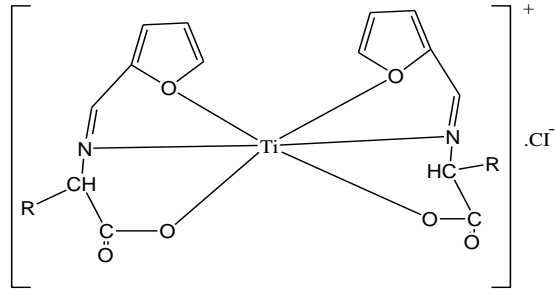
Şekil 2.6.11. Schiff bazı ligant yapısı (Sönmez vd., 2009).



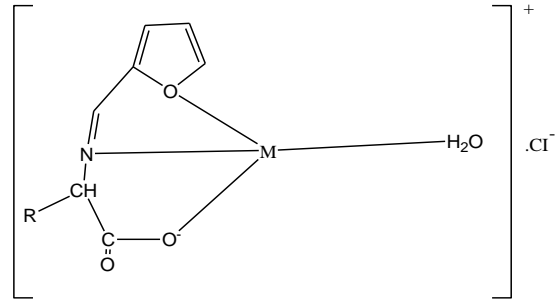
**Şekil 2.6.12.** Zn(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) metal komplekslerin yapısı (Sönmez vd., 2009).

PTAHN'e ait azometin grubu titreşimleri  $1623\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenirken Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) ve Cu(II) komplekslerinde daha düşük enerjiye kaydığı bulunmuştur. PTAHN ait IR spektrumunda  $1224$  ve  $738\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen karbon sülfür gruplarına (C=S) ait gerilme ve eğilme titreşimleridir. Bu titreşim bandının Cd(II), Zn(II) ve Cu(II) komplekslerinde  $745\text{--}750\text{ cm}^{-1}$  aralığına kayması nedeniyle, bu komplekslerin tiyon grubunun S atomu üzerinden koordinasyona katıldığı belirtilmektedir. Çalışma sonucunda Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin  $[\text{Cu}_2(\text{PTAHN})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{H}_2\text{O}$   $[\text{Ni}(\text{PTAHN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{PTAHN})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  karedüzlem geometride oldukları, Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinin  $[\text{Zn}(\text{PTAHN})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cd}(\text{PTAHN})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ise oktahedral geometride olduğu tahmin edilmekte olduğunu bildirmişlerdir.

Prakash vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada, 2-Furfuraldehitten türetilmiş Ni(II), Cu(II), ve Ti(III) Schiff bazı kompleksleri antimikrobiyal çalışmalarda kullanılmıştır. Furan-2-karboksaldehit ile L-Histidin, L-Triptopan, L-Valin, L-Metionin ve L-glisinin yoğunlaşmasıyla elde edilen Ni(II), Cu(II), ve Ti(III) ile Schiff bazlarının yeni kompleksleri (**Şekil.2.6.13** ve **Şekil 2.6.14** ) sentez ve karakterize edilmiştir. Ti(III)'ün kompleksleri 1:2 oranında birleşmiş olup, Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri 1:1 oranında birleşerek metal kompleksleri elde edilmiştir. Metalin Schiff bazının içindeki furan halka oksijeni ve azometin azotun koordinasyonu önerilmiş olup, oluşan ligant ve metal komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri tesbit edilmiştir.



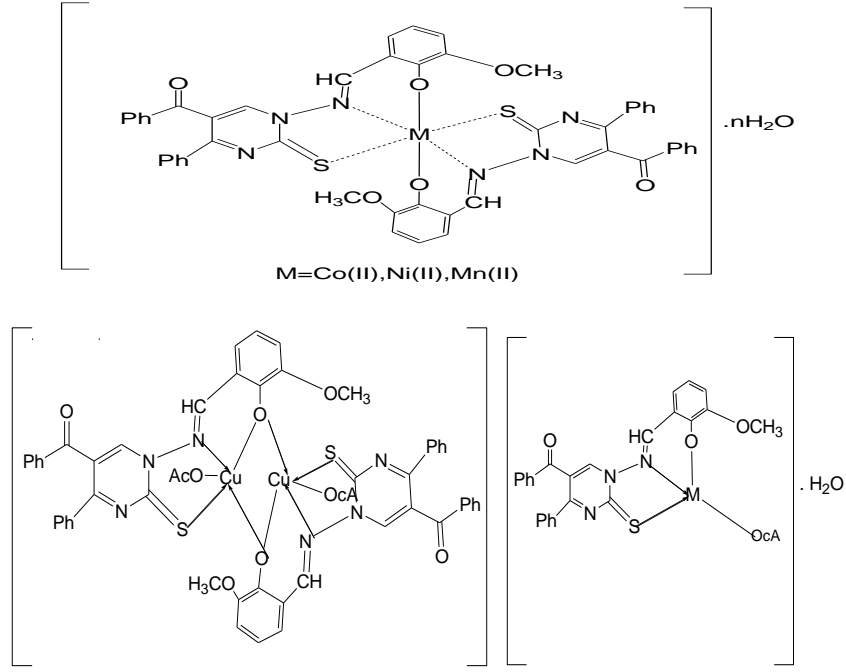
**Şekil 2.6.13.** Ti(III) kompleksinin yapısı (Prakash vd., 2009).



**Şekil 2.6.14.** M=Cu(II) ve Ni(II) komplekslerin yapısı (Prakash vd., 2009).

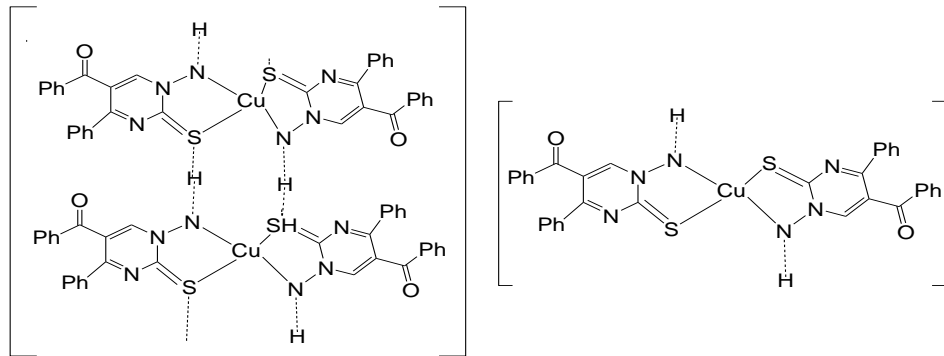
Sönmez vd. (2011) yaptıkları bir çalışmada; *o*-vanilin ile *N*-aminopirimidin-2-tiyonun kondensasyonu ile üç dişli ONS Schiff bazı ligandı ve sonrasında Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) ve Cd(II)'nin metal asetat tuzlarıyla metanol içinde reaksiyonundan mononükleer ve dinükleer kompleksleri (**Şekil.2.6.15**) elde edilmiştir. Ligant ve metal komplekslerinin yapıları elementel analiz, iletkenlik ölçümleri, magnetik duyarlılık verileri, FT-IR, UV-vis, NMR ve API-ES kütle spektrumlarının yorumlanmasıyla tespit edilmiştir.





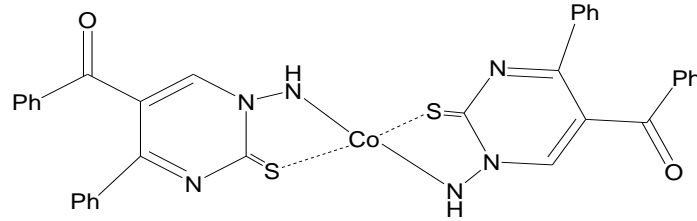
**Şekil 2.6.15.** N-aminopirimidin-2- tiyonun oluşan komplekslerin binükleer ve mono nükleer yapısı (Sönmez vd., 2011).

Sönmez vd. (2010) Pirimidin halkası içeren çift dişli Cu(II) kompleksinin ince filmlerinin optik geçiş ölçümleri UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak ölçüm alınmıştır. Optikal ölçümlerden, sırasıyla ligand ve Cu(II) kompleksi (Şekil.2.6.16) için 3,15 ev ve 2,36 ev değerleriyle verilen uygun band boşluk aralarında yarı iletken özellikler gösteren materyaller oldukları belirlenmiştir. Volt-akım ölçümleri, sırasıyla  $10^{-3}$  barr Al/Ligand/Cu için ve  $10^{-5}$  barr Al/Cu(II)Complex/Cu için akım kontakları akımsal oranları ile birlikte mükemmel akım özelliği gösteren araçlar olduğu bildirilmiştir.



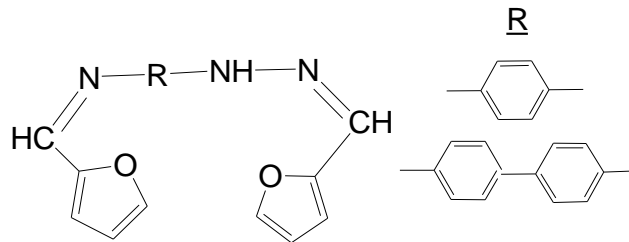
**Şekil 2.6.16.** Cu (II) Kompleks yapısı (Sönmez vd., 2010).

1874 yılında Braun tarafından metal-yarı iletken etkileşimlerinin doğru akım davranışlarının keşfinden sonra, doğru akım mekanizmalarının anlamak ve buradaki mekanizmalarının kontrolünün karakteristik parametrelerinin ortaya çıkması için çok sayıda çalışma yapıldığı ileri sürülmüştür. Bu benzer çalışmaların çoğunda silikon, Arsenit ve Indiyum fosfit gibi inorganik yarı iletken materyaller etkileşim unsuru olarak kullanıldı. Organik yarı iletken materyallerin çoğu inorganik yarı iletken materyallerin yerine bağlantı unsuru olarak kullanıldığını bildirmişlerdir. Bunun nedeni organik yarı iletken materyaller Schottky bağlantı üretimi içinde düşük üretim maliyeti, yapısal esneklik, kolay işlenebilirlik, geniş alan üretimi için uygunluk ve daha aydınlık aletlerin üretimi gibi bazı avantajlara sahiptir. Al/Co(II) kompleks bileşiklerinin metal/yarı iletken etkileşim özellikleri ile doğru akım metal/yarı iletken etkileşimleri elektronik teknoloji alanında kullanılan en temel araçlardır. Bu Al/Co(II) kompleks (Şekil.2.6.17) bileşik bağlarının ohmik veya doğru akım davranışında karakteristik parametreleri kadar gösterilip-gösterilmediği ortaya çıkarılmaya çalışılmıştır (Sönmez vd., 2011).



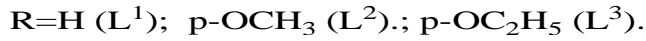
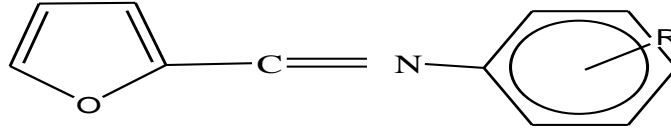
Şekil 2.6.17. Co(II) kompleks yapısı (Sönmez vd., 2011).

Hafif parlak ışık veren lantanit kompleksleri parlaklık verici özelliğinden dolayı çok fazla ilgi çekmiştir. Elektroparlaklık araçları tıbbi tanımlamada önemli yer tutmuştur. Burada 2-furfural ve aromatik diaminlerden türetilen Schiff bazları (Şekil.2.6.18) ile Ln(III)'ün bazı yeni komplekslerinin sentezinin etanol ortamında oluştuğu bildirilmiştir (Pui vd., 2011).



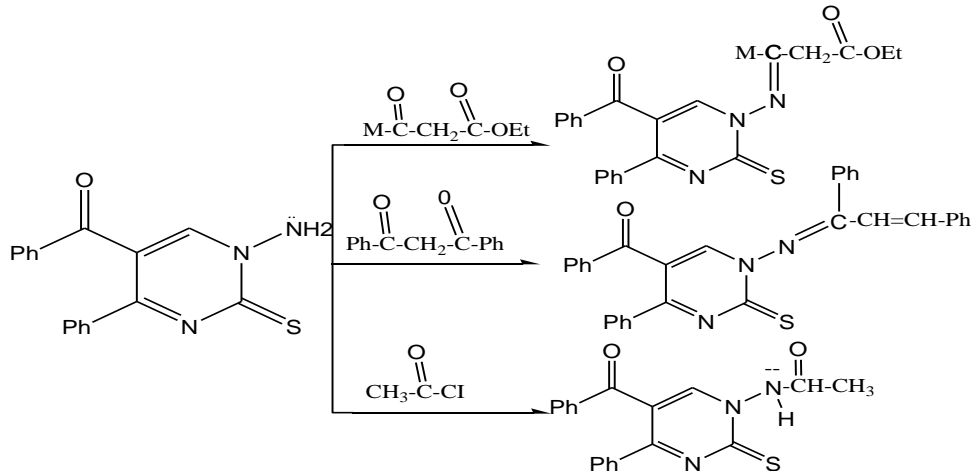
Şekil 2.6.18. 2-Furfuraldan oluşan ligant yapısı ( Pui vd., 2011).

Termal ayrışma çalışmalarında 2-furfural ve aromatik aminlerler( anilin) elde edilen Schiff bazı çalışmalarında ligant oluşumu için etanol kullanarak Schiff bazları (Şekil.2.6.19) yapıldığını bildirmişlerdir (Panda vd., 1984).



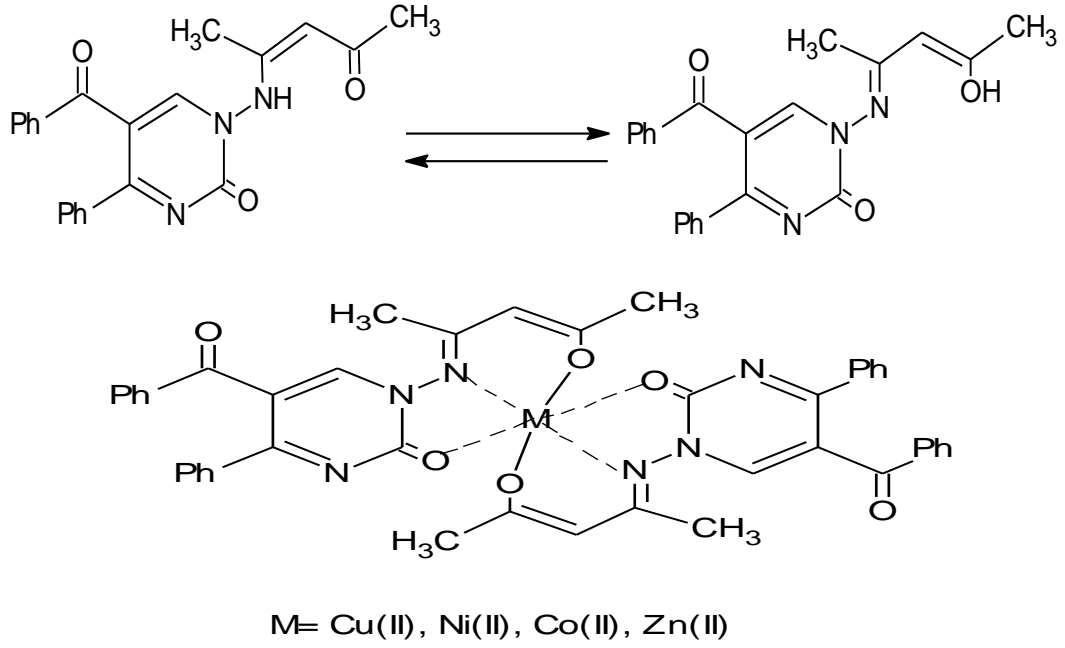
Şekil 2.6.19. Furfural schiff bazı (Panda vd., 1984)

Önal ve Altural (2002) yaptıkları çalışmada; 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1-H-pirimidin-2-tiyon bileşiğinin çeşitli karbonil bileşikleri, asit klorürleri, siyanoasetikasit gibi reaksiyonları araştırarak yeni Schiff bazı pirimidin türevi bileşikler (Şekil.2.6.20) elde etmişlerdir.



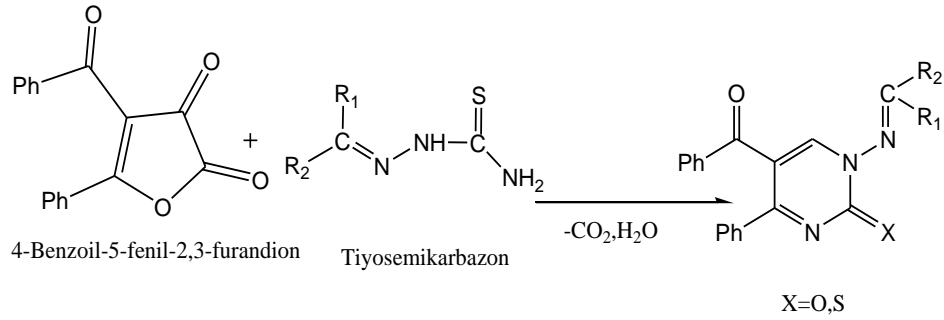
Şekil 2.6.20. Bazı pirimidintiyonamin türevi bileşikleri ve elde etme reaksiyonları (Önal ve Altural, 2002).

Sönmez ve Hacıyusufoğlu (2006)'nun yaptıkları bir çalışmada 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on ve asetilaseton'dan p-toluensülfonik asit katalizöründe bir Schiff bazı ve bu Schiff bazın Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) metal komplekslerini (Şekil.2.6.21) sentezlendiklerini ifade etmişlerdir. Biyolojik aktiviteleri incelenmesinde önemli bir antibakteriyal aktivite göstermedikleri tespit edilmiştir. Elde edilen komplekslerin oktahedral geometrik yapıda olduğunu bildirmişlerdir.



**Şekil 2.6.21.** 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on ve asetilaseton'dan türeyen bir Schiff bazı ve metal kompleksleri

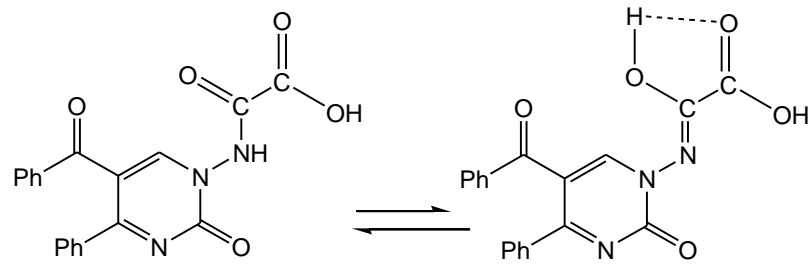
Önal (1997) 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion bileşiği aktif bir heterosiklik bileşik olarak nükleofilin yapısı ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak Schiff bazlarının başlangıç maddelerini oluşturmaktadır. Bu bileşik **Şekil.2.6.22**'de gösterildiği gibi tiyosemikarbazonlarla nükleofilik katılma reaksiyonlarını vererek pirimidin türevlerini oluştururlar.



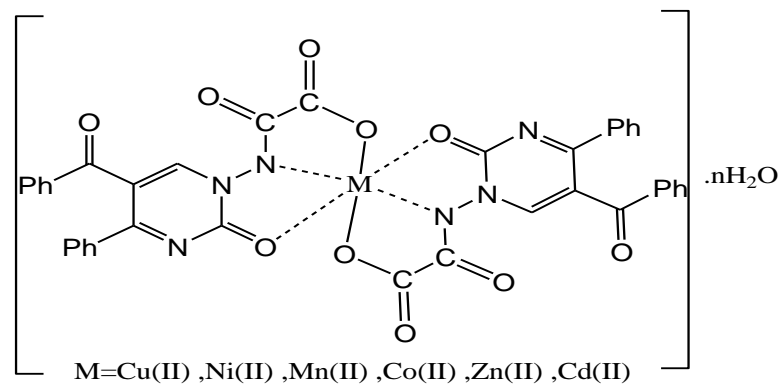
**Şekil 2.6.22.** *N*-alkil pirimidin-2-on/tiyon (Önal, 1997).

Sönmez vd.(2010) bir çalışmalarında; yeni pirimidin türevi ligand olarak *N*-pirimidin oksalamik asit ve Cu (II), Co (II), Mn (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II) ve Pd (II) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, elektrokimyasal özelliklerini ve biyolojik aktivitelerini çalışmışlardır. Bu çalışmada heterosiklik bileşik olarak *N*-(5-Benzoil-2-okso-4-fenil-2H-pirimidin)-oksalamik asit sentezini, *N*-amino pirimidin-2-on ve

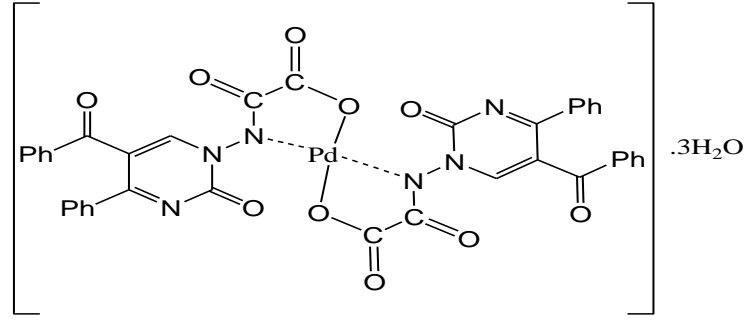
okzalidiklorürden elde edilmiştir (Şekil.2.6.23). Bis şelat komplekslerin ligantları etanol içerisinde Cu (II), Co (II), Mn (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II) ve Pd (II) asetat-klorür tuzları kullanılarak oluşturulmuştur (Şekil 2.6.24 ve Şekil 2.6.25). Oluşan ligantın ve metal komplekslerinin yapısı, IR, AAS, NMR, API-ES kütle, UV-Vis spektroskopisi ve magnetik süsseptibilite, termogravimetrik analiz ile karakterize edilmiştir. Pd(II) kompleksleri hariç diğer Cu (II), Co (II), Mn (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II) metallerin komplekslerinin yapısı oktahedral olarak önerilmiştir (Şekil.2.6.21). Pd(II) kompleks bileşik ise, kare düzlem geometride olduğu bildirilmiştir (Şekil.2.6.22). Komplekslerde, ligant-metal bağları C=O, N-H ve karboksil üzerinden bağlanmışlardır. Yeni sentezlenmiş bileşiklerin gram (+) ve gram (-) bakteriler üzerine yapılan incelemede; Cu(II) kompleksi için, bir gram (+) sporlu bakteriye karşı etkili ve seçici olan Bacillus türü bakteriye karşı, antibakteriyel aktivite gösterdiği ifade edilmiştir. Aynı zamanda Staphylococcus türü olan iki gram(-) bakteriye karşı etkili olmuştur.



Şekil 2.6.23. Ligant yapısı (N-POAH) ( Sönmez vd., 2010).

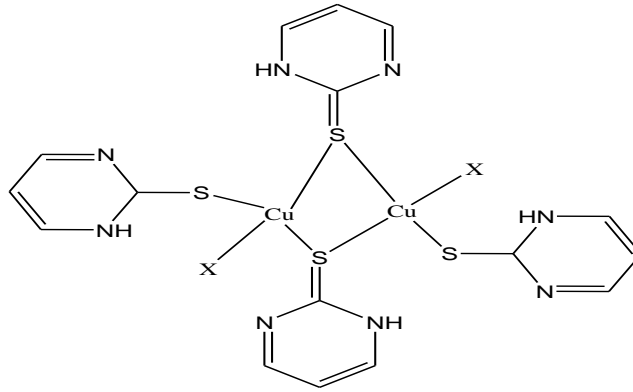


Şekil 2.6.24. Önerilen M (II) komplekslerin yapısı ( Sönmez vd., 2010).



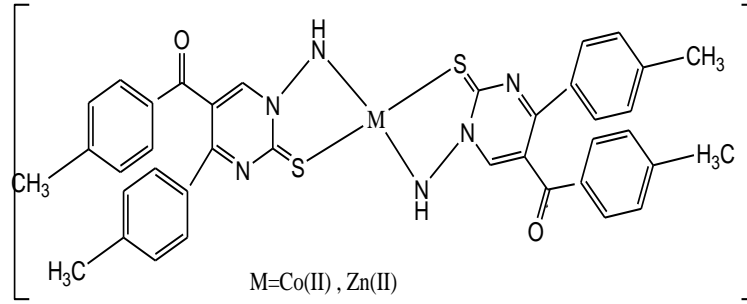
**Şekil 2.6.25.** Önerilen Pd(II) kompleksin kare düzlemsel yapısı ( Sönmez vd., 2010).

Li vd.(2005) (**Şekil 2.6.26**) yaptıkları bir çalışmada; heterosiklik tiyon bileşiklerinden Pirimidin-2-tiyon ile Cu(I) metal halojenürleriyle sentezledikleri komplekslerin fotoluminesans özellik gösterdiklerini tespit etmişlerdir.

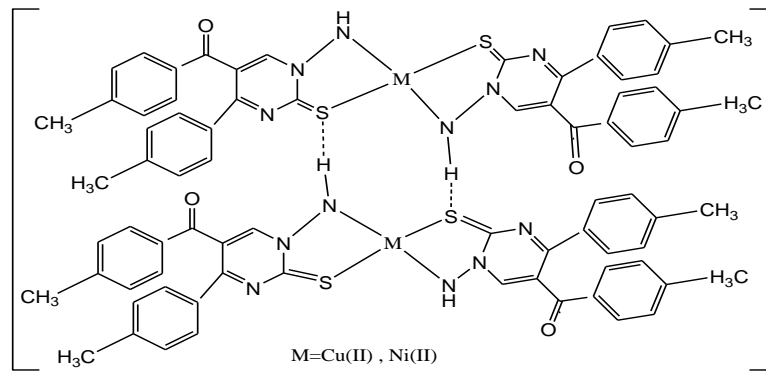


**Şekil 2.6.26.** Pirimidin-2-tiyon ligandının binükleer Cu(I) kompleksi (Li vd., 2005).

Önal vd.(2011) yaptıkları bu çalışmada; 1-Amino-5-(4-metil benzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-tiyon ile Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) metalleri ile bir seri *N*-aminopirimidin-2-tiyon metal kompleksleri sentezleyerek (**Şekil 2.6.27**), bu bileşiklerin karakterizasyonunu ( IR, UV/Vis, API-ES, NMR, fluorescence ve magnetik süssebilite vb.) ve fotoluminesans özelliklerini belirlemişlerdir. Ligant ve oluşan metal komplekslerinin ultraviyole ışınımı üzerine incelemede, 408 nm de yoğun emisyonlar vermiştir (**Şekil 2.6.28**). Maximum emisyon oluşan metal komplekslerdeki düşüş sıralaması  $Zn^{2+} < Cu^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+}$  şeklinde olduğu bildirilmiştir.

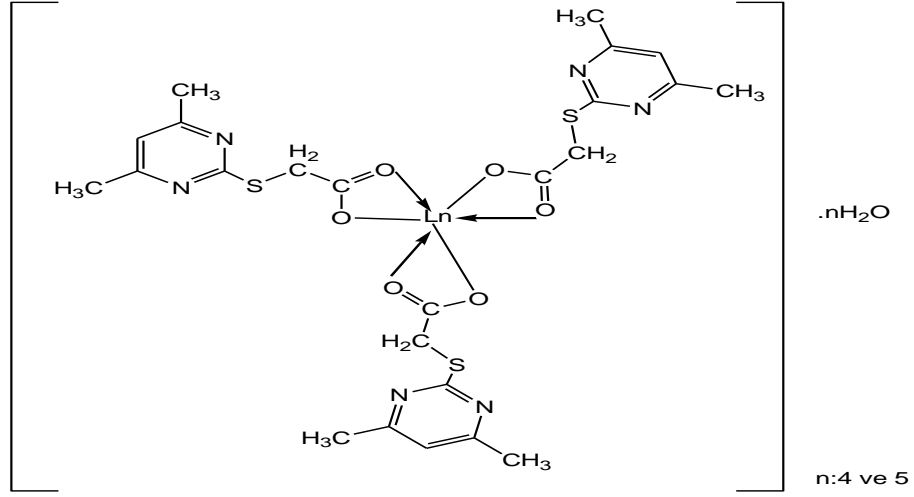


**Şekil 2.6.27.** Metal komplekslerinin önerilen kimyasal yapısı (Önal vd., 2011).



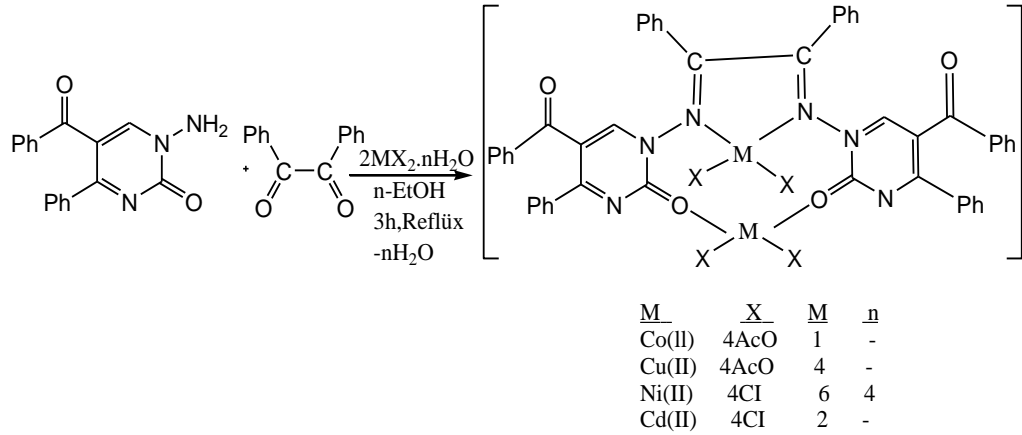
**Şekil 2.6.28.** Metal komplekslerinin önerilen kimyasal yapısı (Önal vd., 2011)

Dünyada az bulunan sekiz metal(III) komplekslerinin( La, Ce, Pr, Nd, Sm Eu, Gd, Tb) ile 2-(((4,6-dimetil)-2-Pirimidinil)tiyon)-Asetik asitle etkileşmesi sonucunda hazırlanmış olup, (**Şekil 2.6.29**) antitümör aktiviteleri ve karakterizasyonu için elementel analiz, kompleksometrik titrasyon, termal analiz, iletkenlik, IR ve NMR yoluyla karakterize edilmiştir (Jianqiang vd, 2006). Burada elde edilen sonuçlara göre; ligantın karboksil grubunun kordinasyonları ile ender bulunan metal iyonları deprotonasyondan sonra iki dişli yapıda olduğu bulunmuştur. Su molekülleri komplekslerin içinde kristal su olarak bulunmaktadır. Oluşan kompleksler antitümör aktiviteleri incelenmiştir. Bazı komplekslerin bastırma oranları test edilmiş ve insan hücrelerine karşı (HL-60 insan lösemi hücresi, BGC-823 insan gastrit karsinom hücre hatları, Hela insan servis adeno karsinom hücre hatları, insan hepatit karsinom hücre hatları) üstün olduğu bildirilmiştir.



**Şekil 2.6.29.** Önerilen kompleksin yapısı ( Jianqiang vd., 2006).

Sönmez vd. (2004) yaptıkları bir çalışmada, Kalıp etkisi kullanarak, 1-Amino-5-benzoil-4-fenil -1 H -pirimidin-2-on ve benzil bileşiklerinin (**Şekil 2.6.30**) bazı metal tuzlarıyla reaksiyonundan asiklik yapıda komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu bileşikler, biyolojik aktif olarak bilinen pirimidin halkalarını içermektedir.

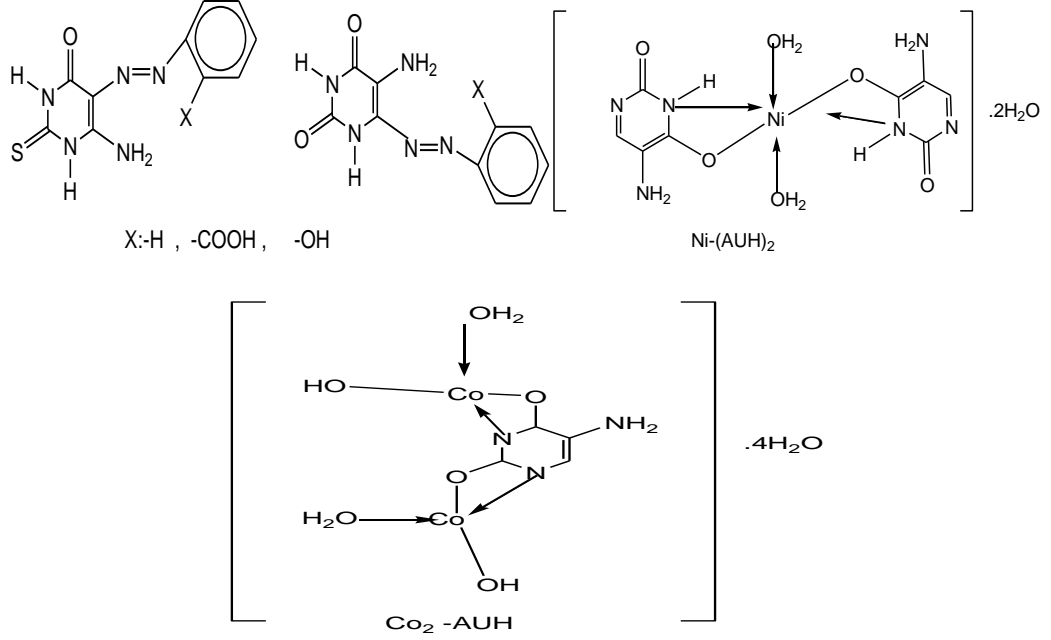


**Şekil 2.6.30.** İki çekirdekli Schiff baz komplekslerinin yapısı (Sönmez vd., 2004).

Masoud vd. (2007) yaptıkları bir çalışmada; 6-amino-2-tiyourasil ile 5-aminourasilden dallanmış pirimidin bileşiklerinin 20 tane Co(II), Ni(II) ve Cu(II) metal kompleksleri elde edilmiş aril azo türevleri 1:1, 1:2, 2:1, 2:3 ve 3:1 mol oranlarıyla analiz edilmiş ve hazırlanmıştır (**Şekil 2.6.31**). İncelenen materyallerin yapıları üzerine daha fazla bilgi alabilmek için komplekslerin termal analizleri ve

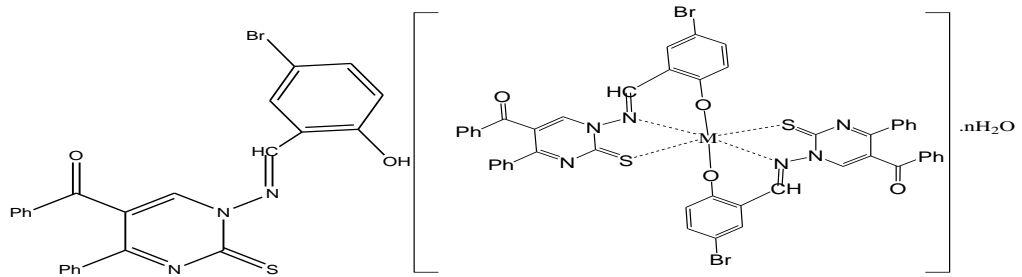


DTA teknolojileri yoluyla çalışılmıştır. H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> veya NH<sub>3</sub> gibi bazı küçük moleküllerin ayrılması sonucu merkez metal iyon ve ligant arasındaki bağların ayrışması karmaşık mekanizmalar ile gerçekleşmektedir.



**Şekil 2.6.31.** 6-amino -2-tiyourasil ile 5-aminourasilden elde edilen Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri ve onların schiff bazılarının (Masoud vd., 2007).

Gülcan vd. (2012) yapmış oldukları bir çalışmada; pirimidin türevi olarak *N*-amino pirimidin-2-tiyon ile 5-Bromsalisilaldehit'ten Schiff bazı ve onun oktahedral ve karedüzlem geometride Cu(II), Ni(II), Co(II), Pt(II) ve Pd(II) komplekslerini sentezlemişlerdir (**Şekil.2.6.32**). Bu bileşiklerin antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesinde, gram-pozitif bakterilere karşı makul bir aktiviteye sahip olduğu belirtilmektedir. Ayrıca, Co(II) kompleksi E.coli bakterisine karşı biyolojik aktivite gösterdiği bildirilmiştir.



**Şekil 2.6.32.** Schiff bazı ligant ve Cu (II), Co (II) ve Ni (II) komplekslerinin yapısı (Gülcan vd., 2012).

## BÖLÜM 3

### 3. MATERYAL VE METOTLAR

#### 3.1.MATERYAL

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Laboratuvar ortamında kullandığımız tüm kimyasal maddelerin Merck ve Aldrich firmaları tarafından temin edilmiş ve kullanılan kimyasalların adları-katalog numaraları **Tablo 1** verilmiştir.

**Tablo 1.** Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Adı	Firma Adı	Katalog No
Tiyosemikarbazit	Merck	8211190250
Asetofenon	Merck	8000281000
Etil alkol	Merck	1009832500
Dietil Eter	Merck	1009265000
Dibenzoilmetan	Merck	8205380100
Okzalil klorür	Merck	8070660500
Toluen	Merck	1083232500
1-Bütanol	Merck	8222622500
Asetik asit(glacial)	Merck	1000632500
Hidroklorik asit	Merck	1003172500
2-Furfural	Aldrich	605010004
Metanol	Merck	1060092500
Kloroform	Merck	1024452500
THF	Merck	1081142500
Co(AcO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Aldrich	403024
Cu(AcO) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	Aldrich	C5893
Ni(AcO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Aldrich	244066
K <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]	Aldrich	245105

### **3.1.2. Kromatografik Analizler**

Elde ettiğimiz maddelerin sentez çalışmaları esnasında reaksiyonun ortamının takibi ve ürünlerin saflık derecesini görmek için TLC kullanıldı. TLC kartları 20x20 cm boyutlarında 0-25 mm kalınlığında olup silikajel 60F<sub>254</sub> (Merck) alüminyum tabakası üzerinde maddelerin adsorban özelliğinden yararlanılarak kromatografik plaklarda yürümleri sağlanmıştır.

Çözücü sistemi olarak Kloroform yaklaşık olarak 10 damla, metanol ise 4 damla alınarak İTK alınmıştır. Alınan çözücüler kromatografi tankında çözücü ile buharın dengeleri sağlandı. TLC kartları alınan numunelerin sayısına bağlı olarak kesildi ve alt tarafından 1 cm, üst kısmında 0,5 cm boşluk bırakılarak düzgünce yatay çizgiler çizilmiştir. Numuneler için çizilen çizgilerin üzerinde bir nokta ile sıvı numuneler damlatılır. Bir süre numuneler kartlarda kuruması beklenir. Daha sonra TLC kartı kromatografi tankının içerisine yatay bir şekilde konur. TLC kartları üzerinden numunelerin sürüklenmesi sağlanır. Üst çizgiye numuneler ulaştığında çıkarılır ve kurutulur. 254 nm'de dalga boyunda U.V ışığı altında bakılır. Numuneler polarlık ve apolarlık durumlarına göre farklı sürüklenmeye sahip olur. Tek benek olarak devam eden sürüklenmeler reaksiyonun bittiği anlamına gelir.

### **3.1.3. Erime Noktası Tayinleri**

Seztezlediğimiz kimyasalların erime noktalarının tayini, EZ-Melt Automated Melting Point Apparatus marka (SRS) cihaz ile ISOLAB marka kapiler mikrotüpler kullanılarak yapılmış olup, sonuçlar düzeltilmeden alınmıştır.

### **3.1.4. Elementel Analizler (C, H, N, S tayini)**

Sentezlenen bileşiklerin elementel analizleri (C, H, N, S) Gaziantep Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuvarlarındaki Thermo Scientific Flash 2000 model elementel analiz cihazı ile yapılmıştır.

### 3.1.5. Spektral Analizler

#### 3.1.5.1. UV 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 Gıda Mühendisliği Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer Universal ATR Sampling Accessory Spektrometresinde ( $4000-600\text{ cm}^{-1}$ ) doğrudan katı numune üzerinden alınıp dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ ) cinsinden verilmiştir.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarlarındaki Shimadzu FT-IR (8000) model spektrometresinde ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) yapılmıştır.

#### 3.1.5.3. $^1\text{H}$ -NMR Spektrumları

Sentezlenen Schiff bazı ligandın  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları, Atatürk Üniversitesinde Bruker Avance 400 MHz NMR spektroskopisinde yaklaşık 10 mg maddenin  $\text{DMSO-}d_6$  içindeki çözeltisinde TMS'e karşı alındı. Piklerin kimyasal kayma değerleri ppm cinsinden değerlendirildi ve etkileşme sabitleri Hz olarak verildi.

#### 3.1.5.4. $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumları

Elde edilen Schiff bazı ligandın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları, Atatürk Üniversitesi'nde Perkin Elmer 400 MHz spektrometresinde yaklaşık 20 mg maddenin  $\text{DMSO-}d_6$  içindeki çözeltisinde TMS'ye karşı 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 Laboratuarlarındaki Sherwood Scientific model manyetik duyarlılık cihazı ile yapılmıştır.

### **3.1.5.6. TGA Spektrumları**

Sentezlenen komplekslerin termogravimetrik analizleri Sütçü İmam Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuarlarındaki 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 Laboratuarlarındaki Thermo Scientific electron corporation model multiparametre cihazıyla yapılmıştır.

## **3.1.6. Antimikrobiyal Çalışmalar**

### **3.1.6.1. Antibakteriyal Aktivitenin Belirlenmesi**

Yeni sentezlenen bileşiklerin Minimal İnhibitör Konsantrasyonları (MIC) Claus (1989)'un yöntemine göre gerçekleştirildi. Çalışmada 4 Gram (+) (Staphylococcus aureus ATCC 6538, S. aureus ATCC 25923, Bacillus cereus ATCC 7064 ve Micrococcus luteus ATCC 9345) ve 1 adet Gram (+) (E. coli ATCC 4230) insan patojeni referans bakteri kullanıldı. Antibakteriyal aktivite tayini için her bakteri uygun besi yerlerine (Müller Hinton Broth, LB Broth ve NYSM Broth) ekildi ve bir gece 37°C'de geliştirildi. Sonra bir gecelik kültürlerden her bakteri için uygun besi yerlerine (Müller Hinton Agar, LB Agar ve NYSM Agar)

çizgi ekimler yapıldı ve 24 saat 37°C'de geliştirildi. Gelişen kültürler öze ile steril serum fizyolojik solüsyonu içerisinde toplandı ve plaka sayım yöntemi kullanılarak mililitredeki hücre sayısı

$(1-2) \times 10^3$  olan stok solüsyonlar hazırlandı. Sonra test edilecek her maddeden başlangıç konsantrasyonu  $1280 \mu\text{g ml}^{-1}$  olacak şekilde uygun besi yerinde mikrodilüsyon yöntemi kullanılarak seri dilüsyonlar hazırlandı. Daha sonra her bakteri için hazırlanmış dilüsyon serilerine stok bakteri kültürlerinden 100  $\mu\text{l}$  aşılama yapıldı ve seriler 37°C'de 24 saat geliştirildikten sonra üremenin olmadığı MIC konsantrasyonları belirlendi.

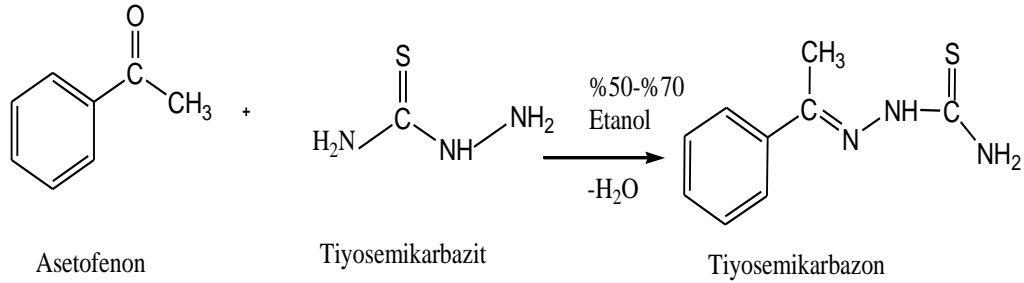
### **3.1.6.2. Antifungal Aktivitenin Belirlenmesi**

Yeni sentezlenen bileşiklerin antifungal etkilerini belirlemek için NMLLS'nin önermiş olduğu standart yöntem kullanıldı (1997). Antifungal aktivite tayini için 3 adet (*Candida albicans* ATCC 14053, *C. Krusei* ATCC 6258 ve *C. Parapsilosis* ATCC 22019) insan patojeni referans maya kullanıldı. Antifungal aktivite tayini için her maya suşundan Sabouraud Dexrose Broth (Sigma) besi yerine ekimler yapıldı ve 37°C'de bir gece geliştirildi. Sonra bir gecelik kültürlerden Sabouraud Dexrose Agar (Sigma) besi yerine çizgi ekim yapıldı ve 24 saat 37°C'de geliştirildi. Daha sonra gelişen kültürler öze ile toplanarak steril serum fizyolojik solüsyonu içerisinde toplandı ve plaka sayım yöntemi kullanılarak mililitredeki hücre sayısı  $(1-2) \times 10^3$  olan stok solüsyon hazırlandı. Sonra test edilecek her maddeden başlangıç konsantrasyonu  $1280 \mu\text{g ml}^{-1}$  olacak şekilde RPMI 1640 (Sigma) standart besi yerinde mikrodilüsyon yöntemi kullanılarak seri dilüsyonlar hazırlandı. Daha sonra hazırlanmış dilüsyon serilerine stok bakteri kültürlerinden 100  $\mu\text{l}$  aşılama yapıldı ve seriler 37°C'de 24 saat geliştirildikten sonra üremenin olmadığı MIC konsantrasyonları belirlendi.

## 3.2. METOTLAR

### 3.2.1. Tiyo semikarbazon sentezi

1 mmol (2.275 g) tiyosemikarbazit 25 ml %50' lik etil alkolde 80 °C de çözüldükten sonra üzerine 2,5 ml asetofenon ilave edilir. İyice çözünmesi sağlandıktan sonra üzerine 0,5 ml HCl ilave edildikten sonra bir saat geri soğutucu altında reflüx edildi. Reflüx esnasında koyu sarı renk oluştu. Homojen koyu sarı renkli çözelti bir gece bekletildi. Reaksiyon ortamında iki fazlı görüntüde kristaller oluştu. Krozede süzülerek alınan kristaller açık sarı ve iğnemsî bir yapıda oluşmuştur. Daha sonra alınan kristaller kurutuldu. Alınan kristaller 25 ml %70'lik etil alkolde tekrar 50 dakika reflüx edildi. Yine bir gece bekletildi. Oluşan ürün (ince iğnemsî açıksarı-beyaz kristal) süzülür etanolle yıkanır ve desikatörde kurutulur (**Şekil 3.2.33**). Süzüntüde tekrar oluşan ürün alınmadı. Çünkü farklı bir ürün oluşabileceğinden dolayı kullanılmadı. En: 108-114 °C ( Verim: % 62 ).

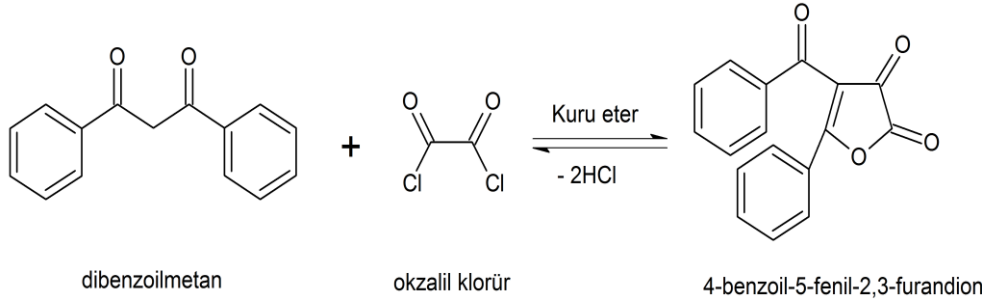


**Şekil 3.2.33.** Tiyosemikarbazon Sentezi.

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

Kurutma amaçlı metalik sodyum çok ince yapraklar halinde kesilerek bir erlen içerisinde kuru dietil eterden 50 mL'lik mezür ile daha önceden kurutulup eklenen dibenzoilmetan üzerine çeker ocakta kuru dietileter eklenir ve çalkalanarak çözünmesi sağlandı. Dietileter içinde çözünen dibenzoilmetan üzerine bir cam pipet yardımı ile 2,1 ml okzalilklorür eklendi ve kurutma başlığı takılarak iki gün beklendi (**Şekil 3.2.34**). İki gün sonunda oluşan sarı kristaller halindeki 4-benzoil-5-fenil-2,3-

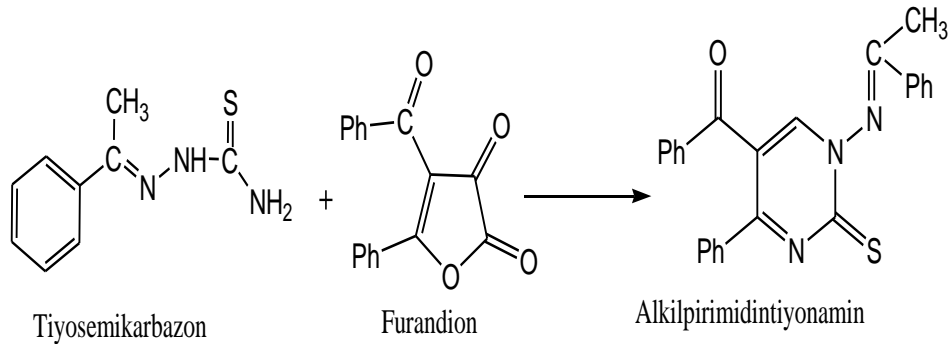
furandion bir kroze yardımı ile süzöldü. (Ziegler vd. 1967; Ott vd. 1967). (Verim:% 60-70)



Şekil 3.2.34. 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion Sentezi.

### 3.2.3. Alkil pirimidin tiyon amin (APTA) Sentezi

1 mmol furandion 40 ml toluende 80°C sıcaklıkta çözüldükten sonra 1 mmol tiyosemikarbazon ilave edilir. 80°C sıcaklıkta geri soğutucu altında 1 saat karıştırıldıktan sonra bir gece bekletilir. Oluşan turuncu renkli ürün süzölüp alınır ve eter ile yıkanır (Şekil 3.2.35). Kalan süzöntü evaporatörde toluen uzaklaştırıldı. En: 216-224 °C (Verim:% 47)



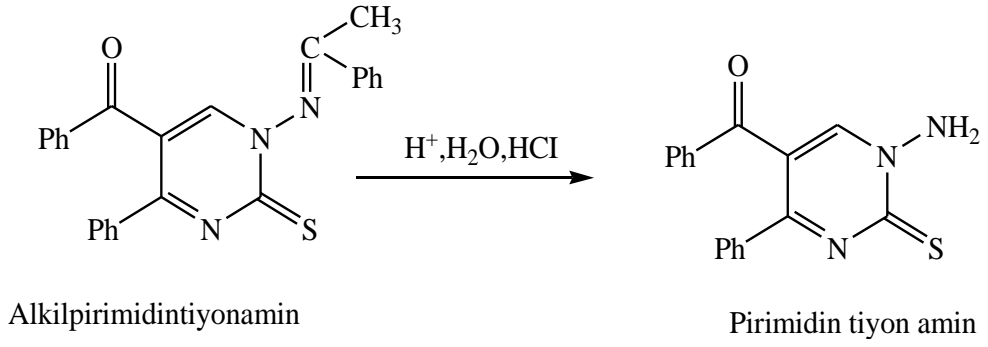
Şekil 3.2.35. Alkil pirimidintiyonamin Sentezi.

### 3.2.4. Pirimidintiyonamin (PTA) elde edilmesi.

0,5 g Alkil pirimidintiyonamin den alınarak hidroliz etmek üzere çeker ocakta üzerine 25 ml HCl ilave edildi. Çözünmesi için sıcaklık 50 °C çıkarıldı. Magnet yardımıyla karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Daha sonra üzerine 200 ml saf su yavaş-yavaş ilave edildi. Saf su ilave edildikten sonra sıcaklık kapatıldı. Oluşan



çözeltinin rengi açık sarı renk oluştu. Yaklaşık 10 dakika karıştırıcıda kaldı ve oluşan sarı renkli Pirimidintiyonamin (PTA) kristaller kroze yardımıyla süzülerek alındı (**Şekil 3.2.36**). TLC bakılarak kontrol edildi. Oluşan kristaller kurutuldu. Oluşan kristallerin E.n: 212-217 °C (Verim:% 73)



**Şekil 3.2.36.** Pirimidintiyonamin (PTA) elde edilmesi.

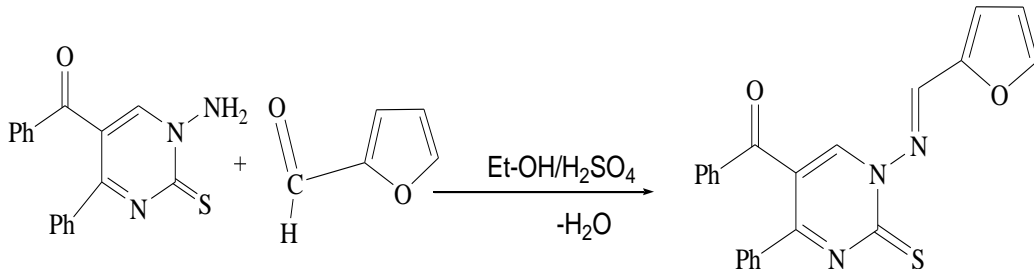
## BÖLÜM 4

### BULGULAR

#### 4.1. Sentezlenen Maddeler

##### 4.1.1. Pirimidintiyonamin ve 2-Furfural aldehit'den Schiff Bazı Sentezi (HL) (1)

1 mmol Pirimidintiyonamin (0,307 mg) alınarak üzerine 50 ml etanol ilave edilerek kaynama sıcaklığında çözüldü. Oluşan açık sarı renkli çözelti üzerine mikropipet yardımıyla 2 mmol (166 µl) 2-furfural aldehit ilave edildi. Reaksiyon ortamı koyu sarı renk aldı. Reaksiyona geri soğutucu altında 15 dakika devam edildi. Daha sonra katalizör olarak 3 damla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edildi. Reaksiyon ortamı açık pembe bir renk aldı. Reaksiyon 10 dakika devam ettikten sonra dipte madde çökmeye başladı. Reaksiyon süresince pembe renk koyu sarı renge doğru gitmektedir. Reaksiyon süresince sıcaklık kapatıldı. Çünkü sıcaklık 90°C'yi geçtiği zaman balonun çeperlerinde siyahlaşma meydana gelmektedir ve madde bozulmaktadır. İlave ettiğimiz H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamın suyunu çekmektedir. Reaksiyon 5 saat karıştırılmaya devam edildi (Şekil 4.1.37). Bir gece bekletildikten sonra kroze yardımıyla dibe çöken ligant alındı. Daha sonra bir miktar eterde yıkandıktan sonra kurutuldu. Oluşan ürün hardal sarısı bir renk aldı. 0,334 g ligant elde edildi. Elde edilen ligant *n*-Bütanol içerisinde bir miktar etanol ilave edilerek kristallendirme yapıldı. E.n:195-196,5 °C (Verim:%71).



Şekil 4.1.37. Pirimidintiyonamin 2-Furfural Schiff Bazının Sentezi(HL).

#### 4.1.1.1. Spektroskopik Analiz Verileri

UV (DMF,  $\lambda_{\max}$  nm, (Abs.)) : 302 (0.686) nm.

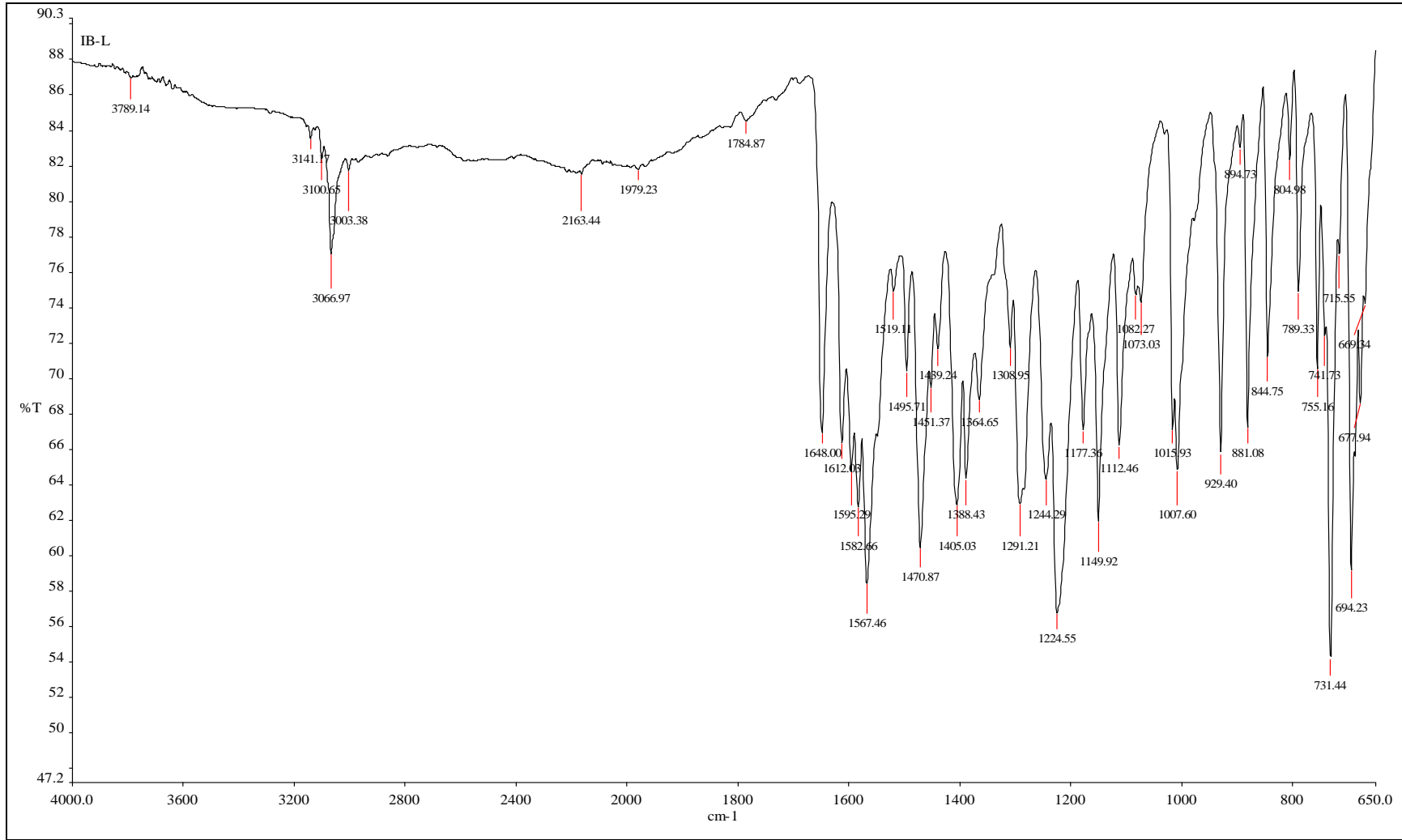
**FT-IR(  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3066 (pirimidin halkasına ait C-H gerilme bandı); 1648 (pirimidin halkasına bağlı C=O eğilme titreşimleri); 1612 (imin C=N gerilme bandı); 1595 (aromatik halka C=C gerilme bandı); 1112 (aromatik halka düzlem içi C=C-H eğilme bandı); 1291 ( C-O-C furan halkası eğilme bandı); 1224 (C=S gerilme bandı); 731 (C=S eğilme bandı); 881 ve 929 (aromatik halka düzlem dışı C=C-H eğilme bandı).

**$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm):** 2.5 ( çözücü piki); 3.35(çözücüye ait su piki); 7.60 (t, 2H, Ar- $\text{H}_2$  piki); 7.58 (t, 2H, Ar- $\text{H}_3$  piki ); 7.35 (d, 2H, J= Ar- $\text{H}_4$  piki ); 8.88 (s, 1H, azometin - $\text{H}_8$  piki ); 8.78 (s, 1H, pirimidin- $\text{H}_7$  proton piki ); 7.59 (d, 2H, J=7.58 Hz, Furan halkasındaki  $\text{H}_9$  proton piki); 6.79 (t, 2H, Furan halkasındaki  $\text{H}_{10}$  proton piki); 7.86 (d, 1H, J=7.85 Hz, Furan halkasındaki  $\text{H}_{11}$  proton piki ).

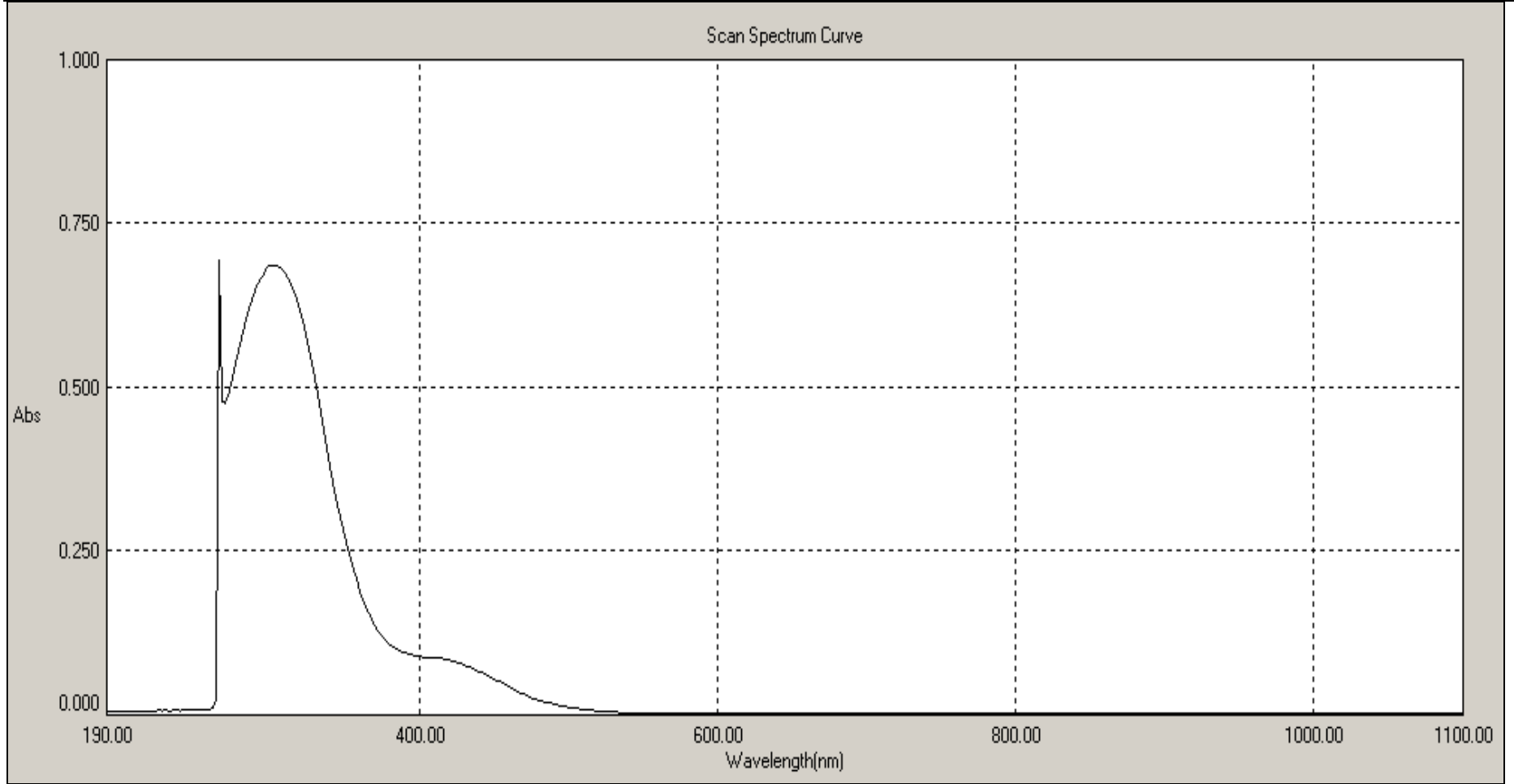
**$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm):** 40.00 (çözücüye ait karbon atomları); 113 (pirimidin halkası alifatik karbon atomu); 120 (Furan halkasındaki  $\text{C}_3$  karbonu); 122 (Furan halkasındaki  $\text{C}_2$  karbonu); 136.76 (Furan halkasında bulunan yukarı alandaki  $\text{C}_4$  karbon atomu); 136.92 (Furan halkasında bulunan aşağı alandaki  $\text{C}_1$  karbon atomu); 129.10 (B halkasındaki  $\text{C}_2$  karbon atomlarını); 129.35 (B halkasındaki  $\text{C}_2$  karbon atomlarını); 129.43 (A halkasındaki  $\text{C}_3$  karbon atomlarını); 129.55 (A halkasındaki  $\text{C}_2$  karbon atomlarını); 130.42 (B halkasındaki  $\text{C}_4$  karbon atomunu); 130.53 (A halkasındaki  $\text{C}_4$  karbon atomunu); 131.55 (B halkasındaki  $\text{C}_1$  karbon atomunu); 134.51 (A halkasındaki  $\text{C}_1$  karbon atomunu) 158 (azometin (C=N) karbon atomu); 176 ((C=S) pirimidin halkasındaki karbon atomu); 192 (C=O grubundaki karbon atomunu); 151-164.33 (Pirimidin halkasındaki C=N grubundaki karbon atomlarının).

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

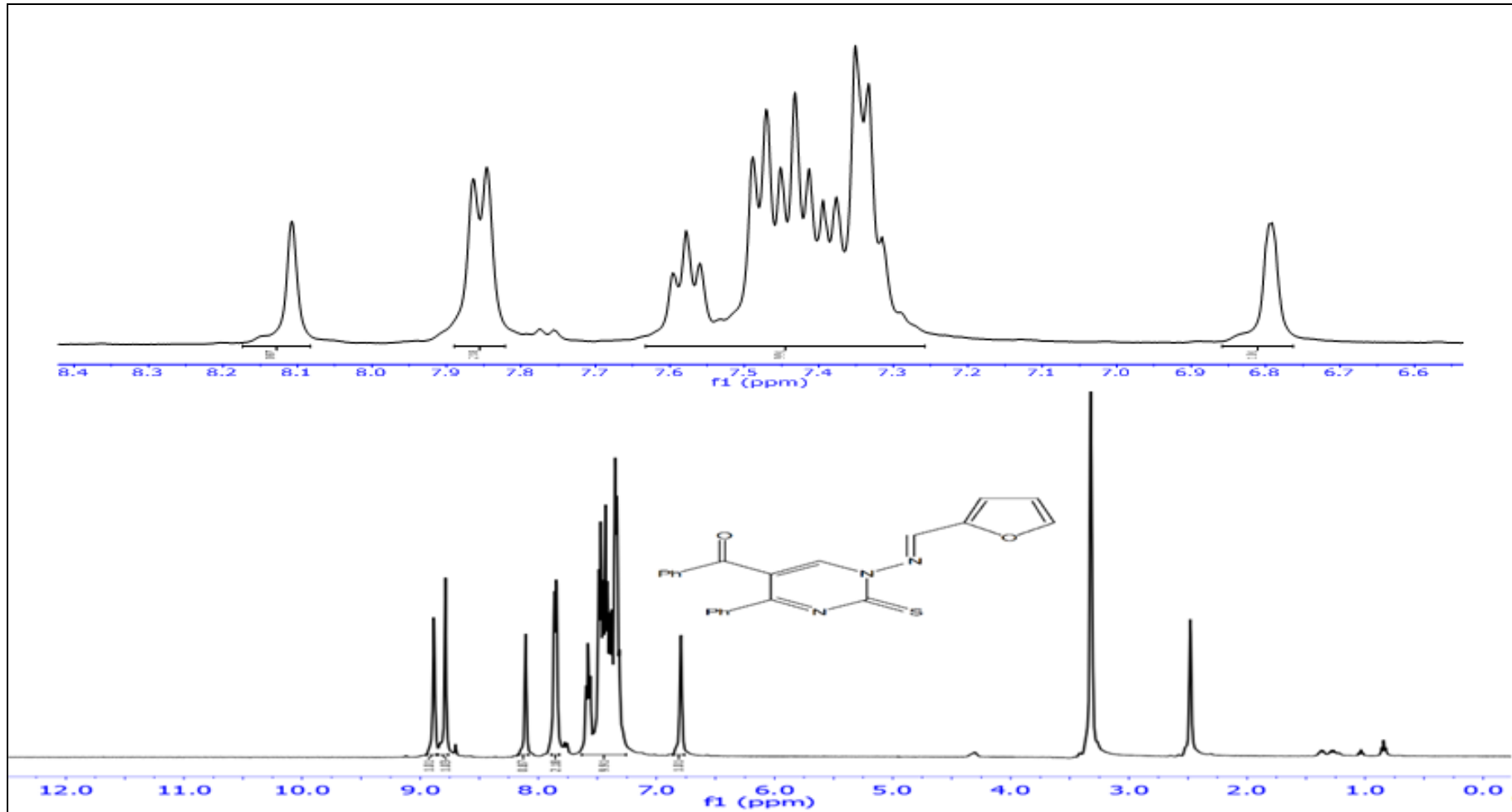
Hesaplanan : C % 68.55, H % 3.92, N % 10.90, S % 8.32  
Bulunan : C % 68.10, H % 3.96, N % 11.05, S % 7.20.



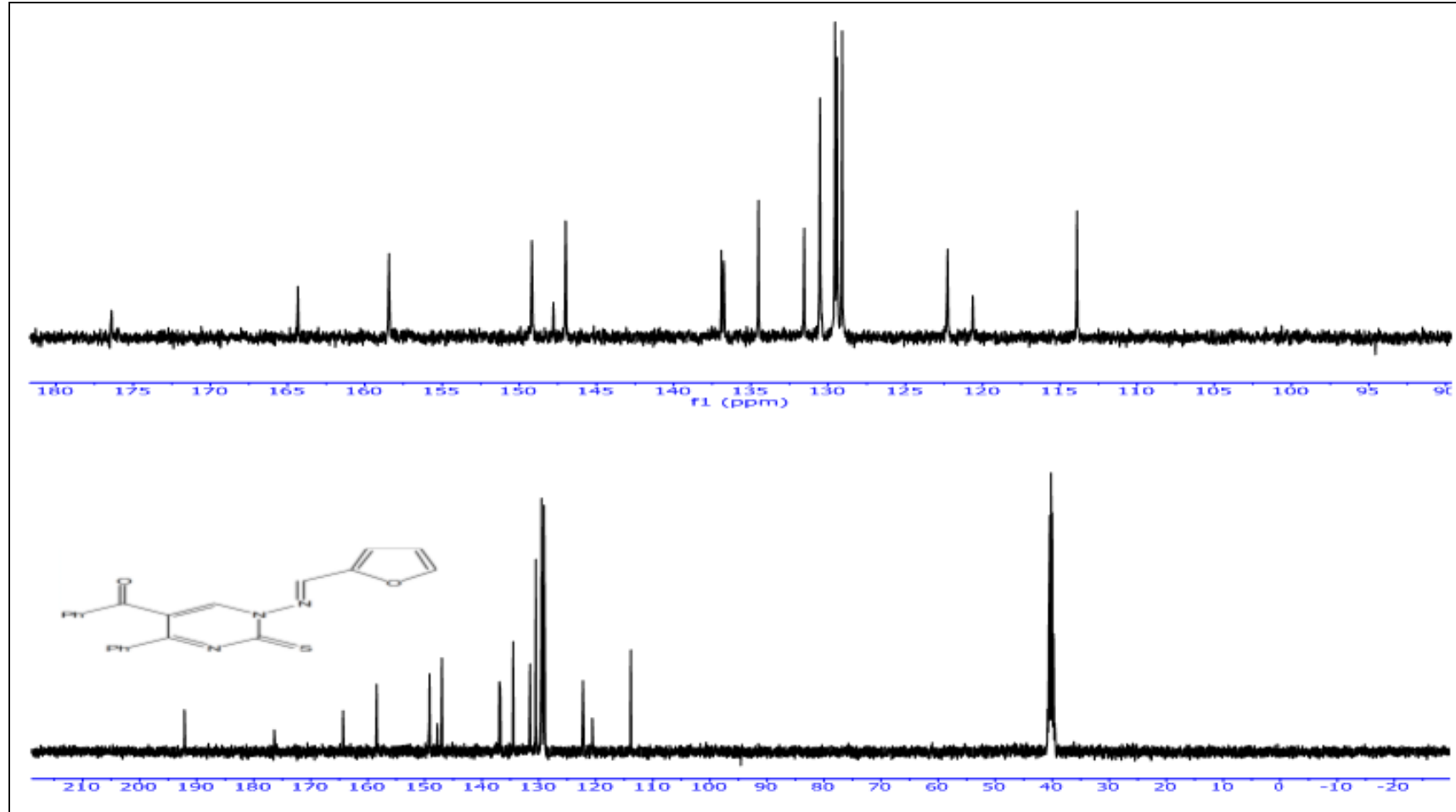
Şekil 4.1.38. Bileşik (1)' nın FT-IR Spektrumu.



Şekil 4.1.39. Bileşik (1) UV-Görünür Bölge Spektrumu.



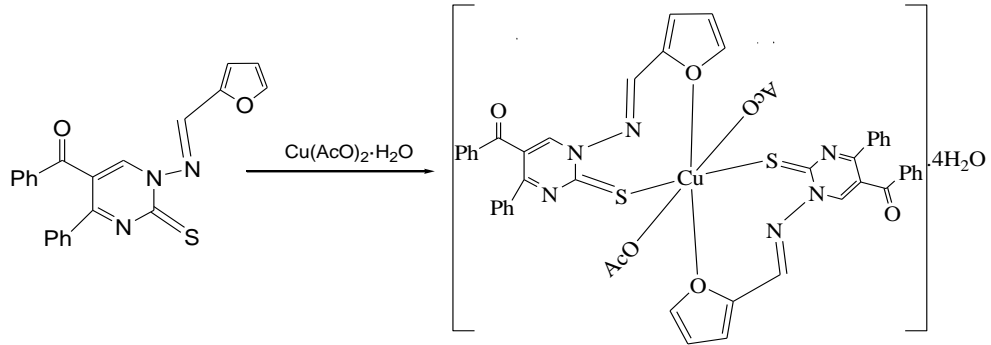
Şekil 4.1.40. Bileşik (1)' nın <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu.



Şekil 4.1.41. Bileşik (1)' nin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu.

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

Bir 100 ml'lik beherin içerisine 192,5 mg (0,5 mmol) Schiff bazı ligand alınarak 50 ml metanol ve 30 ml kloroform karışımı içerisinde sıcakta çözüldü. Başka bir 50 ml'lik beherde 99,8 mg (0,5 mmol)  $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  10 ml metanolde sıcakta çözüldü. Turkuaz mavisi rengindeki Cu tuzu çözeltisi turuncu renkli ligand çözeltisi üzerine eklendiğinde ani bir renk değişimi olarak reaksiyon ortamı vişneçürüğü denilen bir renk oluştu. Yaklaşık 90 dakika reaksiyon devam etti ve bulanıklaşmaya başladı. Reaksiyon ortamı koyu kahverengi oluştu. 120 dakika geçtikten sonra koyu kahverengi kiremit kırmızısına dönüştü. Beherdeki seviye 20 ml seviyesine indiğinde reaksiyon tamamlandı. Çöken kiremit kırmızısı rengindeki madde süzüldü ve metanol ile yıkanarak kurutuldu (Şekil 4.1.42). Elde edilen kompleksin metal/ligant oranı 1:2 dir. Verimi: % 28 ve erime noktası 156-157 °C (bozunma sıcaklığı)'dir.



Şekil 4.1.42. Sentezlenen  $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{AcO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Kompleksi

##### 4.1.2.1 Spektroskopik Analiz Verileri

UV (DMF,  $\lambda_{\text{max}}$  nm, (Abs.)): 286(0.236),410(0.096),446(0.106), 510 nm.

FTIR(  $\text{cm}^{-1}$ ): 3055 (pirimidin halkasına ait C-H gerilme bandı); 1610 (imin C=N gerilme bandı); 1446 (aromatik halka C=C gerilme bandı); 1352 ( AcO-M eğilme bandı); 1318 ( C-O-C eğilme bandı); 1154 (C=S gerilme bandı); 744 (C=S eğilme bandı); 882 ve 931 (aromatik halka düzlem dışı C=C-H eğilme bandı).

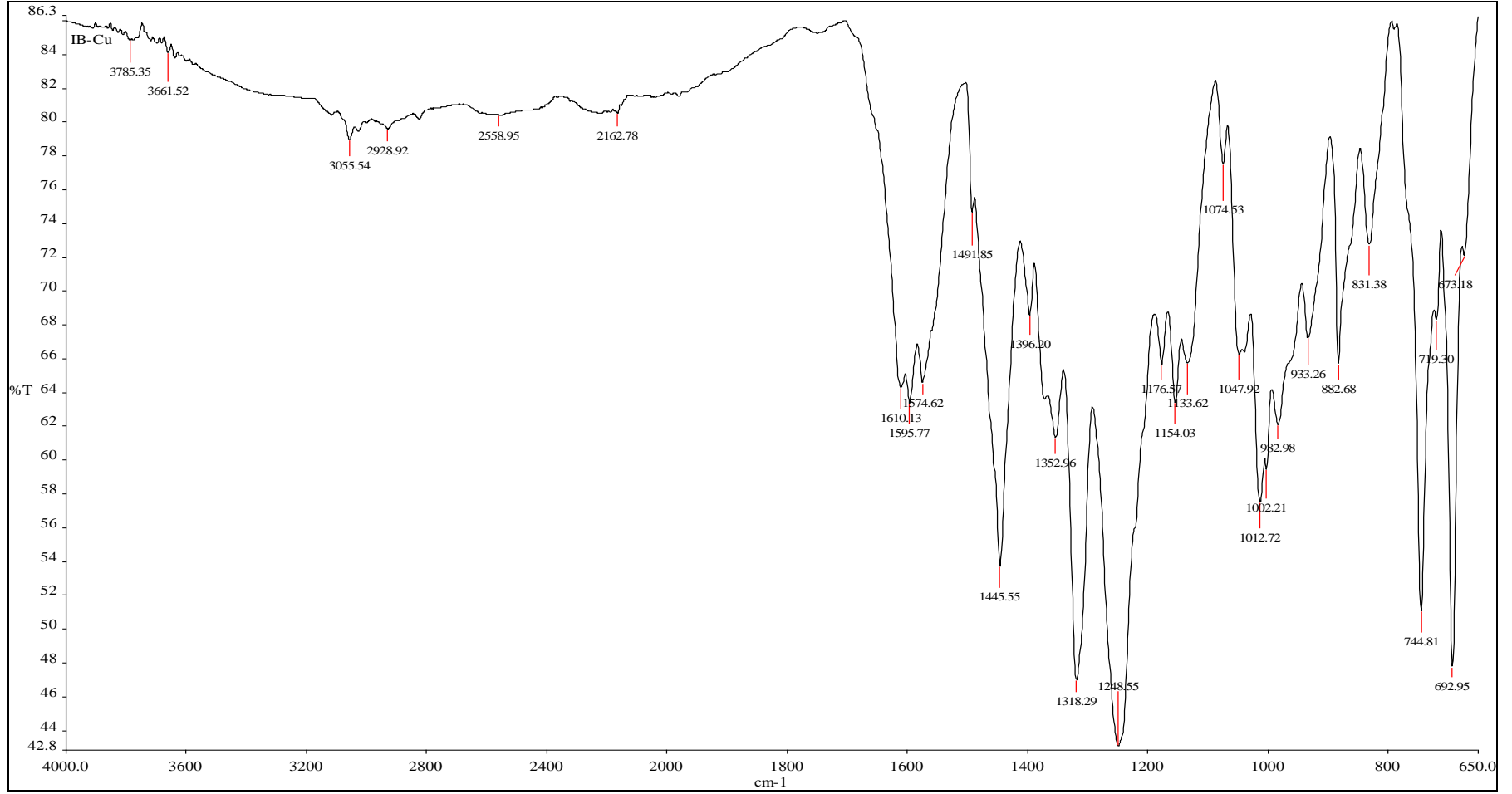


**Elementel Analiz (C, H, N, S):**

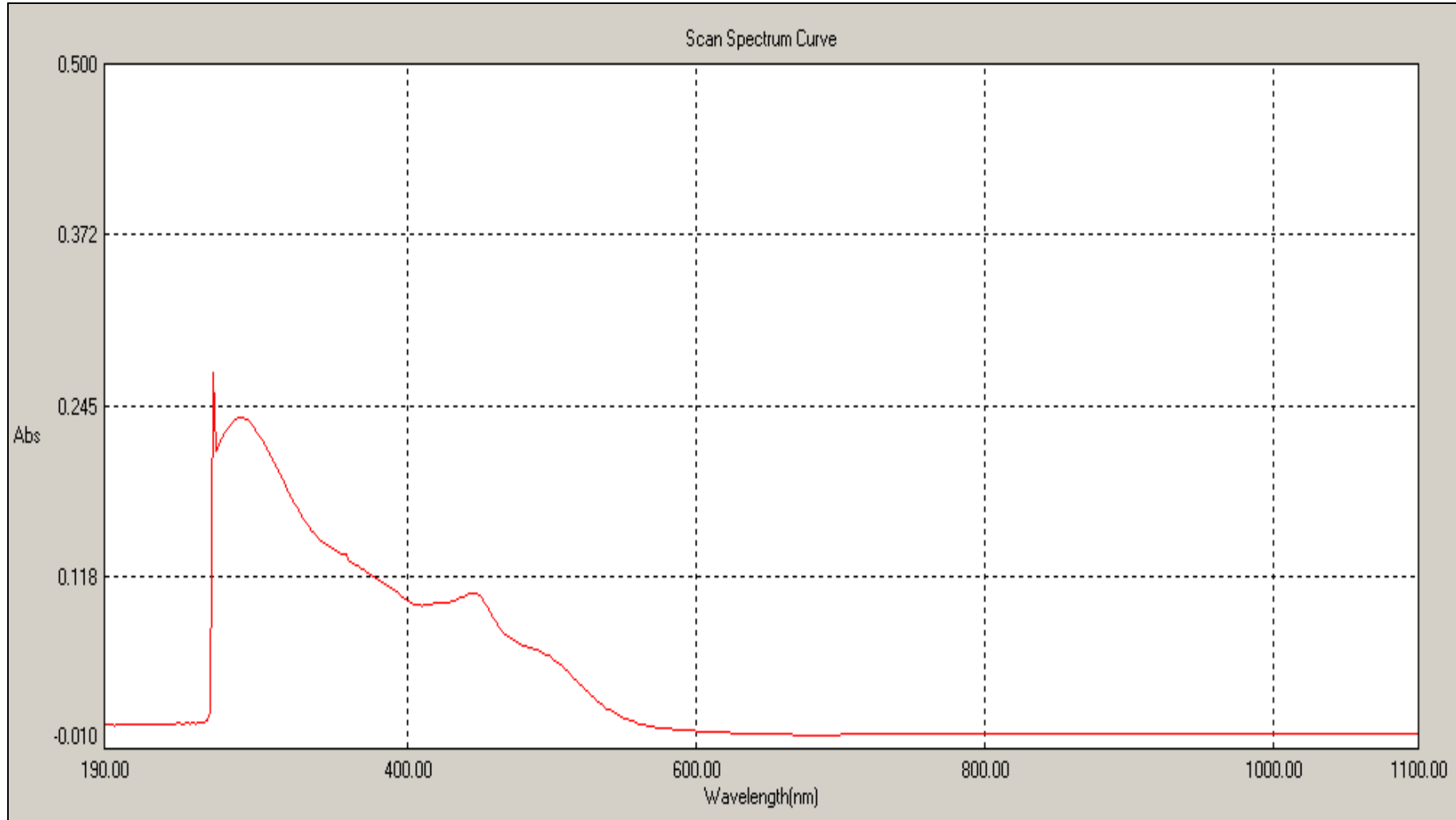
Hesaplanan : C % 56.27, H % 4.33, N % 8.20, S % 6.26

Bulunan : C % 56.01, H % 3.57, N % 8.75, S % 6.65.

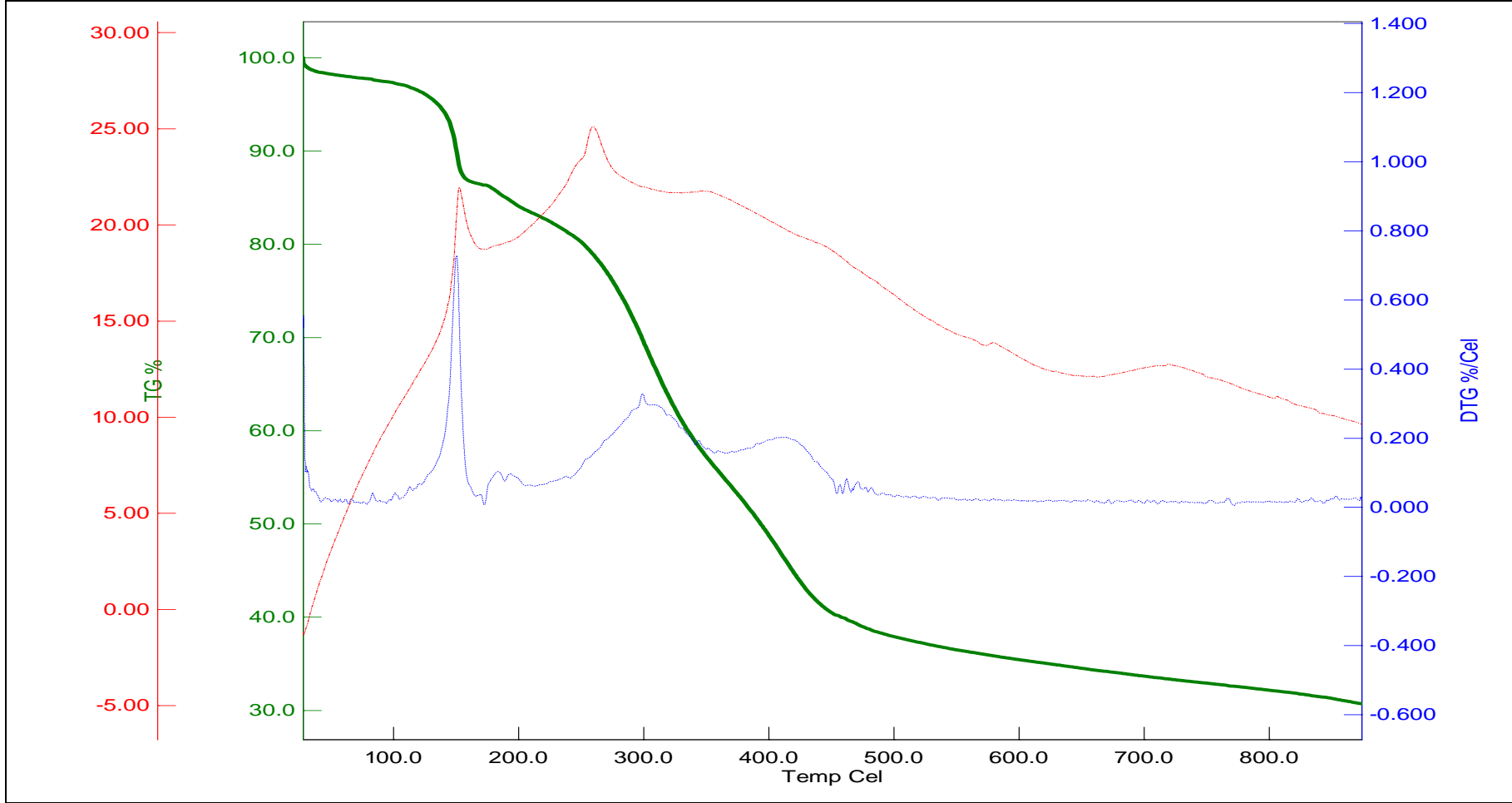
**Magnetik Duyarlılık ( $\mu_{eff}$ ):** 1,70 BM Paramanyetik.



Şekil 4.1.43. Bileşik (1-a)'nın FT-IR Spektrumu.



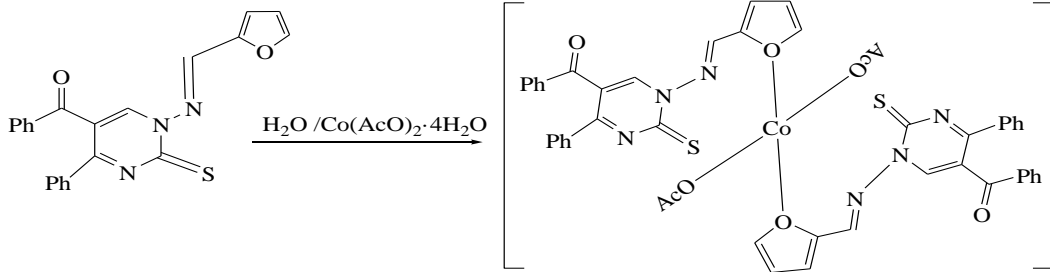
Şekil 4.1.44. Bileşik (1-a) UV- Görünür Bölge Spektrumu.



Şekil 4.1.45. Bileşik (1-a)' nin TGA Eğrisi.

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

Bir 100ml'lik beherin içerisine 192,5 (0,5 mmol) Schiff bazı (ligand) alınıp 35 ml metanol ve 35 ml kloroform içerisinde sıcakta çözüldü. Başka bir 50ml'lik beherde 125 mg (0,5 mmol)  $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  5 ml saf su içerisinde çözüldü. Üzerine 5 ml metanol ilave edilerek sıcakta iyice çözünmesi sağlanıncaya kadar karıştırıldı. Gülkurusu pembe rengindeki Co(II) tuzu çözeltisi, turuncu renkli ligand çözeltisinin üzerine eklendiğinde renk vişneçürüğü bir renge dönüştü. 90 ° C sıcaklıkta kaynamaya bırakıldı. Yaklaşık 65 dakika geçince bulanıklaştı. Dipte çökelti oluşmaya başladı. Reaksiyon ortamı koyu kahverengidir. Beherdeki karışım 20 ml seviyesine indiği zaman reaksiyona son verildi. Çöken madde süzüldü ve metanol ile yıkanarak kurumaya bırakıldı. Oluşan Co(II) kompleksinin rengi koyu kahve bir renk olarak tesbit edildi (Şekil 4.1.46). Elde edilen kompleksin metal/ligant oranı 1:2 dir. Verimi :% 37, erime noktası 194-195 °C (bozunma sıcaklığı)'dir.



Şekil 4.1.46. Sentezlenen  $[\text{Co}(\text{L})_2(\text{AcO})_2]$  Kompleksi.

#### 4.1.3.1. Spektroskopik Analiz Verileri

UV (DMF,  $\lambda_{\text{max}}$  nm, (Abs.)): 298 (0.260), 440 nm

FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3058 (pirimidin halkasına ait C-H gerilme bandı); 1651 (pirimidin halkasına bağlı C=O eğilme titreşimleri); 1612 (imin C=N gerilme bandı); 1584 (aromatik halka C=C gerilme bandı); 1285 (C-O-C eğilme bandı); 1313 (AcO-M); 1087 (aromatik halka düzlem içi C=C-H eğilme bandı); 1227 (C=S gerilme bandı);

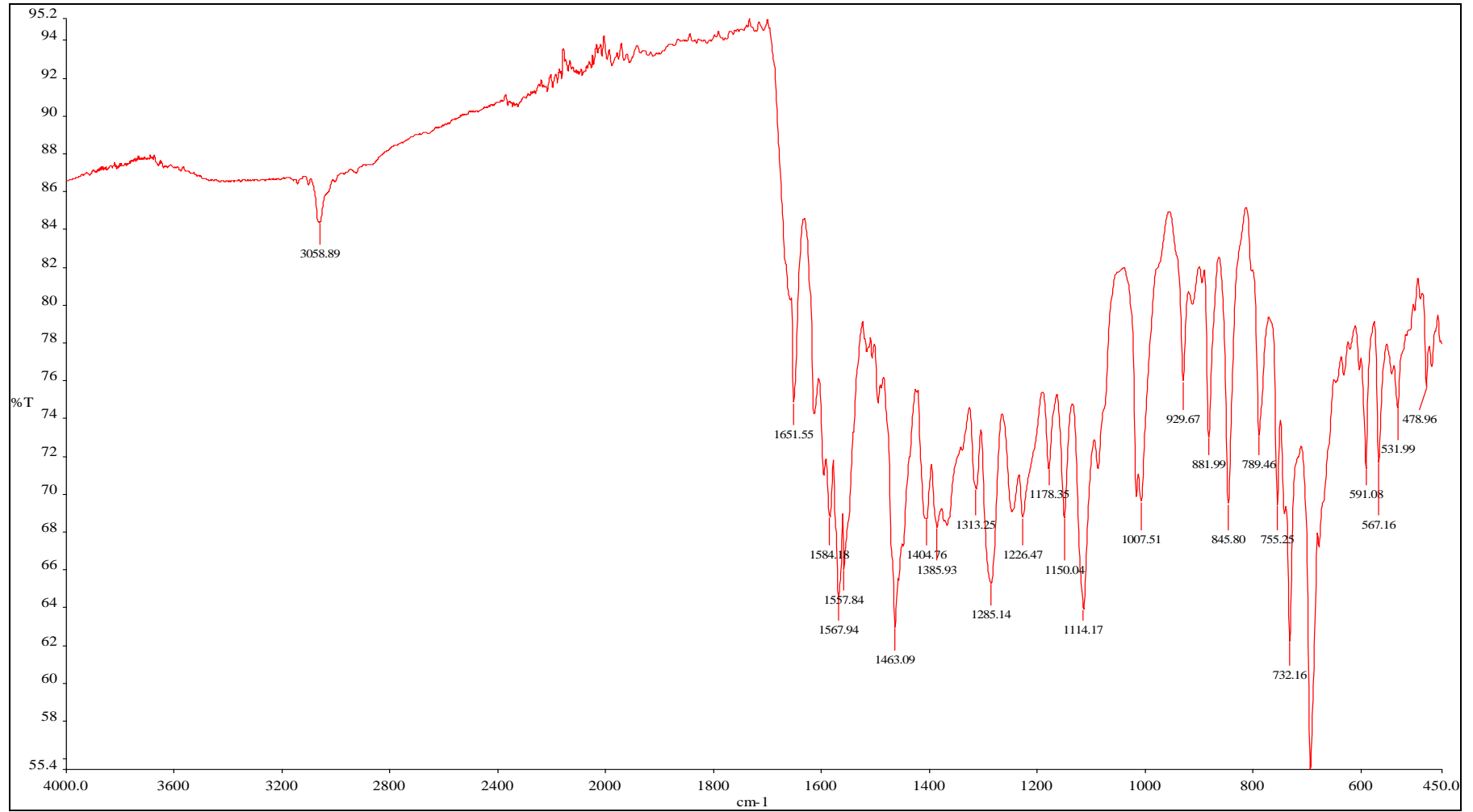
732 (C=S eğilme bandı); 881 ve 929 (aromatik halka düzlem dışı C=C-H eğilme bandı).

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

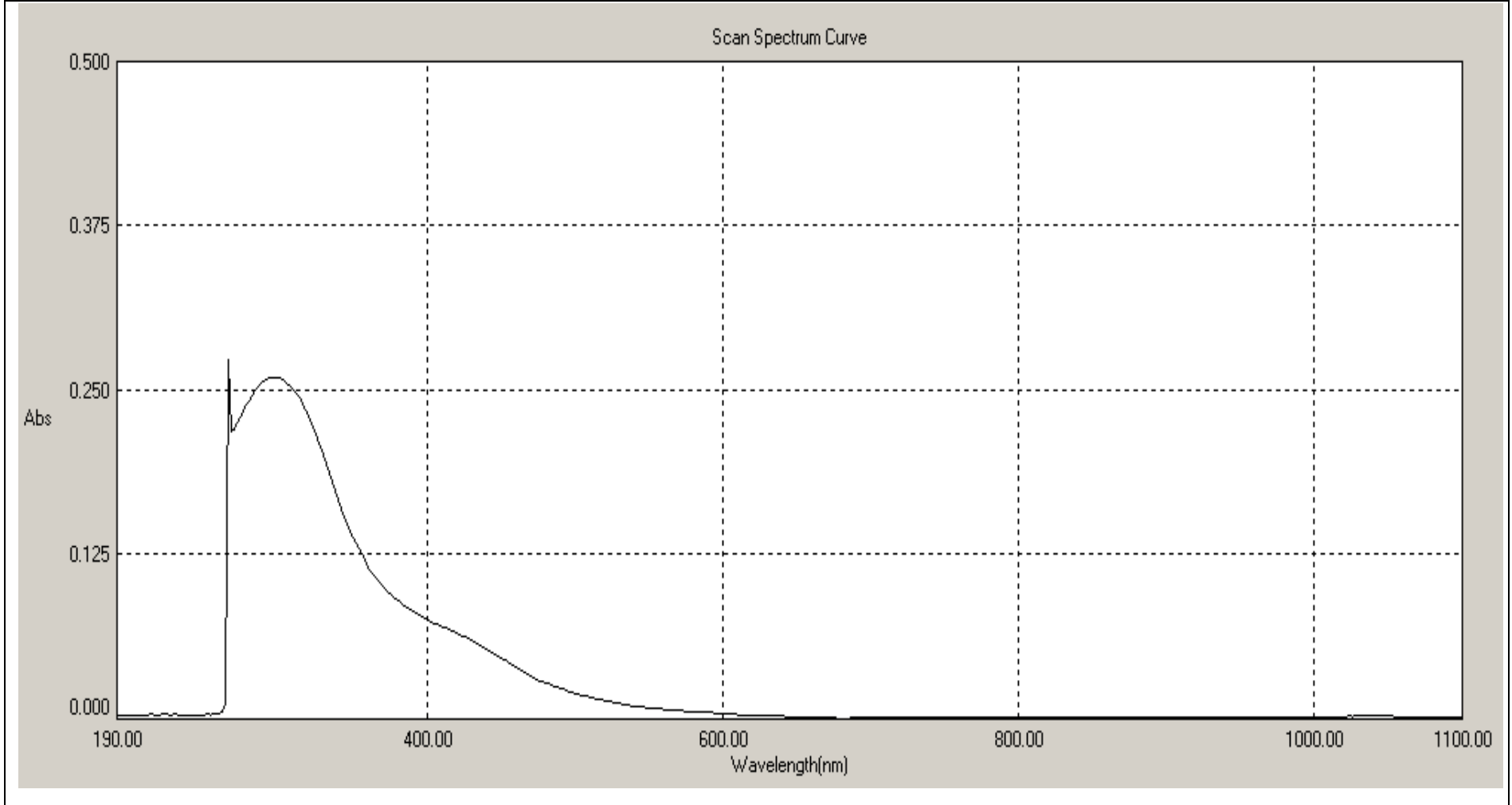
Hesaplanan : C % 61.12, H % 4.08, N % 8.73, S % 6.66

Bulunan : C % 60.75, H % 3.59, N % 10.35, S % 7.74.

**Magnetik Duyarlılık ( $\mu_{eff}$ ):** 4,64 BM Paramanyetik

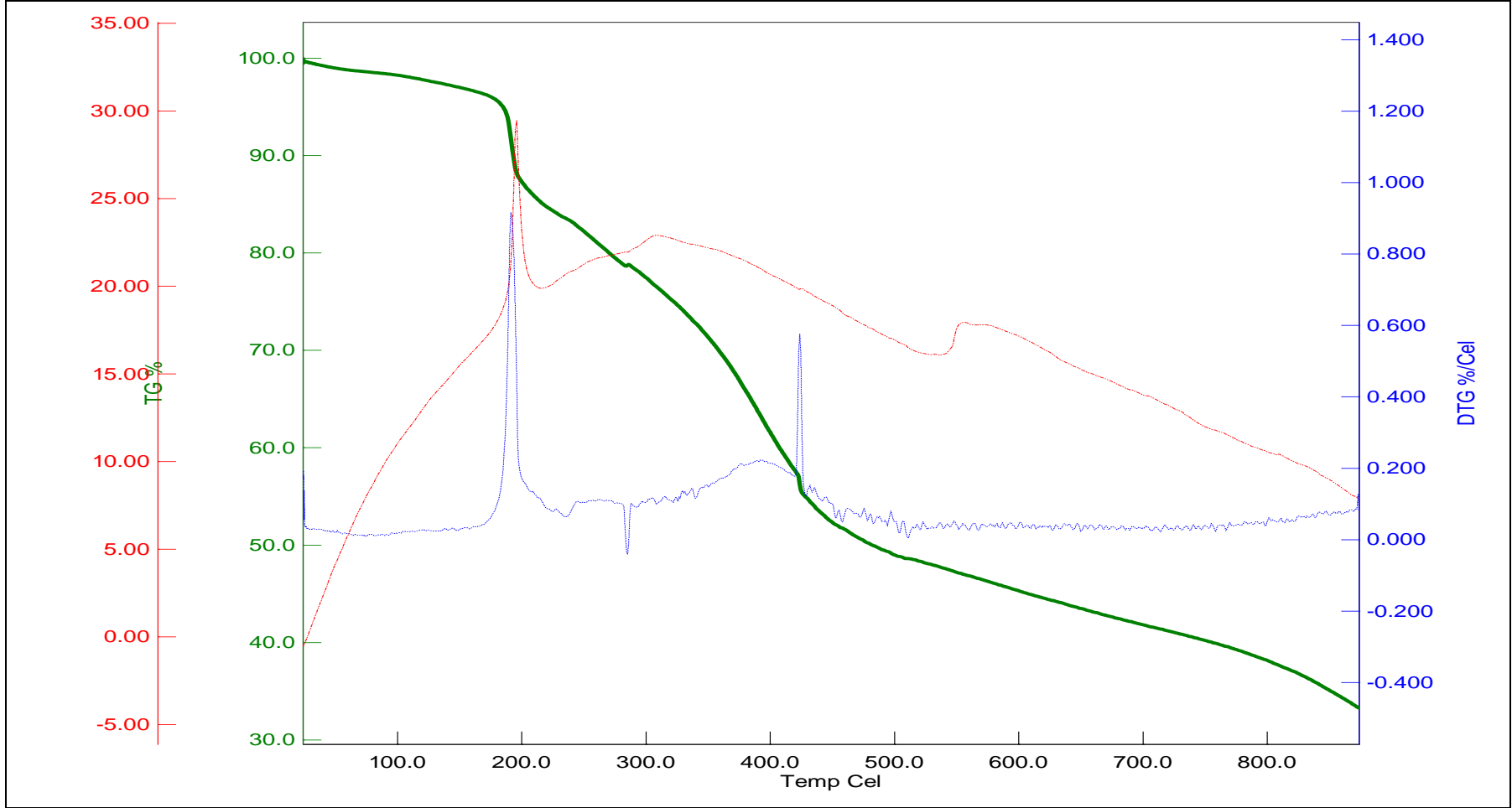


Şekil 4.1.47. Bileşik (1-b)' nın FT-IR Spektrumu.



Şekil 4.1.48. Bileşik (1-b ) UV- Görünür Bölge Spektrumu



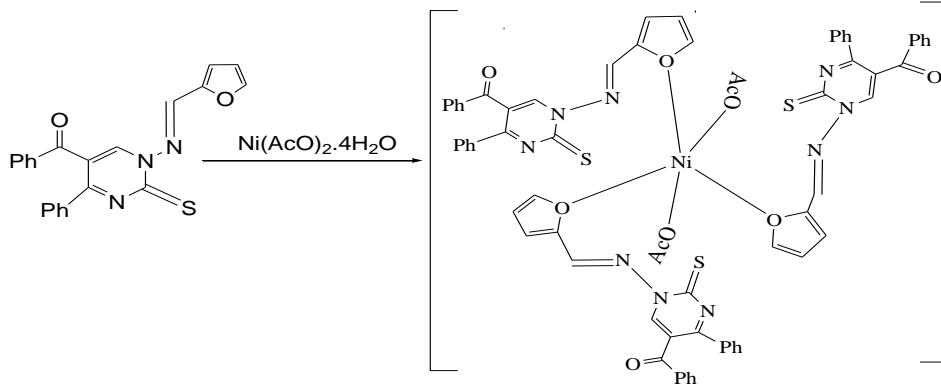


Şekil 4.1.49. Bileşik (1-b)' nin TGA Eğrisi

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

Bir 100 ml'lik beherin içerisine 192,5 (0,5 mmol) Schiff bazı (ligand) alınarak 40 ml kloroform ve 35 ml metanol içerisinde sıcakta çözüldü. Oluşan renk turuncu renk oldu.

Başka bir 50ml'lik beherde 62,5 mg (0,25 mmol) Ni(AcO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 10 ml metanol içerisinde sıcakta çözüldü. Açık mavi rengindeki Ni(II) tuzu çözeltisi turuncu renkli ligand çözeltisi üzerine eklendiğinde reaksiyon ortamının rengi vişneçürüğü rengi olarak gözlemlendi. Yaklaşık olarak 90°C de bir süre kaynatıldı. 80 dakika geçtikten sonra bulanıklaşma başladı. Beherdeki karışım 20 ml seviyesine indiği zaman reaksiyona son verildi. Çöken madde süzüldü ve metanol ile yıkanarak kurutuldu (Şekil 4.1.50). Oluşan Ni(II) kompleksinin rengi açık kahve bir renk olarak algılandı. Elde edilen kompleksin metal/ligand oranı 1:3 dir. Verimi: % 18 ve erime noktası 187-188 °C (bozunma sıcaklığı)'dir.



Şekil 4.1.50. Sentezlenen [Ni(L)<sub>3</sub>(AcO)<sub>2</sub>] Kompleksi.

#### 4.1.4.1 Spektroskopik Analiz Verileri

UV (DMF,  $\lambda_{\max}$  nm, (Abs.)): 298 (0.204), 268 (0.156) nm.

FTIR (cm<sup>-1</sup>): 3068 (pirimidin halkasına ait C-H gerilme bandı); 1651 (pirimidin halkasına bağlı C=O eğilme titreşimleri); 1614 (imin C=N gerilme bandı); 1595

(aromatik halka C=C gerilme bandı); 1178 ( C-O-C eğilme bandı); 1310 (AcO-M eğilme bandı); 1125 (aromatik halka düzlem içi C=C-H eğilme bandı); 1227 (C=S gerilme bandı); 732 (C=S eğilme bandı); 882 ve 930 (aromatik halka düzlem dışı C=C-H eğilme bandı).

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

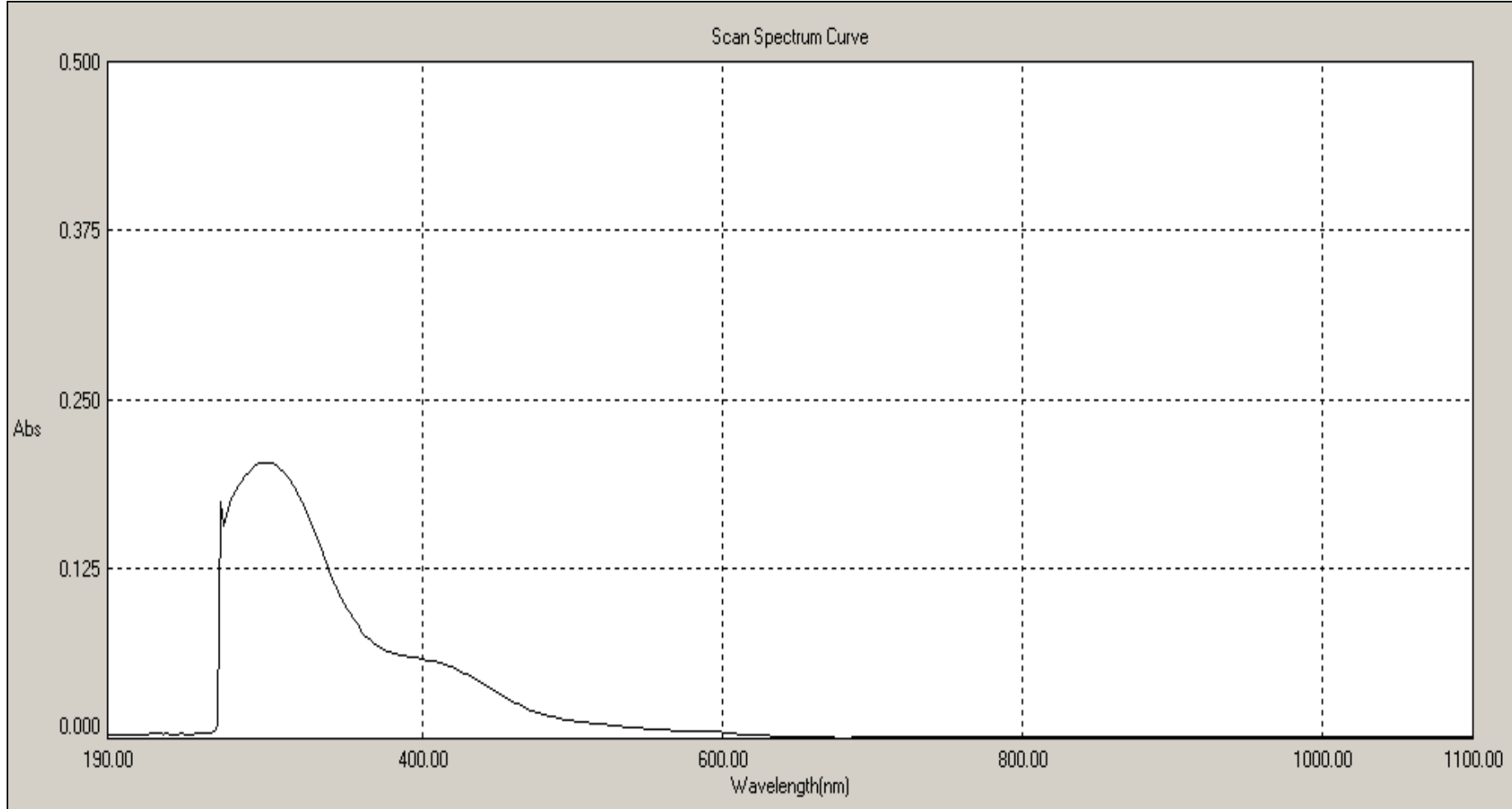
Hesaplanan : C % 63.25, H % 4.04, N % 9.35, S % 7.14

Bulunan : C % 63.81, H % 3.62, N % 10.62, S % 8.52.

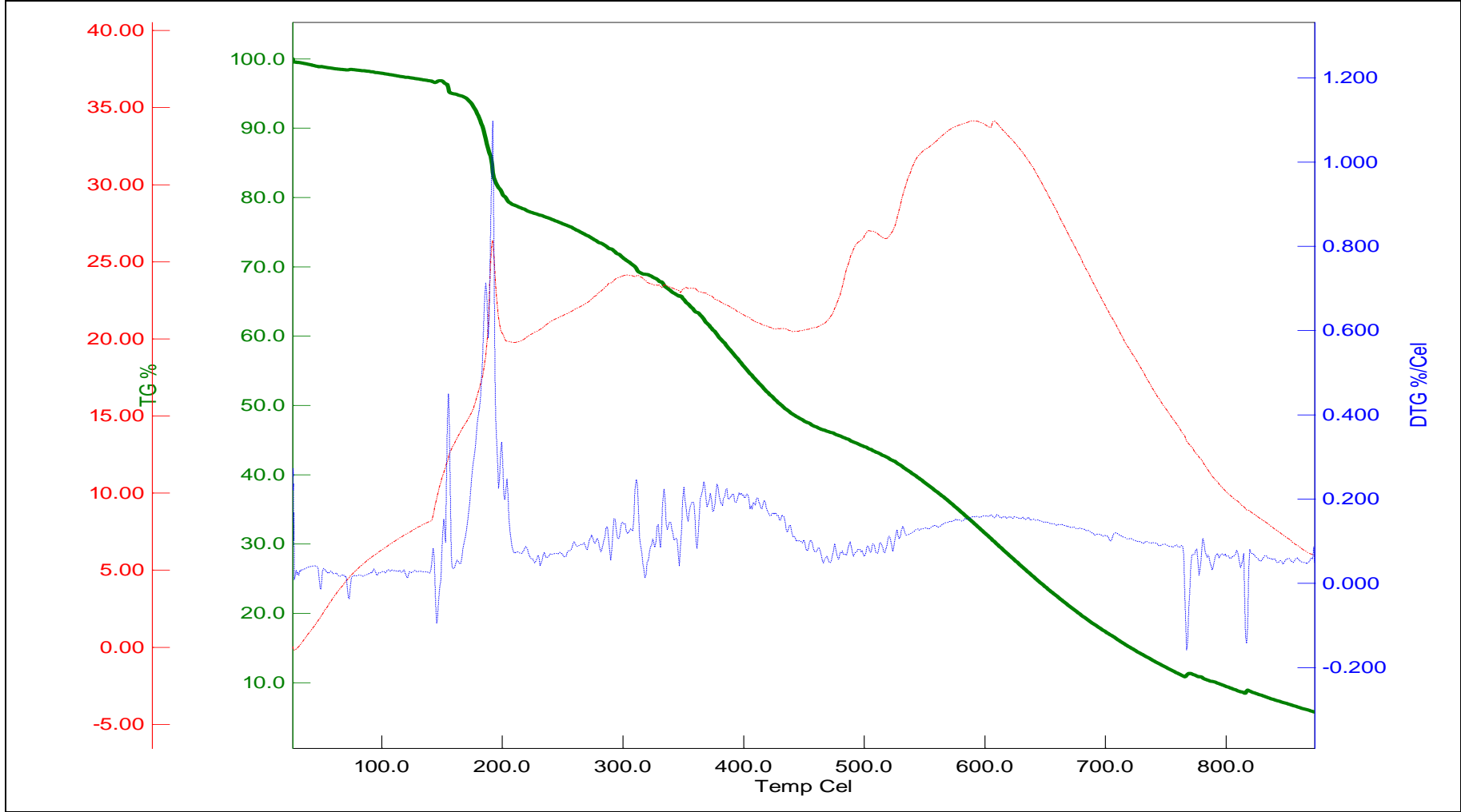
**Magnetik Duyarlılık ( $\mu_{eff}$ ): 4,07 BM Paramanyetik**



Şekil 4.1.51. Bileşik (1-c)' nın FT-IR Spektrumu.



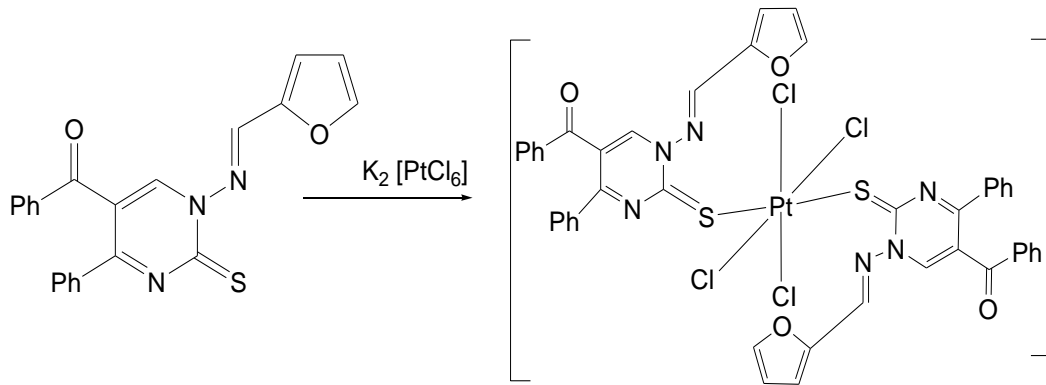
Şekil 4.1.52. Bileşik (1-c) UV- Görünür Bölge Spektrumu.



Şekil 4.1.53. Bileşik (1-c)' nin TGA Eğrisi.

#### 4.1.5. Pt(IV) Kompleksinin Sentezi (1-d)

Bir 100 ml'lik beherin içerisinde 192,5 (0,5 mmol) Schiff bazı (ligand) alınarak 35 ml kloroform ve 35 ml metanol içerisinde sıcakta çözüldü. Başka bir 50ml'lik beherde 121,5 mg (0,25 mmol) Potasyum Heksakloro Platin (IV) ( $K_2 [PtCl_6]$ ) 10 ml metanol içerisinde sıcakta çözüldü. Açık sarı rengindeki Pt(IV) tuzu çözeltisi turuncu renkli ligand çözeltisi üzerine eklendiğinde reaksiyon ortamının rengi kırmızıya yakın bir renk olarak gözlemlendi. Yaklaşık olarak  $90^\circ C$  de bir süre kaynatıldı. Yaklaşık olarak 45 dakika geçtikten sonra karışımın rengi kırmızıdan açık sarı renge döndü. Bulanıklaşmaya başladı. Beherdeki karışım 20 ml seviyesine indiği zaman reaksiyona son verildi. Çöken madde süzüldü ve metanol ile yıkanarak kurutuldu (Şekil 4.1.54). Oluşan Pt(IV) kompleksinin rengi turuncu bir renk olarak algılandı. Elde edilen kompleksin metal/ligand oranı 1:2 dir. Verimi: % 28 ve erime noktası  $199,5-201^\circ C$  (bozunma sıcaklığı)'dir.



Şekil 4.1.54. Sentezlenen  $[Pt(L)_2Cl_4]$  Kompleksi.

##### 4.1.5.1. Spektroskopik Analiz Verileri

UV (DMF,  $\lambda_{max}$  nm, (Abs.)) : 302 (0.448), 268 (0.310), 435 nm.

FT-IR(  $cm^{-1}$ ): 3067 (pirimidin halkasına ait C-H gerilme bandı); 1650 (pirimidin halkasına bağlı C=O eğilme titreşimleri); 1613 (imin C=N gerilme bandı); 1567 (aromatik halka C=C gerilme bandı); 1292 ( C-O-C eğilme bandı); 1112 (aromatik

halka düzlem içi C=C-H eğilme bandı); 1225 (C=S gerilme bandı); 742 (C=S eğilme bandı); 881 ve 929 (aromatik halka düzlem dışı C=C-H eğilme bandı).

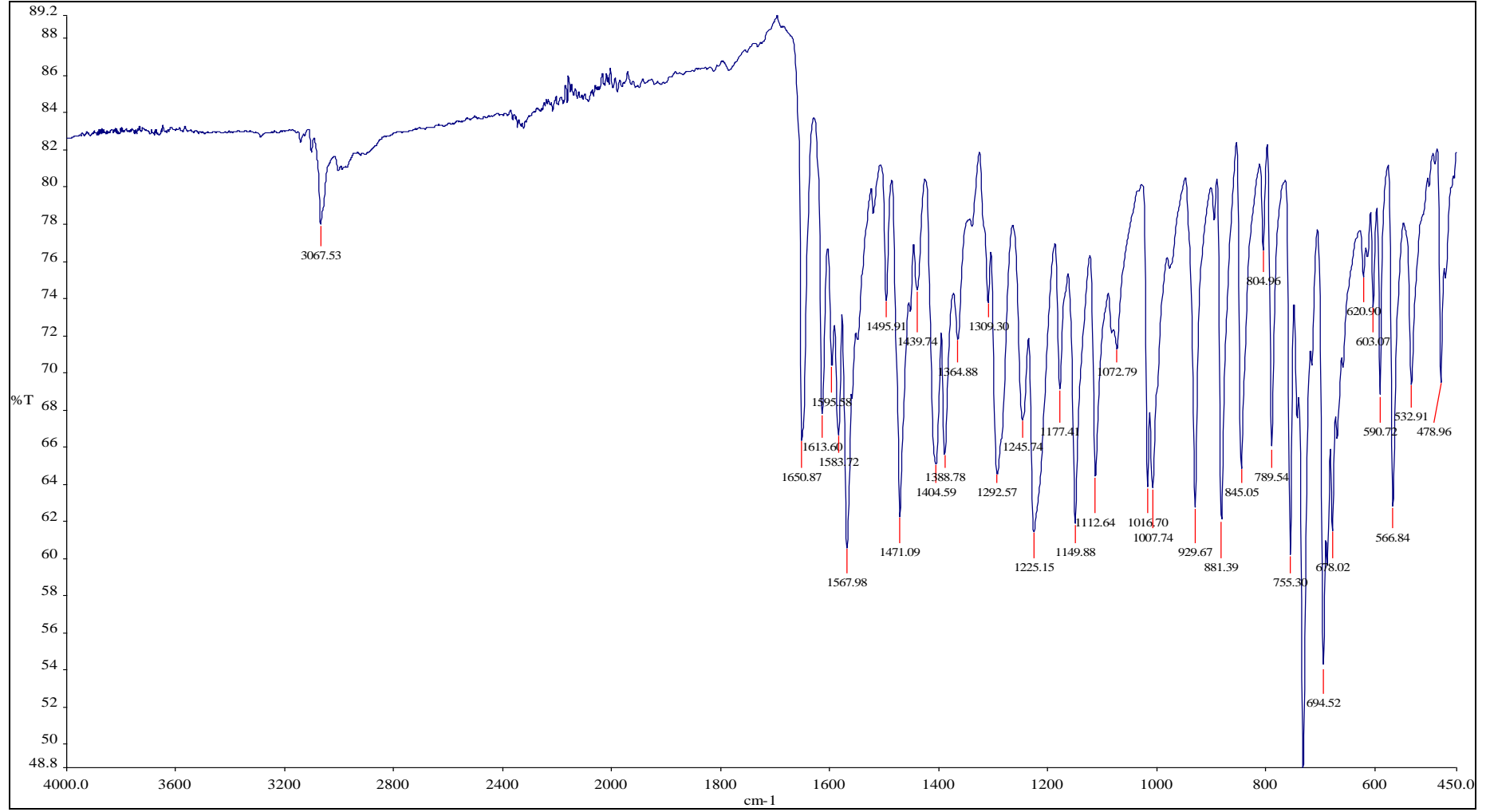
**Elementel Analiz (C, H, N, S) :**

Hesaplanan : C % 48,14, H % 2.96, N % 7.48, S % 5.71

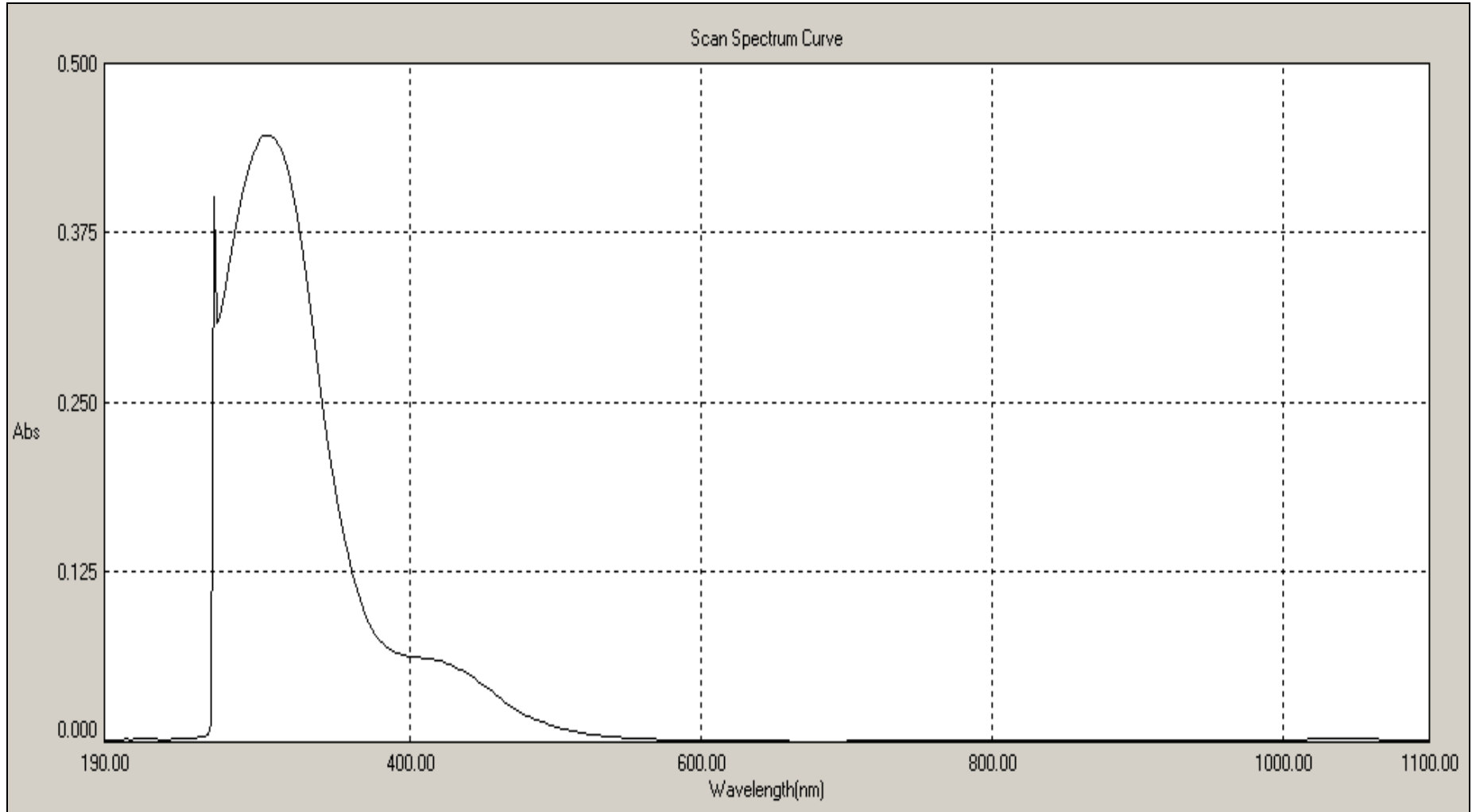
Bulunan : C % 47.86, H % 2.76, N % 7.74, S % 6.10.

**Magnetik Duyarlılık ( $\mu_{eff}$ ) :** 2,48 BM Paramanyetik

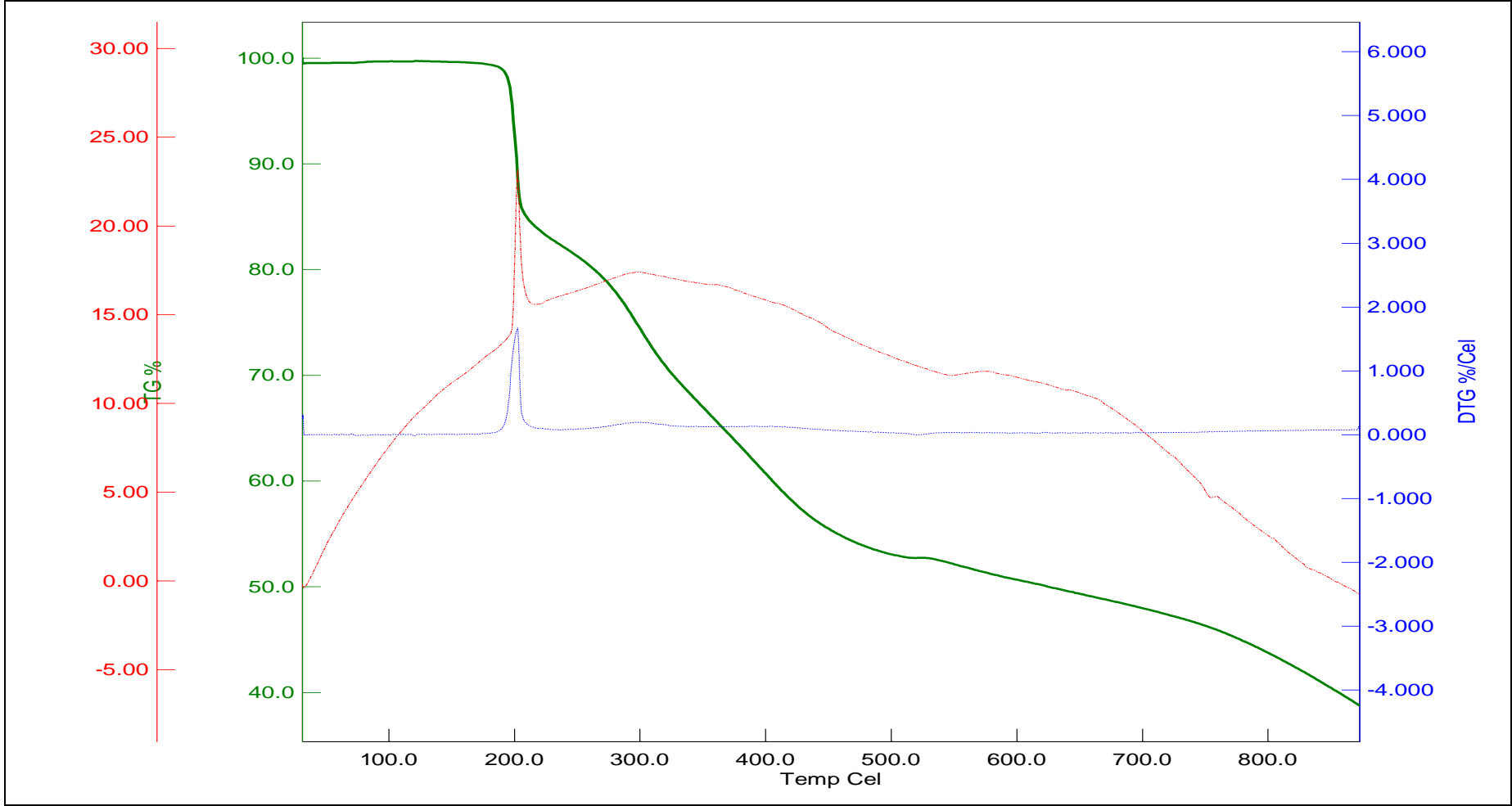




Şekil 4.1.55. Bileşik (1-d)'nin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.1.56. Bileşik (1-d) UV- Görünür Bölge Spektrumu.



Şekil 4.1.57. Bileşik (1-d)' nin TGA Eğrisi.

## BÖLÜM 5

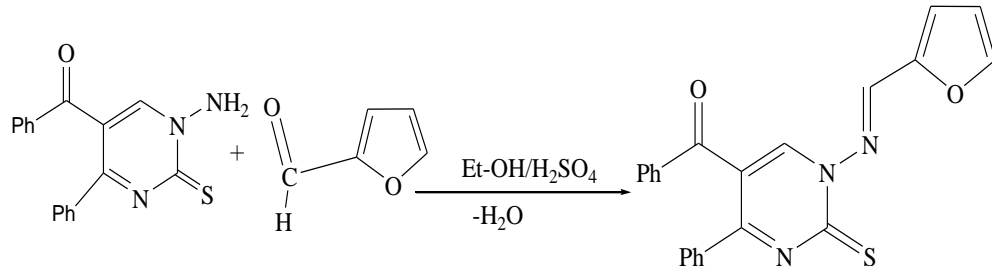
### TARTIŞMA VE SONUÇ

#### 5.1. Schiff Baz Ligandının Sentezi

Bu çalışmada, bahsedilen Schiff bazını oluşturmak için kullanılan başlangıç maddesi Bölüm 3.2.'de verilen yöntemlere göre toplamda dört basamakta sentezlenmiştir. Başlangıç maddesi sentezlendikten sonra Bölüm 4.1.'de verilen bilgiler ışığında, uygun koşullarda *N*-aminopirimidin-2-tiyon ile 2-furfural muamele edilerek Schiff baz ligandı sentezlenmiştir ve sentez şeması Şekil.4.1.41'de verilmektedir. Sentezlenen Schiff baz ligandının yapısı NMR, FT-IR, UV-Vis spektral yöntemlerle ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Ligand tamamen orijinal olup moleküler 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 Pt(IV) metal asetat/ klorür tuzlarıyla uygun çözücü ve sıcaklık ortamındaki reaksiyonlarından, dört farklı metal kompleks sentezlenmiştir. Sentezlenen metal komplekslerinin yapıları, elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, TGA ve magnetik duyarlılık terazisi gibi yöntemlerle yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Sentezlenen kompleksler tamamen orijinal olup, moleküler yapıları **Tablo 2'** de verilmiştir.

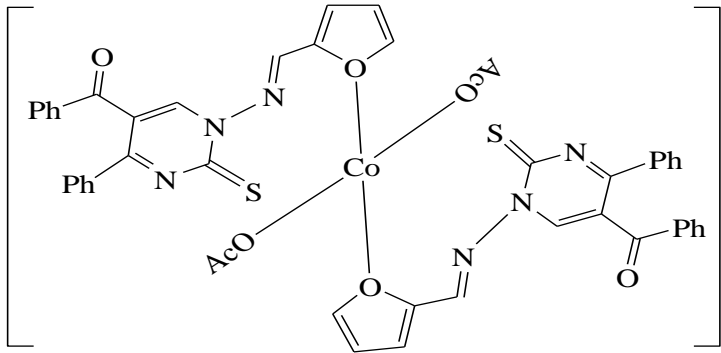
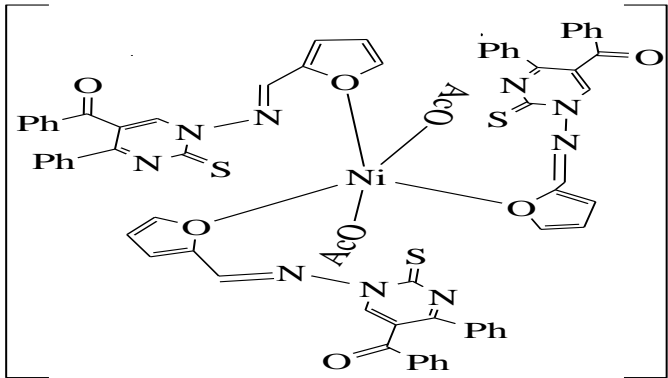
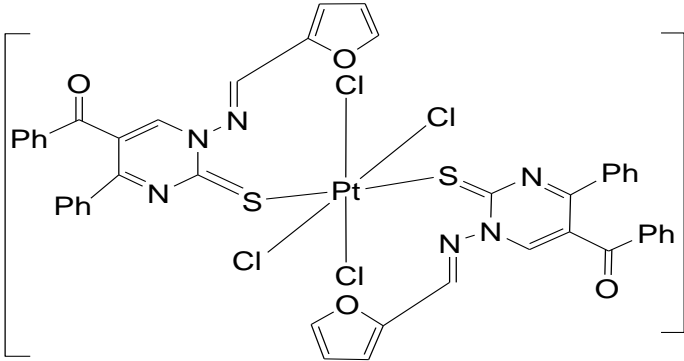


**Şekil 5.2.58.** Schiff bazı ligandı Sentezi.

Elde edilen saf ve orijinal bileşiklerin verimleri, erime noktaları, renkleri ve kapalı formülleri **Tablo 3**'te, reaksiyonun oluşum mekanizması ise **Şekil 5.2.62**'de verilmiştir.

**Tablo 2.** Sentezlenen Bileşiklerin Molekül Yapısı ve Literatürdeki Yeri.

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

(1-b)		Original
(1-c)		Original
(1-d)		Original

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

Kod	Kapalı Formül	Verim %	Erime Noktası dekompoze	Renk
(1)	$C_{22}H_{15}N_3O_2S$	71-86	195-196 °C	Hardal sarısı
(1-a)	$C_{48}H_{44}CuN_6O_{12}S_2$	28	156-157 °C Dekompoze	Kiremit kırmızısı
(1-b)	$C_{49}H_{39}CoN_6O_8S_2$	37	194-195 °C Dekompoze	Koyu Kahve
(1-c)	$C_{70}H_{51}N_9NiO_{10}S_3$	18	187-188 °C Dekompoze	Açık Kahve
(1-d)	$C_{44}H_{30}Cl_4N_6O_4PtS_2$	42	201-202 °C Dekompoze	Turuncu

### 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 ligant ve kompleksler için teorik değerler ile bulunan değerler birbirine çok yakındır. Bu değerdeki görülen çok az sapma teorik olarak düşünülen yapının sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.

**Tablo 4.** Sentezlenen Bileşiklerin Kapalı Formülleri ve Elementel analiz Sonuçları

Kod	Kapalı Formül ve Mol Kütleleri (g/mol)	Elementel Analiz			
		% Bulunan (% Teorik)			
		C	H	N	S
(1)	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S 385,44 g/mol	68.10 (68.55)	3.96 (3.92)	11.05 (10.90)	7.20 (8.32)
(1-a)	C <sub>48</sub> H <sub>44</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>12</sub> S <sub>2</sub> 1023,19 g/mol	56.01 (56.27)	3.57 (4.33)	8.75 (8.20)	6.65 (6.26)
(1-b)	C <sub>49</sub> H <sub>39</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> 962,16 g/mol	60.75 (61.12)	3.59 (4.08)	10.35 (8.75)	7.74 (6.66)
(1-c)	C <sub>70</sub> H <sub>51</sub> N <sub>9</sub> NiO <sub>10</sub> S <sub>3</sub> 1331,25 g/mol	63.81 (63.07)	3.62 (3.86)	10.52 (9.46)	8.52 (7.22)
(1-d)	C <sub>44</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> PtS <sub>2</sub> 1107,76 g/mol	47.86 (48.14)	2.76 (2.96)	7.74 (7.48)	6.10 (5.71)

#### 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. 190-1100 nm aralıklarında tarama yapılması sonucunda elde edilen sonuçlar kayıt edilmiştir (**Şekil 5.4.63**). Literatür araştırmalarına göre 200-400 nm aralığı  $\pi$ - $\pi^*$  ve n-  $\pi^*$  geçişlerine rastlanmıştır (Sönmez, 2003). Ligandın elektronik spektrumunda gözlenen 302 nm' deki absorpsiyon bandı, pirimidin ve aromatik halkalardan kaynaklanan  $\pi$ - $\pi^*$  geçişini göstermektedir.

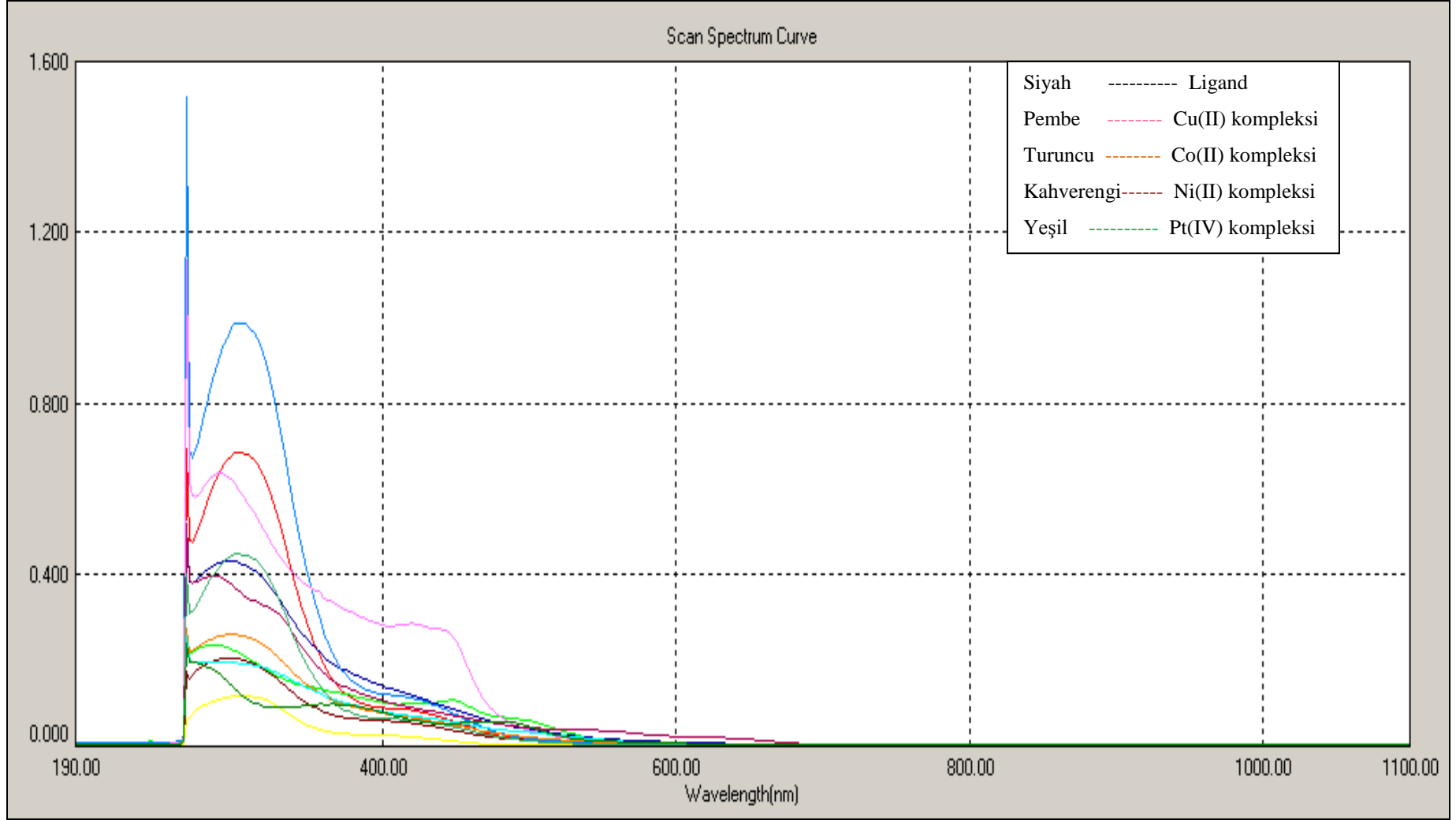
Sentezlenen Cu(II) kompleksinde yaklaşık 286 nm arasındaki geçişler pirimidin grubuna ait  $\pi$ - $\pi^*$  geçişine karşılık gelmektedir. Ayrıca 446 ve 510 nm'lerdeki absorpsiyon pikleri ise d-d geçişlerini göstermektedir.



Sentezlenen Co(II) kompleksinde 298 nm'deki bant ise pirimidin halkasına ait  $\pi-\pi^*$  geçişlerini göstermektedir. 440 nm de gözlenen zayıf band ise d-d geçişini işaret etmektedir.

Sentezlenen Ni(II) kompleksinde 298 ve 268 nm' deki geçişler fenil ve aromatik pirimidin grubuna ait n-  $\pi^*$  ve  $\pi-\pi^*$  geçişine karşılık gelmektedir. 400 ve 450 nm'deki zayıf bantlarda bulunan absorpsiyon pikleri d-d geçişlerine işaret etmektedir. Bu da kompleks oluşumunu kanıtlamaktadır.

Sentezlenen Pt(IV) kompleksinin elektronik spektrumunda, 302 ve 268 nm 'de oluşan bantlar sırası ile fenil ve pirimidin halkasından kaynaklanan n-  $\pi^*$  ve  $\pi-\pi^*$  geçişlerinden ileri gelmektedir. 435 nm de gözlenen zayıf band ise d-d geçişini işaret etmektedir.



Şekil 5.4.59. Bileşik 1, 1-a, 1-b, 1-c ve 1-d'nin UV- Görünür Bölge Spektrumu.

## 5.5. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

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

Bileşik adı/ Kodu	C-H (Ar / Pirimidin)	C=O (g.b)	C=N (g.b.)	C-O-C Furan (Ar -g.b)	C=S (Ar-g.b. Eğilme b)	AcO-M
<b>HL</b> (1)	3066	1648	1612	1291	1224-731	-----
<b>Cu(II)</b> (1-a)	3056	----	1610	1174	1154-744	1352
<b>Co(II)</b> (1-b)	3058	1651	1612	1285	1227-732	1313
<b>Ni(II)</b> (1-c)	3068	1651	1614	1283	1227-732	1310
<b>Pt(IV)</b> (1-d)	3067	1650	1613	1292	1225-742	-----

**Tablo 5.** Sentezlenen bileşiklerin FTIR sonuçları.

Sönmez ve Hacıyusufoğlu (2006) çalışmalarında C=N imin yapısını  $1630\text{ cm}^{-1}$  ile  $1565\text{ cm}^{-1}$  arasında, Gülcan (2012) yaptığı çalışmada imin  $1594\text{ cm}^{-1}$  ile  $1600\text{ cm}^{-1}$  arasında çeşitli değerlerde olduğu rapor edilmiştir. Yapılan bu çalışmada da imin grubuna ait titreşim frekansları, Schiff bazları ve kompleksleri için  $1610\text{ cm}^{-1}$  -  $1614\text{ cm}^{-1}$  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  $1612\text{ cm}^{-1}$  de azometin grubuna ait gerilme bandı görülmektedir. Co(II), Ni(II) ve Pt(IV) komplekslerinde C=N grubuna ait gerilme bandları da ( $1612\text{-}1614\text{ cm}^{-1}$ ) benzer bölgede görüldüğünden bu komplekslerde, azometin grubunun metal ile etkileşime girmediği düşünülmektedir.

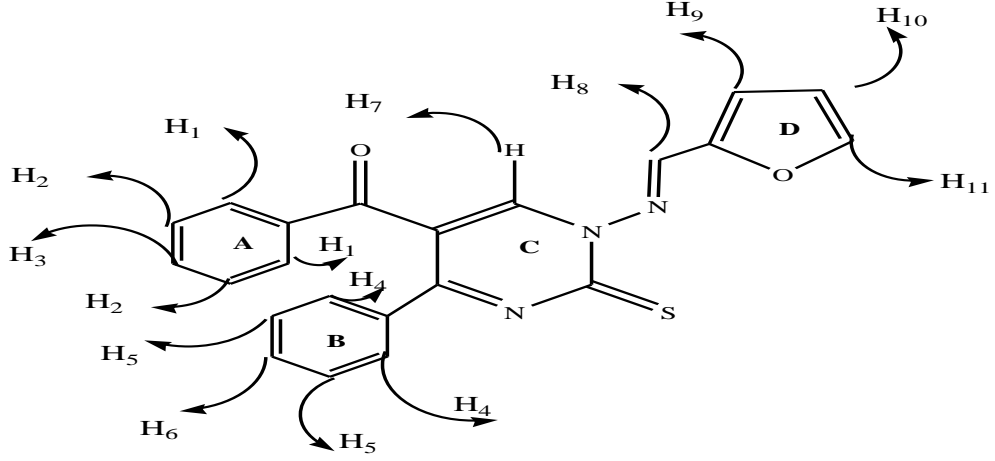
Sentezlenen Schiff baz ve komplekslerinde bulunan(1, 1-a, 1-b, 1-c, 1-d,) C=O gerilme bantları 1651-1648  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir. Bu değerler, Sönmez ve Hacıyusufoğlu (2006) ve Gülcan (2012) tarafından sentezlenen ve C=O grubu taşıyan Schiff bazı ve komplekslerine ait değerlerle yaklaşık olarak yakın değerler olduğu yapılan literatür araştırmalarından anlaşılmıştır.

Schiff bazına ait IR spektrumunda 1224 ve 731  $\text{cm}^{-1}$  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 1154 ve 744  $\text{cm}^{-1}$  de görülmektedir. Bu gözlenen farklılık, Cu(II) kompleksinde metal-tiyon koordinasyonunu göstermektedir. Aynı şekilde, Pt(IV) kompleksine ait IR spektrumunda, tiyon grubuna ait titreşim frekanlarında görülen kayma (1227–745  $\text{cm}^{-1}$ ), tiyon grubunun S atomu üzerinden Pt(IV) iyonuna koordine olduğunu ispatlamaktadır. Diğer taraftan, Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin IR spektrumlarında tiyon grubuna ait titreşim frekanlarında önemli ölçüde bir değişikliğin görülmemesi (1225 ve 732  $\text{cm}^{-1}$ ) tiyon grubunun bu metal iyonlarıyla koordinasyona girmediğini göstermektedir. Bu durumda, elde edilen komplekslerden Cu(II) ve Pt(IV) komplekslerinin, tiyon grubu üzerinden koordinasyona katıldığı ve metal atomu ile etkileşime girdiği düşünülmektedir. (Bayram, 2008; Gülcan, 2012) .

Sentezlenen tüm Schiff baz ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumlarında 3068-3056  $\text{cm}^{-1}$  değerleri arasında bulunmuş olup elde edilen karakteristik pikin pirimidin halkasına ait aromatik C-H gerilme piki olduğu literatür araştırmalarından anlaşılmıştır. Elde edilen veriler literatür bilgilerine uygun olup tamamiyle benzer sonuçlardır (Sönmez, 2003; Bayram, 2008; Gülcan, 2012).

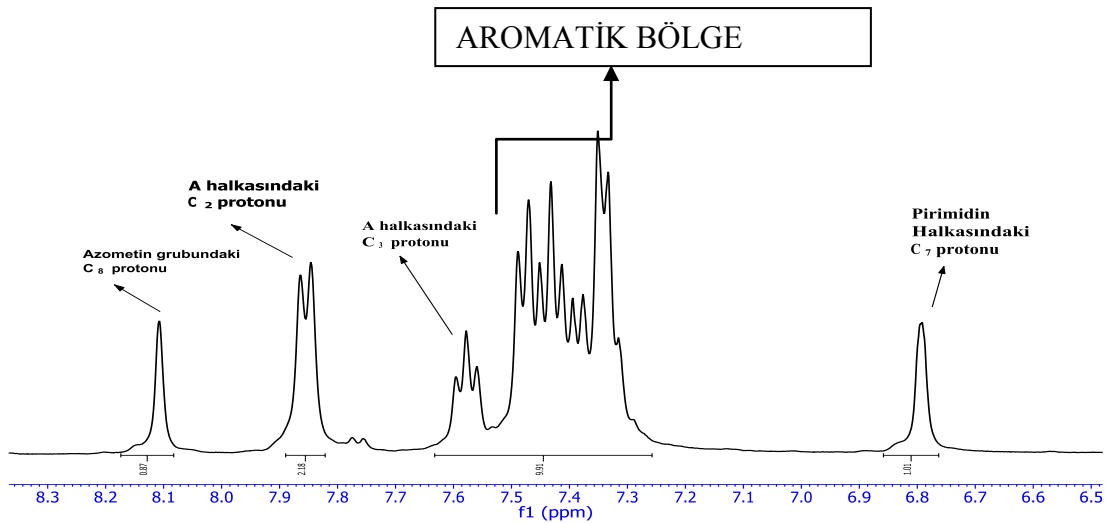
## 5.6. Sentezlenen Bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumlarının Değerlendirilmesi

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



Şekil 5.6.60. Bileşik (1)'in molekülünün  $^1\text{H-NMR}$  için numaralanmış gösterimi

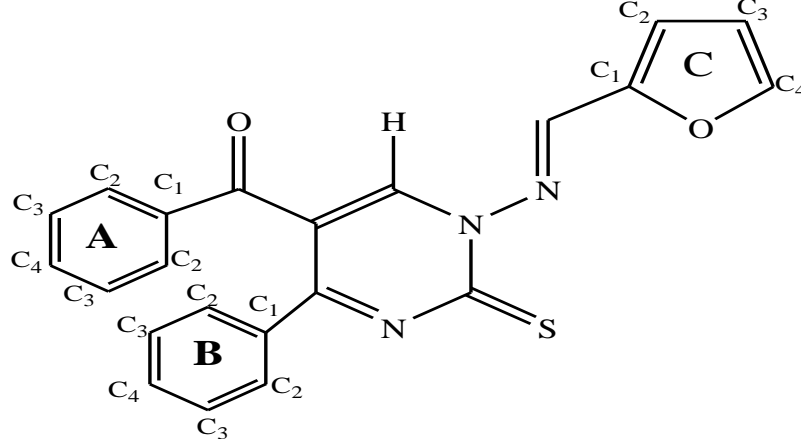
Şekil 5.6.60 ve Şekil 5.6.61'deki spektruma göre 2.5 ppm de oluşan pik DMSO- $d_6$  çözücü piki, 3.35 ppm oluşan çözücüde var olan suyun pikini vermiştir. Buna göre Schiff baz ligand bileşiği (1)'deki Azometin grubuna ait sinyal spektrumda 8.88 ppm'de görülen  $\text{H}_8$  protonu singlet vermiştir. 8.78 ppm de pirimidin halkası üzerindeki proton olan  $\text{H}_7$ 'nin singleti görülmektedir. 7.60-7.31 ppm arasında görülen singlet, dublet ve multipler aromatik A, B halkalarındaki H'lere aittir. 6.79 ppm'de furan halkasında bulunan proton C-H ( $\text{H}_{10}$ ) triplete; 7.59 ppm'de furan halkasında bulunan proton C-H ( $\text{H}_9$ ) dublete; 7.86 ppm'de furan halkasında bulunan proton C-H ( $\text{H}_{11}$ ) dublete ayrıldığı görülmüştür. Aromatik bölgede 7.60 ppm de  $\text{H}_2$  protonu triplete; 7.58 ppm de  $\text{H}_3$  protonu triplete ayrıldığı görülmüştür (Pui vd., 2011; Sönmez vd., 2009; Gülcan vd., 2012).



Şekil 5.6.61. Bileşik (1)'nin Aromatik Bölge  $^1\text{H NMR}$  Spektrumu.

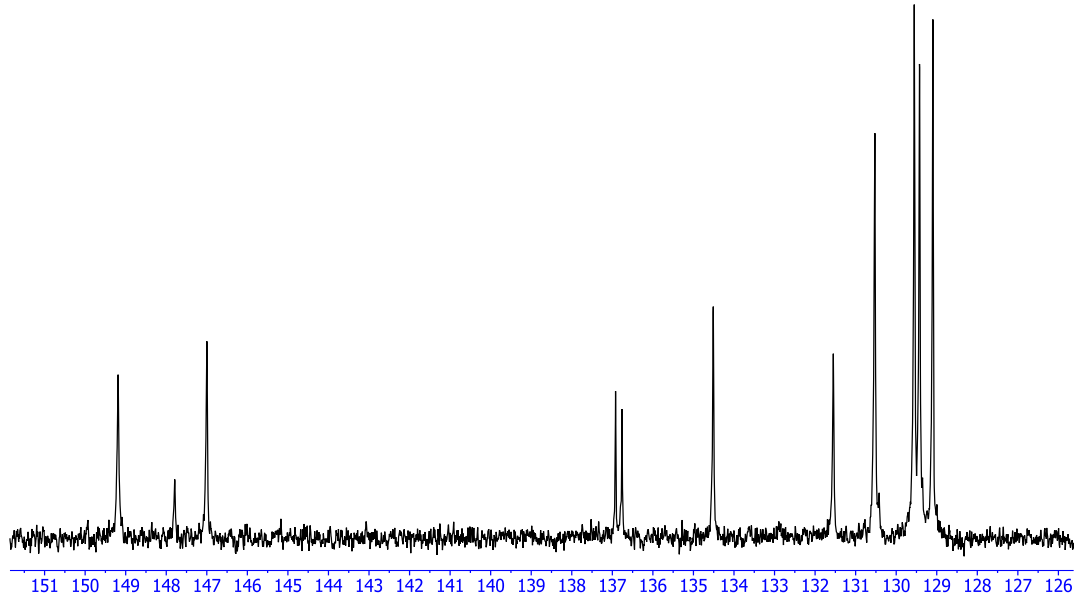
## 5.7. Sentezlenen Bileşiklerin $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen maddelerin hepsi orijinal olup, yalnızca Ligandın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu 400 MHz ayırma gücüne sahip NMR cihazıyla, çözücü olarak DMSO- $d_6$  kullanılarak alınmış ve elde edilen sonuçlar bulgular kısmında verilmiştir.



Şekil 5.7.62. Bileşik (1)' nin Molekülünün  $^{13}\text{C}$  -NMR numaralandırılmış Gösterimi.

Burada 40 ppm' de DMSO- $d_6$  çözücünün piki ortaya belirgin şekilde çıkmıştır. Liganda ait C=O grubuna ait sinyal 192 ppm' de sinyal vermiştir. C=S sinyali ise 176 ppm'da; C=N sinyali ise 158 ppm' de gözlenmektedir. 113 ppm'de pirimidin halkasındaki aromatik karbonu ortaya çıkmıştır. Ortaya çıkan değerler literatürdeki değerler ile örtüşmektedir (Öztemel, 2011). Diğer numaralanmış karbonların  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları ise 120 ppm'de furan halkasındaki C<sub>3</sub> karbonu; 122 ppm'de furan halkasındaki C<sub>2</sub> karbonu; 136,76 ppm'de furan halkasındaki C<sub>4</sub> karbonu; 136,92 ppm'de furan halkasındaki C<sub>1</sub> karbonu; 129,10 ppm'de B halkasındaki C<sub>3</sub> karbonları; 129,35 ppm'de B halkasındaki C<sub>2</sub> karbonları; 129,43 ppm'de A halkasındaki C<sub>3</sub> karbonları; 129,55 ppm'de A halkasındaki C<sub>2</sub> karbonları; 130,42 ppm'de B halkasındaki C<sub>4</sub> karbonu; 130,53 ppm'de A halkasındaki C<sub>4</sub> karbonu; 131,55 ppm'de B halkasındaki C<sub>1</sub> karbonu; 134,55 ppm'de A halkasındaki C<sub>1</sub> karbonu olarak bulunmuştur.



Şekil 5.7.63. Bileşik (1)' in  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu.

### 5.8. Sentezlenen Bileşiklerin Manyetik Duyarlılık Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen metal komplekslerinin ve standart maddenin oda sıcaklığında manyetik duyarlılık ölçümleri alınmıştır. Standart maddenin manyetik duyarlılık ölçümlerinden  $C_{\text{BAL}}$  değeri bulunmuş olup daha sonra her bir kompleks için 25 °C'de manyetik duyarlılık ölçümleri alınarak BM cinsinden değerleri hesaplanmıştır. Hesaplama formülleri Şekil 5.8.64'de, ölçüm değerleri ise **Tablo 6**' de sunulmuştur.

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

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

Şekil 5.8.64. Sentezlenen Komplekslerin Manyetik Duyarlılık Ölçümünde Kullanılan Formüller

**Tablo 6.** Sentezlenen Bileşiklerin Kapalı Formülleri,  $C_{BAL}$ ,  $X_g$ ,  $X_m$  ve  $\mu_{eff}$  değerleri

Kod	Kapalı Formül	$C_{BAL}$	$X_g$	$X_m$	$\mu_{eff}$
(1-a)	$C_{48}H_{44}CuN_6O_{12}S_2$	0.969	$1.18 \times 10^{-6}$	$1.20 \times 10^{-3}$	1.70
(1-b)	$C_{49}H_{39}CoN_6O_8S_2$	0.969	$9.33 \times 10^{-6}$	$8.98 \times 10^{-3}$	4.64
(1-c)	$C_{70}H_{51}N_9NiO_{10}S_3$	0.969	$5.17 \times 10^{-6}$	$6.89 \times 10^{-3}$	4.07
(1-d)	$C_{44}H_{30}Cl_4N_6O_4PtS_2$	0.969	$2.30 \times 10^{-6}$	$2.57 \times 10^{-3}$	2.48

Yukarıdaki **Tablo 6.**'de ki bilgiler ışığında Cu(II) kompleksine bakıldığında manyetik duyarlılık ölçümünün 1.70 BM olduğu ve araştırma sonucunda elde edilen literatür verilerine göre oktahedral Cu(II) komplekslerine (1.87-2.2 BM) göre daha düşük değerde olduğu görülmektedir. (Patel vd, 2005; Çelikel, 2011). Bununla beraber, Cu(II) kompleksinin mono nükleer oktahedral yapıda olduğu düşünülmektedir.

Co(II) kompleksi için, manyetik moment değeri 4.64 BM olarak ölçülmüş olup ve tetrahedral bir geometriye sahip olduğu ve sonucun literatür verileriyle (4.2-4.6 BM) uyumlu olduğunu görülmektedir (Mishra vd, 2006).

Ni(II) kompleksinin ölçülen manyetik moment değerinin 4.07 BM (3.26-3.81 BM) olduğu ve literatür değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Ni(II) kompleksi için üçgen çift piramit geometride olduğu önerilmiştir (Levent, 2001).

Pt(IV) kompleksinin ölçülen manyetik moment değeri 2.48 BM olup, oktahedral Pt(IV) kompleksler için literatür verilerine yakın olduğu (2.19-1.73 BM) görülmektedir (Gencheva vd, 2007).

### 5.9. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrolitik iletkenliklerinin Değerlendirilmesi

Sentezlenen Schiff bazı ve metal komplekslerinin elektrolitik iletkenlikleri oda sıcaklığında ve  $10^{-3}$  molar konsantrasyonda, DMF çözücüsünde alınmıştır.



Bileşiklerin iletkenlikleri 0,82-5.19  $\mu\text{S}/\text{cm}$  aralığında çıkmıştır. Sentezlenen ligant ve kompleks bileşiklerin elektrolitik özellik göstermediği bulunmuştur.

### 5.10. Sentezlenen Bileşiklerinin antimikrobiyal etkileri

Bu çalışmada, yeni sentezlenen pirimidin halkalı ligand ve onların farklı komplekslerinin Gram (+), Gram (-) bakteri cinsi olarak 5 bakteri (*B. cereus* ATCC 7064, *S. aureus* ATCC 6538, *S. aureus* ATCC 25923, *E. coli* ATCC 4230 ve *M. Luteus* ATCC 9345) ve 3 adet fungus (*C. albicans* ATCC 14053, *C. parapsilosis* ATCC 22019 ve *C. krusei* ATCC 6258) suşuna karşı antimikrobiyal aktiviteleri incelendi (Tablo 7 ve Tablo 8).

Maddeler	<i>Bacillus cereus</i> ATCC7064	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	<i>Escherichia coli</i> ATCC4230	<i>Micrococcus luteus</i> ATCC 9345
$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (HL)	320	640	640	640	640
$[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{AcO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	80	160	160	320	160
$[\text{Ni}(\text{L})_3(\text{AcO})_2]$	80	80	80	320	80
$[\text{Co}(\text{L})_2(\text{AcO})_2]$	80	80	80	320	80
$[\text{Pt}(\text{L})_2\text{Cl}_4]$	80	160	160	320	160
Ampicillin	5	5	10	20	10

**Tablo 7** .Yeni sentezlenen Ligant ve metal komplekslerin Gram (+), Gram (-) bakterilere karşı belirlenen MİK değerleri ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ).

Maddeler	<i>Candida albicans</i> ATCC14053	<i>Candida parapsilosis</i> ATCC22019	<i>Candida krusei</i> ATCC6258
C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (HL)	160	320	160
[Cu(L) <sub>2</sub> (AcO) <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O	160	320	160
[Ni(L) <sub>3</sub> (AcO) <sub>2</sub> ]	160	160	160
[Co(L) <sub>2</sub> (AcO) <sub>2</sub> ]	160	160	160
[Pt(L) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ].Cl <sub>2</sub>	80	160	160
Fluconazole	5	5	10

**Tablo 8.** Yeni sentezlenen Ligant ve metal komplekslerinin maya mantarlarına (antifungal) karşı belirlenen MİK değerleri (µg mL<sup>-1</sup>).

Yapılan MİK denemelerine göre, sentezlenen ligant ve metal kompleksleri belirli konsantrasyonlarda bakterilerin gelişmesini engellediği tespit edilmiştir. Sonuçlar mukayese edildiğinde yeni elde edilen komplekslerin genelde hem Gram(+), hemde Gram(-) bakterilere karşı liganta göre daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Yapılan denemelerde, Cu(II) komplekslerinin Gram (+) mikroorganizmalardan *B. cereus* ATCC 7064, *S. aureus* ATCC 6538, *S. aureus* ATCC 25923 ve *M. Luteus* ATCC 9345 80-160 µg ml<sup>-1</sup> konsantrasyonlarda etkili olduğu belirlendi. Bununla birlikte Gram (-) bakteri olan *E. coli* ATCC 4230'ye karşı Cu (II) kompleksin 320 µg ml<sup>-1</sup> konsantrasyonda ve zayıf etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Bu sonuçtan da anlaşıldığı gibi Cu(II) kompleksinin Gram(+) bakterilere karşı aktivitesi Gram (-) bakterilere göre daha etkin olduğu belirlenmiştir. Ancak **Tablo 7.** e bakıldığında kompleksin Gram(+), Gram(-) ve antifungal bakterilere karşı etkisinin liganttan daha etkin olduğu belirlendi

Cu (II) kompleksinin *C. Albicans* ATCC 14053, *C.parapsilosis* ATCC 22019 ve *C. Krusei* ATCC 6258 funguslerine karşı aktivitelerinin 160-320 µg ml<sup>-1</sup> konsantrasyonlarda olduğu belirlendi. Liganta göre Cu(II) kompleksinin aktivitesi düşük konsantrasyonda etkili olduğu belirlenmiştir.

Ni (II) kompleksin Gram (+) mikroorganizmalardan *B. cereus* ATCC 7064, *S. aureus* ATCC 6538, *S. aureus* ATCC 25923 ve *M. Luteus* ATCC 9345 80µg ml<sup>-1</sup> gibi düşük

konsantrasyonlarda güçlü bir etkiye sahip olduğu belirlendi. Bununla birlikte Gram (-) bakteri olan *E. coli* ATCC 4230'ye karşı ise  $320 \mu\text{g ml}^{-1}$  konsantrasyonda olduğu ve daha zayıf bir etkiye sahip olduğu belirlendi.

Ni (II) komplekslerinin antifungal özellik olarak *C. Albicans* ATCC 14053, *C.parapsilosis* ATCC 22019 ve *C. Krusei* ATCC 6258' ye karşı  $160 \mu\text{g ml}^{-1}$  konsantrasyonda olduğu ve bütün mantarlara karşı aynı aktiviteye sahip olduğu belirlendi.

Co (II) kompleksin Gram (+) mikroorganizmalardan *B. cereus* ATCC 7064, *S. aureus* ATCC 6538, *S. aureus* ATCC 25923 ve *M. Luteus* ATCC 9345  $80 \mu\text{g ml}^{-1}$  gibi düşük konsantrasyonlarda güçlü bir etkiye sahip olduğu belirlendi. Bununla birlikte Gram (-) bakteri olan *E. coli* ATCC 4230'ye karşı ise  $320 \mu\text{g ml}^{-1}$  konsantrasyonda daha zayıf bir etkiye sahip olduğu belirlendi.

Co(II) kompleksinin antifungal özellik olarak *C. Albicans* ATCC 14053, *C.parapsilosis* ATCC 22019 ve *C. Krusei* ATCC 6258'ye karşı  $160 \mu\text{g ml}^{-1}$  konsantrasyonda olduğu ve aynı aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir.

Pt(IV) kompleksinin Gram (+) mikroorganizmalardan *B. cereus* ATCC 7064, *S. aureus* ATCC 6538, *S. aureus* ATCC 25923 ve *M. Luteus* ATCC 9345  $80-160 \mu\text{g ml}^{-1}$  gibi kayıt edilen değerler oluşan kompleksin düşük konsantrasyonlarda etkili olduğu belirlendi. Bununla birlikte Gram (-) bakteri olan *E. coli* ATCC 4230'ye karşı Pt (IV) kompleksin  $320 \mu\text{g ml}^{-1}$  konsantrasyonda ve zayıf etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Bu sonuçtan da anlaşıldığı gibi Pt(IV) kompleksinin Gram(+) bakterilere karşı aktivitesi Gram (-) bakterilere göre daha etkin olduğu belirlenmiştir. Ancak **Tablo 7.**'ye bakıldığında kompleksin Gram(+), Gram(-) ve antifungal bakterilere karşı etkisinin liganattan daha etkin olduğu belirlendi

Pt(IV) kompleksinin özellik olarak *C. Albicans* ATCC 14053, *C.parapsilosis* ATCC 22019 ve *C. Krusei* ATCC 6258'ye karşı aktivitelerinin  $80-160 \mu\text{g ml}^{-1}$  konsantrasyonlarda olduğu belirlendi. Liganta göre Pt(IV) kompleksinin daha büyük aktivite gösterdiği saptanmıştır.

## 5.11.Sentezlenen Bileşiklerin TGA Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada komplekslerin termal kararlılığını görebilmek için TGA spektrumlarından yararlanılmıştır. Sıcaklık aralığı 25–1100°C olan, Azot gazı ortamında gerçekleşen ve dakikada 10°C sıcaklık yükselmesine sahip TGA spektrumları bütün kompleksler için alınmıştır. Burada amaç, komplekslerin karakterizasyonu yanında belirli sıcaklık aralıklarındaki termal kararlılıklarının belirlenmesidir.

**Şekil 4.1.45**'deki Cu(II) kompleksinin TGA spektrumu incelendiğinde; Cu(II) kompleksinin 30°C'ye kadar kararlı iken bu sıcaklıktan sonra kütle kaybı gözlenmeye başlamıştır. 30-155°C sıcaklık aralığında % 11,83'lük bir kütle kaybı görülmektedir. Bu kütle kaybı kaybının 4 mol H<sub>2</sub>O çıkışı ile beraber 1 mol CO<sub>2</sub>'in ayrılmasından kaynaklandığı sanılmaktadır. İkinci aşamada 155-260 °C aralığında ise CH<sub>3</sub>COOH'ten geriye kalan CH<sub>3</sub> grubunun ve fenil, benzoil gibi bazı organik kısmın ayrılmasına karşılık gelen kütle kaybı görülmektedir.

Co(II) kompleksi için verilen TGA spektrumu (**Şekil 4.1.49**) incelendiğinde; Co(II) kompleksinin 45 °C'ye kadar kararlı iken bu sıcaklıktan sonra bir miktar kütle kaybı gözlenmeye başlamıştır. 45-190°C sıcaklık aralığında % 7,5'lik bir kütle kaybı görülmektedir. Bu kütle kaybının 2 mol CO<sub>2</sub>'in ayrılmasından kaynaklandığı sanılmaktadır. 190 °C'den sonra organik kısmın bozunmasından ileri gelen kütle kayıpları görülmektedir.

Ni(II) kompleksi için verilen TGA spektrumuna (**Şekil 4.1.53**) incelendiğinde Ni(II) kompleksinin 45 °C'ye kadar kararlı iken 45-145°C aralığında, kütle kaybı % 4 lük olup; bu kütle kaybının 2 mol CO<sub>2</sub> çıkışıyla olduğu sanılmaktadır. 145 °C-208 °C aralığındaki kütle kaybı % 13 oranında olup, 2 mol Ph çıkışı olmuştur. 228 °C'den sonra ise organik kısmının bozunması ile ilgili büyük kütle kaybı devam etmektedir.

Pt(IV) kompleksi için verilen TGA spektrumu (**Şekil 4.1.57**) incelendiğinde 167 °C'de başlayan ve 243 °C 'de devam eden ilk kütle kaybı olarak % 12,5 oranında olmuştur. Bu kütle kaybının 4 mol HCl çıkışı meydana gelmiştir. 243 °C sıcaklıktan sonra yapıdaki organik kısımlarda ani kütle kayıpları devam etmektedir.

Komplekslerin tamamının TGA spektrumları incelendiğinde, termal olarak en kararlı olan kompleks Pt(IV) kompleksi olduğu görülmektedir. Spektrumda kütle kayıplarının üç basamakta gerçekleştiği gözlenmektedir. Metal komplekslerin bozunmasında üç veya daha sonraki basamaklarda geri dönüşümsüz olduğu söylenebilir.

## KAYNAKLAR

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

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

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

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

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

Albert, A.; Serjeant, E.P. (1984). "The Determination of Ionization Constants : *ALaboratory Manual*", **3th Edt.**, Chapman and Hall, London, New York.

Arslan A. (2005). "Geçiş metallerinin kompleksleri halinde Analizi".(Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Bayram, M.Refik, (2008). "Pirimidintiyonamin ve 2-Hidroksinaftaldehit'den Türeyen Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Çalışmaları". (Yüksek Lisans Tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı. Van.

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, İ.Ü.Kimya Fakültesi Yayınları, İstanbul.

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

Bekaroğlu, Ö., Tan, N., (1986). ‘Genel Kimya’, *Dođan Matbaası*, İstanbul, Türkiye, 357.

Birbiçer, N., (1998). “Suda Çözünülebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi”. Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Subat, Adana, Doktora Tezi, s.13 .5-J. P.

Carlisle, G.O., Yamal, A.S., Ganguli, K.K., Theriot, L.J., (1972). “Oxovanadium(IV) complexes of N-salicylideneamino acids with anomalous magnetic properties”. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34** 2761.

Çelebi, M., (2006). “N-Aminopirimidin ve 1,2-Dibromoetandan Türeyen Bazı Yeni Asiklik Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” (Yüksek Lisans Tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.

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

Dikmen, C., Ergener, L., (1984). Organik Kimya Lab. Çađlayan Basımevi, İstanbul. 106s.

Eroğlu, F., (2006). “Pirinadan özütlemeli tepkime ile furfural üretimi için uygun koşulların belirlenmesi”. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniverasitesi, Fen Bilimleri Ens. Ankara, Türkiye, **21-24**.

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.

Ferreira, R., Ben-Zui, E., Yamane, T., Vasilenlas, J., Davitson, N., (1961). *Advanced in Chemistry of Coordination Compounds*, Ed. S. Krischner, New York.

Gülcan, M., Sönmez, M., (2011). "Synthesis and characterization of Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) and Cd(II) transition metal complexes of tridentate Schiff base derived from *o*-vanillin and *N*-aminopyrimidine-2-thione" *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, *in press*.

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" *Turk J Chem*, **36**, 189 – 200.

Garoufis, S.K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, (2009). "Palladium coordination compounds as anti-viral, anti-fungal, anti-microbial and anti-tumor agents" *Coordination Chemistry Reviews*, **253**, 1384–1397.

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*.

Işıklan, M., (1997). "2-Hidroksi-1-Naftaldehitin Primer aminlerle Schiff bazlarının sentezi ve bazı geçiş metal komplekslerinin hazırlanması." Kırıkkale Üni. Fen Bilimleri Ens. Kimya A.B.D. Kırıkkale. 13-16s.

Jianqiang, QU., Liufang, W., Yingqi, L., Yumin, S., Yinyue, W., Xiaofei, J., (2006). "Syntheses, Characterization and Antitumour Activities of Rare Earth Metal Complexes with 2 ( (4,6-dimethyl)-2-Pyrimidinylthio)-Acetic Acid" *Journal of rare earths*, 24, 15 -19.

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



Karakaplan, M. (2008). “Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve karakterizasyonu”. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana. **2-3s.**

Kale, C., (2004). ON Tipindeki Schiff Bazlarının Susuz Çözücülerde Bazı Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **80s.**

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).Yüzüncü Yıl 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.

Mamdouh S. Masoud, Ekram A. Khalil, Ahmed M. Ramadan. (2007). “Thermal properties of some Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes of new substituted pyrimidine compounds. ” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*,**78**, 14–23.

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

Mirel, S., Romon, L., Forizs, E., Kun, A., (1998). “Conductometric method for the quantitative analysis of Pb(II) and Cd(II) with 2-mercapto-5-R-amino-1, 3, 4-thiadiazole derivatives” . *J of Pharm and Biomed Anal*, **18**, 83-91

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.

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

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.

Önal, Z, Altural, B, (2003). “1-Amino-5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-on bileşiğinin bazı karbonil reaktifleriyle reaksiyonlarının incelenmesi Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, **19** (1-2) 89-95.

Önal, Z, (1997). “1-Amino-5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2on/2-Tiyon Nükleofillerinin, 1,3-Dikarbonil Bileşikleri ve Bazı reaktiflerle Reaksiyonlarının İncelenmesi” (Doktora Tezi). Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

Özer, C.K., (2008). “Çeşitli Tiyöüre Türevlerinin Geçiş Grubu Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu” (Yüksek Lisans Tezi). Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Temel Eczacılık bilimleri (Genel Kimya) Anabilim Dalı, Mersin, **2-5s**.

Önal, Z, Zengin, H, Sönmez, M, (2011). “Synthesis, characterization and photoluminescence properties of Cu(II), Co(II), Ni(II), and Zn(II) complexes of N-aminopyrimidine-2-thione” *TurkJChem*, **35**, 905, 914, TÜBİTAK , Gaziantep.

Panda, C.R., Chakravorty V., Dash , K.C., (1984). “Thermal Decomposition Studies of furfural-based schiff base complexes of uranyl halides and pseudohalides” *Thermochimica Acta*, **81**, 237-243.

Pandeya, S. N., Dimmock, J. R., (1993). “1-Arylmethyl-2,3-dioxo-2,3-dihydroindole thiosemicarbazones as leads for developing cytotoxins and anticonvulsants”. *Pharmazie*, 48-659.

Patai, S., , (1970). “Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond”, pp. 238-47, Wiley, New York.

Patel, N. H., Parekh, H. M., Patel, M. (2005). “NSynthesis, characterization and biological evaluation of manganase(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.

Prakash, A., Shamim A. (2009). “Physico-chemical and antimicrobial studies on Ni(II), Cu (II) and Ti(III) Schiff base complexes derived from 2- furfuraldehyde”, *Oriental Journal of Chemistry* Vol., **25** (2), 391-395.

Petering, H.G., Buskirk, H.H., (1964). Underwood, G.E, *Concer Res.*, 24 367.

Pui,A., Malutan, T., Tataru, L., Malutan, C., Humelnicu, D.,Carja, G., (2011). “ New complexes of lanthanide Ln(III), (Ln = La, Sm, Gd, Er) with Schiff bases derived from 2-furaldehyde and phenylenediamines” *Polyhedron*, **30**, 2127–2131.

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

Sarioğlu, A.O, (2011). ”4-Nitroanilin ile Dibenzoilasetikasit-*n*-karboksietilamid Reaksiyonundan Türeyen *N*-karboksamid Yapılı Ligand ve Metal komplekslerinin sentezi” (Yüksek Lisans Tezi).Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep.

Sarioğlu, F., (2001). “Ayçiçeği Tohum Kabuklarından Sıvı Özütlemeli Yöntemle Furfural Üretimi için Optimum Koşulların Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği, Ankara, 52-69.

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

Seleem, H. S. M., Behairy, M.E., Mashaly, M.M., (2002). "Investigation of thermodynamic parameters for metal complexations of some pyrimidine compounds". *Journal Serb. Chem. Soc.*, **67** (4) 243-256.

Sönmez, M., Şekerci M., (2003). "Synthesis, Characterization and Thermal Investigation of Copper(II), Nickel (II), Cobalt(II) and Zinc(II) Complexes with 5-Benzoyl-1-(phenylmethylenamino)-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-thione," *Synth. React. Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **33**, 9, 1689-1700.

Sönmez, M., Bayram, R. and Çelebi, M., (2009). "Synthesis and characterization of heterocyclic Schiff base and its complexes with Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) and Cd(II)" *Journal of Coordination Chemistry*. **62**, **16**, 2728-2735.

Sönmez, M., Çelebi, M., Levent, A., Berber, İ., Şentürk, Z., (2010). "A new pyrimidine-derived ligand, N -pyrimidine oxalamic acid, and its Cu(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), and Pd(II) complexes: synthesis, characterization, electrochemical properties, and biological activity" *Journal of Coordination Chemistry* Vol. **63**, No. 5, 848–860.

Sönmez, M. Levent, A. and Şekerci, M. (2003). "Synthesis and Characterization of Cu(II), Co(II), Ni(II), and Zn(II) Complexes of a Schiff Base Derived from 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-one and 3-hydroxysalicylaldehyde" *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* Vol. **33**, No. 10, pp. 1747–1761.

Sönmez, M., Şekerci, M., (2004). "The Template Synthesis, Characterization and Thermal Investigation of New Heterocyclic Binucleating Schiff Base Complexes" *Synth. React. Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **34**, 9, 1551-1561.

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, K., (1999). Fen Bilimleri Enstitüsü, K.S.Ü., Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, K.Maras.

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.

Temirci, C., Gülcan, M., Gökşen, K., Sönmez, M., (2011). “Metal/Semiconductor Contact Properties of Al/Co(II) Complex Compounds” *Microelectronic Engineering*, **88**, 1, 41-45.

Temirci, C., Gülcan, M., Gökşen, K., Sönmez, M., (2010). “Ohmic and rectifier properties of Al/Ligand(N-APTH) and Al/Cu(II) Complex contacts” *Microelectronic Engineering*, **87**, 2282–2287.

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

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,

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

Us, Ş. (2006). ‘‘Çok Dişli Ligandların Yeni Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi Yapılarının Aydınlatılması ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi’’. (Yüksek Lisans Tezi). Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.

West, D.X., Padhye, S.B., Sonawane, (1991). P.B: In Structure and Bonding, *Spiringer-Verlag*, New York .76, 1-49.

Ziegler, E., Eder, M., Belegatis, C., Prewedourkis, E., (1967). ‘ Reactionen von Forandion mit o-nucleophien. *Monats. Chem.*, **98**: 2249-2251