

**GAZIANTEP ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

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

**KİMYA BÖLÜMÜ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATİCE GAMZE ÇELİKEL  
Ocak 2011**

**Pirimidin Halkalı Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin  
Sentezi**

**Gaziantep Üniversitesi  
Kimya Bölümü  
Yüksek Lisans Tezi**

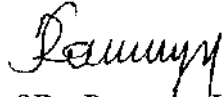
**Danışman  
Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ**

**Hatice Gamze ÇELİKEL  
Ocak 2011**


T.C.  
GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA BÖLÜMÜ

Tezin Adı: : Pirimidin Halkalı Schiff Bazı ve Metal  
Komplekslerinin Sentezi  
Öğrencinin, Adı Soyadı : Hatice Gamze ÇELİKEL  
Tez Savunma Tarihi : 14.01.2011

Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

  
Prof.Dr. Ramazan KOÇ  
FBE Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

  
Prof.Dr. Mehmet SÖNMEZ  
Enstitü ABD Başkanı

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

  
Prof.Dr. Mehmet SÖNMEZ  
Tez Danışmanı

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

Jüri Üyeleri:

İmzası

Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ  
Doç. Dr. Metin BEDİR  
Dr. Emine Elçin EMRE



## ÖZET

### Pirimidin Halkalı Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Sentezi

ÇELİKEL, Hatice Gamze  
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü  
Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ  
Ocak 2011, 114 sayfa

Pirimidinlerin metal kompleks çalışmaları biyoanorganik kimyanın gelişimi açısından önemli olduğu kadar komplekslerin elektrokimyasal ve katalitik özellikleri açısından da önemlidir. Pirimidin esaslı Schiff bazları üzerine yapılan çalışmaların her geçen gün artması ve bu konu üzerine yapılacak olan çalışmalarda çeşitli bazı özelliklere (antikanser, antibakteriyal, antifungal vb.) sahip olabileceği düşüncesi bizi bu alanda çalışmaya sevk etmiştir.

Bu çalışmada, N-aminopirimidin ile 5-kloro-2-hidroksiasetofenonun reaksiyonundan Schiff bazı ligandı elde edilmiştir. Bu Ligand ile Pd(II), Ni(II), Cu(II) ve Co(II) geçiş metal tuzlarının reaksiyonundan ise ilgili kompleksler sentezlenmiştir. Ligand ve kompleksler UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, TGA ve FT-IR gibi spektral analiz ve elementel analiz ve manyetik duyarlılık terazisi yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Ni(II) kompleksinin yapısı (ML<sub>2</sub>)·5H<sub>2</sub>O iken diğer kompleksler ML<sub>2</sub> formundadır. Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri için oktahedral geometri önerilmektedir. Bileşiklerin hiçbirinde, DMF çözücüsü içerisinde, elektrolitik iletkenlik özelliğine rastlanmamıştır.

**Anahtar kelimeler:** N-aminopirimidin, Schiff bazı, metal kompleks, 5-kloro-2-hidroksiasetofenon

## ABSTRACT

### Synthesis of Metal Complexes and Pyrimidine Ring Schiff Base

ÇELİKEL, Hatice Gamze

Master Thesis, Chemistry Department

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

January 2011, 114 pages

The metal complexes of pyrimidine derivatives are important not only in bioinorganic but also in electrochemistry and catalytic studies. Few studies about the pyrimidine Schiff bases and their metal complexes were found but, the studies done on this subject may be a potential properties (anticancer, antibacterial, antifungal, etc.). has led us to work in this area.

Schiff base ligand was synthesized from reaction of N-aminopyrimidine and 5-chloro-2-hydroxyacetophenone. Schiff base metal complexes were synthesized from reaction of a few transition metal salts and ligand. Metal complexes and ligand were characterized by elemental, magnetic susceptibility and UV-Vis,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, TGA, FT-IR spectral analysis. Ni(II) complex formed  $(\text{ML}_2)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in the form but other complexes formed  $(\text{ML}_2)$  in the form. Octahedral structure has been proposed for Ni(II), Co(II) and Cu(II) complexes. All compounds were found to be non-electrolytes in the DMF solutions.

**Key Words:** N-aminopyrimidine, Schiff bases, metal complexes, 5-chloro-2-hydroxyacetophenone.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde, tüm teorik ve deneysel çalışma aşamalarındaki aydınlatılmalarda bana yardım eden ve muhteşem bilgi birikimiyle bana ışık tutan değerli ve biricik danışmanım sayın Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ'e,

Değerli zamanını ayırıp çalışmadaki NMR spektrumlarının yorumlanmasında bana yardım eden sayın Doç. Dr. Emine Elçin EMRE'ye ve UV-Vis ölçümlerinde ve TGA spektrumlarının yorumlanmasında yardımlarını benden esirgemeyen sayın Yrd. Doç. Dr. Hidayet MAZI'ya,

Gerek teorik gerekse deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan ve her türlü desteklerini esirgemeyen organik laboratuvarı çalışanlarına, tüm deneysel çalışmalarını ortak yürüttüğümüz değerli laboratuvar arkadaşlarım Ahmet Oral SARIOĞLU ve Feyza ÖZTEMEL'e,

Bu çalışmalarımızın yapılmasındaki her türlü kimyasal, sarf ve analiz safhasında bize destek veren Gaziantep Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (GÜBAPYB)'ne,

Ve beni bugünlere kadar getiren, desteğini ve sevgisini benden hiçbir zaman esirgemeyen biricik babam sayın Şafak ÇELİKEL'e, mali ve kıvrak zekâsıyla bana yol gösteren değerli annem sayın Nazife ÇELİKEL'e ve nezdinde tüm ÇELİKEL ailesine çok teşekkür ederim.

Bu çalışmamı biricik babam sayın Şafak ÇELİKEL'e ithaf ediyorum.

## İÇİNDEKİLER LİSTESİ

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER LİSTESİ</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER LİSTESİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>TABLolar LİSTESİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ŞEMALAR LİSTESİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>BÖLÜM 1</b> .....	<b>1</b>
<b>GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>BÖLÜM 2</b> .....	<b>3</b>
<b>GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1. Koordinasyon Bileşikleri</b> .....	<b>3</b>
<b>2.2. Schiff Bazları Hakkında Genel Bilgi</b> .....	<b>6</b>
2.2.1. Genel Yapı .....	6
2.2.2. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri.....	8
2.2.3. Schiff Baz Komplekslerinin Sentez Yöntemleri.....	13
2.2.4. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktiviteleri .....	21
2.2.5. Schiff Bazlarının Elektrokimyasal Özellikleri .....	44
<b>BÖLÜM 3</b> .....	<b>55</b>
<b>GEREÇ VE YÖNTEMLER</b> .....	<b>55</b>
3.1. Gereçler .....	55
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	55
3.1.2. Kromatografik Analizler.....	56
3.1.4. Elementel Analizler (C, H, N tayini).....	57
3.1.5. Spektral Analizler .....	57
3.1.5.1. UV Spektrumları.....	57
3.1.5.2. FTIR Spektrumları.....	57
3.1.5.3. <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları .....	57
3.1.5.5. Magnetik Duyarlılık Ölçümleri .....	58
3.1.5.6. TGA Spektrumları .....	58
3.1.5.7. Elektrolitik İletkenlik Ölçümleri .....	58
3.2. Yöntemler .....	58
3.2.1. Asetofenon Semikarbazon Sentezi.....	59
3.2.2. Furandion Sentezi.....	59
3.2.3. 1-Amino-5-Benzoil-4-fenil-1H pirimidin-2-on (N-aminopirimidin) Sentezi .....	59
<b>BÖLÜM 4</b> .....	<b>61</b>
<b>BULGULAR</b> .....	<b>61</b>
<b>4.1. Sentezlenen Maddeler</b> .....	<b>61</b>

4.1.1. N-aminopirimidin ve 2-hidroksi-5-kloroasetofenon'un Reaksiyonundan Schiff Bazı Sentezi (1) .....	61
4.1.1.1. Spektroskopik Analiz Verileri .....	62
4.1.2. Cu(II) Kompleksinin Sentezi (1-a) .....	67
4.1.2.1. Spektroskopik Analiz Verileri .....	67
4.1.3. Co(II) Kompleksinin Sentezi (1-b) .....	72
4.1.3.1 Spektroskopik Analiz Verileri .....	72
4.1.4. Ni(II) Kompleksinin Sentezi (1-c) .....	76
4.1.4.1 Spektroskopik Analiz Verileri .....	76
4.1.5. Pd(II) Kompleksi(1-d) .....	81
4.1.5.1 Spektroskopik Analiz Verileri .....	81
<b>BÖLÜM 5</b> .....	<b>89</b>
<b>TARTIŞMA VE SONUÇ</b> .....	<b>89</b>
5.1. Schiff Baz Ligandının Sentezi .....	89
5.2. Schiff Baz Ligandının Metal Komplekslerinin Sentezi .....	90
5.3. Sentezlenen Bileşiklerin UV-VIS Spektrumlarının Değerlendirilmesi .....	94
5.4. Sentezlenen Bileşiklerin FTIR Spektrumlarının Değerlendirilmesi .....	97
5.5. Sentezlenen Bileşiklerin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi .....	98
5.6. Sentezlenen Bileşiklerin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi .....	100
5.7. Magnetik Duyarlılık Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	100
5.8. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrolitik iletkenliklerinin Değerlendirilmesi .....	101
5.9. Sentezlenen Bileşiklerin TGA Spektrumlarının Değerlendirilmesi .....	101
<b>BÖLÜM 6</b> .....	<b>103</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>103</b>



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Bileşik (1)' nin FT-IR Spektrumu.....	65
Şekil 2. Bileşik (1)' nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	65
Şekil 3. Bileşik (1)' nin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	66
Şekil 4. Bileşik (1-a)' nin FT-IR Spektrumu.....	69
Şekil 5. Bileşik (1-a)' nin TGA Eğrisi .....	70
Şekil 6. Bileşik (1)ve (1-a)' nin karşılaştırmalı UV-Vis Spektrumu.....	71
Şekil 7. Bileşik (1-b)' nin FT-IR Spektrumu.....	73
Şekil 8. Bileşik (1-b)' nin TGA Eğrisi .....	74
Şekil 9. Bileşik (1)ve (1-b)' nin karşılaştırmalı UV-Vis Spektrumu.....	75
Şekil 10. Bileşik (1-c)' nin FT-IR Spektrumu.....	78
Şekil 11. Bileşik (1-c)' nin TGA Eğrisi .....	79
Şekil 12. Bileşik (1)ve (1-c)' nin karşılaştırmalı UV-Vis Spektrumu.....	80
Şekil 13. Bileşik (1-d)' nin FT-IR Spektrumu.....	83
Şekil 14. Bileşik (1-d)' nin TGA Eğrisi .....	84
Şekil 15. Bileşik (1)ve (1-d)' nin karşılaştırmalı UV-Vis Spektrumu.....	85
Şekil 16. Bileşik (1-d)' nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	86
Şekil 17. Bileşik (1-d)' nin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	87
Şekil 18. Bileşik (1-a-b-c-d)'nin UV-Vis Spektrumu.....	88
Şekil 19. d-d Geçişlerini Daha Net Gösteren UV-Vis Spektrumu.....	96
Şekil 20. Bileşik (1) Molekülünün Numaralanmış Gösterimi.....	98
Şekil 21. Bileşik (1)' nin Aromatik Bölge <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	99
Şekil 22. Sentezlenen Kompleklerin Magnetik Duyarlılık Ölçümünde Kullanılan Formüller.....	100

## TABLULAR LİSTESİ

<b>Tablo 1.</b> Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	55
<b>Tablo 2.</b> Sentezlenen Bileşiklerin Molekül Yapısı ve Literatürdeki Yeri .....	91
<b>Tablo 3.</b> Sentezlenen Bileşiklerin Molekül Yapısı ve Literatürdeki Yeri (Devamı) .....	92
<b>Tablo 4.</b> Sentezlenen Bileşiklerin; Kapalı Formülleri, Verimleri, Erime Noktaları ve Renkleri.....	92
<b>Tablo 5.</b> Sentezlenen Bileşiklerin Kapalı Formülleri ve Elementel analiz Sonuçları.....	93
<b>Tablo 6.</b> Sentezlenen Bileşiklerin FTIR Verileri.....	98
<b>Tablo 7.</b> Sentezlenen Bileşiklerin Kapalı Formülleri, $C_{BAL}$ , $X_g$ , $X_m$ ve $\mu_{eff}$ değerleri.....	101

## ŞEMALAR LİSTESİ

<b>Şema 1.</b> PA'nın sentez mekanizması.....	60
<b>Şema 2.</b> Schiff Baz Sentez Mekanizması.....	61
<b>Şema 3.</b> Sentezlenen Schiff Bazının IUPAC'a Göre Adlandırılması ve Üç Boyutlu Gösterimi.....	62
<b>Şema 4.</b> Cu(II) Kompleksinin Üç Boyutlu Gösterimi.....	67
<b>Şema 5.</b> Sentezlenen Cu(II) Kompleksinin Gösterimi.....	68
<b>Şema 6.</b> Sentezlenen Co(II) Kompleksinin Gösterimi.....	72
<b>Şema 7.</b> Sentezlenen Ni(II) Kompleksinin Gösterimi.....	76
<b>Şema 8.</b> Sentezlenen Pd(II) Kompleksinin Gösterimi.....	81
<b>Şema 9.</b> Schiff baz ligandı Sentez Şeması ve Komplekslerinin Genel Gösterimi.....	90
<b>Şema 10.</b> Muhtemel Schiff Baz Reaksiyonunun Oluşum Mekanizması.....	93

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

### 1.Simgeler

g	Gram
mmol	Milimol
mg	Miligram
mL	Mililitre
n	Elektronik geçiş türü
C	Santigrad
$\delta$	Kimyasal kayma
$\Delta$	Sıcaklık değişimi
$\pi$	Elektronik geçiş türü
$\lambda_{\max}$	Dalga boyu
K	Kelvin
$\mu\text{S/cm}$	İletkenlik birimi
BM	Magnetik duyarlılık birimi (Bohr Magneton)
Kg	Kilogram
$\Delta\text{S}$	Entropi
$\Delta\text{H}$	Entalpi

### 2.Kısaltmalar

$^{13}\text{C}$ NMR	Karbon 13 nükleer manyetik rezonans
DMF	Dimetil Formamit
DMSO- $d_6$	Döterodimetilsülfoksit
DNA	Deoksiribonükleik asit
d	Dublet
$d_d$	Dubletin dubleti

e.b.	Eğilme bandı
FT-IR	Fourier transform Infrared
g.b	Gerilme bandı
<sup>1</sup> H NMR	Proton nükleer manyetik rezonans
İTK	İnce tabaka kromatografisi
m	Multiplet
MHz	Megahertz
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
p-TSA	p-toluen sülfonik asit
Ph	Fenil
ppm	Milyonda bir (NMR spektrumlarında ölçü birimi)
R	Alkil grubu, radikal
s	Singlet
t	Triplet
THF	Tetrahidrofur
UV-Vis	Ultraviyole visible

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

İlk çağlarda insanlığın yerleşik hayata geçtiği ve toplu yaşamaya yöneldiği andan itibaren kimya şu ya da bu sebeple insan yaşamının bir parçası hâline gelmiştir. Kimyanın temelini eski Türk toplulukları tarafından atıldığı görüşüne göre eski Türk topluluklarındaki şamanlar kabilenin hem dinî liderliğini yapmakta hem siyasi anlamda yönetmekte hem de kabilenin tıp doktorluğunu üstlenmektedir. “Kimya” adının kam ya da kaman adından türediği ve ilk kimyasal olarak nitelendirilebilecek malzemelerin şamanlar tarafından dinî ayinlerde sihir ya da büyü yapmada kullanıldığı sanılmaktadır (Solelli ve Rado, 1968). Şamanlar hasta insanları iyileştirmek için de bazı malzemeleri kullanmıştır. Bu adımla kimya ile tıp birleşmiş ve çok uzun yıllar sürecektir olan bir dayanışma başlamıştır. Günümüze kadar birçok yeni kimyasal maddeler sentezlenmiş ve olağanüstü özelliklere sahip buluşlara imza atılmıştır. İşte bu keşiflerden birisi de Schiff bazlarıdır.

Schiff bazları 1864 yılında Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir. Primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazlarının diğer bir adı da imin bileşikleridir (Ergenç, 1990). Birçok farklı aldehit ve ketonun amin bileşikleriyle kondenzasyonundan sentezlenebilen büyük bir ürün zenginliğine sahiptir. Günümüze kadar birçok yeni Schiff bazları sentezlenmiş ve çeşitli alanlardaki özellikleri incelenmiştir. Schiff bazları tıp, kimya, farmasötik kimya ve endüstride yer alma özelliğine sahip oldukça değerli bir kimyasaldır. Özellikle son zamanlarda biyolojik aktiviteleri üzerine inanılmaz derecede yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bazı Schiff baz sentezlerinin tıpta ve ilaç sanayisinde öne çıkmasıyla ilaç etken maddesi olabilecek yeni türevlerin sentezi de oldukça artmıştır. Buradaki amaç daha güçlü etkiye sahip, dirençli, kullanışlı, yüksek seçicilik gösteren, kullanıcısına daha az yan etkisi olan bir maddeye ulaşabilmektir.

Schiff bazlarının bir özelliği de kompleks yapmaya elverişli yapıda olmalarıdır. Sentezlerde oluşturulan Schiff bazları ligand özelliği göstermekte ve çeşitli metallerle kompleks yapabilmektedir. Schiff bazlarıyla yapılan çalışmalarda hem Schiff bazları hem de onların metal komplekslerinin birçok farklı özelliği dikkat çekmektedir. Schiff bazları ve onların metal komplekslerinin antibakteriyal (Badwaik vd., 2009, Chohan vd., 2010, Jamil vd., 2010), analjezik (Nirmal vd., 2010), antifungal (Patil vd., 2010a), antitümör (Gao vd., 2009), antikanser (Ouf vd. 2010, Mostafa ve Badria, 2008), antiinflamatuvar (Nirmal vd., 2010), katalitik (Dolaz vd., 2010), antikonvülsan (Sridhar vd., 2002), anti-HIV (Pandeya vd., 1999a), anticandida (bir mantar çeşidi) (Creaven vd. 2010, Geraghty vd., 1999), antimalaryal (da Silva vd. 2010), ülserojenik (Nirmal vd., 2010), iletkenlik (Yılmaz vd., 2009) vs. gibi çok değişik özellikleri kaydedilmiştir. Ayrıca incelemeler sonucunda biyolojik yönden aktif birçok bileşik de gün ışığına çıkarılmıştır.

Bu çalışmada, biyolojik yönden aktif olabileceğini düşündüğümüz Schiff baz ve onun metal kompleksleri altı basamaklı bir yöntem uygulanarak sentezlenmiştir. İlk olarak alkilpirimidinamin'in başlangıç maddeleri olan asetofenon semikarbazon (Dikmen ve Ergener, 1984) ve 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion (Ziegler vd. 1967; Ott vd. 1976) sentezlenmiştir. Daha sonra bu iki maddenin reaksiyonundan alkilpirimidinamine ulaşılmıştır. Alkilpirimidinamin hidroliz edilerek N-aminopirimidine dönüştürülmüştür (Akçamur vd., 1989). Schiff bazımızı oluşturabilmemiz için gerekli amin sentezimiz yukarıdaki belirtilen işlemlerle yapılmış bulunmaktadır. N-aminopirimidin ile 5-kloro-2-hidroksiasetofenon tepkimeye sokularak Schiff bazı elde edilmiş ve buradan da çeşitli metal tuzları kullanılarak komplekslerine geçilmiştir. Sentezlenen Schiff baz ve onun metal komplekslerinin tamamı orijinal olup, her bir bileşiğin yapısı elementel analiz, manyetik duyarlılık terazisi ve FT-IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, TGA gibi spektral yöntemlerle karakterize edilmiştir. Daha sonraki çalışmalarımızda sentezlenen orijinal bileşiklerin biyolojik aktivitelerinin belirlenmesi de hedeflenmektedir.

## BÖLÜM 2

### GENEL BİLGİLER

#### 2.1. Koordinasyon Bileşikleri

Tarih sahnesinden günümüze kadar olan evrede belki birçok kompleks içeriği bilinmeden de olsa oluşturulmuş ve çeşitli amaçlar için kullanılmıştır.

Eski çağlardan beri kullanılan koordinasyon bileşiklerine örnek olarak Prusya mavisi ( $KFe[Fe(CN)_6]$ ), Aurolin ( $K_3[Co(NO_2)_6].6H_2O$ , sarı) ve Alizarin kırmızısı (1,2-dihidroksi-9,10-antrakinon'un kalsiyum ve alüminyum tuzları) verilebilir ki bu bileşikler boyarmadde olarak kullanılmışlardır. Eski literatürlerde tutulan kayıtlarda bu bileşiklerin dikkat çekici renklerinden ve tepkimelerdeki renk değişimlerinden bahsedilmiştir. Bu kayıtlar daha sonra yapılan çalışmalara ışık tutarak temel oluşturmuşlardır. Bugün tetraaminbakır(II) iyonu, (çözültideki yapısı  $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ ), olarak bilinen koyu mavi renkli bakır kompleksinin hemen hemen insan topluluklarının varoluşundan beri bilinmekte olduğu kesindir. 19. yüzyılın sonunda analitik yöntemlerin gelişmesiyle bu bileşiklerin çoğunun formülü açıklanmaya başlanmıştır (Miessler ve Tarr, 1999). Ancak bu alanda ilk kez Werner bilimsel olarak bir şeyler elde etmiştir.

A.Werner geçiş metalleri ve onların kompleks yapıları hakkındaki önerisiyle 1913 yılında Nobel Kimya Ödülünü almıştır. Koordinasyon bileşiklerinde, merkezde diğer yan gruplara bağlı atom veya iyonlara merkez atom denmektedir. Merkez atomlar metallere ya da katyonlardan oluşmaktadır. Merkez atom etrafında ona bağlı olan gruplara ise ligand denmektedir. Ligandlar ise nötr ya da anyon hâindedir (Tunalı ve Özkar, 1999).



Bir metal ve ligand arasında elektron çifti alışverişinden kaynaklanan oluşuma kompleks adı verilir. İki veya daha fazla donör atoma sahip ligandlar ile metalin reaksiyonu sonucunda oluşan bir veya birden çok halkalı yapılara ise “Metal Şelat” denir. Kompleks yapılar genel olarak bütün metallerle oluşturulabilir. Günümüzde çok sayıda ligand olmasına rağmen metal ile birleşebilen çok az sayıda donör atomu mevcuttur. Bunların en bilindikleri azot, oksijen ve kükürttür. Kompleks yapısını oluşturan kısımlardan metal elektron alan, ligand ise elektron veren kısımdır. Elektron çifti iki kısım arasında ortaklaşa olarak kullanıldıkları için aralarındaki bağ türü koordine kovalenttir ve polar özellik taşımaktadır (Dede, 2007).

Komplekslerin dayanıklılığı ve kararlılığı metal ve ligandların yapısına bağlıdır. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığını etkileyen faktörler:

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

Komplekslerin kararlılığı iyonlaşma geriliminin büyümesi ile artar: +1 ve +2 yüklü iyonlar için  $Li > Na > K > Rb > Cs$ ;  $Mg > Ca > Sr > Ba > Ra$  sırası geçerlidir. İyon yarıçapının kararlılığa olan etkisi metal yükünün kompleks kararlılığına olan etkisinden çok daha küçüktür (Us, 2006).

Koordinasyon sayısı elementlerin yapısına bağlı olup genellikle metal değerliği ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Yani metal değerliği ne kadar büyükse koordinasyon sayısı da o kadar büyük olmaktadır. Günümüze kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde dört veya altı koordinasyon sayısına sahip metallerle yapılan kompleks bileşiklerin daha kararlı oldukları ve daha fazla incelendikleri aşıkardır (Levent, 2001).

Yapılan bir araştırmada +2 yüklü birinci sıra geçiş metalleriyle oluşturulan komplekslerin kararlılıkları için metaller şu şekilde sıralanmıştır:  $Cu > Ni > Co > Fe > Mn$  ki bu sıralama metallerin doğal sıralamasında uymaktadır (Us, 2006). Ligand yapısının kompleks kararlılığı üzerine etkileri şöyle sıralanabilir:

1. Ligandın bazikliği.
2. Ligandın taşıdığı donör atom sayısı.
3. Ligand başına düşen metal şelat halka sayısı.
4. Şelat halkalarının büyüklüğü.
5. Ligandın yapısındaki sterik etkiler.
6. Rezonans etkiler.

Koordinasyon kimyası anorganik kimyada oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Koordinasyon bileşiklerinin sayılarının fazla olması, yapıları, renkleri, kimyasal tepkimeleri ve magnetik özellikleri sebebiyle kimyacılar oldukça geniş bir çalışma sahası sunmaktadır. Özellikle endüstri sahasında koordinasyon bileşiklerinin farklı özellikleri gün yüzüne çıktıkça, bu konuya olan ilgi de o oranda artmaktadır. Katalizörler, endüstrinin ilgisini çeken kimyasal yapılardan biridir. Endüstride kullanılan titan ve alüminyum komplekslerinden oluşan ve düşük baskı etilen polimerizasyonu oluşturan Zeigle–Natta katalizörü, koordinasyon bileşiklerinin endüstri sahasına katkıda bulunduğu nadide bir örnektir. Bütün bunlar göz önüne alındığında koordinasyon bileşiklerinin önemini iyi anlaşılması ve daha geniş ölçüde çalışılması gerekmektedir (Çelebi, 2006).

Günümüzde suların sertliğinin giderilmesinde, oksijen taşıyıcı olarak, radyoaktif metallerin uzaklaştırılmasında, metal iyonlarının titrasyonunda, enzimleri inaktif kılmada, kağıt kromatografisinde, amino asitlerin nicel tayinlerinde, peroksitlerin ve C vitamininin stabilize edilmesinde, metallerin saf olarak elde edilmesinde, bitkilerin bazı metal eksikliklerinin giderilmesinde koordinasyon bileşikleri kullanılmaktadır. Koordinasyon bileşikleri biyolojik sistemlerde de önemli derecede kullanılmaktadır. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki etkinliğinin anlaşılmasının ardından bu bileşikler üzerine yapılan çalışmalarda bir artış gözlenmektedir (Sarıkahya vd., 1987; Gündüz, 1994 ).

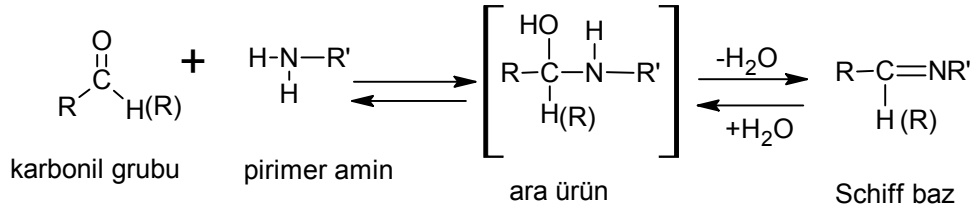
Koordinasyon bileşikleri endüstri alanında da ön plana çıkmaktadır. Boyarmadde ve polimer teknolojisinde, tarım alanında, suların sertliğinin giderilmesinde, ilaç sanayisinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, katalizör, antioksidan ve dezenfektan maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve daha farklı

birçok alanda koordinasyon bileşiklerinden büyük ölçüde yararlanılmakta ve bu yönde yapılan yeni sentez çalışmaları yoğun bir şekilde devam etmektedir (Zishen, 1987).

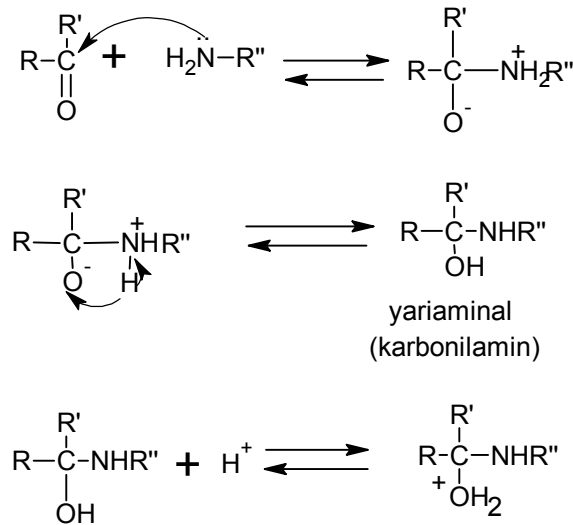
## 2.2. Schiff Bazları Hakkında Genel Bilgi

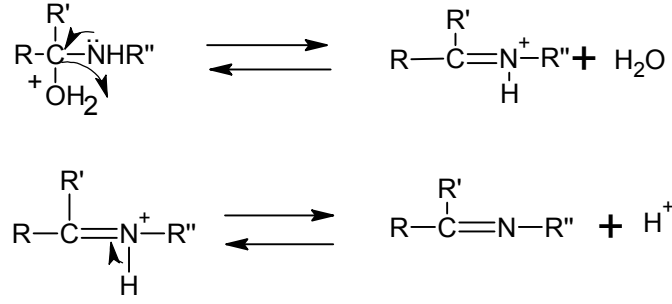
### 2.2.1. Genel Yapı

Amonyak gibi, primer aminlerin karbonil bileşiklerine önce nükleofilik bir katılım yaparak (C üzerinden) bir ara ürün olduğu daha sonra bunun dehidratasyonu (yapının su kaybetmesi) ile iminin (Schiff bazının) olduğu bilinmektedir.

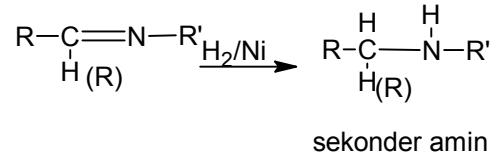


Primer aminlerin sodyum asetatla tamponlanmış asitli ortamda yürüyen bu reaksiyonda oluşturdukları imin yapısı, ilk kez Hugo Schiff tarafından 1864 yılında aydınlatıldığından, Schiff bazı olarak bilinmektedir ve oluşum mekanizmaları aşağıda gösterilmiştir.





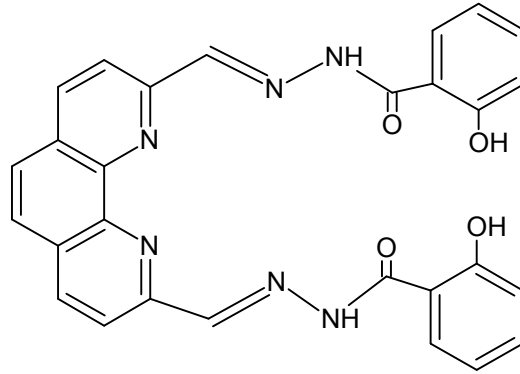
Reaksiyonun ilk evresinde, amin grubu karbonil grubuna nükleofilik olarak saldırır ve katılma işlemi gerçekleşir. İkinci evresinde ise bir proton transferi ile yarıaminal oluşmaktadır. Bu evrelerin ardından ortam asitlendirilerek yarıaminalin protonizasyonu sağlanır ve bunun akabinde ortamda su kaybı gerçekleşir. Son evrede de yapıdan proton koparılması ile Schiff bazı meydana gelir. Alifatik aminlerin oluşturduğu Schiff bazları, genellikle kararsız yapılardır. Öyle ki dayanıksız yapılar oldukları için ortamdaki kondenzasyon suyu ile bile hidrolize uğrayarak yeniden başlangıçtaki hâline yani karbonil bileşiğine dönebildikleri gibi, kendi aralarında polimerleşmeleri de mümkündür. Bununla beraber, alifatik aminlerden kazanılan Schiff bazları, bir katalizör eşliğinde hidrojenleme ile dayanıklı sekonder amin türevine dönüştürülerek preparatif amaçlar için kullanılabilirler (Ergenç vd., 1990).



### 2.2.2. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

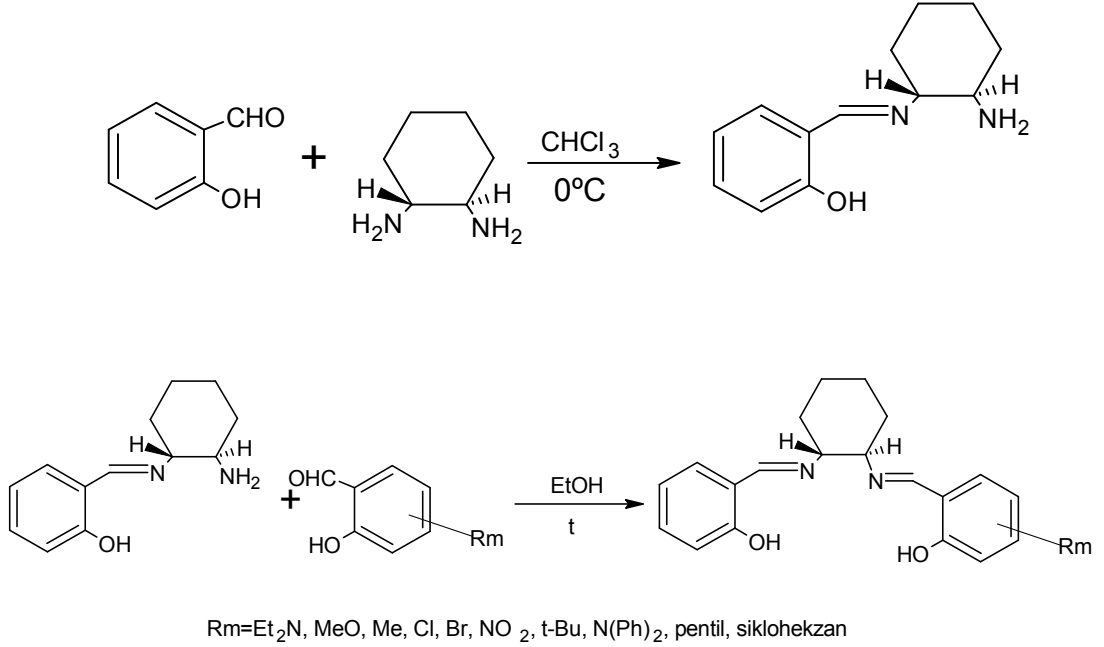
Schiff bazları aminler ile karbonil grubunun uygun tepkime şartlarındaki kondenzasyonu sonucu meydana gelmektedir. Genel olarak Schiff bazları aldehitlerle ketonlara oranla daha kolay Schiff bazı oluşturmaktadır. Bunun sebebi ketonlardaki sterik engelin aldehitlere göre daha fazla olmasıdır. R grubunun aşırı dallanmış olması reaksiyonun olma ihtimalini düşürmektedir. Günümüze kadar birçok Schiff bazı sentezlenmiştir. Bunlardan bazıları aşağıdaki gibidir:

Niu vd. (2010) yaptıkları bir çalışmada, metanol içerisinde 1,10-fenantrolin-2,9-dikarboksaldehit ile salisilhidrazid'in kondenzasyonundan 1,10-fenantrolin-2,9-dikarboksaldehit-di-2-hidroksibenzoilhidrazon ( $C_{28}H_{20}N_6O_4$ ) adında bir Schiff bazı sentezlediklerini bildirmişlerdir. Ayrıca bu çalışmada elde edilen Schiff bazının Cd ve Mn komplekslerinin de sentezlenerek, özelliklerinin incelendiği bildirilmiştir. Çalışmada dikkat çeken en önemli durum Mn kompleksinin magnetik özelliğidir. Bu kompleksin 5-300 °K arasında iki farklı magnetik özellik gösterdiği fark edilmiştir. 230 °K ve yukarısında ferromanyetik dizilim oluşturmaktayken bu sıcaklıkların altında antiferromanyetik dizilim sergilediği kaydedilmiştir.

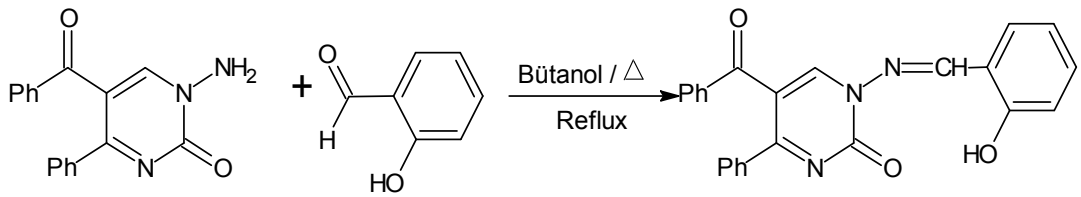


Lopez vd. (1998) yaptıkları çalışmada, salisilaldehit ile (1R,2R)-(-)-1,2-diaminosikloheksanı kloroformda 0°C'de ve 5 saat boyunca muamele ederek yeni asimetric kiral Schiff baz elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Sentezlenen ürünü salisilaldehit türevleriyle etanol ortamında belirli bir sıcaklıkta muamele edip 14

farklı asimetrik kiral Schiff baz sentezlemiştir. Salisilaldehitin türevlerini sentezlemedeki amacın asimetrik Schiff baz oluşumundaki sterik ve elektronik faktörleri incelemek olduğunu belirtmiştir.

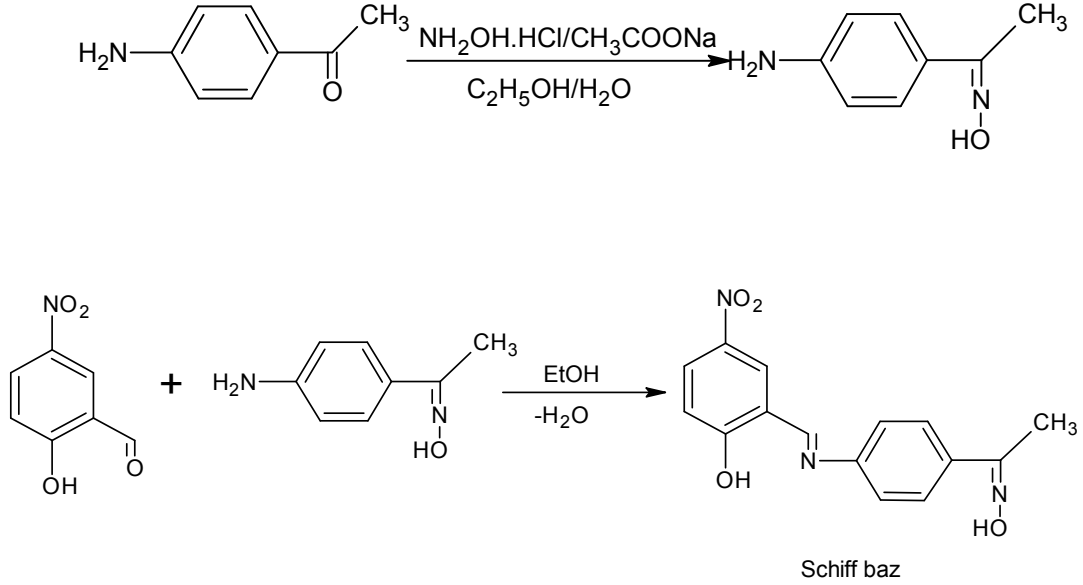


Levent (2001) yüksek lisans tez çalışmasında, N-aminopirimidin'in salisilaldehit ile kondenzasyonundan ilgili Schiff bazını sentezlemiştir. Elde edilen bu Schiff bazının bazı metal tuzlarıyla oktahedral geometride kompleksleri sentezlenerek yapıları karakterize edilmiştir.

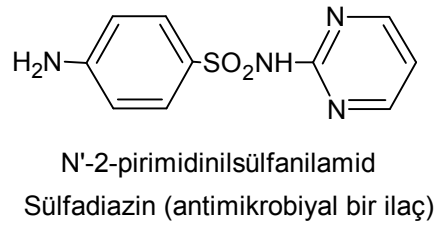
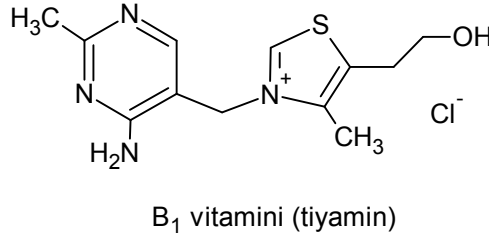
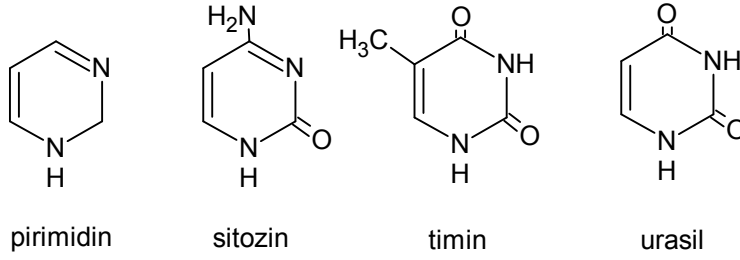


Canpolat vd. (2005) yaptıkları bir çalışmada, p-aminoasetofenonoksim ile 5-nitrosalisilaldehit'i 60°C'de etanol ortamında 3 saat boyunca reflux ederek 5-nitrosalisiliden-p-aminoasetofenonoksim Schiff bazını ve ondan yola çıkarak Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) komplekslerini sentezlediklerini ve yapılarını çeşitli

yöntemlerle aydınlatıklarını bildirmişlerdir. Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin yüksek spinli tetrahedral kompleks oluştururken, Zn(II) kompleksinin diyamanyetik kompleks oluşturduğunu da ayrıca belirtmişlerdir.



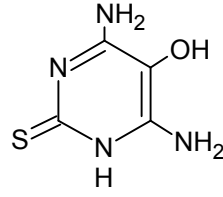
Bu çalışmada kullanılan ligand grubu içerisinde pirimidin halkası yer almaktadır. Pirimidin, yapısında iki tane heteroatom (N atomu) içeren altı üyeli bir halkaya sahiptir. Pirimidinlere doğal ya da yapay olsun birçok yerde rastlanmaktadır. Örneğin pirimidinler canlı sisteminde var olan DNA yapısında görülmektedir. Nükleik asitlerin yapısında yer alan pirimidin (timin, sitozin, urasil) bazları yapı itibariyle oldukça ilgi çekmektedir. Yapılarında bulunan pirimidin halkasının kompleks oluşumuna yatkın olması sebebiyle bu konu biyoanorganik kimya alanında çalışan araştırmacılara oldukça cazip gelmektedir. Günümüzde yapay olarak sentezlenen birçok ilaç yapısında pirimidin halkası görülmektedir. Pirimidin halkası içeren bileşikler pek çok biyolojik sistemde önemli rol oynamaktadır. Nükleik asitlerde, koenzimlerde, vitaminlerin birçoğunda ve antibiyotiklerde yer alan pirimidin halkası, metal iyonları için potansiyel bağlanma bölgesini oluşturmaktadır. Bu nedenle ilgili bileşiklerin koordinasyon özellikleri hakkında edinilecek bilgi, biyolojik sistemlerde metal iyonlarının rolünün anlaşılması açısından oldukça önem arz etmektedir (Simo vd., 2000).



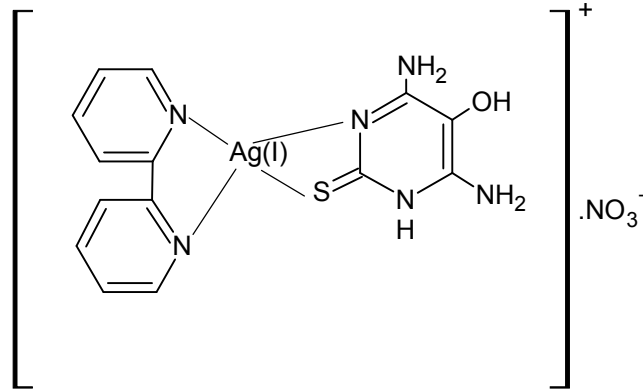
Pirimidinlerin metal kompleks çalışmaları yalnızca biyoanorganik bakış açısından değil aynı zamanda ilgili komplekslerin elektrokimyasal ve katalitik özellikleri açısından da önemlidir (Cini vd., 2002). Çünkü metal komplekslerin antitümör etkisi ya da biyolojik sistemlerde metal-nükleik asit etkileşmesi genellikle pek çok redoks işleme dayalıdır.

Mostafa ve Badria (2008) yaptıkları bir çalışmada, 4,6-diamino-5-hidroksi-2-merkaptopirimidin deprotona olan mono anyon (dahmp) ve protonlanan nötral (Hdahmp) hâlini sentezlediklerini oradan da sulu çözelti karışımlarında çözülebilen Ag ve Pd komplekslerini oluşturduklarını rapor etmişlerdir. Sentezlenen komplekslerin iletkenlik ölçümlerine bakıldığında değerlerin oldukça yüksek olduğu belirtilmiştir. Bunun sebebi maddelerin sulu çözeltilerde tamamen iyonize olmasına bağlanmıştır. Bu çalışmanın en dikkat çekici tarafı komplekslerin antikanser özelliği göstermeleridir. Komplekslerin antikanser aktiviteleri albino fareler üzerinde incelenmiş olup, Ehrlich ascites tümör hücrelerine karşı önemli aktivite gösterdiği de bildirilmiştir.

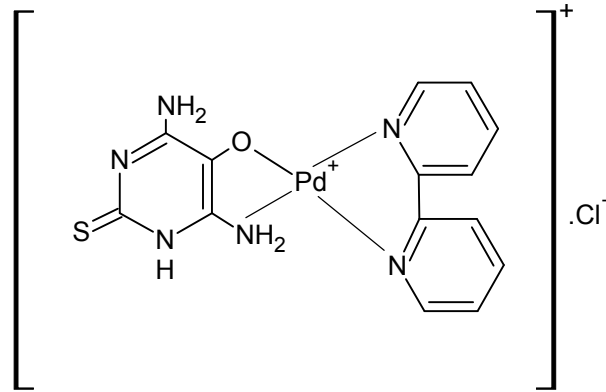




4,6-diamino-5-hidroksi-2-merkaptopirimidin

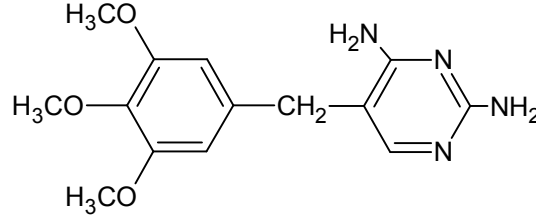


[Ag(bpy)(Hdahmp)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>



[Pd(bpy)(dahmp)]Cl

Simo vd. (2000) yaptıkları bir çalışmada, 2,4-diamino-5-(3',4',5'-trimetoksibenzil)pirimidin'in (trimetoprim) Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) komplekslerini sentezlediklerini bildirmişlerdir. Sentezlenen komplekslerin antibakteriyal özellikleri trimetoprim (standart madde) ile kıyaslanmış ve genel olarak komplekslerin standart madde ile benzer özellikler taşıdığı gözlenmiştir. Yalnızca *A. Calcoaceticus* isimli bakteriye karşı Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin liganda göre daha iyi özellik gösterdiği belirtilmiştir.



trimetoprim

### 2.2.3. Schiff Baz Komplekslerinin Sentez Yöntemleri

Schiff bazları ve onların metal kompleksleri geçiş metal iyonlarının koordinasyon kimyasını anlamada da önemli bir rol oynamaktadır (Çelik vd., 2002). Önceki yıllarda Schiff bazı kompleksleri üzerine birçok çalışma yapılmış olup, bu çalışmalarda ilgili kompleks bileşiklerin, genellikle endüstriyel ve biyolojik öneme sahip oldukları tespit edilmiştir (Castamagna ve Barraja, 1998). Ayrıca çok dişli Schiff bazları, oksim ligandları vb. bileşikler farklı donör atomları ile metal iyonlarına çeşitli şekilde bağlanabildikleri için farklı stokiometri, yapı ve manyetik özelliklere sahip mononükleer ya da polinükleer kompleksler meydana getirebilmektedirler (Chaudhuri, 2003). Birçok polidentat Schiff bazının alışılan aksine koordinasyona uygun metallerin oksidasyonunda kararlılık gösterdiği de bilinmektedir (Çelik vd., 2002).

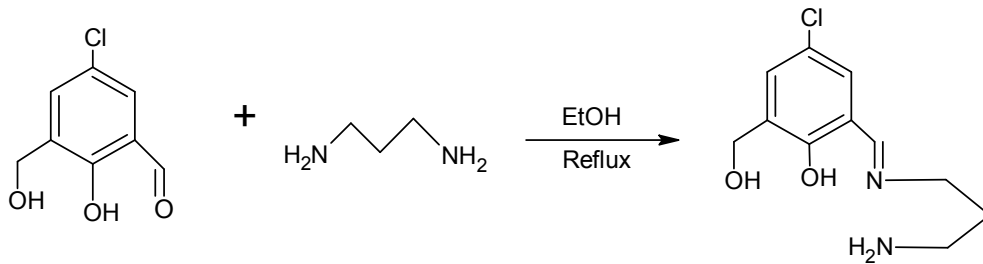
Koordinasyon kimyası gün geçtikçe önemli hâle gelmektedir ki bunda Schiff baz ligandlarının, geçiş metali olan ve geçiş metali olmayan komplekslerinin de büyük payı vardır (Shashidhar vd., 2007). Schiff baz ve onların metal komplekslerinde ilgi çeken şey olefinlerin hidrojenasyonundaki katalitik aktiviteyi gerçekleştirmesi, protein ve enzimler için gerekli olan metal iyonlarını sağlamasıdır (Badwaik vd., 2009). Ayrıca Schiff baz komplekslerinde polimerleşme kabiliyeti de görülmektedir (Casellato ve Vigato, 1977).

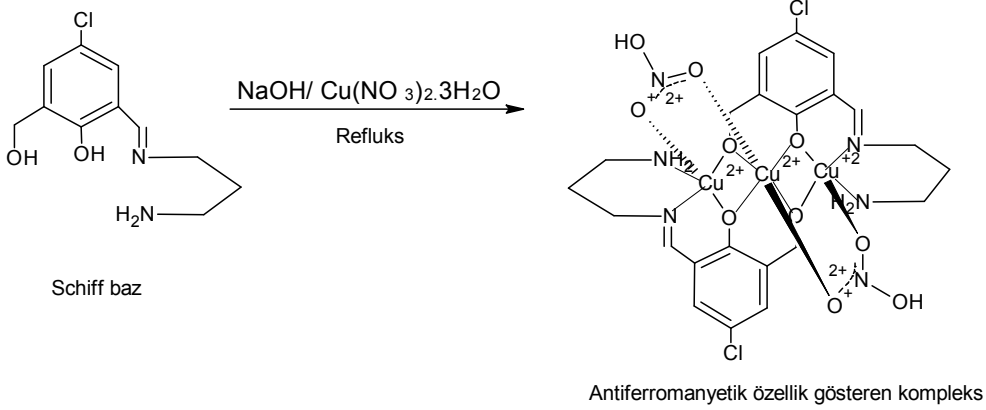
Schiff bazları üzerindeki araştırmalar oldukça geniş yelpazeye sahiptir. Gerek aldehit gerekse keton türevlerinin bir amin grubuyla reaksiyona girmesiyle elde edildikleri için sayısız örnekleri vardır. Schiff bazlarına ek olarak bunların çeşitli kompleksleri

de sentezlenmektedir. Schiff bazlarının ve sentezlenen komplekslerinin gün geçtikçe birçok yeni özelliği de gün ışığına çıkmaktadır.

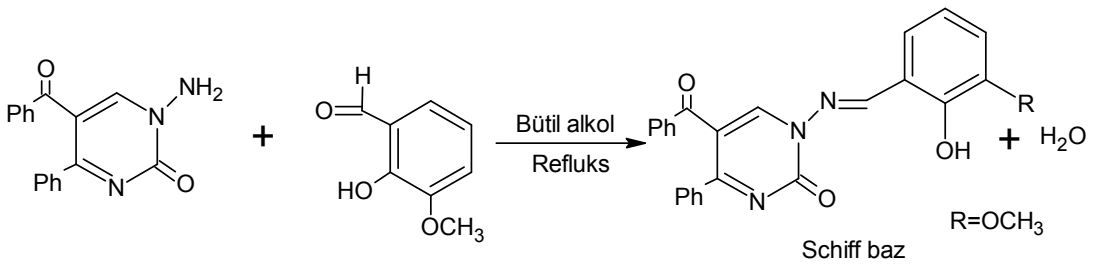
Sentezlenen komplekslerde kullanılan metalleri mercek altına aldığımızda her birinin kendine özgü bir takım özelliklerinin olduğunu ve bu özellikler yardımıyla farklı birçok alanda kullanımlarının varlığını görmekteyiz. Örneğin bakır hem hayvan hem de bitki metabolizması için oldukça önemli bir geçiş elementidir ve biyolojik proseslerin bir çoğunda ligand kompleks oluşturmada kullanılır (Patel vd., 2004). Schiff bazlarından türeyen bakır kompleksleri antitümör (Qin vd., 2010), antikanser (Ouf vd., 2010), antimikrobiyal (Patil vd., 2010b) aktivite gibi sayısız bir çok biyolojik aktivitede etkin olduğu için büyük ilgi görmektedir. Bu yüzden bakır kompleksleri koordinasyon kimyasında ışığı parlayan bileşiklerdendir. Bunların haricinde Schiff baz bakır komplekslerinin bazılarının magnetik özellik gösterdiği de görülmüştür (Jiang vd., 2009).

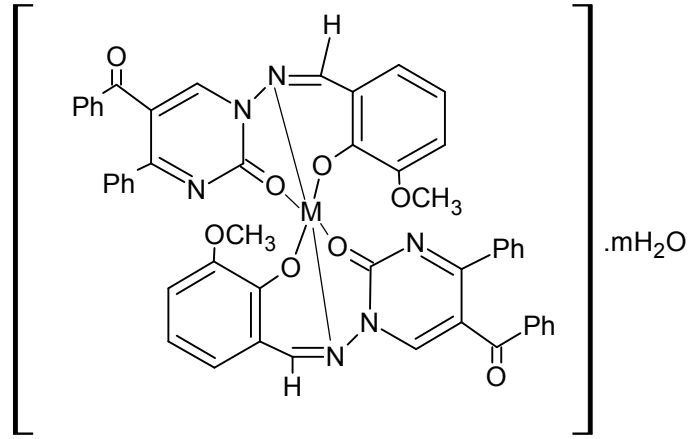
Jiang vd. (2009) Schiff bazları ve bakır kompleksleriyle ilgili yapılan çalışmaların çoğunluğunda manyetik ve yapısal bir ilişkinin var olduğunu tespit etmiş ve polinükleer bakır(II) komplekslerinin antiferromanyetik özellik taşıdıklarını belirtmişlerdir. Bununla ilgili yaptıkları bir çalışmada etanol varlığında 4-kloro-2-formil-6-hidroksimetilfenol ile 1,3-diaminopropan'ın reaksiyonundan 4-kloro-6-(hidroksimetil)-2-((3-aminopropilimin)metil)-fenol adlı yeni bir Schiff bazı elde ettiklerini, daha sonra bu Schiff bazının trinükleer bakır(II) kompleksini hazırladıklarını ve karakterize ettiklerini belirtmişlerdir. Oluşan bakır kompleksinin 2 ile 300 °K arasında manyetik duyarlılık ölçümleri yapılmış ve  $-64.6(1) \text{ cm}^{-1} \text{ J}$  değeriyle Cu(II) iyonları arasında orta değerinde antiferromanyetik özelliğin varlığı bildirilmiştir.



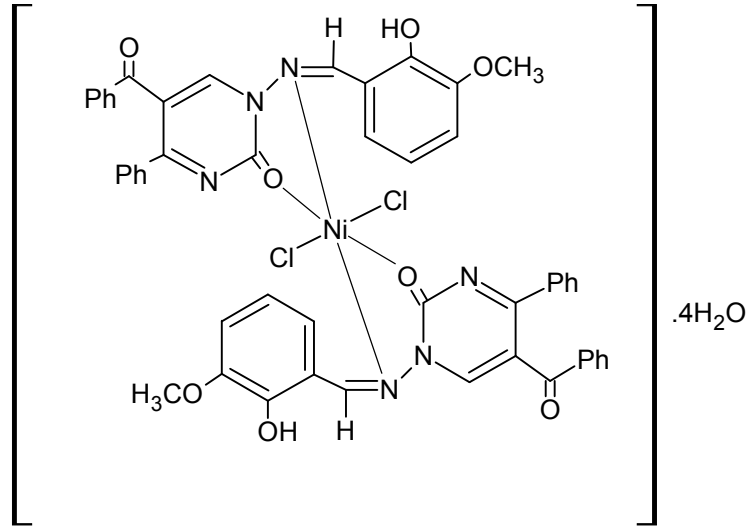


Sönmez vd. (2003) yaptıkları bir çalışmada, 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on ile 3-metoksisalisilaldehiti uygun şartlarda bütül alkol içerisinde reaksiyona sokarak Schiff bazını elde ettiklerini bildirmişlerdir. Oluşan Schiff bazını Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Ni(II) metal tuzlarıyla reaksiyona sokup kompleksleri oluşturduklarını belirtmişlerdir. Çalışmalarında Schiff baz ve komplekslerini çeşitli yöntemlerle karakterize ettiklerini vurgulamışlardır. Schiff bazının nötral bidentat (NO) ve tridentat (ONO) olarak 1:2 (metal:ligand) stokiyometrisinde şelat oluşturma davranışı tespit ettiklerini ve metal kompleksler için de oktahedral konfigürasyon önermişlerdir. Elde edilen spektrumlarında Cu(II), Zn(II) ve Co(II) metallerin oluşturduğu kompleks yapısının Ni(II) kompleks yapısından çok daha farklı olduğunu, Schiff bazının Cu(II), Zn(II) ve Co(II) metallerin oluşturduğu komplekslerin yapısında olan fenolik oksijen atomu, azometin grubundaki azot atomu ve karbonilin oksijen atomu ile koordinasyon kurduğunu gözlemlemişlerdir. Ni(II) kompleks yapısında ise fenolik grubun metal iyonuyla koordinasyon oluşturmadığını tespit etmişlerdir.



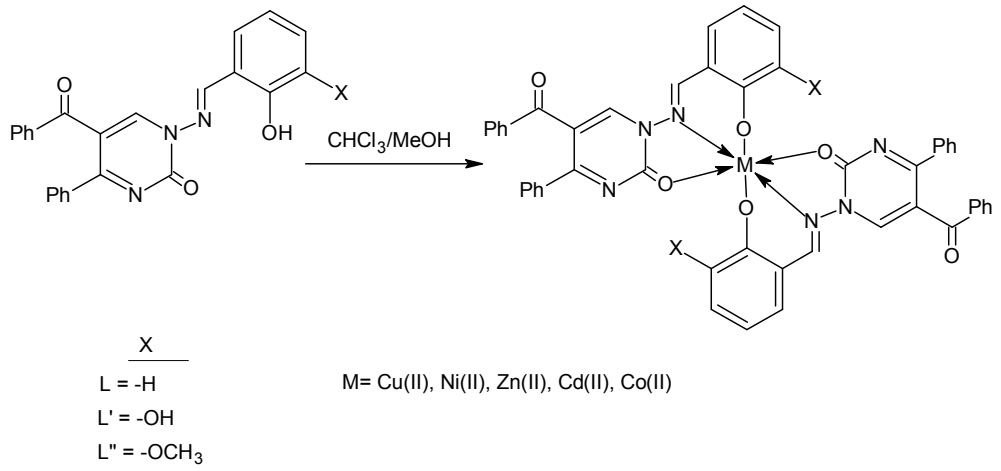


M=Cu(II), Co(II), Zn(II)  
kompleks



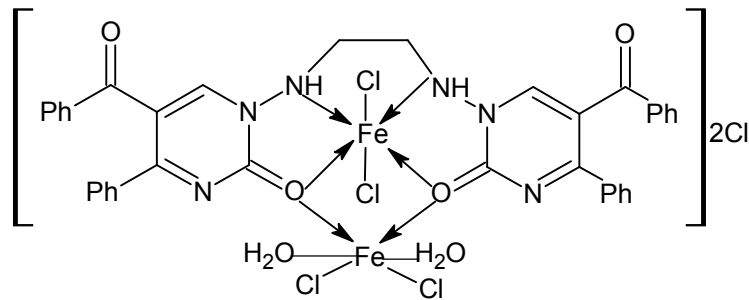
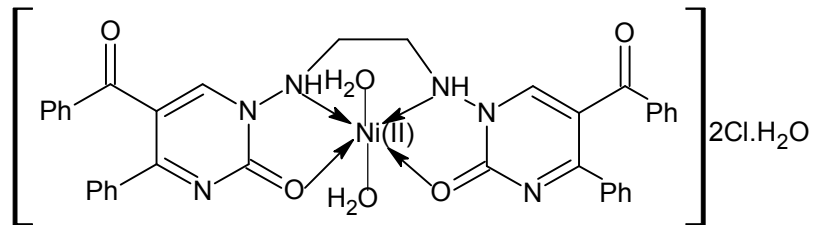
Ni kompleksi

Levent (2001) yüksek lisans tez çalışmasında, pirimidinamin ile süstitüe salisilaldehitleri tepkimeye sokarak Schiff bazını elde ettiğini bildirmiştir. Daha sonra Schiff bazının Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapıları spektral analizlerle karakterize edilmiştir. Bu yapıların aşağıdaki gibi olduğu bildirilmiştir.



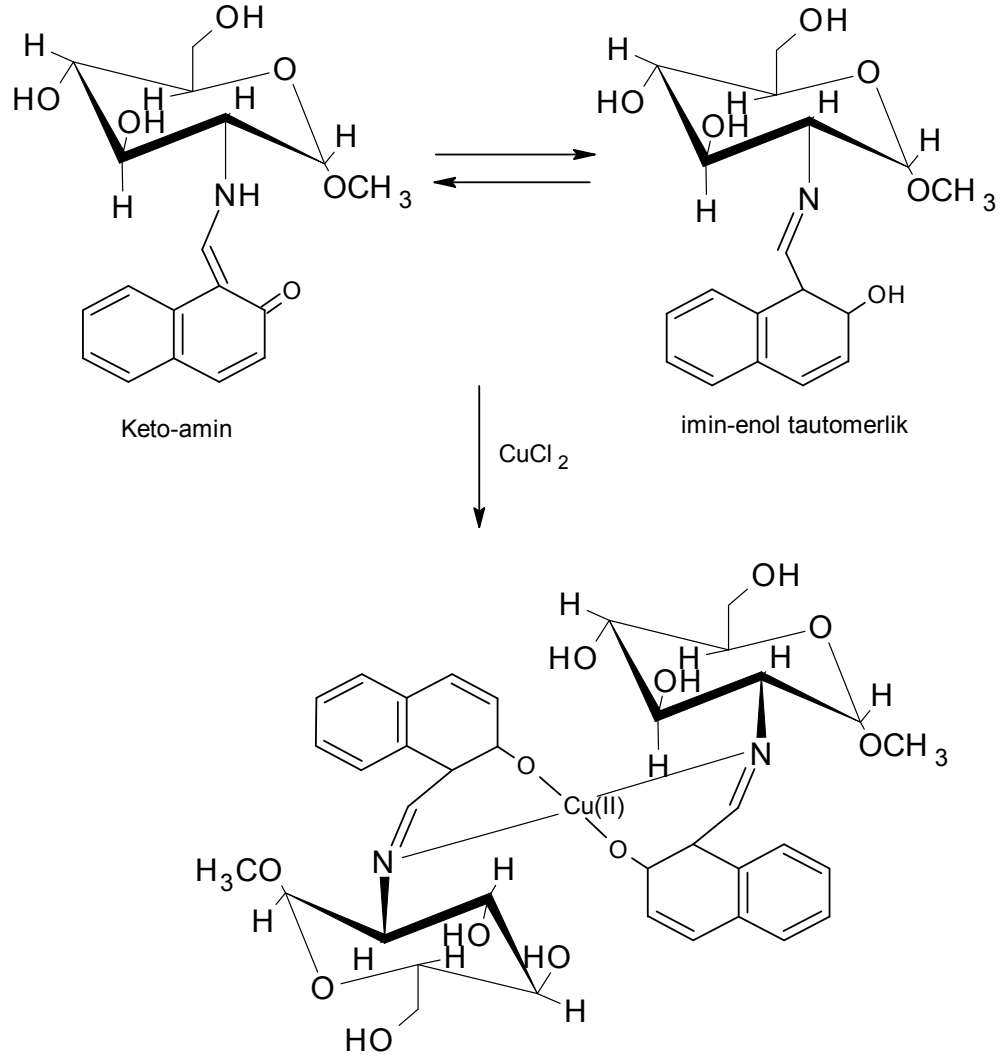
### Pirimidinamin-salisilaldehit Schiff bazı metal kompleksi

Çelebi (2006) yüksek lisans tez çalışmasında, metanol ortamında pirimidinamin ve 1,2-dibromoetan ile Ni(II), Cd(II), Co(II), Cr(III) ve Fe(III) gibi beş farklı metal tuzunu geri soğutucu altında ayrı ayrı tepkimeye sokarak farklı renklerde çözeltiler elde ettiğini ve elde ettiği bileşikteki çözücüü buharlaştırarak komplekse ulaştığını belirtmiştir. Elde edilen kompleksler dietiler ve metanolde birkaç defa yıkanmak suretiyle saflaştırılmıştır.



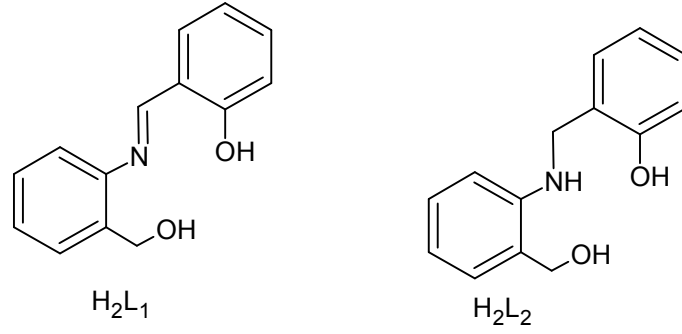
Costamagna vd. (1998) yaptıkları bir çalışmada, şekerlerle metaller arasında kompleks oluşturmayı denemiş ve aynı zamanda bir aminoşeker olan metil-2-amino-2-deoksi-β-D-glukopiranosid ile 2-hidroksinaftaldehitten Schiff bazını ve onun

Cu(II) kompleksini sentezlediklerini bildirmişlerdir. Oluşan bakır kompleksinin kare düzlem geometride olduğu ve enol-imin tautomerik formu gösterdiği belirtilmiştir.

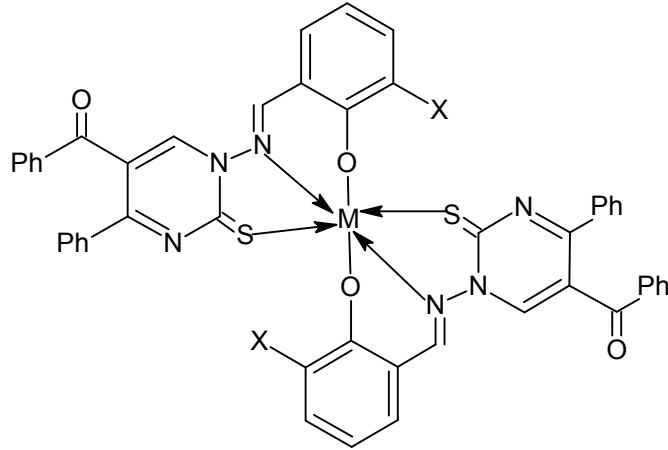


Bazı makalelerde tridentat ligandlarla hazırlanan polinükleer metal komplekslerinden ve bu komplekslerin oldukça ilgi çeken özelliklerinden (Nihei vd., 2003; Nolan ve Soudi, 1995; Koikawa vd., 2003) bahsedilmiştir. Tridentat ligantlarda bulunan ve koordinasyonu oluşturması için beklenen bağlanma uçlarının, hidroksil grubu taşıması, köprü gruplarının bağlanma noktasındaki oksijenin hareket etme özelliğinden yararlanarak polinükleer kompleks oluşturma eğilimi göstermesi ayrıca altı çizilen hususlar olmuştur (Yang vd., 2003).

Koikawa vd. (2005), yaptıkları bir çalışmada N-(2-hidroksimetilfenil)salisiliminin ( $H_2L_2$ ),  $[Ni_4(L_2)_4(CH_3OH)_2]$  kompleksini ve N-(2-hidroksimetilfenil)salisilideniminin ( $H_2L_1$ ) tetranükleer  $[Ni_4Cl_2(L_1)_2(HL_1)_2]$ ,  $[Mn_2Ni_2Cl_2(L_1)_4(H_2O)_2]$  komplekslerini sentezlediklerini (L=ligand) ve yapılarının magnetik duyarlılık ve X-ray ile karakterize ettiklerini bildirmişlerdir (Koikawa vd., 2005).

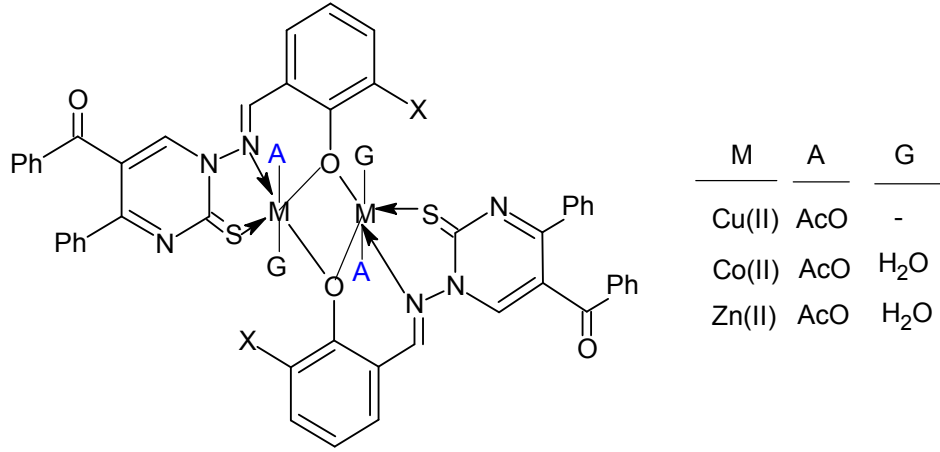


Sönmez ve Şekerci (2003) yaptıkları ortak çalışmada 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyondan türeyen Schiff bazlarının mononükleer ve binükleer metal komplekslerini hazırlayarak spektral ve termal incelenmesini yaptıklarını bildirmişlerdir.



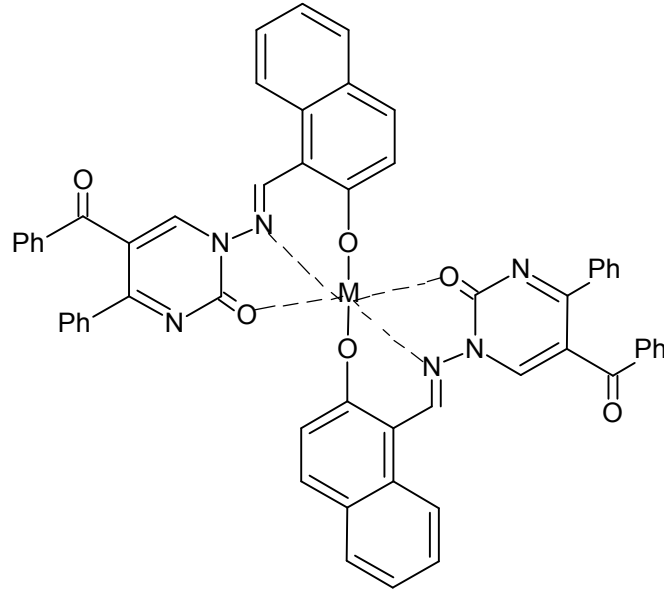
Pirimidintiyoamin-salisilaldehit Schiff baz metal kompleksi





Pirimidintyoamin-salisilaldehit Schiff baz binükleer metal kompleksi

Daha önce Sönmez vd. tarafından yapılan çalışmalarda, pirimidin halkalı, N-aminopirimidin'in 2-hidroksinaftaldehit ile Schiff bazı ve bazı metal komplekslerini sentezlediklerini ve yapıları çeşitli spektral yöntemlerle aydınlatarak termal özelliklerini incelediklerini bildirmişlerdir (Sönmez, 2003).

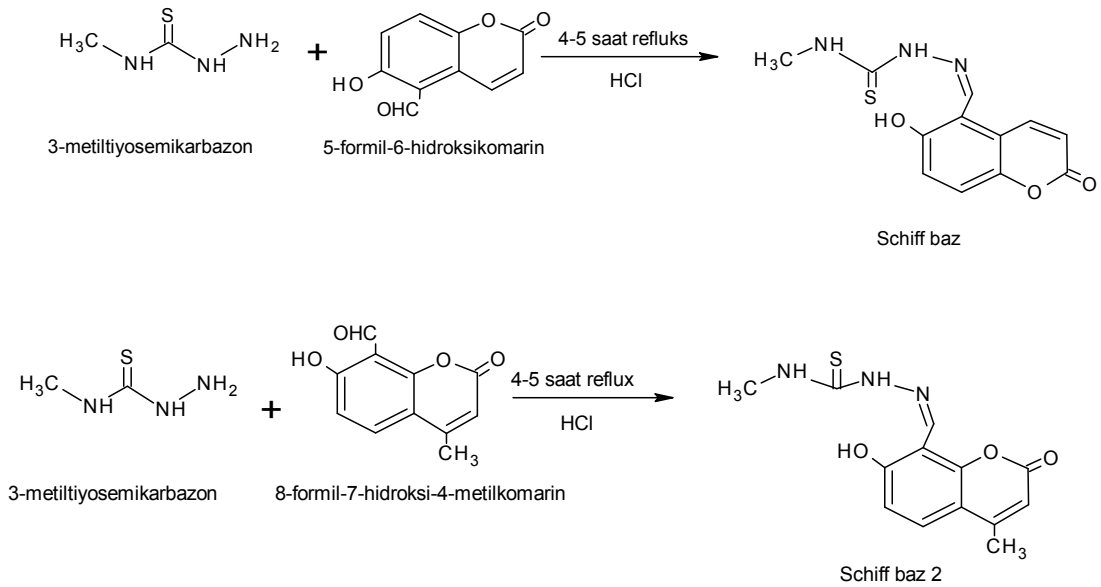


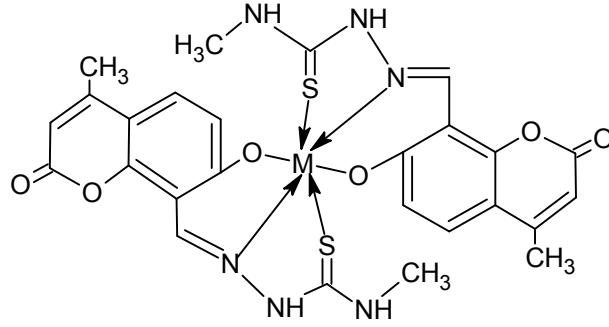
M= Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II)

## 2.2.4. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktiviteleri

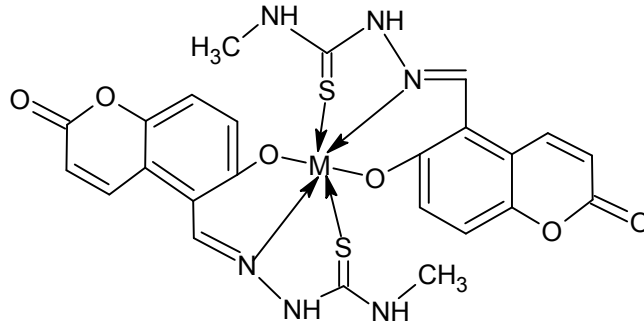
Schiff bazları birçok sektörde kendine yer edinmiştir. Bu sektörlerden biriside ilaç sektörüdür. Schiff bazlarının ilaç sanayisinde oldukça önemli bir yeri vardır. Schiff bazları ya kendisi doğrudan bir ilaç olduğu ya da ilaç olmaya aday ürünün yapım basamaklarından birinde mevcut bulunduğu görülmektedir. Yapılan çalışmalar Schiff bazlarının antibakteriyal (Pandeya vd., 1999b; Panneerselvam vd., 2005), antifungal (Singh vd., 2006, Sridhar vd., 2001) ve antitümör (Mladenova vd., 2002) özelliğinin var olabileceğini göstermiştir. Makalelerde bazı Schiff bazlarının seçicilik göstererek bazı bakteri, mantar ve virüslere karşı etkili oldukları ve direnç gösterdikleri belirtilmiştir.

Patil vd. (2010b) yaptıkları bir çalışmada metiltiyosemikarbazon ile sırasıyla 5-formil-6-hidroksikumarin ve 8-formil-7-hidroksi-4-metilkumarini ayrı ayrı reaksiyona sokarak iki farklı Schiff bazını ve onların Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerini sentezlediklerini rapor etmişlerdir. Sentezlenen maddelerin iletkenlik ölçümlerini yapmış ve hiçbirinin iletken olmadığını bildirmişlerdir. Ayrıca maddelerin antimikrobiyal ve antifungal özelliklerini de incelemiş, hem Schiff bazlarının hem de metal komplekslerinin oldukça iyi aktiviteye sahip olduklarını belirtmişlerdir. Komplekslerin Schiff bazlarına oranla çok daha yüksek aktivite gösterdiğini de ayrıca vurgulamışlardır.



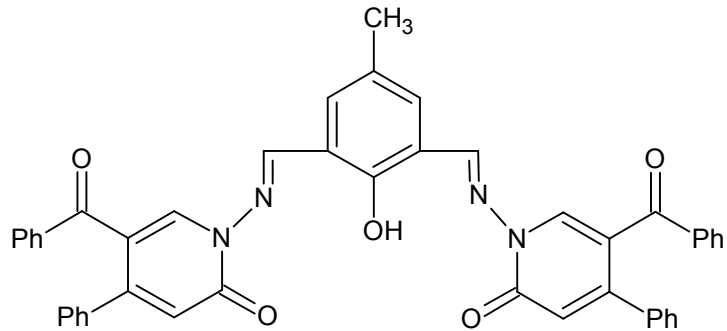


M= Co(II), Ni(II), Cu(II)

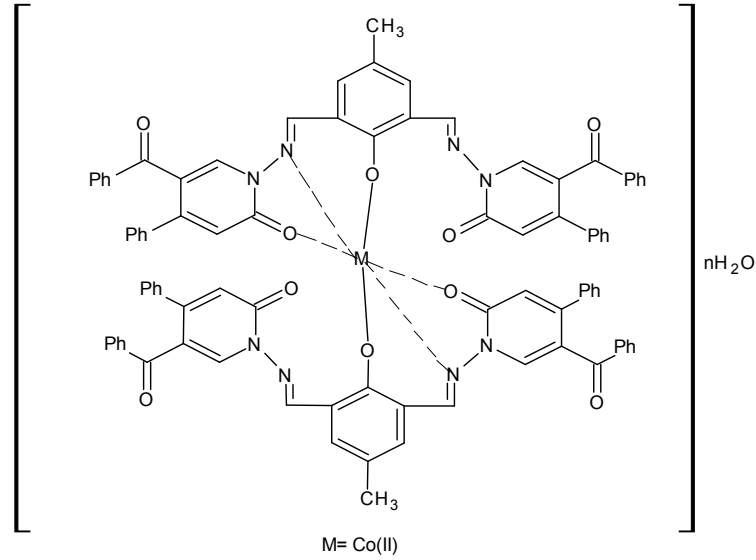


M= Co(II), Ni(II), Cu(II)

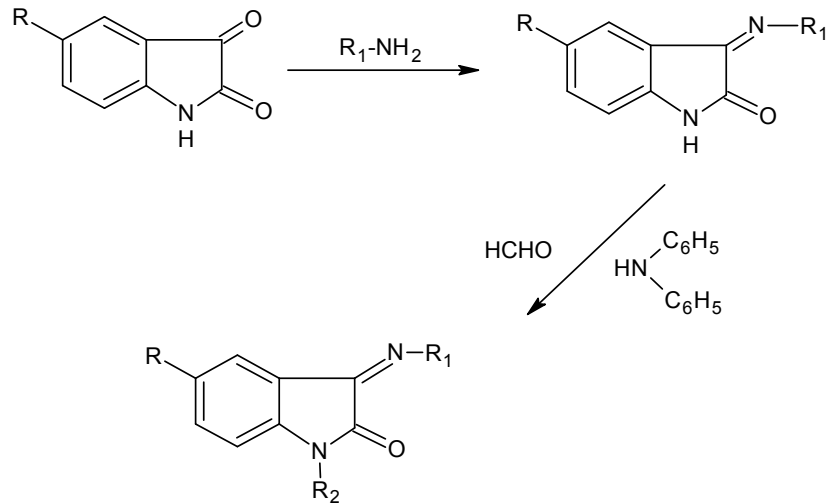
Sönmez vd. (2010) yılında yaptıkları bir çalışmada fenol temelli polidentat bir Schiff baz ligand ve onun Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II) komplekslerini sentezlediklerini bildirmişlerdir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin antimikrobiyal aktivitelerini incelemiş, ligandın ve onun Cu(II) ile Co(II) komplekslerinin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



Schiff baz ligand



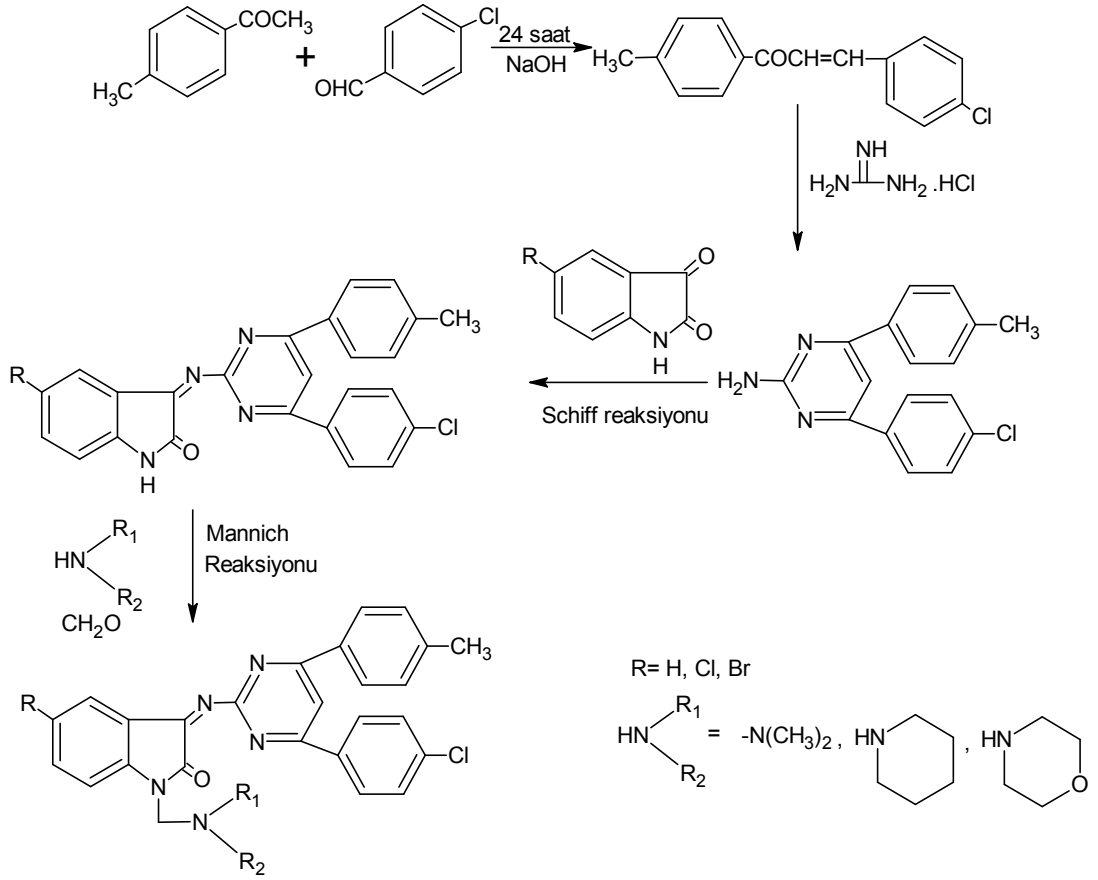
Sridhar vd. (2001) yaptıkları bir çalışmada aromatik primer amin/hidrazin ile isatini reaksiyona sokarak 28 adet Schiff baz ve hidrazon, formaldehit ve difenilamini reaksiyona girdirerek N-Mannich bazını sentezlediklerini bildirmişlerdir. Bileşiklerin tamamını 7 Gram (+) ve 7 Gram (-) patolojik bakteriye karşı etkilerini denemiş ve bileşikler içinde 1-difenilamino-metil-3-(4-bromofenilimino)-1,3-dihidro-indol-3-on (1) ve 3-(4-bromofenilimino)-5-nitro-1,3-dihidro-indol-3-on (2) sentezlerinin en aktif özellik gösteren bileşikler olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca Mannich bazın ilgili Schiff bazına göre çok daha aktif olduğunu da vurgulamışlardır.



(1) R=NO<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>=4-bromofenil

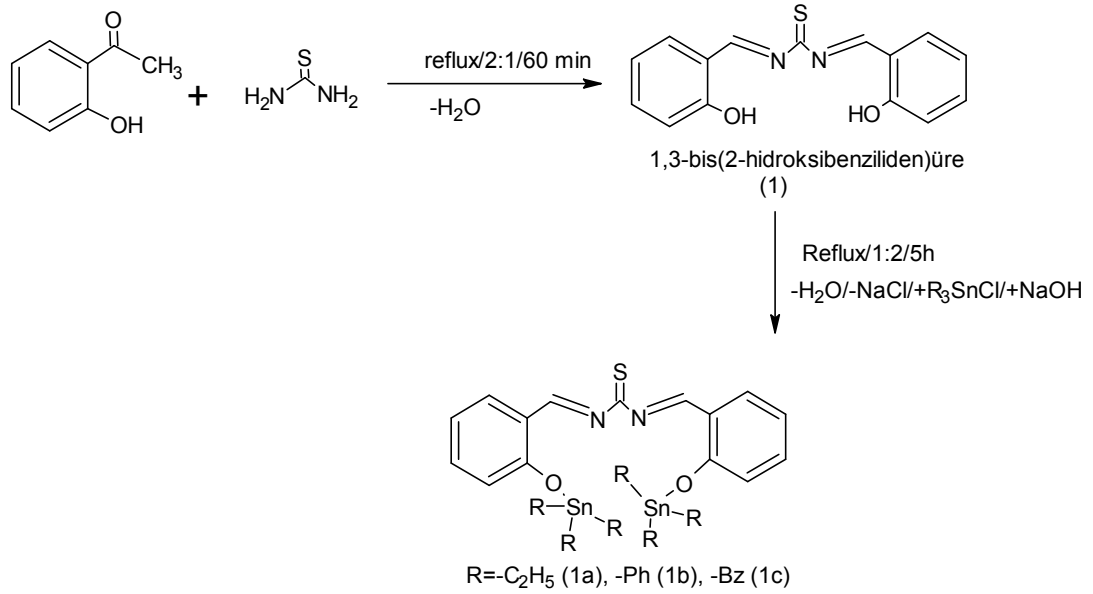
(2) R=H, R<sub>1</sub>=4-bromofenil, R<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>-N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

Pandeya vd. (1999a) yapmış oldukları bir çalışmada isatin ve türevleri, 4-(4'-klorofenil)-6-(4''-metilfenil)-2-aminopirimidin ile tepkimeye girerek Schiff bazlarını oluşturmuşlardır. Daha sonra oluşturulan Schiff bazları birçok sekonder amin ve formaldehitte reaksiyona sokularak N-Mannich bazları elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin MT-4 hücreleri içinde HIV-1'in replikasyonuna karşı anti-HIV aktivitesi incelenmiş, ayrıca antibakteriyal incelemeleri, sekiz patojenik mantar ve 28 patojenik bakteriye karşı agar ayırma metoduyla yapılmıştır. Sonuçta, bileşiklerin tümünün bakteri ve mantarlara karşı önemli aktivitelerinin olduğu tespit edilmiştir.



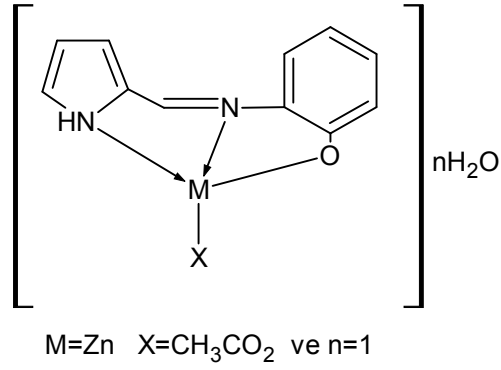
Jamil vd. (2010) yaptıkları bir çalışmada R<sub>3</sub>ML genel yapısında 1,3-bis(2-hidroksibenziliden)tiyoüre Schiff bazını ve onun organotin(IV) kompleksini sentezlediklerini, yapılarını ise elementel analiz, IR, erime noktası, kütle spektroskopisi, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ve <sup>119</sup>Sn NMR yöntemleriyle karakterize ettiklerini bildirmişlerdir. Çalışmalarında kalay komplekslerinin tetrahedral yapıda olduğunu gözlemlemiş ve elde edilen ligand ve kalay (IV) komplekslerinin *in vitro* olarak

antibakteriyal özelliğini incelemişlerdir. Bu inceleme sonucunda elde edilen ligandların ve komplekslerinin *S.aureus*, *E.coli* ve *M.leprae* isimli bakterilere karşı oldukça iyi antibakteriyal özellik gösterdiklerini belirtmişlerdir. Sonuç olarak elde ettikleri bileşiklerin antibakteriyal ilaç yapımında önemli bir basamak olabileceğini kaydetmişlerdir.



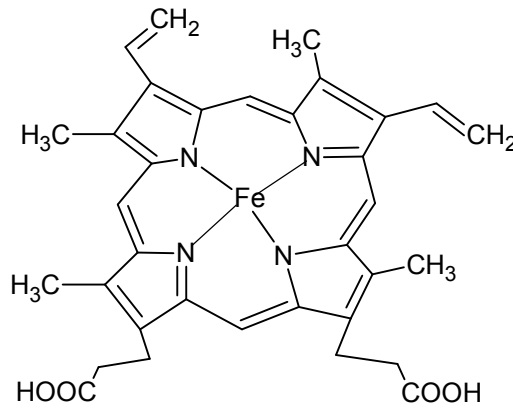
R<sub>3</sub>ML genel formülüyle öne sürülen Schiff bazının kalay kompleksinin gösterimi

Son elli yılda Schiff bazlarının çeşitli özelliklerinin keşfedilmesiyle bu alana olan ilgi fazlasıyla artmıştır. Özellikle son yıllarda Schiff bazlarının antibakteriyal ve antifungal çalışmaları oldukça önem arz etmektedir. Bu hususa örnek teşkil edebilecek diğer bir çalışma Singh vd. (2010) tarafından yapılmıştır. Çalışmada 2-aminofenol-pirol-2-karboksaldehit ve onun Zn(II), Pb(II), Sn(II) ve Cd(II) komplekslerini sentezlenmiş ve yapılar çeşitli spektral yöntemlerle analiz edilmiştir. Bu analizlerde etraftaki fenolik oksijenin koordinasyonu, pirol azotunun bağlanması, azometinin azotu ve deprotonasyon olayları incelenmiştir. Komplekslerin yapısı için tetrahedral geometri önerilmiştir. Çalışmada kinetik, termodinamik ve biyolojik aktiviteler üzerinde durulmuştur. Biyolojik aktivite için ligand ve komplekslerin *in vitro* ortamında bakterilere karşı yapılan incelemelerinde en etkili aktiviteyi çinko kompleksinin gösterdiği belirtilmiştir.



2-aminofenol-pirol-2-karboksaldehitin çinko kompleksinin gösterimi

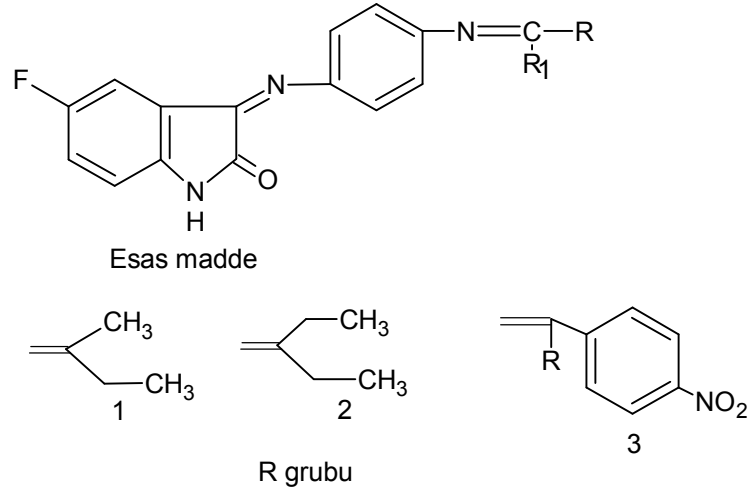
Ligand içerisindeki şelat kısımlarda Schiff baz kompleksine katılan fenolik grubun işleyiş mekanizması metalloenzimlerin katalitik aktivitesinin ve bazı önemli biyolojik reaksiyonların meydana gelişinin açıklanmasında yol gösterici bir model oluşturmaktadır (Khandar vd., 2005). Schiff bazları ve Schiff bazlarından türeyen makrosiklik yapılar canlı organizmalarda gerçekleşen birçok olayda başrollerde yer almaktadır. Bu olaylara örnek olarak fotosentezi, memeli hayvanlarda görülen oksijenli taşınımı ve farklı canlı sistemlerindeki solunum ve taşıma olaylarını vermek mümkündür (Cai vd., 2001).



Hemoglobinin Yapısı

Schiff bazlarının keşfinden bu yana 150 yıldır beraber her geçen gün birbirinden yararlı özellikleri keşfedilmektedir. Son zamanlarda analjezik, ülserojenik ve antiinflamatuvar etkisi üzerinde de durulmaktadır. Bu özellikler üzerinde de birçok çalışma yapılmaktadır.

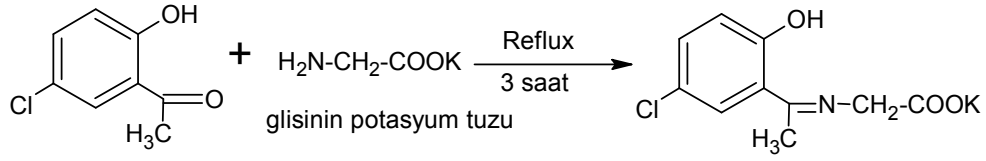
Nirmal vd. (2010) yapmış oldukları bir çalışmada 3-(4-(benzilidenamino)fenilimino)-4-floroindolin-2-on'un üzerindeki R gruplarının değiştirilmesiyle on farklı bileşik sentezlenmiş ve IR, <sup>1</sup>H-NMR, kütle ve elementel analiz gibi yöntemlerle karakterize edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin analjezik, ülserojenik ve anti-imflamatuar etkileri incelenmiştir. Sentezlenen maddelerin biyolojik aktivitesi albino fareler üzerinde denenmiş ve bulgular standart diklofenak sodyum referansı ile kıyaslanmıştır. Bu kıyaslamalar sonucunda sentezlenen on maddeden sadece birinin oldukça önemli analjezik etki gösterdiği üç tanesinin ise dikkat çekici anti-imflomatuar etkisinin olduğu görülmüştür. Ayrıca makalede adı geçen bileşiklerin aspirinle kıyaslandığında sadece hafif ülserojenik yan etkisinin olduğu gözlemlenmiştir.



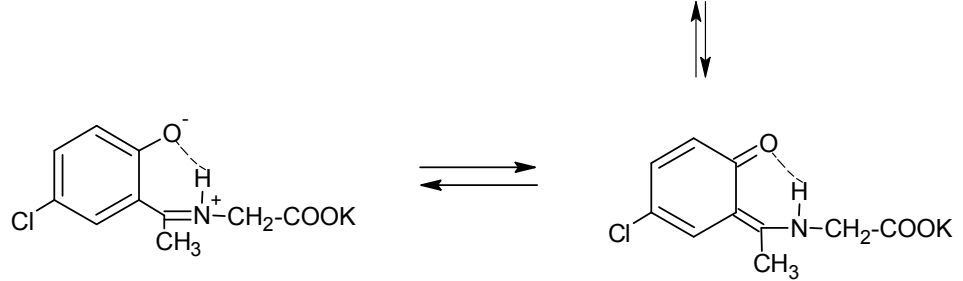
Esas madde 3-(4-(benzilidenamino)fenilimino)-4-floroindolin-2-on ve R grupları

Badwaik vd. (2009) yaptığı bir çalışmada Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve UO<sub>2</sub>(VI) ile glisin ve 2-hidroksi-5-kloroasetofenondan türeyen yeni bir Schiff baz ve onun metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada ligandların Zn(II) kompleksinin haricinde üç dişli (ONO) donör molekülü olarak hareket ettiğini ve Zn(II) komplekslerinin ise OO bidentat donör olarak hareket ettiğini görmüşlerdir. Ligandların ve metal komplekslerinin antibakteriyal aktiviteleri Gram(+) ve Gram(-) bakterilerine karşı taranmış ve bileşiklerin antibakteriyal özelliğinin olduğu görülmüştür. Ayrıca ligandların ve onun komplekslerinin katı hâldeyken iletkenlikleri 313-398 °K arasında ölçülmüş ve sonuç olarak komplekslerin doğal yarı iletken oldukları tespit edilmiştir.

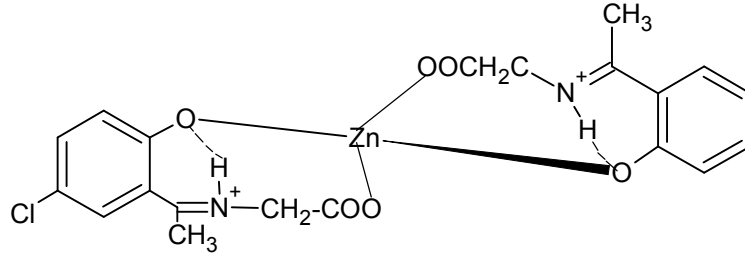




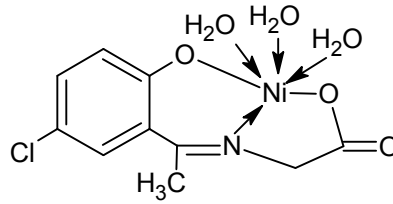
2-hidroksi-5-kloroasetofenon



Schiff baz



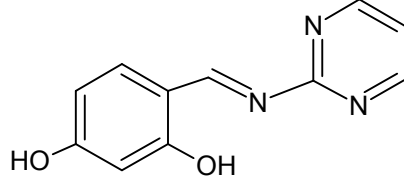
Zn kompleksi



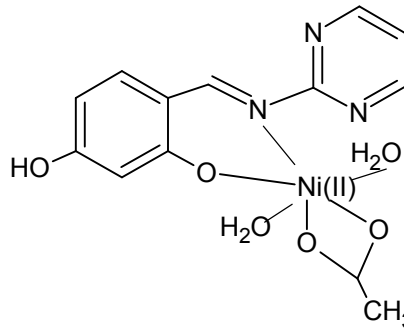
Ni kompleksi

Ouf vd. (2010) yaptıkları çalışmada pirimidin halkası içeren komplekslerin özellikleri arasında oldukça iyi derecede antikanser etki gözlemledikleri için bu madde üzerinde çalışmaya yöneldiklerini bildirmişlerdir. 2-aminopirimidin ile 4-hidroksisalisilaldehit'i glacial asetik asit varlığında etanolde kondanse ederek 4-hidroksisalisiliden-2-aminopirimidin Schiff bazını elde etmişlerdir. Turuncu renkte olan ürünü sıcak etanol ve dietilerde saflaştırılan Schiff bazının  $WO_2$ , Pd(II), Ni(II), Ag(I), Co(II) ve Cu(II), Ru(II) komplekslerini sentezleyip çeşitli sıcaklıklarda

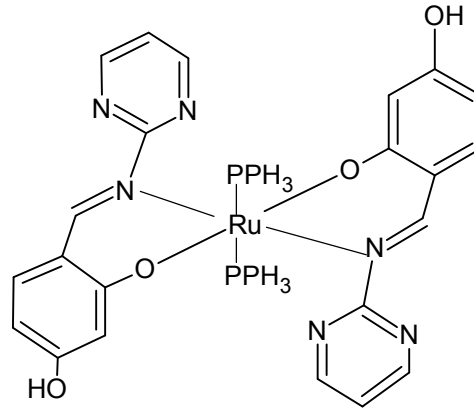
pH-metrik olarak termodinamik aktivasyon parametrelerinin ( $\Delta S^*$ ,  $\Delta G^*$ ,  $\Delta H^*$ ) hesaplanması sonucunda Schiff baz komplekslerinin potansiyel antikanser ajanı olarak kullanılabilirliğini bildirmişlerdir.



4-hidroksisalisiliden-2-aminopirimidin



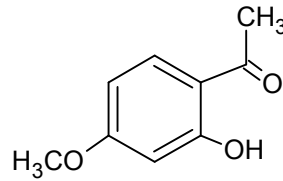
Ni Kompleksi



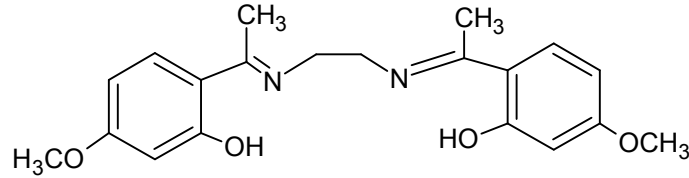
Ru Kompleksi

Qin vd. (2010) yaptıkları çalışmada Paeonol isimli çok uzun zamandan beri Asya ülkelerinde bilinen ve bitkisel tıpta kullanılan ancak Avrupalıların çok sonradan keşfettiği ve şu anda da sakinleştirici ve anti-hipertansif ( Kim vd., 2004) olarak kullandıkları bir maddeyi kullanmışlardır. Schiff baz ligandlarını Paeonol ile farklı

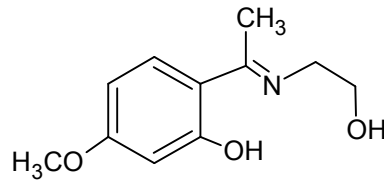
amin veya hidrazitlerin kondenzasyonu ile elde etmişlerdir. Ortaya orijinal dört farklı ligand çıkmıştır. Ligandları uygun çözücülerde kristallendirerek saflaştırmışlar ve bu ligandların Cu(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Elde ettikleri maddeler üzerinde antioksidan, antitümör ve DNA'ya bağlanabilme gibi çeşitli özelliklerini incelemişlerdir. 1,2-Bis(2-hidroksi-4-metoksi- $\alpha$ -metilbenzilidenimin)etan ligandının oluşturduğu bakır kompleksinin diğer bileşiklere oranla oldukça iyi antioksidan özelliği gösterdiği bildirilmiştir. Bunun sebebinin ise diğer bileşiklerden farklı olarak yapının birden çok fenolik grup taşıması olduğu düşünülmüştür. İnceledikleri bir diğer Schiff bazı 2-hidroksi-4-metoksiasetofenon-etanolamin ve Cu(II) kompleksidir. Bu yapının metal kompleksinde hem antitümör hem de DNA'ya bağlanabilme gibi özelliklerin var olduğunu bildirmişlerdir. Kompleksin antitümör özelliğinin insan Hep-2 kanser hücrelerinde test edildiği ve sonuçların da oldukça iyi olduğu bildirilmiştir.



Paeonol



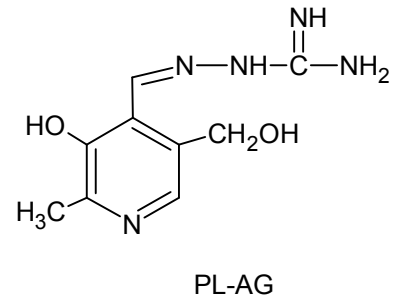
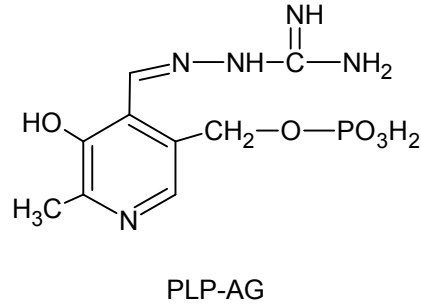
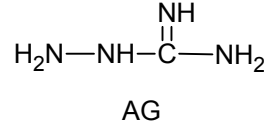
1,2-Bis(2-hidroksi-4-metoksi- $\alpha$ -metilbenzilidenimin)etan



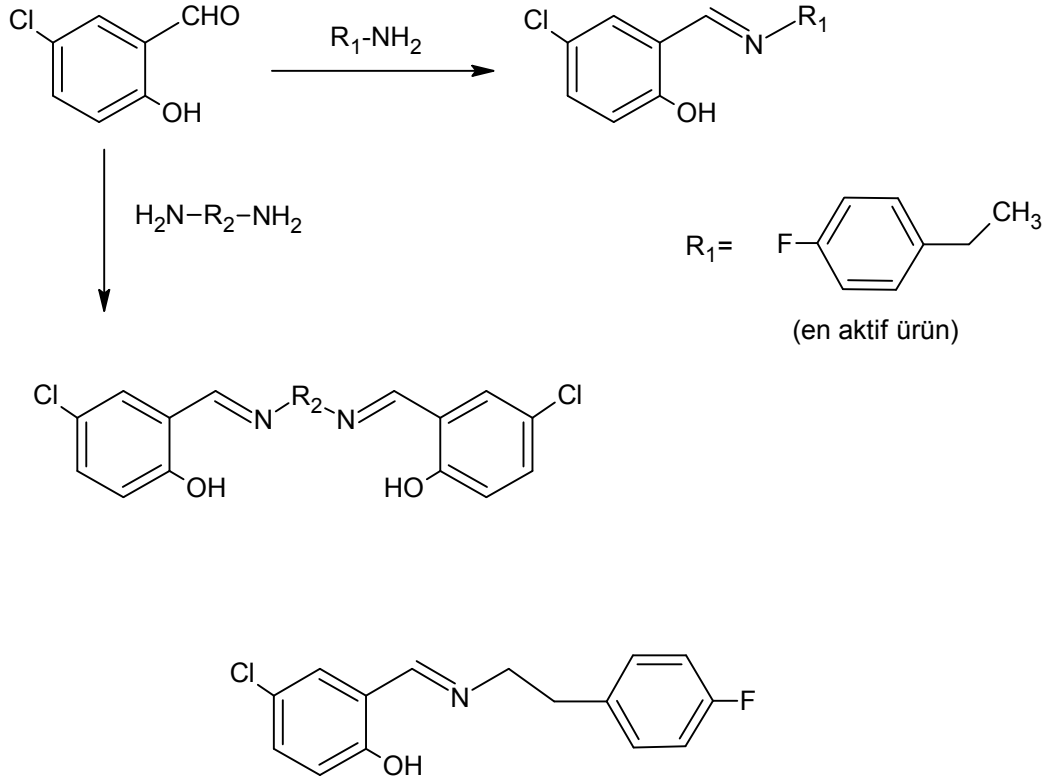
2-hidroksi-4-metoksiasetofenon-etanolamin

Taguchi vd. (1998) yaptıkları bir çalışmada aminoguanidin (AG) ile ayrı ayrı piridoksal-5-fosfatı (PLP) ve piridoksalı (PL) reaksiyona girdirip iki ayrı Schiff bazı elde ettiklerini bildirmişlerdir. Aminoguanidinin diabetik hastalıkların tedavisinde

kullandıklarını ve PLP'nin PL'ye oranla aminoguanidine daha hızlı bağlanıp Schiff baz oluşturduğunu belirtmişlerdir. Çalışma kapsamında fareler üzerinde deney yaptıklarını, farelerin içme sularına belirli oranda aminoguanidin kattıklarını ve hayvanların karaciğer ve böbreklerdeki değişimleri gözlemlediklerini bildirmişlerdir (PLP'nin özellikle karaciğerde bulunduğunu ve karbonhidrat ve yağ asitlerinin metabolizmasındaki birçok enzimin ko-enzimi olduğunu belirtmek gerekir.). Amaçlarının dışardan aminoguanidin verip PLP-AG Schiff bazını oluşturarak organlardaki PLP miktarını azaltmak olduğunu ve bunu da gözlemlediklerini belirtmişlerdir. Sonuç olarak, Diabetik komplikasyonların tedavisinde PLP miktarındaki azalma nedeniyle aminoguanidin kullanılabileceğini vurgulamışlardır.

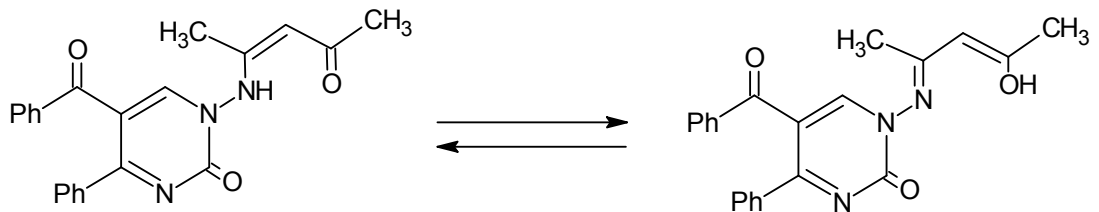


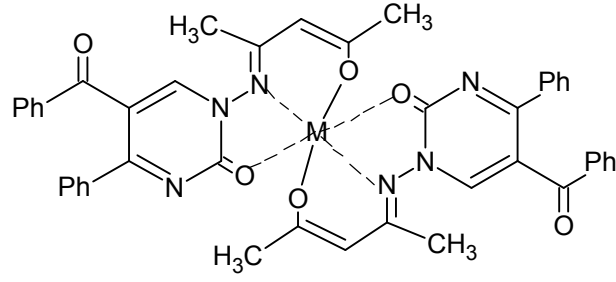
Shi vd. (2007) yaptıkları bir çalışmada 5-klorosalisilaldehit ve farklı primer aminler kullanarak 26 tane bileşik sentezlediklerini ve bunlardan 15 tanesinin orijinal olduğunu bildirmişlerdir. Çalışmanın, bileşiklerin özelliğinin nelere bağlı olduğunu, yapı-aktivite ilişkisinin etkisini vs. açıklamak için yapıldığını belirtmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin antibakteriyal ve antifungal özelliklerini de incelenmiş olup, bileşikler içindeki en etkili maddenin (E)-4-kloro-2-((4-florobenzilimino)-metil)fenol bileşiği olduğu kaydedilmiştir. Bunun sebebinin ise hidrofilik özellik, yapının aromatikliği ve yapıda bulunan flor atomu olduğu belirtilmiştir.



(E)-4-kloro-2-((4-florobenzilimino)-metil)fenol

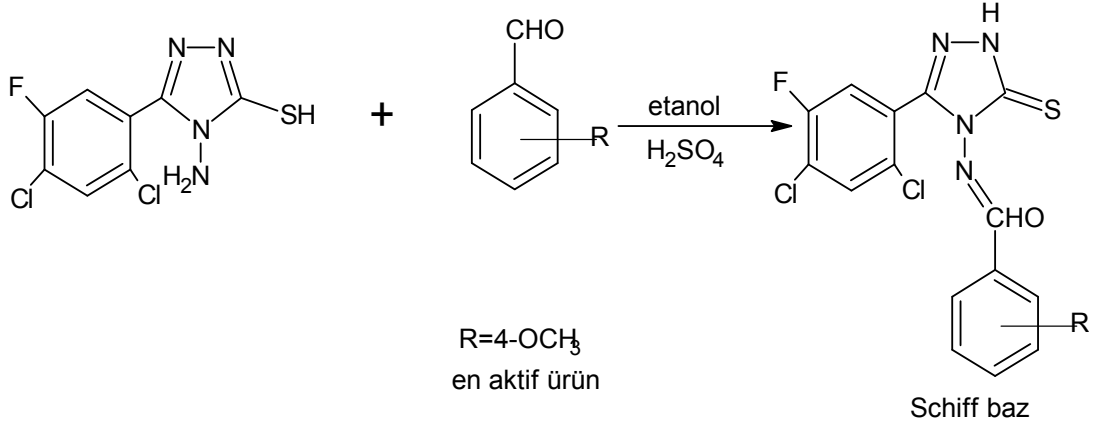
Sönmez ve Hacıyusufoğlu (2006)'nın yapmış oldukları bir çalışmada asetilaseton ve 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on'dan türeyen bir Schiff baz ve onun Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin sentezlendikleri bildirilmiştir. Schiff bazının sentez aşamasında katalizör olarak p-toluensülfonik asit kullandıkları çalışmada ayrıca eklenmiştir. Komplekslerin çeşitli özellikleri incelenmiş, herhangi bir elektrolitik özellik bulunamamış fakat biyolojik özelliklerinin var olduğu belirtilmiştir. Biyolojik olarak antibakteriyal ve antifungal özellikleri taranmıştır. Komplekslerin antibakteriyal aktivitelerinin olduğu ancak antifungal aktivitelerine rastlanamadığı bildirilmiştir. Aktiviteler açısından komplekslerin ligandan daha aktif oldukları ayrıca vurgulanmıştır.



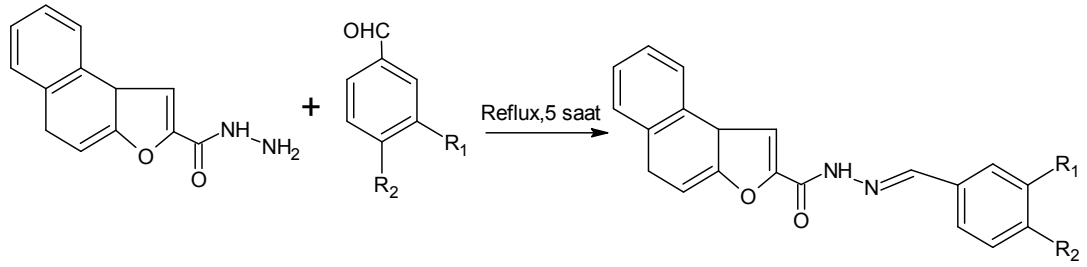


M= Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II)

Karthikeyan vd. (2006) yaptıkları bir çalışmada sekonder süstitüeli primer amin ve formaldehitten aminometilasyonla Schiff bazını ve oradan yola çıkarak 2,4-dikloro-5-florofenil türevli Mannich bazlarını sentezlediklerini bildirmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin biyolojik aktiviteleri taranmış ve Schiff baz türevleri içinde p-metoksifenil süstitüenti taşıyan bileşiğin en iyi antibakteriyal ve antifungal aktiviteyi gösterdiği belirtilmiştir.



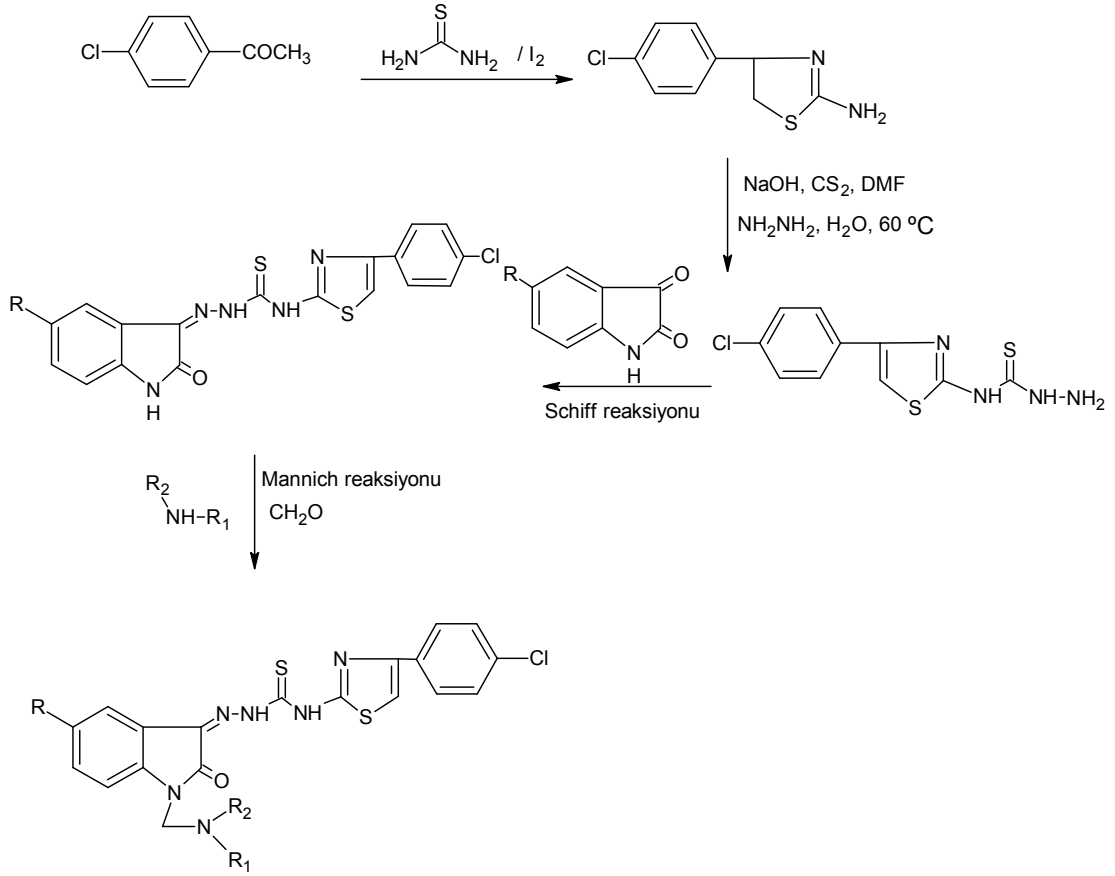
Shashidhar vd. (2007) yaptıkları bir çalışmada naftofuran-2-karbohidrazon ile sırasıyla benzaldehiti ve 3,4-dimetoksibenzaldehiti reaksiyona sokularak naftofuro-[fenilmetin]karbohidrazon ve naftofuro-[3,4-dimetoksifenilmetin]karbohidrazon Schiff baz ligandlarını sentezlediklerini bildirmişlerdir. Bu ligandların Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), UO<sub>2</sub>(II) ve Th(IV) komplekslerini sentezleyip yapılarını karakterize ettiklerini belirtmişlerdir. Ligand ve komplekslerin antibakteriyal ve antifungal özellikleri incelenmiş ve en iyi antifungal aktiviteyi Cd(II) kompleksinin, en iyi antibakteriyal aktiviteyi de Cu(II) ve Cd(II) komplekslerinin gösterdiği bildirilmiştir.



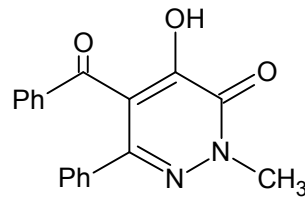
$R_1=R_2=H$  ;naftofuro-[fenilmetin]karbohidrazon

$R_1=R_2=OCH_3$  ;naftofuro-[3,4-dimetoksifenilmetin]karbohidrazon

Pandeya vd. (1999b) yılında yaptıkları bir başka çalışmada Schiff baz elde edebilmek için N-[4-(4'-klorofenil)tiazol-2-il]tiyosemikarbazit ile isatin ve onun 5-kloro ve 5-bromo türevlerini tepkimeye soktuklarını, bu bileşiklerin N-Mannich bazı elde edebilmek için ise formaldehit ve üç sekonder amini reaksiyona soktuklarını bildirmişlerdir. 28 Patojenik bakteri üzerinde antibakteriyal özellik, 8 patojenik mantar üzerinde antifungal özellik, insan MT-4 hücrelerinde ise HIV-1 (IIIB) replikasyonuna karşı anti-HIV özelliğinin tarandığı bildirilmiştir. Tüm bileşiklerde antibakteriyal özelliğe rastlandığı ancak en etkili olanın 1-[N,N-dimetilaminometil]5-bromoisatin3-{1'-[4''-(p-klorofenil)tiazol-2''-il]tiyosemikarbazon olduğu vurgulanmıştır. Bileşiklerin tamamının oldukça iyi antifungal özellik gösterdiği ancak aynı bileşiklerde anti-HIV özelliğe rastlanmadığı ayrıca belirtilmiştir. Anti-HIV özelliğine rastlanılamamasının sebebinin ise HIV-1'in yedek transkriptaz enzimini durdurabilmesi için yapının daha küçük hidrofobik gruplar taşıması gerektiği ancak kendi yapılarının ise buna nazaran oldukça büyük olduğu ifade edilmiştir.

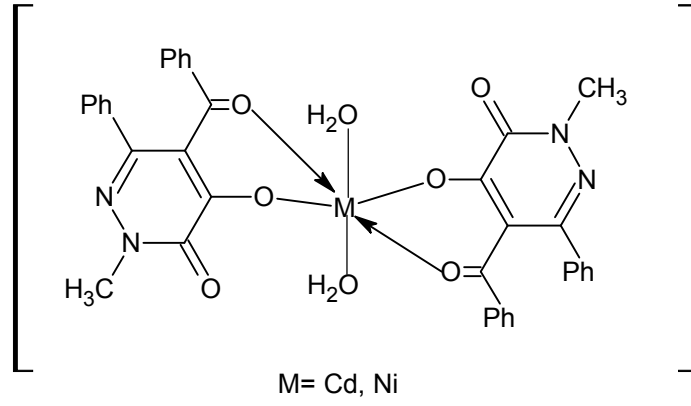


Sönmez vd. (2006) yılında yaptıkları bir çalışmada 5-benzoil-4-hidroksi-2-metil-6-fenil-2H-piridazin-3-on bileşiğini ve onun çeşitli metal komplekslerini sentezlediklerini bildirmişlerdir. Tüm komplekslerin mantarlara ve Gram(+), Gram(-) bakterilerine karşı test edildiği belirtilmektedir. Sonuç olarak, Cd(II) ve Ni(II) komplekslerinin Gram (+) bakterisi olan *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 ve Gram(-) bakterisi olan *Pseudomonas putida* ATCC 12633'e karşı seçici ve etkili olduğunu belirtmişlerdir. Komplekslerde antifungal özelliğe rastladıklarında ayrıca vurgulamışlardır.

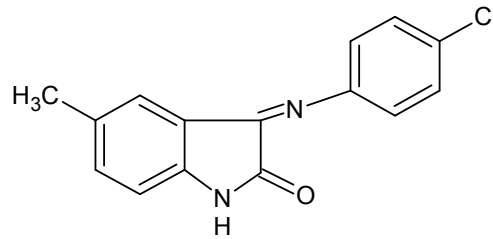


5-benzoil-4-hidroksi-2-metil-6-fenil-2H-piridazin-3-on

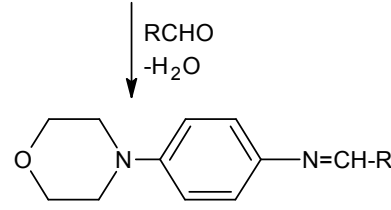
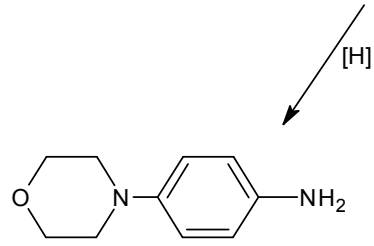
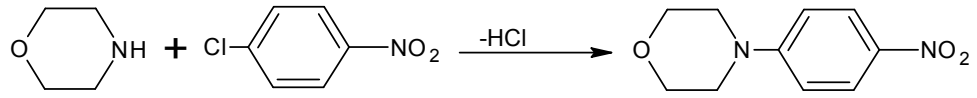




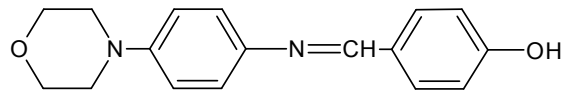
Sridhar vd. (2002) yılında yaptıkları bir çalışmada hidrazonlar, Schiff ve mannich bazları üzerindeki antikonvulsan aktiviteyi metrazol konvülsiyona bağlı olarak 30, 100 ve 300 mg/kg doz seviyesinde ve maksimal elektroşok metoduyla değerlendirdiklerini bildirmişlerdir. Bileşiklerin nörotoksitelerinin aynı doz seviyesinde olduğunu ve sentezlenen 35 madde içerisinde 8 bileşiğin 30 mg/kg doz seviyesinde oldukça iyi antikonvulsan aktivite gösterdiğini kaydetmişlerdir. Ayrıca bileşikler arasında potansiyeli en yüksek olan bileşiğin 3-(4-kloro-fenilimino)-5-metil-1,3-dihidro-indol-2-on olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmada tüm bileşiklerin fenitoinle kıyaslandığında daha az nörotoksik olduğu ve sodyum valproatla kıyaslandığında ise daha korumacı bir aktivite gösterdiği de ortaya konulmuştur.



Panneerselvam vd. (2005) yılında yaptıkları bir çalışmada 4-(4-aminofenil)-morpholinin 11 adet Schiff baz serisini sentezlediklerini bildirmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin antibakteriyal ve antifungal özelliklerini incelemiş ve tamamının bu özelliklere sahip olduğunu belirtmişlerdir. Sentez bileşikleri içinde en potansiyel antimikrobiyal özelliği 4-(4-(4-hidroksi-benziliden-imino)fenil)-morpholin'in gösterdiğini de ayrıca vurgulamışlardır.

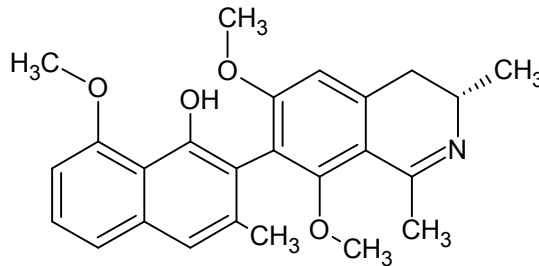


Schiff baz



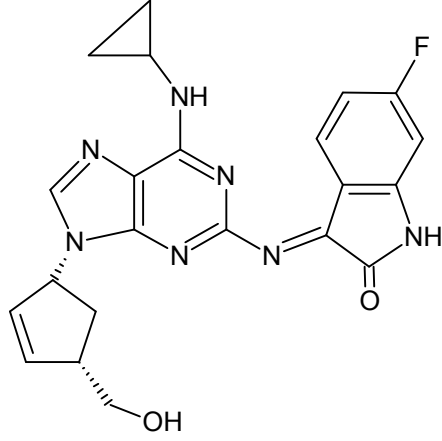
4-(4-(4-hidroksi-benziliden-imino)fenil)-morfolin

Da Silva vd. (2010) yılında yaptıkları bir çalışmada Schiff bazlarının antimikrobiyal özelliklerini (antimalaryal, antibakteriyal, antifungal, antiviral) incelediklerini bildirmişlerdir. Çalışmalarında başka makalelerden yararlanmış ve her bir alanda bir çok örnek verip makalelerini zenginleştirmişlerdir. Yararlandıkları bilgiler ışığı altında Schiff bazlarının biyolojik yönden oldukça aktif olduğu ve antimalaryal, antibakteriyal, antifungal ve antiviral özelliklerinin var olduğunu vurgulamışlardır.

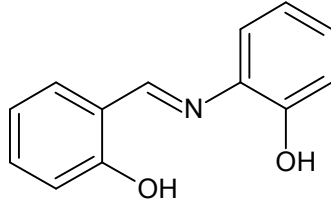


Ancistrocladidine

Antimalaryal özellik gösteren madde

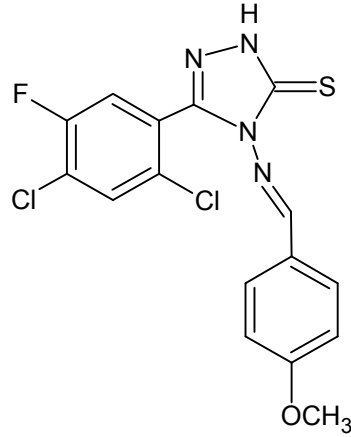


Antiviral özellik gösteren madde



N-(Salisiliden)-2-hidroksianilin

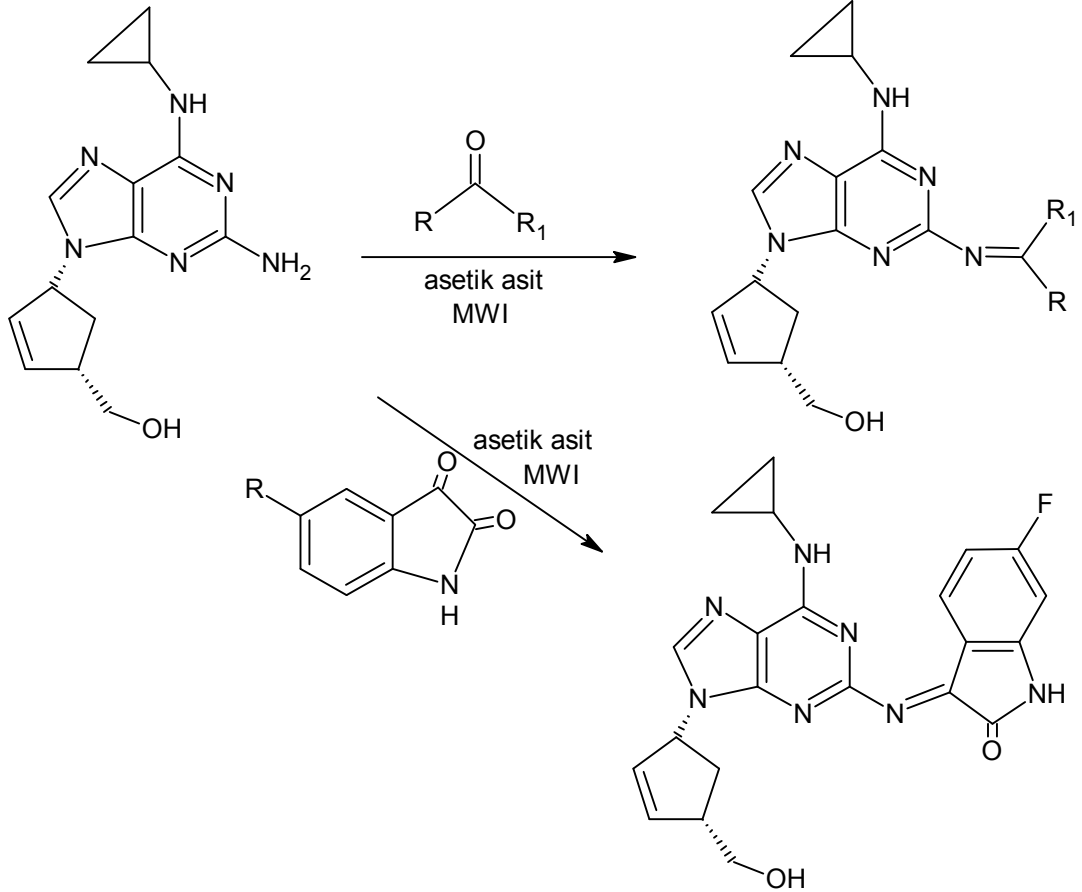
Antibakteriyal özellik gösteren madde



Antifungal özellik gösteren madde

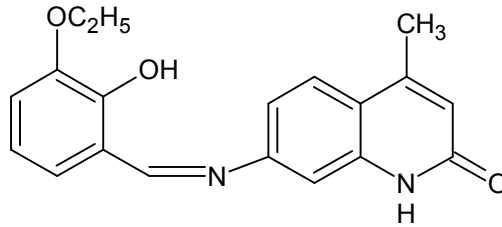
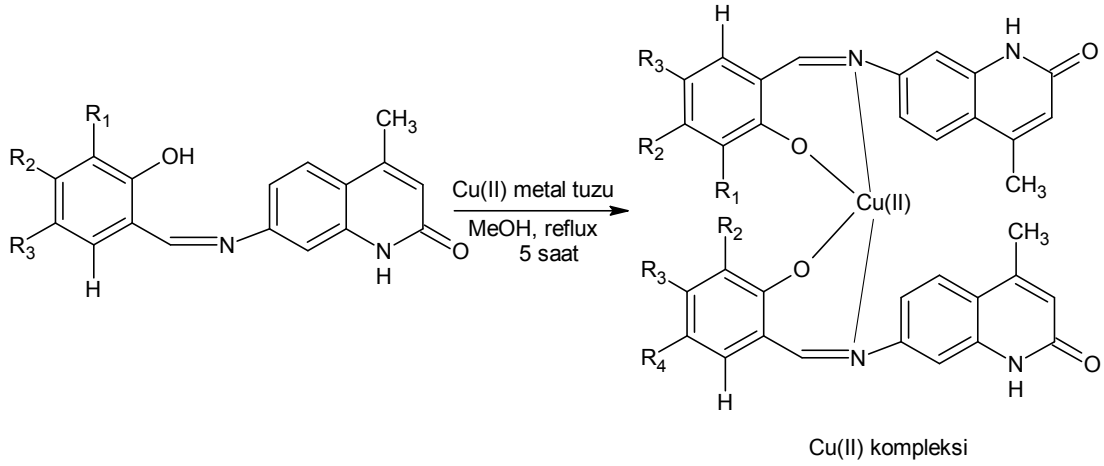
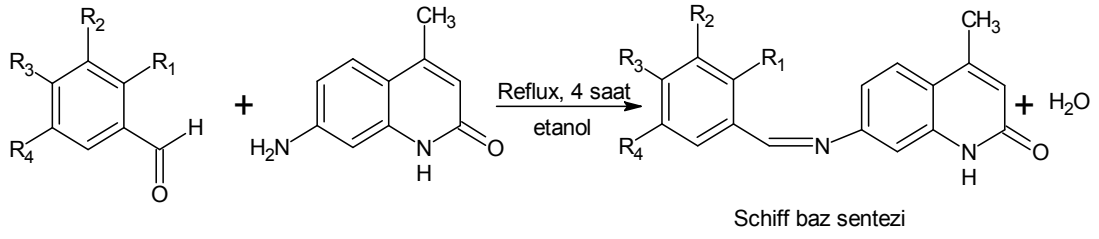
Sriram vd. (2006) yılında yaptıkları bir çalışmada Schiff bazının anti-HIV özelliğini araştırmışlar ve E izomeriyle Schiff bazını oluşturmak için karbonil bileşiğinin 1:1 oranında ana ilaçla glacial asetik asit varlığında kondenzasyonuyla abacavir'in ( 4-(2-amino-6-(siklopropilamino)-9H-purin-9-il)siklopent-2-enil)metanol) prodrug'ını (ön ilaç) sentezlediklerini bildirmişlerdir. Sentez işleminin mikrodalga fırında 3 dakikada %80 yoğunlukta radyasyon gönderilerek yapıldığını, elde edilen katının

etanolde yıkanıp, etanol-kloroform karışımında kristallendirildiğini ve verimin %64-89 arasında olduğunu belirtmişlerdir. Sentezlenen bileşikler içerisinde en etkili olanın (3-(2-(4-metilaminobenzilidenamino)-6-(siklopropilamino)-9H-purin-9-il) siklopentil)metanol olduğunu ve kendisinden çıkılan ana ilaçtan yaklaşık 32 kat daha büyük bir etkiye sahip olduğunu ayrıca bildirmişlerdir.



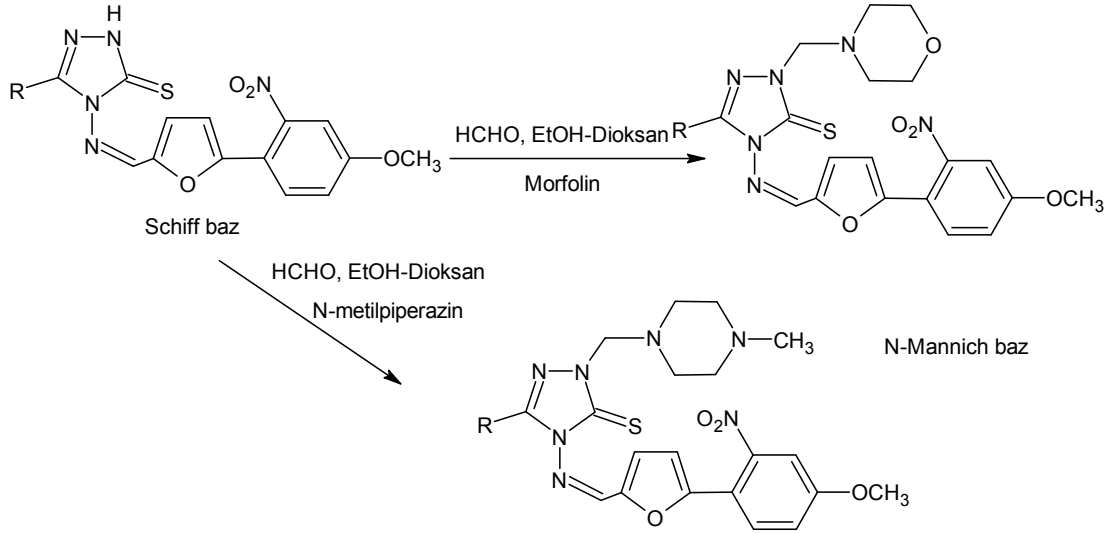
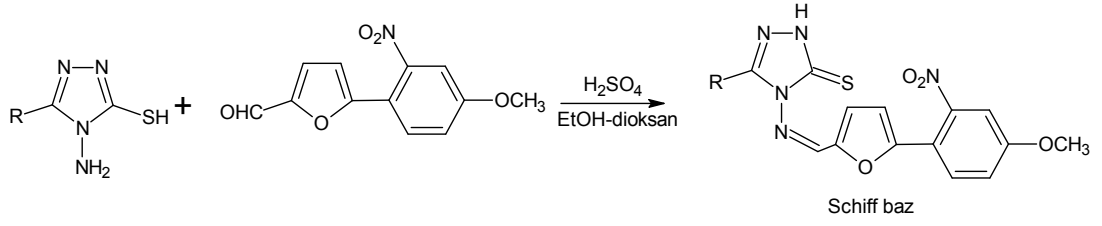
abacavir Schiff baz sentezi

Creaven vd. (2010) yılında yaptıkları bir çalışmada 7-amino-4-metil-kinolin-2(1H)-on ile süstitüe aromatik aldehytlerin kondenzasyonundan 13 farklı Schiff bazı ve onların Cu(II) komplekslerini sentezlediklerini bildirmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin *Candida albicans* mantar, Gram(+) ve Gram(-) bakterilere karşı antimikrobiyal özellikleri incelenmiş ve bileşiklerin anti-candida aktivitesi gösterdiği açıklanmıştır. Bileşikleri insan karaciğer kanser hücreleri Hep-G<sub>2</sub> üzerinde denediklerini ve standart olarak cis-platin bileşiğiyle kıyaslandığında birçok bileşiğin antikanser etki gösterdiğini de belirtmişlerdir.

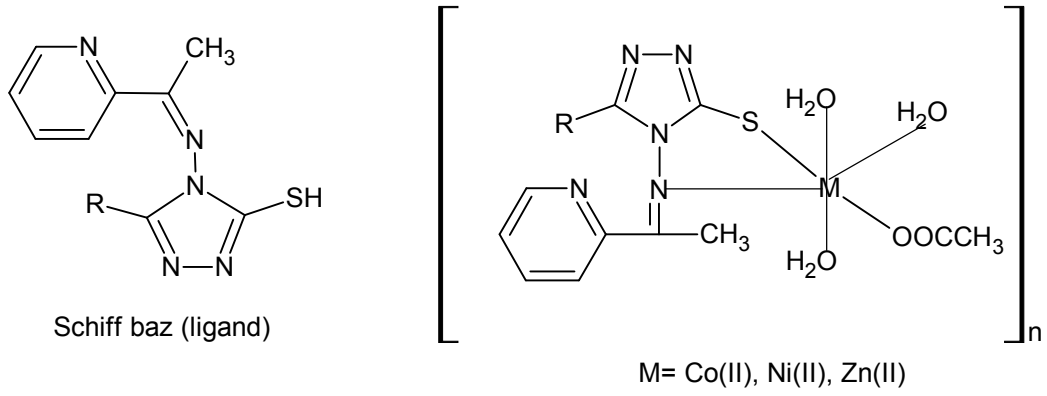


(7E)-7-(3-etoksi-2-hidroksibenzilidenamino)-4-metilkinolin-2(1H)-on  
Anticandida ve antikanser aktivite gösteren madde

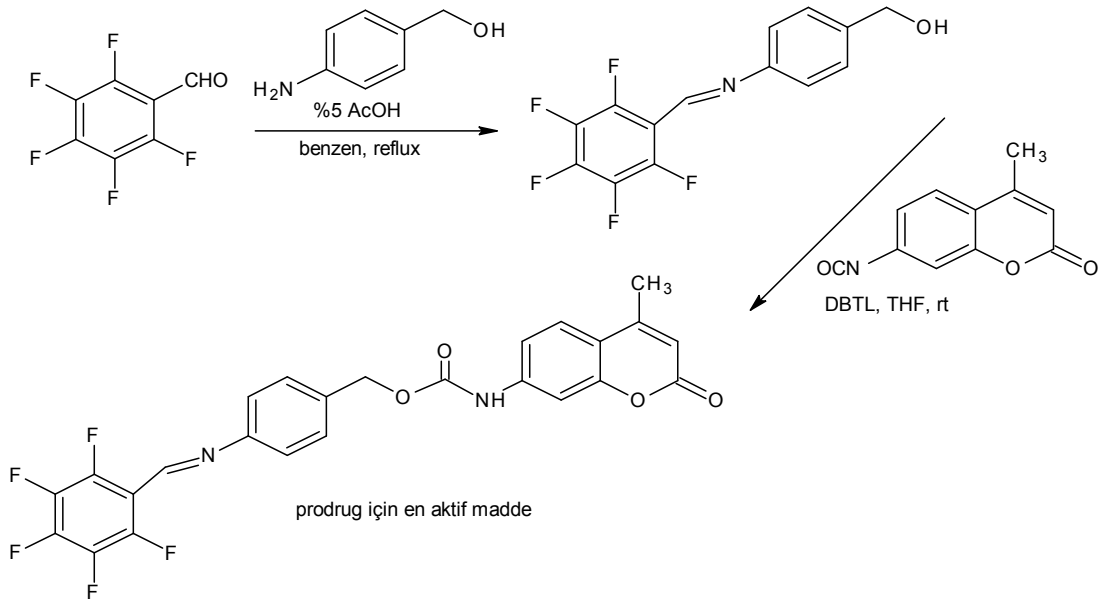
Holla vd. (2003) yılında yaptıkları bir çalışmada 3-sübstitüe-4-[5-(4-metoksi-2-nitrofenil)-2-furfuliliden]amino-5-merkpto-1,2,4-triazole Schiff bazını ve oradan yola çıkarak Schiff bazının formaldehit ve iki farklı sekonder aminle aminometilasyonu sonucu 2 farklı N-Mannich bazını elde ettiklerini bildirmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin tam yedi farklı kanser tipinde incelendiğini belirtmişlerdir. Bu kanser tiplerinin başlıca lösemi, akciğer, kolon, yumurtalık, böbrek, derinin melanosit hücrelerinden kaynaklanan bir çeşit tümör (melanoma), merkezi sinir sistemini (CNS) ilgilendiren tümörler olduğunu bildirmişlerdir. Bileşiklerin bazılarının az da olsa aktivitelerinin olduğunu ayrıca vurgulamışlardır.



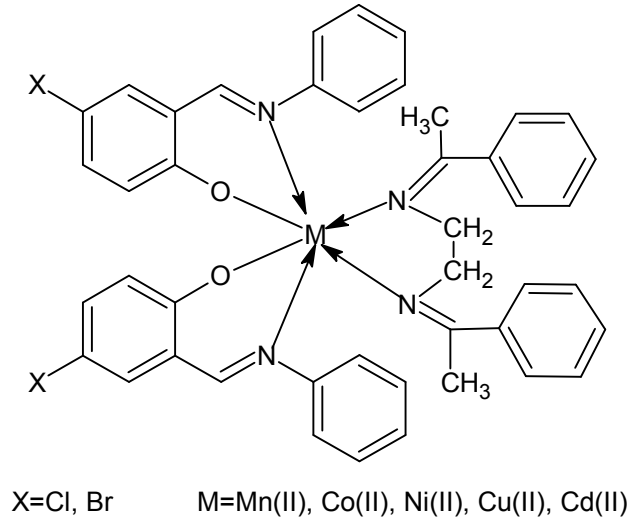
Singh vd. (2006) yılında yaptıkları bir çalışmada 2-asetilpiridin'le 4-amino-5-merkapt-3-metil-s-triazol ve 4-amino-3-etil-5-merkapt-s-triazol'ü ayrı ayrı kondanse edip iki ayrı ligand ve onların Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerini sentezlediklerini bildirmişlerdir. Komplekslerin termal çalışmalarını ve antibakteriyal aktivitelerini incelediklerini belirtmişlerdir. Yaptıkları antibakteriyal çalışmalarda heterosiklik bidentat Schiff bazlarını ticari olarak kullanımda olan birçok antibiyotikle (Ciprofloxacın, Chloramphenicol, Streptomycin) kıyasladıklarını ve sentezledikleri maddelerin onlardan çok daha aktif olduğunu vurgulamışlardır. Ayrıca kompleksleri kendi aralarında kıyasladıklarında Co(II) komplekslerinin Cu(II) komplekslerine oranla daha etken özellik gösterdiklerini de bildirmişlerdir.



Müller vd. (2010) yılında yaptıkları bir çalışmada p-aminobenzil alkol ve 12 farklı benzaldehitten türeyen asitliğe karşı duyarlı Schiff bazları sentezlediklerini bildirmişlerdir. Çalışmada hem pH 7.4'te hem de pH 5.0 'da stabil asit katalizörlü hidroliz kinetiğini florojenik bileşikler kullanarak incelediklerini belirtmişlerdir. Sonuç olarak 2 tane flor süstitüeli Schiff bazının istenilen özellikte olduğunu, pH 7.4'te stabilken pH 5.0'a indirildiğinde hidroliz etkisini gösterdiğini ancak pH 5.0-7.4 aralığında da sabit kaldığını bildirmişlerdir. Bununla birlikte antikanser ön ilacının gelişmesinde iyi bir adım olduğunu vurgulamışlardır.



Patel, N.H. vd. (2005) yaptıkları bir çalışmada bis(asetofenon)etilendiamin, 5-klorosalisilidenanilin ve 5-bromosalisilidenanilin ile yeni Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Cd(II) komplekslerini hazırladıklarını ve yapılarını karakterize ettiklerini bildirmişlerdir. Kompleks oluştururken önce 5-klorosalisilidenanilin ya da 5-bromosalisilidenanilinden yola çıkılarak ve yukarıda belirtilen metaller kullanılarak bis formlarını (bis(5-klorosalisilidenanilin)diakuaM(II)) ya da bis(5-bromosalisilidenanilin)diakuaM(II) ) oluşturmuşlardır. Bis formundaki yapılar ayrı ayrı bis (asetofenon)etilendiamin ile reaksiyona sokulup tamamen farklı ve yeni bir yapı sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin, ligandların ve ayrıca metal tuzlarının antimikrobiyal özellikleri incelenmiş ve komplekslerin ligand ve metal tuzlarına oranla *Salmonella typhi* isimli bakteriye, *Saccharomyces cerevisiae* isimli maya mantarına, *Lasiodiplodia theobromae* ve *Fusarium oxysporum* isimli mantarlara karşı daha etkin olduğu ayrıca bildirilmiştir.

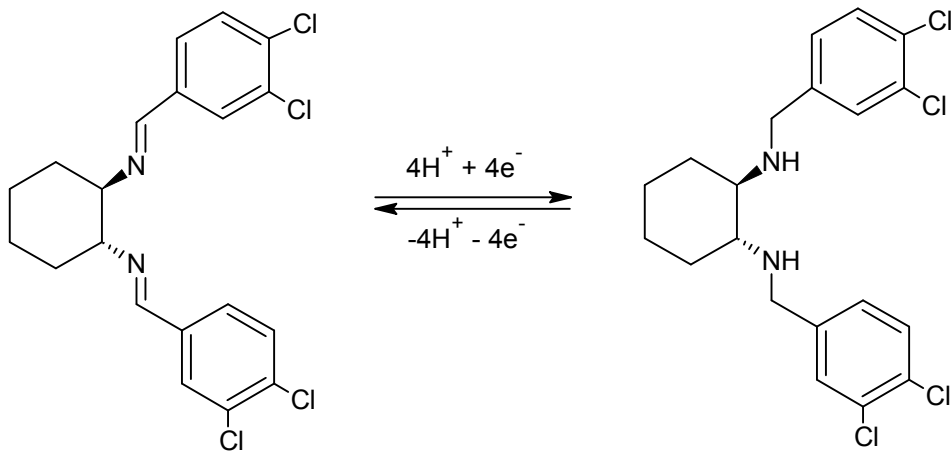




### 2.2.5. Schiff Bazlarının Elektrokimyasal Özellikleri

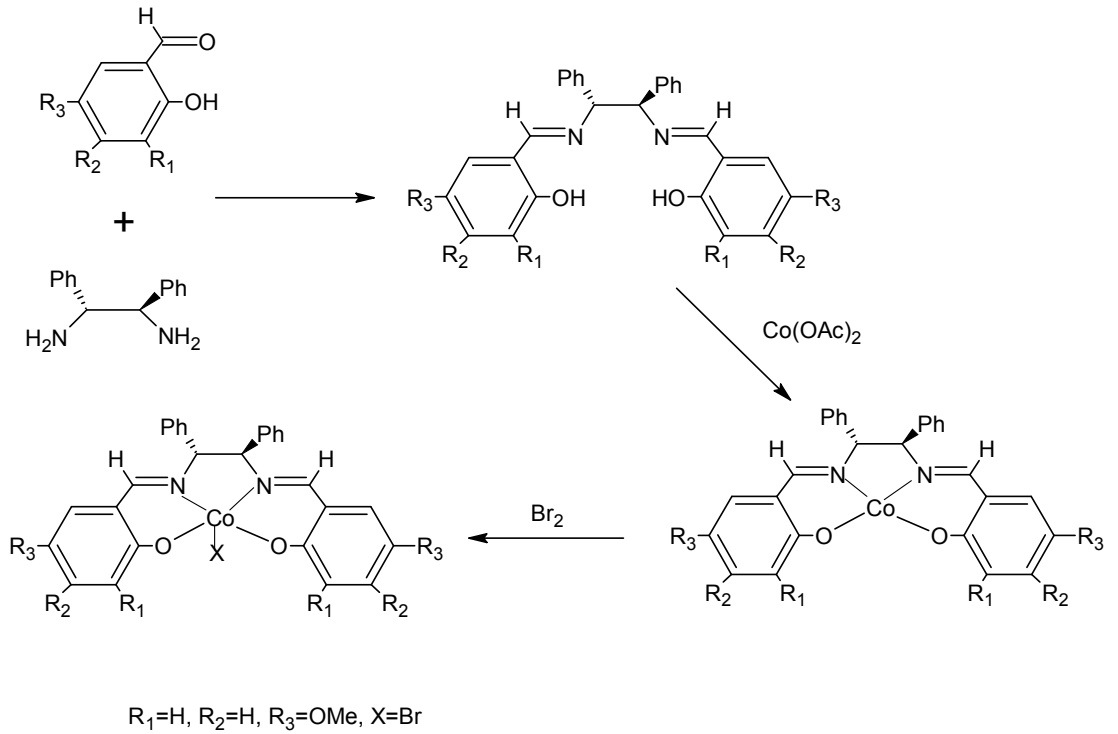
Schiff bazları, özelliklerinin kayda değer olması nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir. Bundan dolayı Schiff baz ligandlarının yapısını aydınlatmaya, Schiff baz metal komplekslerinin redoks potansiyellerini termodinamik olarak belirleyip adlandırmaya ve bu potansiyeller arasındaki ilişkiyi anlamaya yönelik oldukça güçlü bir istek mevcuttur (Yılmaz vd., 2009). Özellikle makrosiklik bileşiklerin kimyası biyorganik kimyada oldukça geniş bir uygulama alanı bularak son zamanlarda dikkat çekmiştir. Öyle ki birçok geçiş metali kompleksinin (Cu, Co, Ni) küçük moleküllerin aktivasyonunda katalizör olarak önemli bir rol üstlendiği bulunmuştur (Chandra ve Kumar, 2005). Bu konuda yapılan araştırmalarda çok farklı özellikler gün ışığına çıkmaktadır. Ortaya çıkan özelliklerinden biriside katalitik etkisidir.

Dolaz vd. (2010) yapmış olduğu bir çalışmada sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin katalitik özellikleri incelenmiş ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmada trans-N,N'-bis[(3,4-diklorofenil)metiliden]- sikloheksan-1,2-diamin ve onun Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri azot atomunun metalle kurduğu bağ sayesinde bidentat gibi davrandığı sonucuna varılmıştır. Substrat olarak sikloheksan seçilmiş ve Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin katalitik aktiviteleri gözlenmiştir. Oksidant olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmış ve mikrodalga şartlar altında gözlem gerçekleştirilmiştir. Yapılan gözlem sonucunda en iyi katalitik aktivite gösteren kompleksin Cu(II) olduğu tespit edilmiştir.



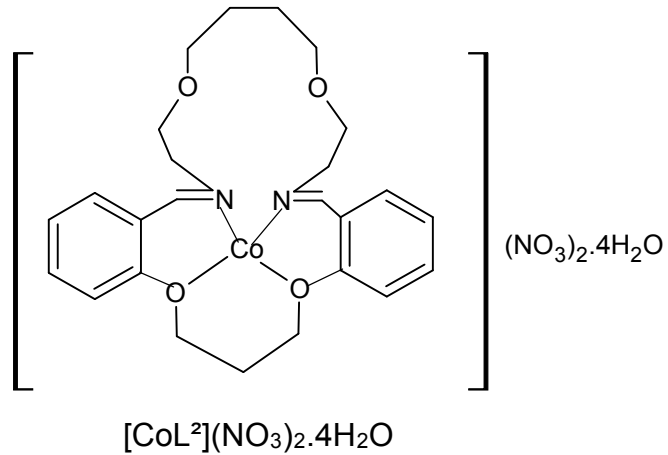
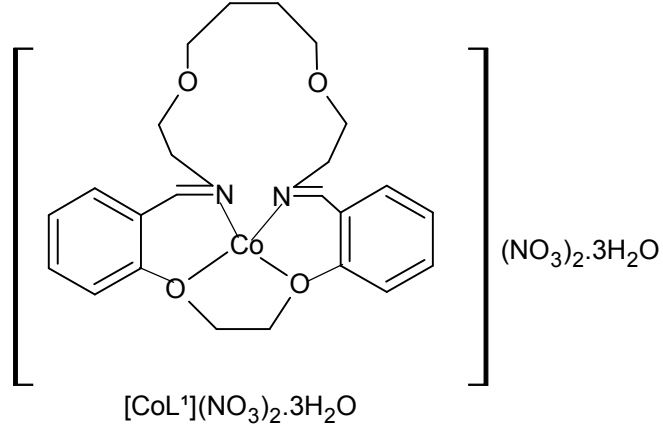
indirgenme - yükseltgenme

Fukuda ve Katsuki (1997) yaptıkları bir çalışmada stiren türevlerinin asimetrik siklopropanasyonu için etkili bir katalizör bulduklarını rapor etmişlerdir. 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit ve (1R,2R)-1,2-difeniletildiaminin etanol ortamında 1 gece boyunca karıştırılmıştır. Co(AcO)<sub>2</sub> ise azot atmosferinde etanolde çözülüp karışımın üzerine ilave edilerek 9 saat reflux gerçekleşmiş ve kahverenkli Co(II) kompleksi elde edilmiştir. Katalizör etkisini gösteren maddeyi elde edebilmek için ise Co(II) kompleksi diklorometanda çözülmüş ve üzerine yine diklorometanda çözülen Br<sub>2</sub> eklenip 1 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Bu yöntemle hazırlanan kompleksin trans-cis seçiciliğinde oldukça yüksek (%96) bir enantiyoseçiciliğe sahip olduğu rapor edilmiştir.



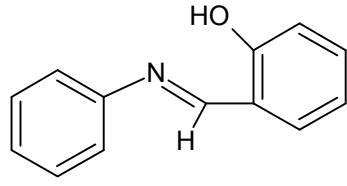
Yapılan çalışmalarda Schiff bazlarının farklı bir özelliği daha keşfedilmiştir. Schiff bazlarının iletkenlik özelliğine bakılmış ve bunun üzerine çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Yılmaz vd. (2009) yaptığı bir çalışmada (±)-trans-1,2-diaminosikloheksan veya 1,4-bis-(3-aminopropoksi)bütan ile salisilaldehit türevlerinin reaksiyonundan dört makrosiklik Schiff bazı ve onun kobalt kompleksleri sentezlenmiştir. Metal-ligand arasındaki oran 1:1 olarak tespit edilmiş ve komplekslerin tetrahedral geometride olduğu ileri sürülmüştür. Makrosiklik Co(II) komplekslerinin 10<sup>-3</sup> M DMF'de molar iletkenliğinin 1:2 elektrolit olduğunu

gözlemlenmişlerdir.  $N_2O_2$  donör atomlara sahip tüm komplekslerin geri dönüşümsüz bir indirgenme gösterdiği ve bazı Co(II) komplekslerinin hem anodik hem de katodik dalga gösterdiği belirtilmiştir.

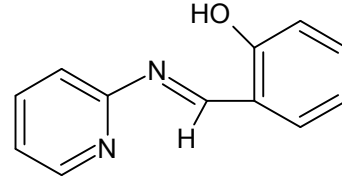


Hem anodik hem de katodik dalga gösteren Co(II) kompleksleri

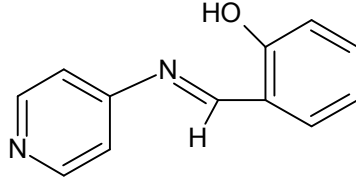
Abdel-Latif vd. (2007), yaptıkları çalışmada eşit mol sayıda salisilaldehit ile sırasıyla anilin, 2-aminopiridin, 4-aminopiridin ve 2-aminopirimidin kondenzasyonundan dört ayrı Schiff bazı ve onların Cr(III), Mn(II), Fe(III) ve Cu(II) gibi bazı geçiş metalleriyle olan 1:1 ve 1:2 kompleksleri sentezlenmiştir. Daha sonra Schiff bazının Cr(III), Mn(II), Fe(III), Ni(II) ve Cu(II) Komplekslerinin oluşturulduğu bildirilmiştir. Komplekslerin termogravimetrik analizleri yapılmış, bozunma ve termal dehidrasyonları kinetik olarak Coats-Redfern denklemine göre integral metodu kullanılarak çalışılmıştır. Komplekslerin termal bozunmalarının ikinci derece kinetiğin altında olduğu bildirilmiştir.



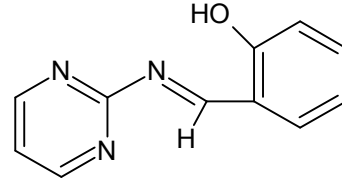
Fenil ile elde edilen Schiff baz



2-piridinil ile elde edilen Schiff baz

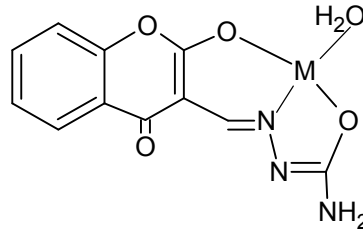


4-piridinil ile elde edilen Schiff baz



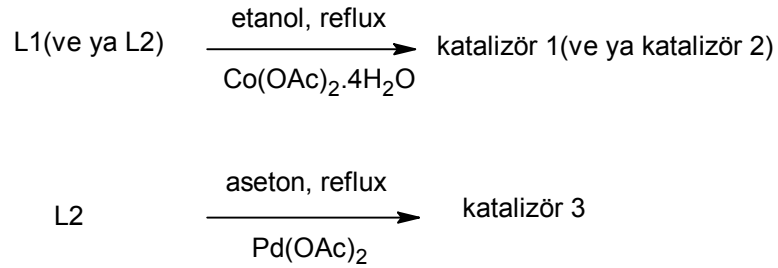
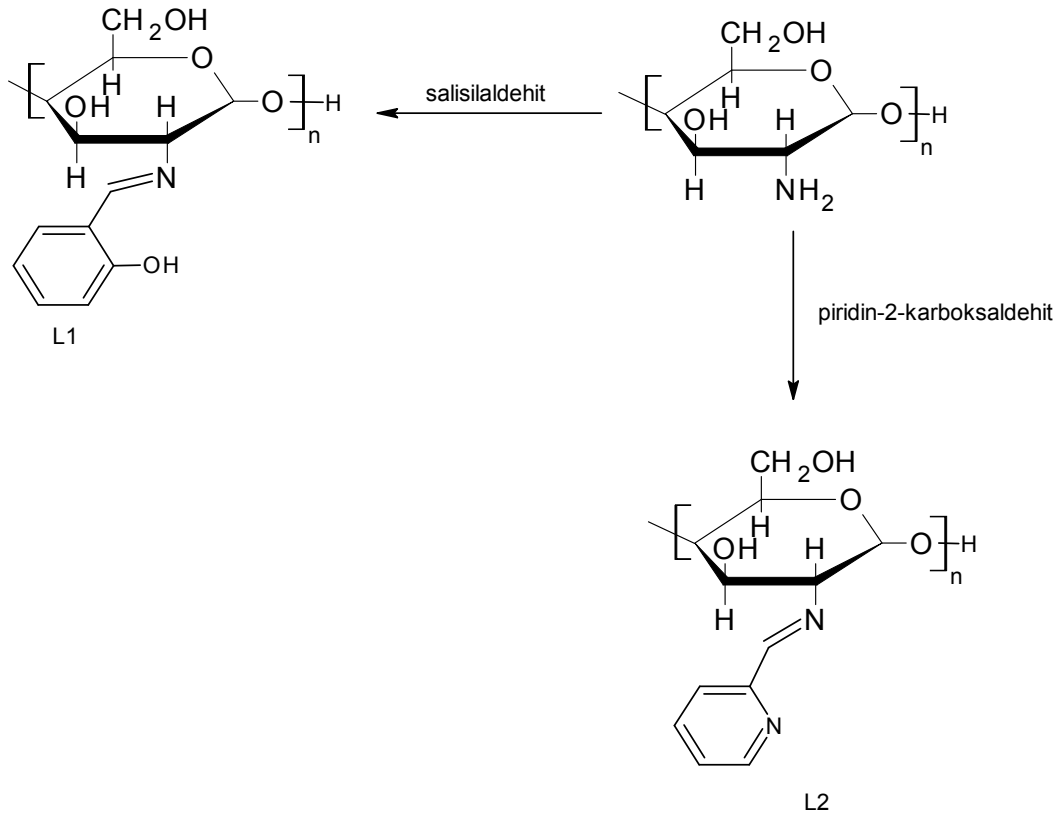
2-pirimidinil ile elde edilen Schiff baz

Yapılan bir çalışmada 3-formil-4-hidroksikumarin ve semikarbazondan bir Schiff bazı elde edilmiş ve bu Schiff bazının Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) ve Hg(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Yapıları elementel analiz, molar iletkenlik, magnetik moment, IR ve NMR yöntemiyle de karakterize edilmiştir. Veriler oluşan komplekslerin 1:1 stokiyometride olduğunu göstermiştir. Ayrıca komplekslerin hiçbirinde elektrolitik iletkenlik görülmemiştir (Joseph ve Mehta, 2007).

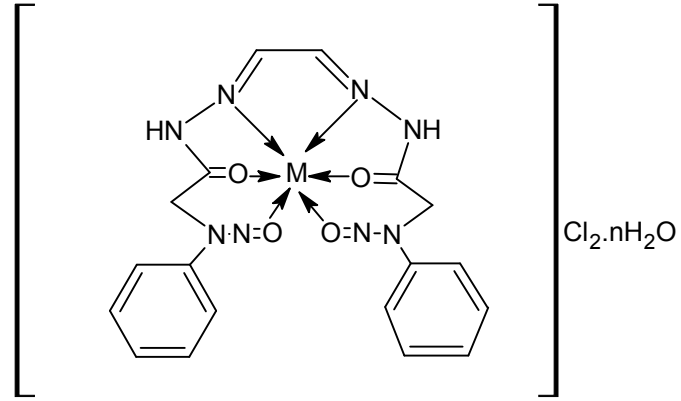
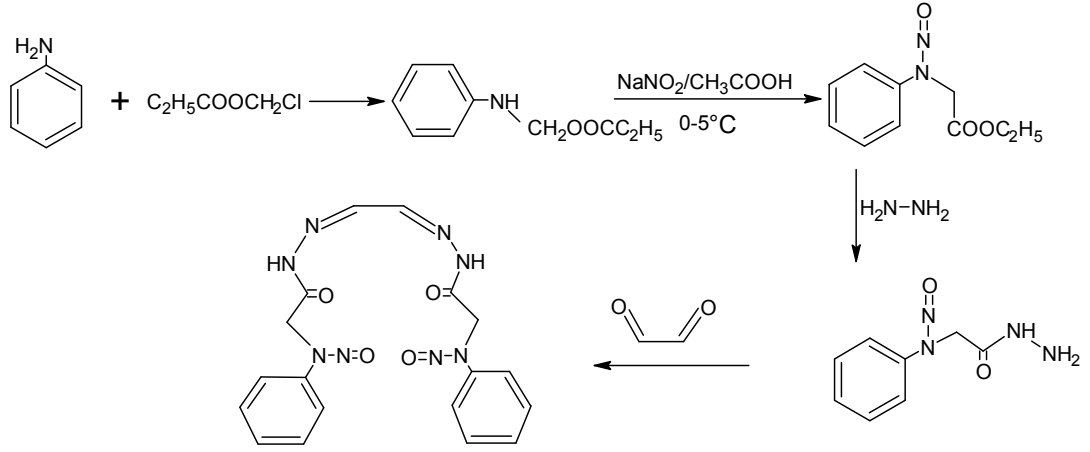


M: Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Hg(II)

Tong vd. (2005) yaptıkları bir çalışmada, kitosan Schiff bazını ve onun Co(II) ve Pd(II) komplekslerini sentezlediklerini ve bu komplekslerin katalizleme özelliklerini araştırdıklarını rapor etmişlerdir. Komplekslerin oksijen ile heterojen sikloheksanın yükseltgenmesinde oldukça iyi olduğu bildirilmiştir. Ayrıca komplekslerin lineer ve hacimli siklik alkanların oksidasyonunda da etkili olduğu belirtilmiştir. Salisilaldehit-kitosan Schiff bazının Co(II) kompleksinin sikloheksanın oksidasyonunu katalizlemede oldukça iyi olduğu ve %96'lık bir seçicilik gösterdiği kaydedilmiştir.

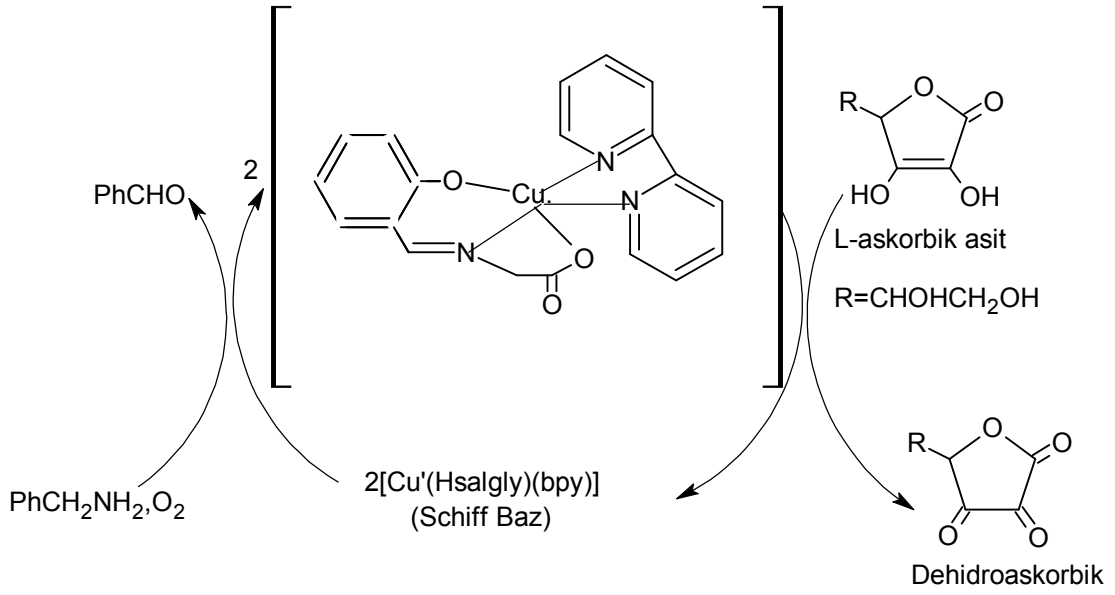


Patil vd. (2010a) yaptıkları bir çalışmada yeni  $\text{N}_2\text{O}_4$  donörlü hekzadentat makrosiklik yapıda olan glioksalbis(N-nitrozofenilglisin)'i ve onun  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  komplekslerini sentezlediklerini bildirmişlerdir. Bu bileşiklerin termal, spektral ve iletkenlik ölçümlerinin yapıldığı belirtilmiştir. Tüm sentezlenen bileşiklerin *E. Coli*, *Bacillus cirroflagellosus*, *Aspergillus niger* ve *Candida albicans* isimli bakteriler üzerinde denendiğini ve en iyi sonucun  $\text{Cu(II)}$  kompleksi tarafından verildiğini belirtmişlerdir.  $\text{Cu(II)}$  kompleksinin etanolde metal tuzu çözülerek üzerine yine etanolde çözülen Schiff baz ligandını ekleyip 4-5 saat reflux edilerek sentezlendiğini belirtmişlerdir.

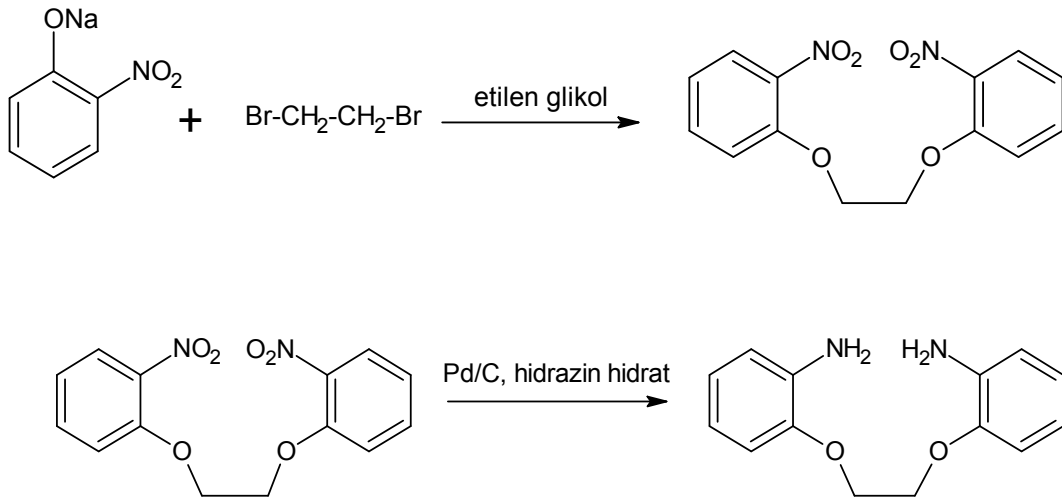


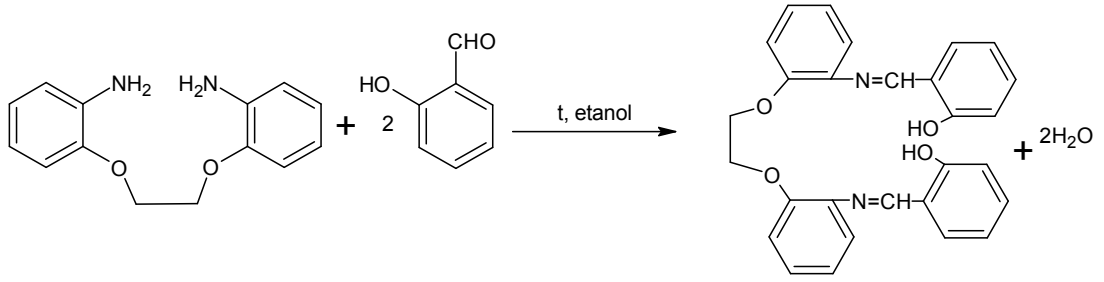
M= Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II)

Reddy vd. (2000) yaptıkları bir çalışmada üç dişli glisinatosalisilaldimin Schiff bazını ve onun Cu(II) kompleksini elde ettiklerini belirtmişlerdir. Bakır kompleksini karakterize ettikten sonra katalitik özelliklerini incelediklerini ve kompleksin moleküler oksijenle askorbik asitin oksidasyonunda katalitik aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. Ayrıca aynı kompleksin dopamin  $\beta$ -hidroksilazın  $\text{Cu}_B$  bölgesindeki aktivitesine benzeyen bir modelle benzilaminin benzaldehite dönüşmesini de etkilediği belirtilmiştir.

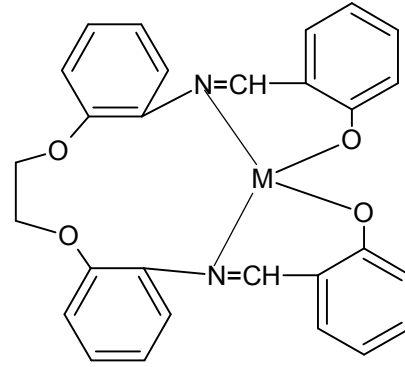


Temel vd. (2003) yaptıkları bir çalışmada, salisilaldehit ve 1,2-bis-(o-aminofenoksi)etan'dan türeyen ONNO dört dişli N,N'-bis(salisiliden)-1,2-bis-(o-aminofenoksi)etan Schiff bazını ve onun Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerini sentezlediklerini bildirmişlerdir. Ligandın Zn(II) ve Cu(II) tuzlarıyla yapılan komplekslerinin iletkenlik özellikleri üzerinde durulmuştur. Komplekslerin farklı çözücü ortamlarındaki iletkenlik özellikleri incelenmiş olup Zn kompleksinin metanolde, Cu kompleksinin ise dioksan/su karışımında daha stabil ve etkili olduğu görülmüş ve komplekslerin iletkenlikleri üzerinde kullanılan çözücü sistemlerinin de etkili olduğu görüşünü bildirmişlerdir.





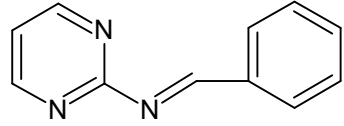
N,N'-bis(salisiliden)-1,2-bis-(o-amino fenoksi)etan



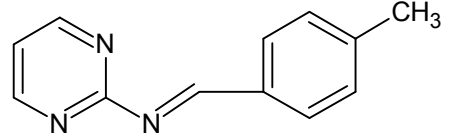
M= Cu(II), Ni(II), Zn(II)

Ashassi-Sorkhabi vd. (2005) yaptıkları bir çalışmada 1M HCl çözeltisi içerisinde yumuşak çelik (düşük karbonlu) için korozyon inhibitörü olarak benziliden-pirimidin-2-il-amin, (4-metil-benziliden)-pirimidin-2-il-amin ve (4-kloro-benziliden)-pirimidin-2-il-aminin etkisini araştırdıklarını ve ağırlık kaybı ölçümü ile elektrokimyasal olayları gözlemlediklerini bildirmişlerdir. Araştırmalar bileşiklerin çok düşük konsantrasyonlarda uygulansa dahi yine de etkili olduklarını göstermiştir. Çalışmada sıcaklık ve konsantrasyon parametreleri üzerinde durulmuş, sıcaklık arttığında korozyon inhibisyonunun azaldığı, konsantrasyon arttığında ise korozyon inhibisyonunun arttığı görülmüştür. Yapı-aktivite ilişkisinin burada da var olduğu benzen halkasında -Cl ve -CH<sub>3</sub> sübstitüentleri olduğunda inhibisyon etkisinin arttığını belirtmişlerdir. Çelik yüzeyindeki Schiff baz adsorpsiyonunun kendiliğinden ve Langmiur izotermine uygun olarak gerçekleştiği de ayrıca vurgulanmıştır.

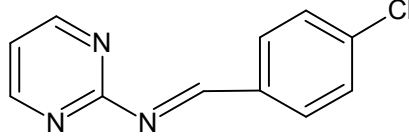




benziliden-pirimidin-2-il-amin

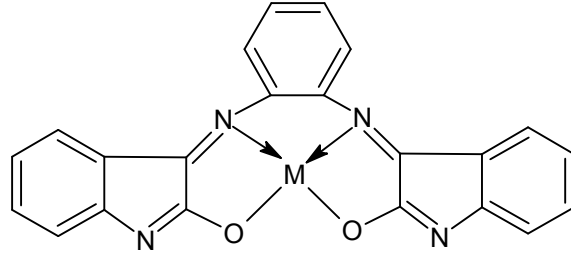


(4-metil-benziliden)-pirimidin-2-il-amin



(4-kloro-benziliden)-pirimidin-2-il-amin

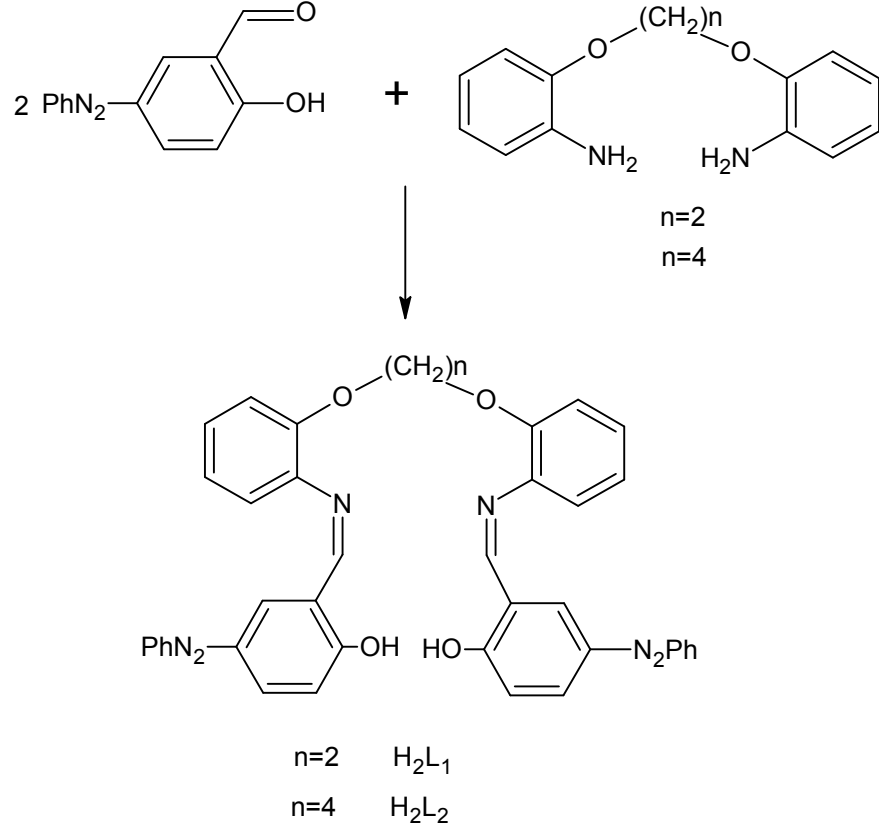
Hassaan ve Khalifa (1993) yaptıkları bir çalışmada isatin ve o-fenilendiamin'den Schiff bazını ve ondan yola çıkarak Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) komplekslerini elde ettiklerini bildirmişlerdir. Yapıların elementel analiz, <sup>1</sup>H-NMR, IR, molar iletkenlik ve magnetik moment ölçümü gibi analiz yöntemleriyle aydınlatıldığı belirtilmiştir. Kompleks yapılarının 1:1 metal-ligand stokiyometrisinde oluştuğu ve Schiff bazının dört dişli ONNO olarak davrandığı ileri sürülmüştür. Ni(II) kompleksi için kare düzlem yapı önerilmiş ve komplekslerin hiç birinde elektrolitik bir özellik gözlenmediği ayrıca vurgulanmıştır.



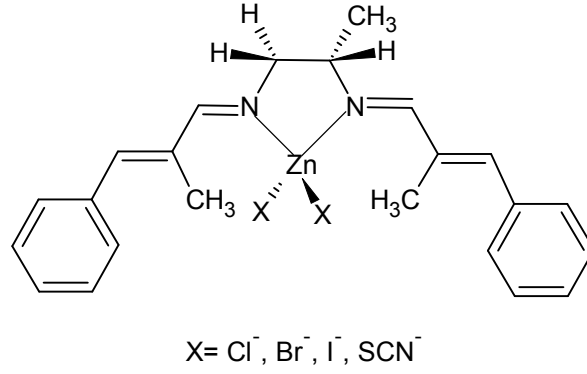
M= Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II)

Khandar vd. (2005) yaptıkları bir çalışmada 5-fenilazo salisilaldehit ile ayrı ayrı 2-[2-(2-aminofenoksi)etoksi]anilin ve 2-[4-(2-aminofenoksi)bütoksi]anilin isimli aminin tepkimeye girmesiyle N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> potansiyelli iki ayrı Schiff bazı (H<sub>2</sub>L<sub>1</sub> ve H<sub>2</sub>L<sub>2</sub>) ve onların Cu(II) ve Ni(II) komplekslerini sentezlediklerini belirtmişlerdir. Komplekslerin yapı aydınlatmasında CuL<sub>1</sub> kompleksi N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donörü etrafında kare düzlem geometri sergilerken, NiL<sub>2</sub> kompleksinin N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> donörü etrafında bozuk oktahedral yapı sergilediğini belirtmişlerdir. H<sub>2</sub>L<sub>1</sub> ve tüm komplekslerin tetradentat olarak davrandığı ancak H<sub>2</sub>L<sub>2</sub> ligandının heksadentat olarak hareket ettiği ayrıca

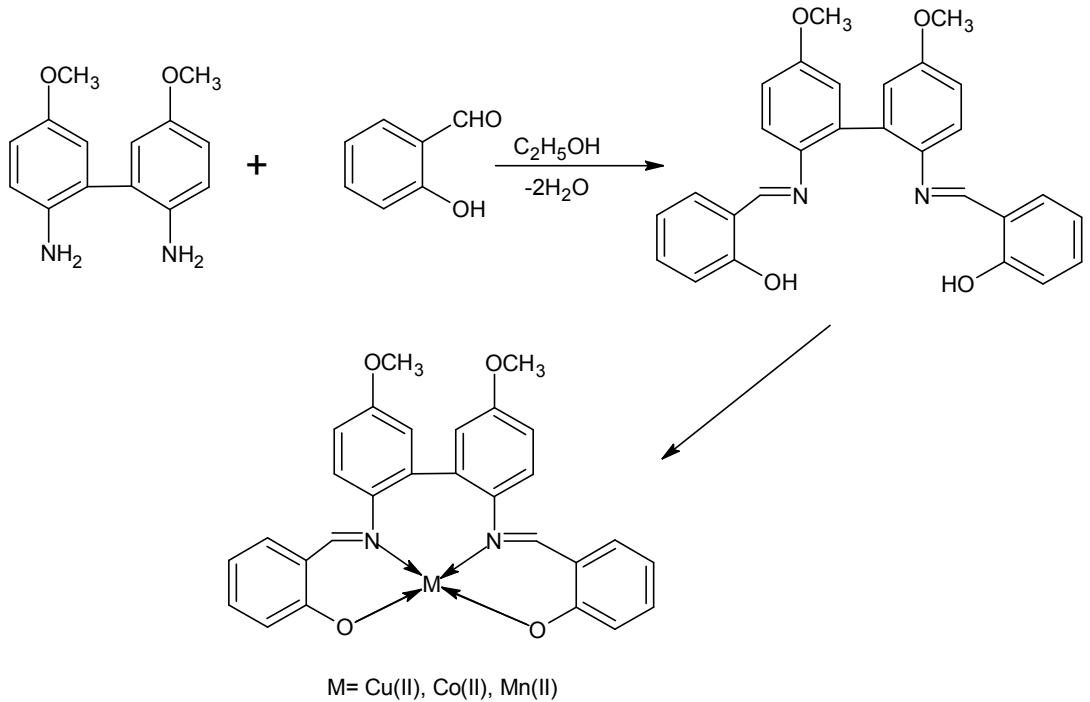
vurgulanmıştır. Komplekslerin elektrokimyasal özellikleri incelenmiş ve Cu(II) kompleksinin negatif alanda hemen hemen geri dönüşümlü bir redoks dalgası sergilediği belirtilmiştir.



Montazerzohori vd. (2009) yaptıkları bir çalışmada yeni asimetrik bidentat bir Schiff baz ligandı olan N(E),N'(E)-bis[(E)-2-metil-3-fenilalliliden]propan-1,2-diamin bileşiğini sentezlediklerini bildirmişlerdir. Çalışmada Schiff bazının tam 4 tane farklı Zn kompleksi sentezlenmiştir. Sentez bileşiklerinin tümünün yapısı karakterize edilerek aydınlatılmıştır. Yapılan ölçümlerde bileşiklerin iletkenlik ölçümleri alınmış ve DMF çözücü ortamında bileşiklerin hiçbirinin elektrolit özellik göstermediği bildirilmiştir.



Tai vd. (2003) yaptıkları bir çalışmada salisilaldehit ve 2,2'-bis(p-metoksifenilamin)'den türeyen bir Schiff bazı elde ettiklerini ve Cu(II), Co(II), Mn(II) gibi geçiş metallerini kullanarak da komplekslerini oluşturduklarını bildirmişlerdir. Ligand ve komplekslerin spektral ve elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Mn(II) kompleksinin ligandla kıyaslandığında oldukça yüksek elektrokimyasal aktivite gösterdiği, Cu(II) ve Co(II) kompleksinin ise liganda oranla çok daha düşük bir aktivite sergilediği ayrıca vurgulanmıştır.



## BÖLÜM 3

### GEREÇ VE YÖNTEMLER

#### 3.1. Gereçler

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmamızda kullanılan kimyasal maddeler Merck firmasından temin edilmiş olup, katalog numaraları ile birlikte aşağıdaki **Tablo 1**'de belirtilmiştir.

**Tablo 1.** Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Adı	Firma Adı	Katalog No
Semikarbazit.HCl	Merck	8183690100
Sodyum asetat	Merck	1062671000
Asetofenon	Merck	8000281000
Etil alkol	Merck	1009832500
Dietil Eter	Merck	1009265000
Kalsiyum klorür	Merck	1023780500
Dibenzoilmetan	Merck	8205380100
Okzalil klorür	Merck	8070660500
Toluen	Merck	1083232500
Bütanol	Merck	8222622500
Asetik asit(glacial)	Merck	1000632500
Hidroklorik asit	Merck	1003172500
2-hidroksi-5-kloroasetofenon	Aldrich	383384
Asetonitril	Merck	1000302500
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
Pd(AcO) <sub>2</sub>	Merck	8180560005

### 3.1.2. Kromatografik Analizler

Yapılan sentez çalışmalarında reaksiyonun gidişatını gözlemleyebilmek ve reaksiyon sırasında oluşan ürünlerin saflık derecesini ölçebilmek için İTK (İnce Tabaka Kromatografisi)'dan yararlanılmıştır.

İTK kromatografisinde 0-25 mm kalınlığında silikajel 60 F<sub>254</sub> (Merck) ile kaplanmış 20x20 cm boyutlarında adsorban özelliği taşıyan kromatografik plaklar kullanılmıştır.

Çözücü sistemi olarak ise;

ÇS-1: Kloroform

ÇS-2: Kloroform-Metanol (10:1) kullanılmıştır.

İTK kromatografisini uygulama işleminde kromatografi tankına uygun çözücü konularak ortamın çözücü buharıyla doyumu sağlanmıştır. Plaklar numunelerin sayısına uygun olarak kesilmiş ve alt kısımdan 1 cm, üst kısımdan ise 0.5 cm boşluk bırakılıp düzgünce yatay birer çizgi çizilmiştir. Numuneler uygun çözücülerde çözülerek İTK plağı üzerinde belirlenen noktalara yerleştirilmiştir. Çözücü plak üzerinde kurduktan sonra plak tanka yerleştirilmiştir. Tank içerisindeki çözücü plak üzerinde ilerlerken numuneleri de peşinde sürüklemiştir. Çözücü üst çizgiye ulaştığında İTK kartı tanktan çıkarılıp kuruması beklenmiş daha sonra ise 254 nm dalga boyundaki UV ışığı altında bakılarak alttaki çizgiden uzaklığı ve diğer örneklerin başlangıç çizgisine olan uzaklıklarıyla kıyaslama yapılmıştır. Numuneler farklılıklarına göre (polarlık, apolarlık vb.) farklı olarak sürüklenmiş ve bu sürüklenmeler göz önüne alınarak reaksiyonun bitip bitmediği ya da numunelerin saflığı incelenmiştir.

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

Seztediğimiz kimyasalların erime noktalarının tayini, EZ-Melt Automated Melting Point Apparatus marka (SRS) cihaz ile ISOLAB marka kapiler mikrotüpler kullanılarak yapılmış olup, sonuçlar olduğu şekliyle sunulmuştur.

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

Sentezlenen bileşiklerin elementel analizleri (C, H, N) Gaziantep Üniversitesi Kimya Araştırma Laboratuvarlarındaki Thermo Scientific Flash 2000 model elementel analiz cihazıyla 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 190-1100 nm aralığında alınmıştır.

#### **3.1.5.2. FTIR Spektrumları**

Infrared (IR) analizleri, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarlarındaki Shimadzu FTIR (8000) model spektrometresinde (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) yapılmıştır.

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

Sentezlenen bileşiklerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Bruker (DPX-400 MHz) High Performance Digital FT-NMR spektrometre cihazıyla yaklaşık 50 mg maddenin  $\text{DMSO-}d_6$  içindeki çözeltisinden alınmıştır. Piklerin kimyasal kayma değerleri ppm cinsinden, etkileşme sabitleri de Hz cinsinden verilmiştir.

#### **3.1.5.4. <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları**

Sentezlenen bileşiklerin <sup>13</sup>C-NMR spektrumları, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Bruker High Performance Digital FT-NMR (400 MHz) spektrometre cihazıyla yaklaşık 50 mg madde DMSO-*d*<sub>6</sub> çözücüsünde çözülerek alınmıştır. Piklerin kimyasal kayma değerleri ppm cinsinden verilmiştir.

#### **3.1.5.5. Magnetik Duyarlılık Ölçümleri**

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

#### **3.1.5.6. TGA Spektrumları**

Sentezlenen komplekslerin termogravimetrik analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarlarındaki Setaram Labsys TGA/DTA model termogravimetrik analiz cihazıyla yapılmıştır.

#### **3.1.5.7. Elektrolitik İletkenlik Ölçümleri**

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

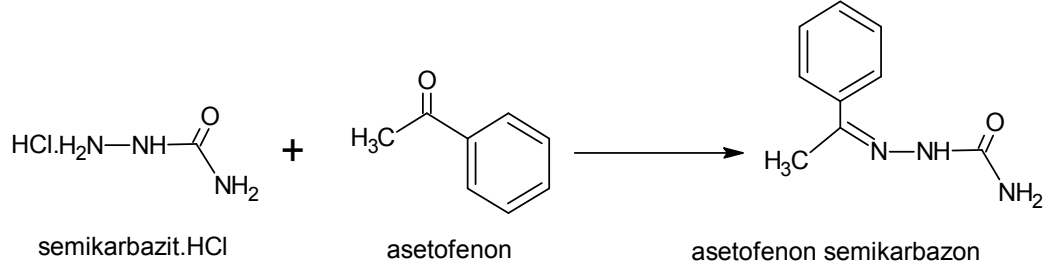
### **3.2. Yöntemler**

Literatürde verildiği üzere 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion (furandion) ve asetofenon semikarbazon sentezlendi (Ziegler vd., 1967; Ott vd., 1976; Dikmen ve Ergener, 1984). Bu iki maddenin sentezinin ardından yine literatürde verildiği üzere toluende geri soğutucu altında bu iki maddenin reksiyona girmesiyle aminoalkilpirimidin-2-on türevi sentezlendi. Sentezlenen bileşiğin hidrolizinden başlangıç maddesi olarak kullanılan 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on

(PA) elde edildi (Akçamur vd., 1989). Yukarıda belirtilen PA'nın sentez mekanizması Şema 1'de detaylı olarak verilmiştir.

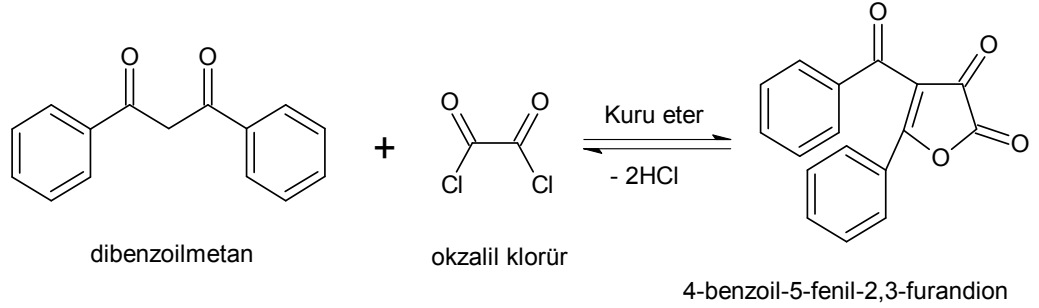
### 3.2.1. Asetofenon Semikarbazon Sentezi

Literatürde verildiği üzere semikarbazit.HCl ve asetofenonun reaksiyonundan asetofenon semikarbazon sentezlenmiştir (Dikmen ve Ergener, 1984).



### 3.2.2. Furandion Sentezi

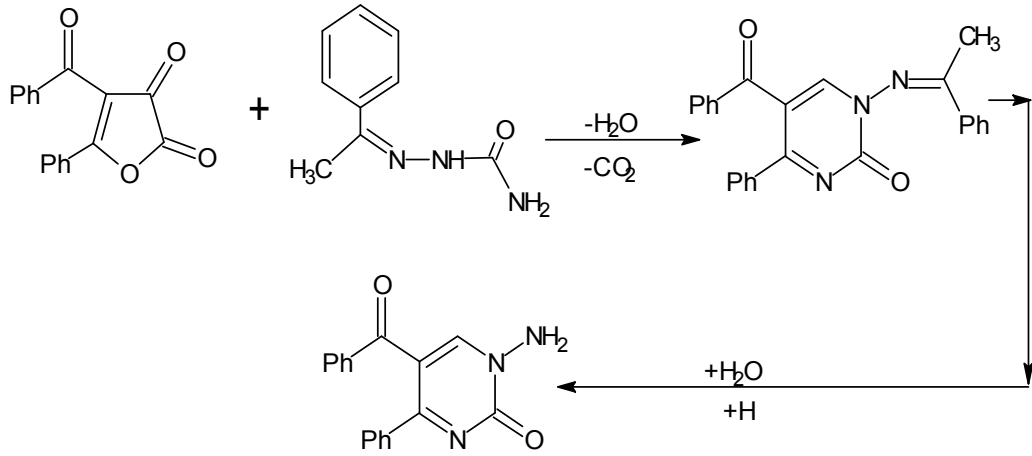
Literatürde verildiği üzere Dibenzoilmetan ile okzalil klorür reaksiyona sokularak 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion elde edildi (Ziegler vd., 1967; Ott vd., 1976).



### 3.2.3. 1-Amino-5-Benzoil-4-fenil-1H pirimidin-2-on (N-aminopirimidin) Sentezi

Yukarıdaki literatür bilgileri ışığı altında elde edilen furandion toluende geri soğutucu altında asetofenon semikarbazon ile muamele edilerek amino-alkilpirimidin-2-on türevi sentezlendi, daha sonra bu maddenin hidrolizi ile esas çıkış maddesi olan 1-Amino-5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-on (N-aminopirimidin) elde edildi (Akçamur vd., 1989).





Şema 1. PA'nın sentez mekanizması

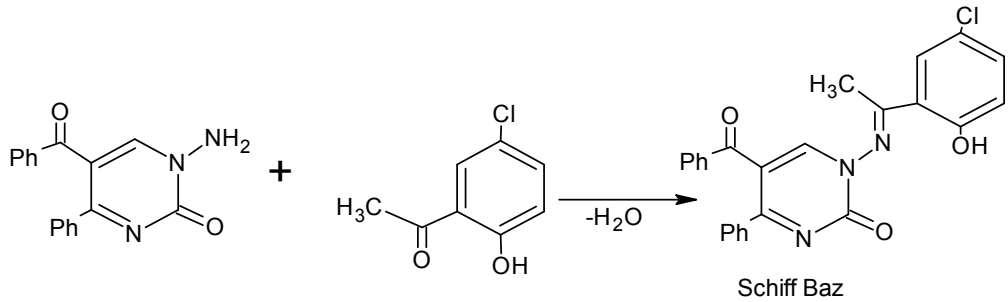
## BÖLÜM 4

### BULGULAR

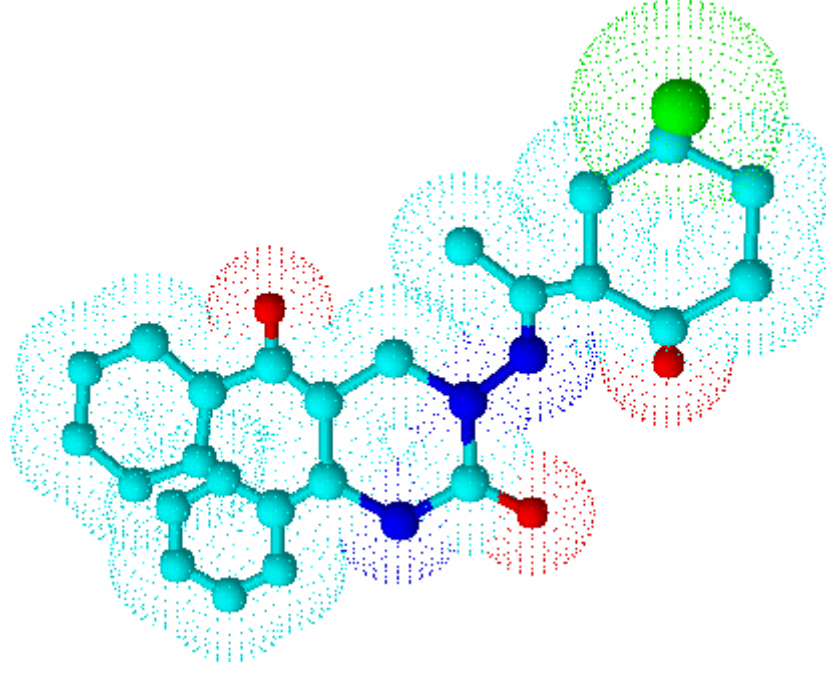
#### 4.1. Sentezlenen Maddeler

##### 4.1.1. N-aminopirimidin ve 2-hidroksi-5-kloroasetofenon'un Reaksiyonundan Schiff Bazı Sentezi (1)

Bir balon içerisine 0.291 g (0.1 mmol) N-aminopirimidin alınarak 40 ml n-bütanolde ve 80°C'de geri soğutucu altında çözüldü. Üzerine 0.170 g (0.1 mmol) 2-hidroksi-5-kloroasetofenon eklenip karıştırılarak çözünmesi beklendi. Reaksiyon ortamındaki maddeler çözülünce ortama 0.1 g CH<sub>3</sub>COONa ilave edildi. CH<sub>3</sub>COONa eklenir eklenmez ani bir renk değişikliği kaydedildi. Renksiz olan reaksiyon ortamı önce kahve-pembe sonra ise hafif sarımtırak bir hâl aldı ve reaksiyon süresi boyunca oluşan sarılık iyice belirginleşti. Reaksiyon 24 saat boyunca reflux edildi. Reaksiyonun gidişatı İTK ile izlendi. Daha sonra reaksiyon ortamı oda sıcaklığında soğuması için bırakıldı. Soğuyan madde içerisinde hafif sarı renkli katılar oluşmaya başladı. Oluşan katı maddeler süzüldü, kristallendirildi ve kurumaya bırakıldı. 0.350 g, (%79 verim), e.n. 311-312 °C. Asetonitril, metanol, tetrahidrofuranda çözünür, saf suda çözünürlüğü azdır.



Şema 2. Schiff Baz Sentez Mekanizması



1-[[1-(5-kloro-2-hidroksifenil)etiliden]amino]-4-fenil-5-benzoil-pirimidin-2-on (**1**)

**Şema 3.** Sentezlenen Schiff Bazının IUPAC'a Göre Adlandırılması ve Üç Boyutlu Gösterimi

#### 4.1.1.1. Spektroskopik Analiz Verileri

**UV (DMF,  $\lambda_{\max}$  nm, (Abs.)):** 331 (0.377), 303 (0.251) nm.

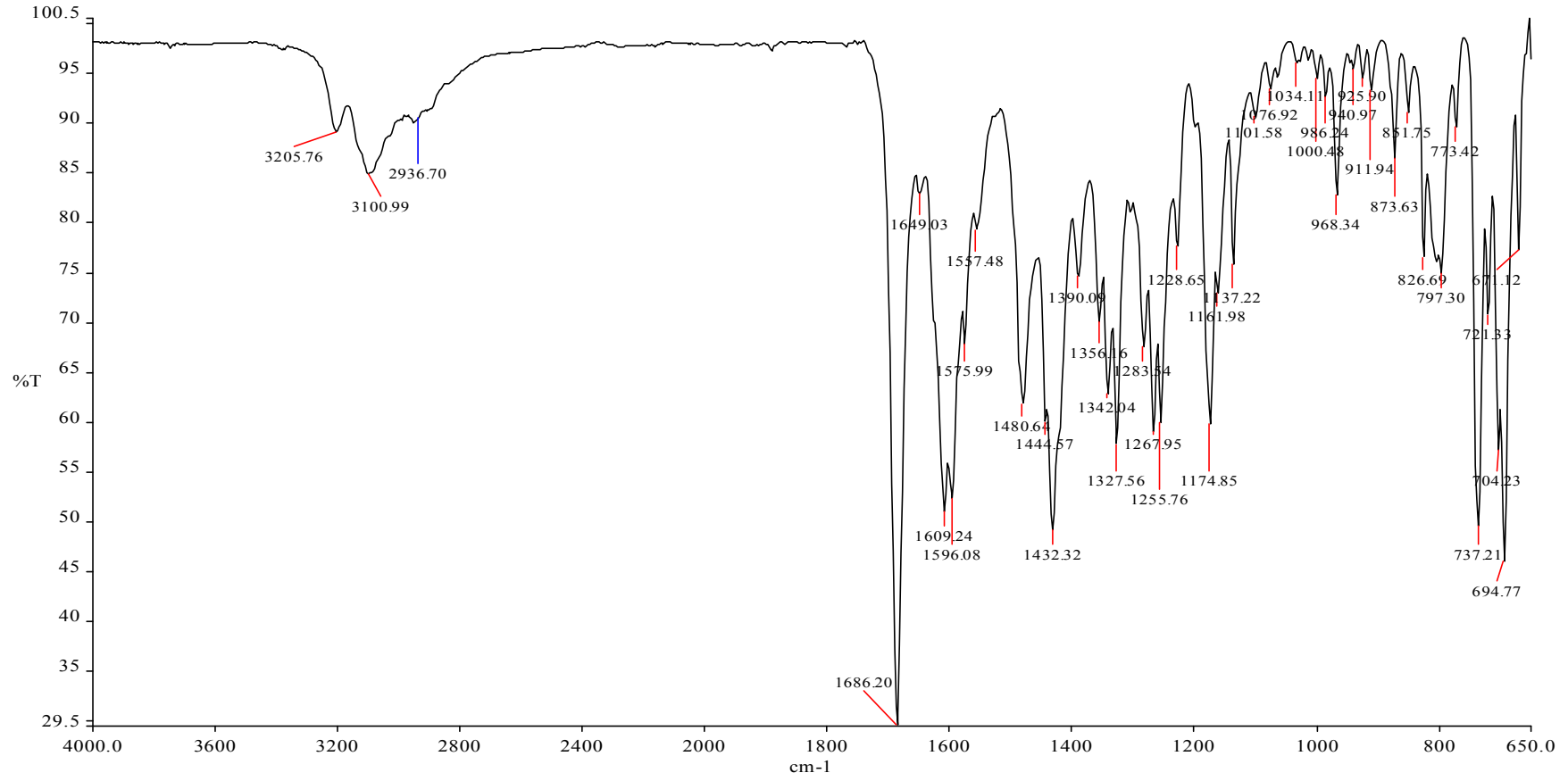
**FTIR (cm<sup>-1</sup>):** 3205 (O-H gerilme bandı); 3100 (pirimidin halkasına ait C-H gerilme bandı); 2936 (alifatik C-H gerilme bandı); 1686 (benzoile ait C=O eğilme bandı); 1649 (pirimidin halkasındaki C=O eğilme titreşimleri); 1609 (imin, C=N gerilme bandı); 1557 (aromatik halka C=C gerilme bandı); 1342 (C-O eğilme bandı); 1228 ve 1161 (aromatik halka düzlem içi C=C-H eğilme bantları); 1076 (C-N gerilme bandı); 1101 (aromatik halka C-Cl gerilme bandı); 925 ve 911 (1,2,4-trisüstitüe aromatik halka düzlem dışı C=C-H eğilme bandı); 873 ve 851 (mono süstitüe aromatik halka C-H düzlem dışı eğilme bandı).

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$  ppm):** 2.50 (çözücü piki); 3.4 (çözücüye ait su piki); 7.01 (d, 1H, *J*=8.8 Hz, kloro göre meta konumu); 7.07-7.17 (m, 6H, pirimidin-Ph ve pirimidin-C=O-Ph grubuna göre meta ve para konumu); 7.21 (d, 1H, *J*=7.28 Hz Ar-

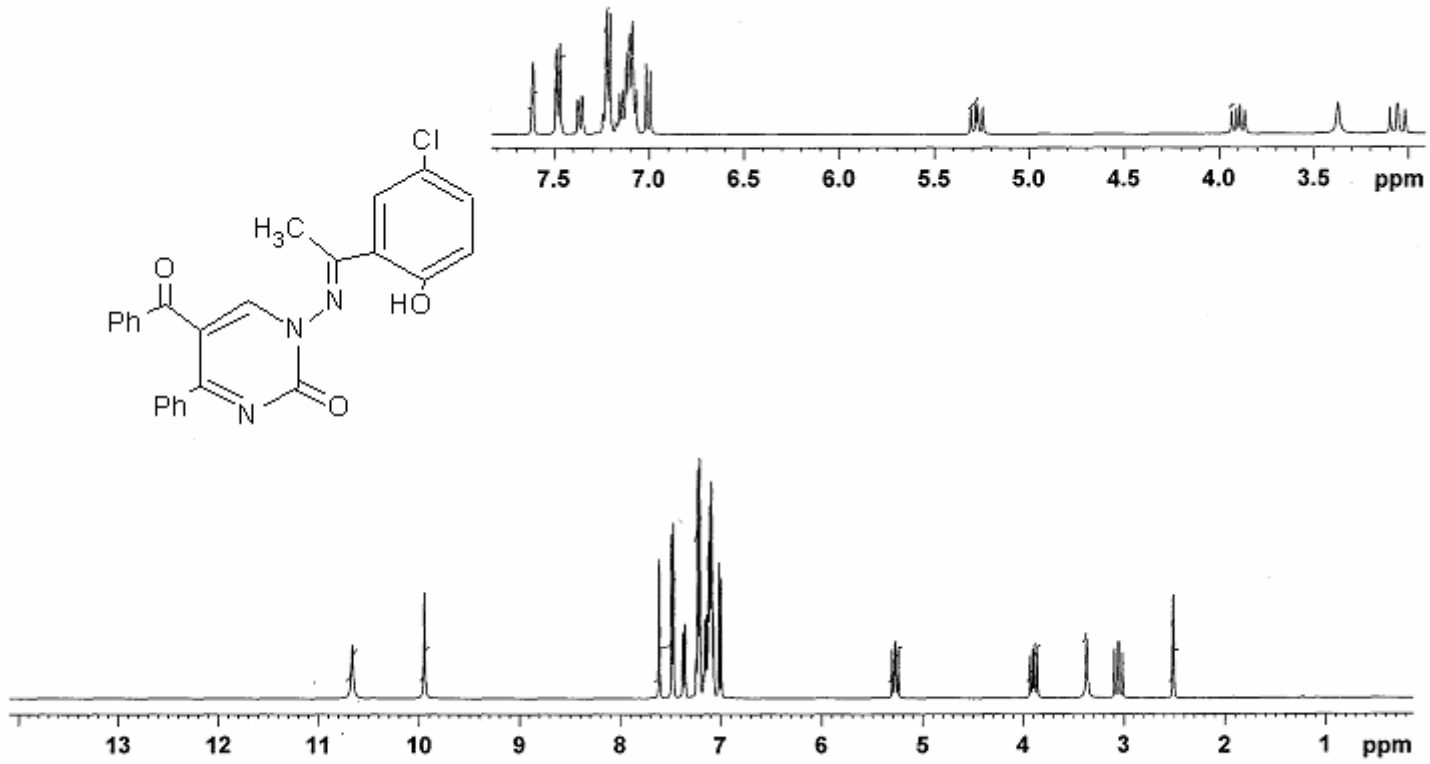
Cl'a orto konumu (l) proton); 7.35 (d<sub>d</sub>, 1H, Ar-Cl'a orto konumu (k) proton); 7.47 (d, 2H, pirimidin-Ph orto konum); 7.61 (s, 2H, C=O-Ph orto konum); 9.97 (s, 1H, pirimidin-H); 10.68 (s, 1H, Ph-OH).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ ppm): 40.00 (çözücüye ait karbon atomları); 58 (alifatik metil karbon atomu); 134-110 (multiplet fenil karbonları atomları); 140 ((C(6)H) pirimidin halkası üzerindeki karbon atomu); 147.6-147.9 ((C(5)H) ve ((C(4)H) pirimidin halkası üzerindeki karbon atomları); (156 (azometin (C=N) karbon atomu); 158 (karbonil (C=O) pirimidin halkasına C(2) konumundan süstitüe karbon atomu); 195 (benzoil (C=O) pirimidin halkasına C(4) atomu üzerinden süstitüe olan karbon atomu).

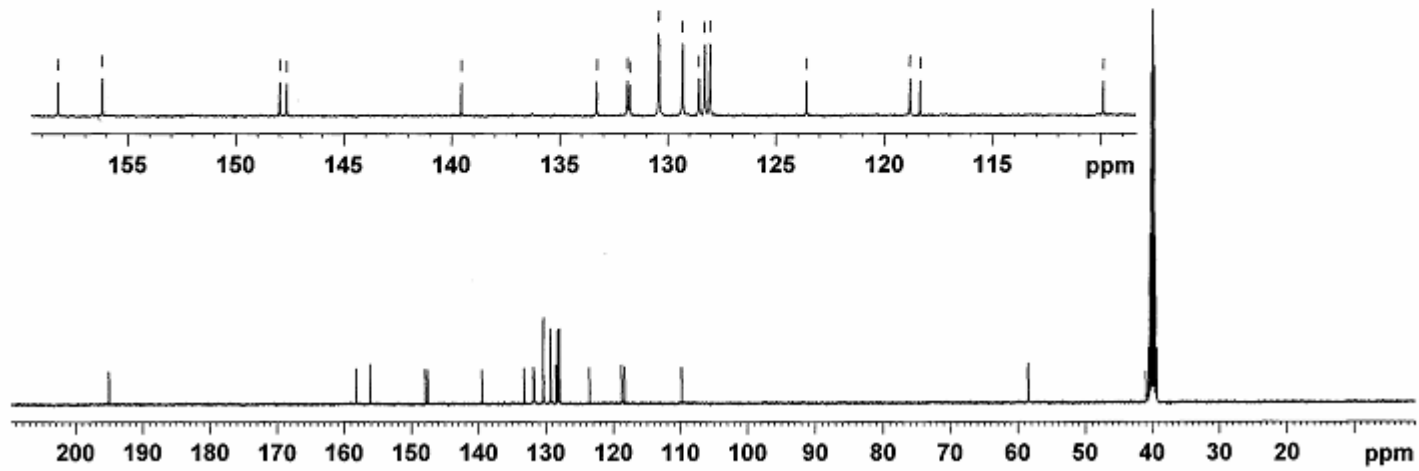
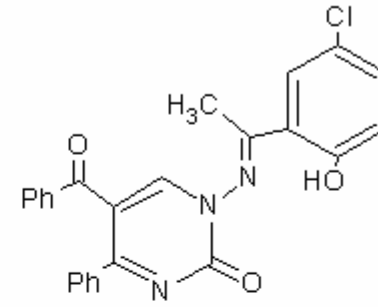
**Elementel Analiz (CHN):** Hesaplanan: C % 67.65, H % 4.09, N % 9.47 Bulunan: C % 67.89, H % 4.05, N % 10.04.



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



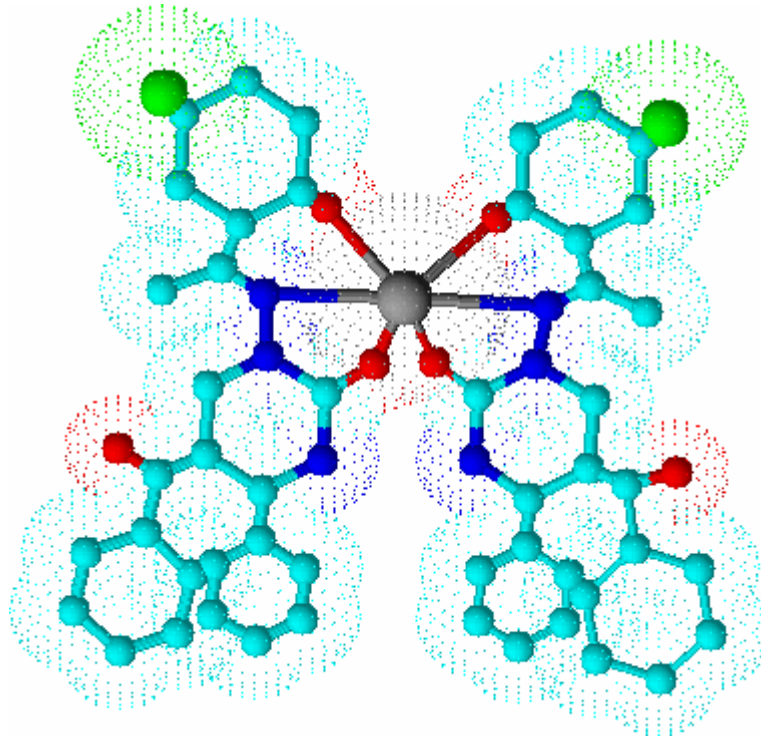
Şekil 2. Bileşik (1)' nin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu



Şekil 3. Bileşik (1)' nin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

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

Bir beherin içerisine 221.5 mg (0.5 mmol) Schiff bazı (ligand) alınarak 20 ml THF/metanol (4:1) karışımı içerisinde sıcakta çözüldü. Başka bir beherde 50 mg (0.25 mmol)  $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  5 ml metanolde sıcakta çözüldü. Turkuaz mavisi renge sahip Cu tuzu çözeltisi açık sarı ligand çözeltisi üzerine eklendiğinde ani bir renk değişimi olarak reaksiyon ortamı koyu kahve-siyah rengine büründü. Yaklaşık 30 dakika reaksiyon devam etti ve bulanıklık tam olunca reaksiyon tamamlandı. Çöken madde süzüldü ve kurutuldu. Oluşan Cu(II) kompleksinin rengi tam olarak kahverengidir. Elde edilen kompleksin verimi % 40 ve erime noktası 250 °C (bozunma sıcaklığı)'dir.



Şema 4. Cu(II) Kompleksinin Üç Boyutlu Gösterimi

##### 4.1.2.1. Spektroskopik Analiz Verileri

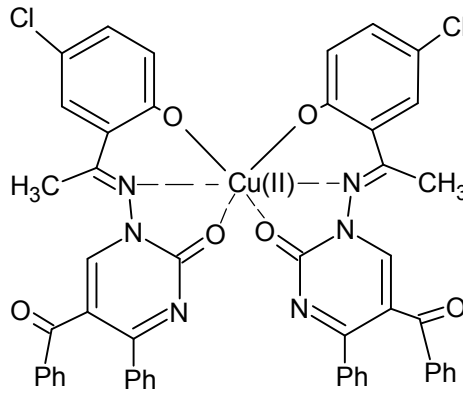
UV (DMF,  $\lambda_{\text{max}}$  nm, (Abs.)): 400, 330 (0.710), 298 (0.593), 294 (0.585) nm.



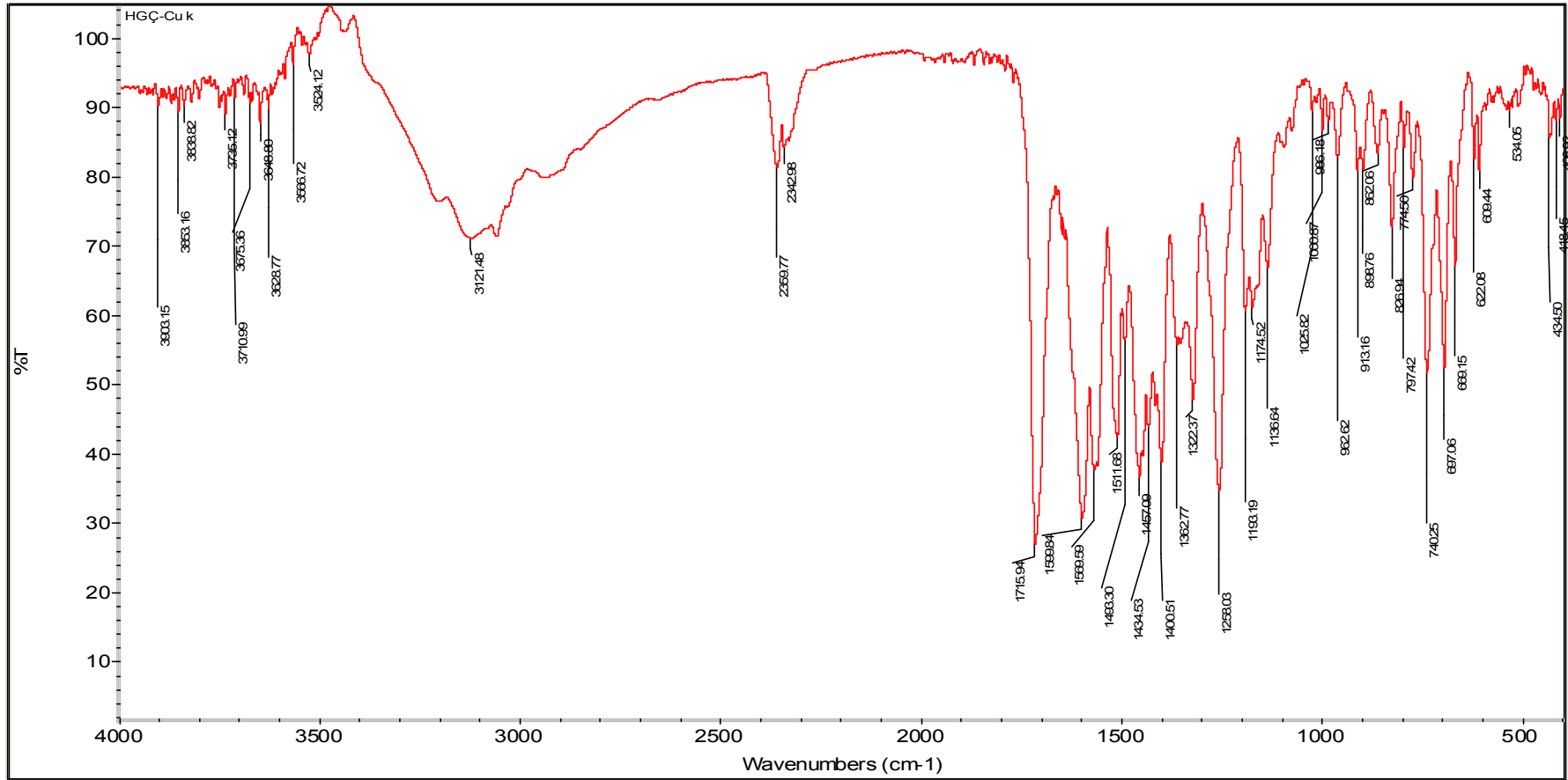
**FTIR (cm<sup>-1</sup>):** 3121 (pirimidin halkasına ait C-H gerilme bandı); 1715 (benzoile ait C=O gerilme bandı); 1599 (imin, C=N gerilme bandı); 1362 (C-O eğilme bandı); 1258 ve 1174 (aromatik halka düzlem içi C=C-H eğilme bantları); 1098 (aromatik halka C-Cl gerilme bandı); 913 ve 898 (1,2,4-trisüstitüe aromatik halka düzlem dışı C=C-H eğilme bandı); 862 ve 826 (mono süstitüe aromatik halka C-H düzlem dışı eğilme bandı); 534 (M-N etkileşim bandı); 434 (M-O etkileşim bandı).

**Elementel Analiz (CHN):** Hesaplanan: C % 63.26, H % 3.61, N % 8.85, Bulunan: C % 62.80, H % 3.55, N % 8.93.

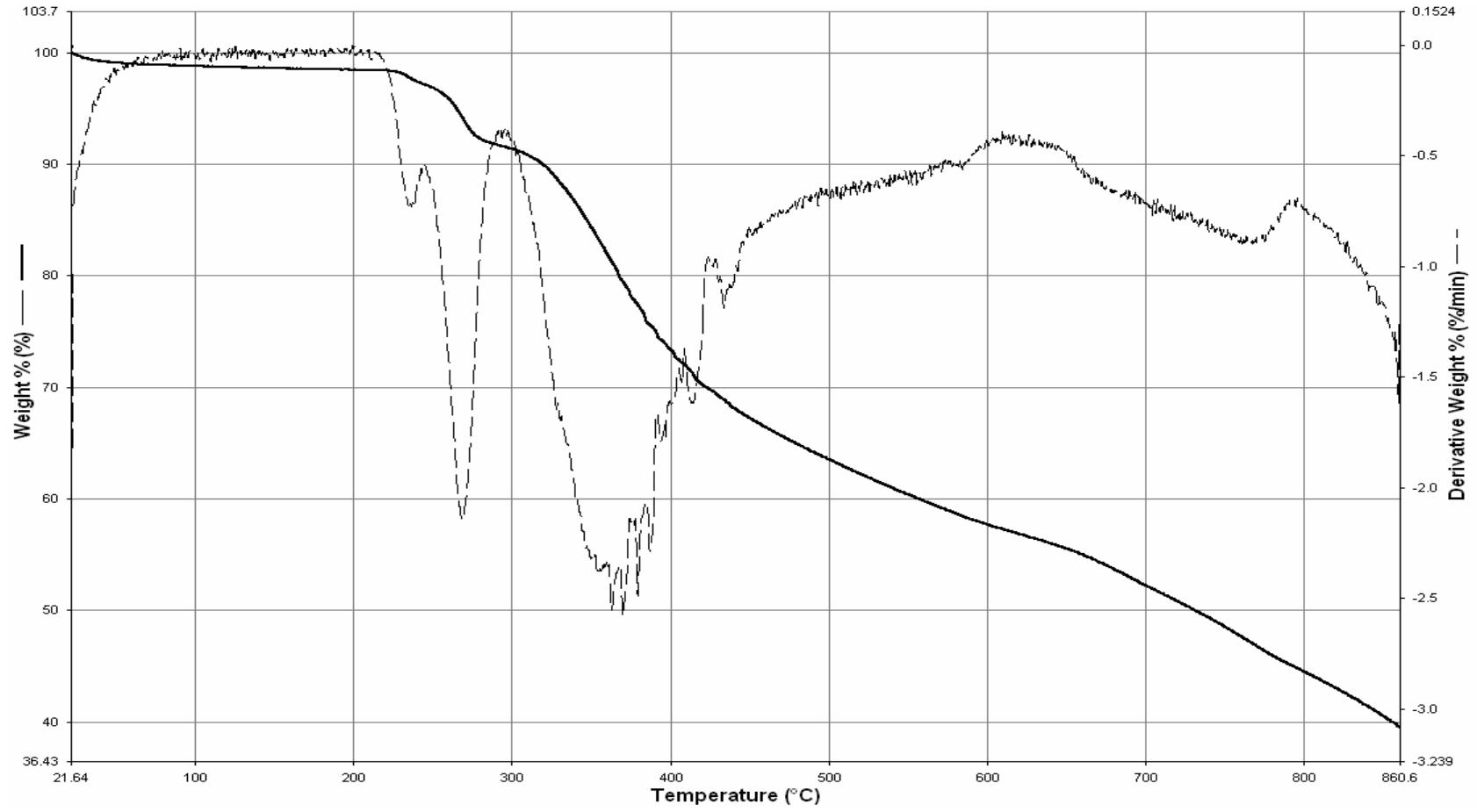
**Magnetik Duyarlılık ( $\mu_{eff}$ ):** 1.61 BM



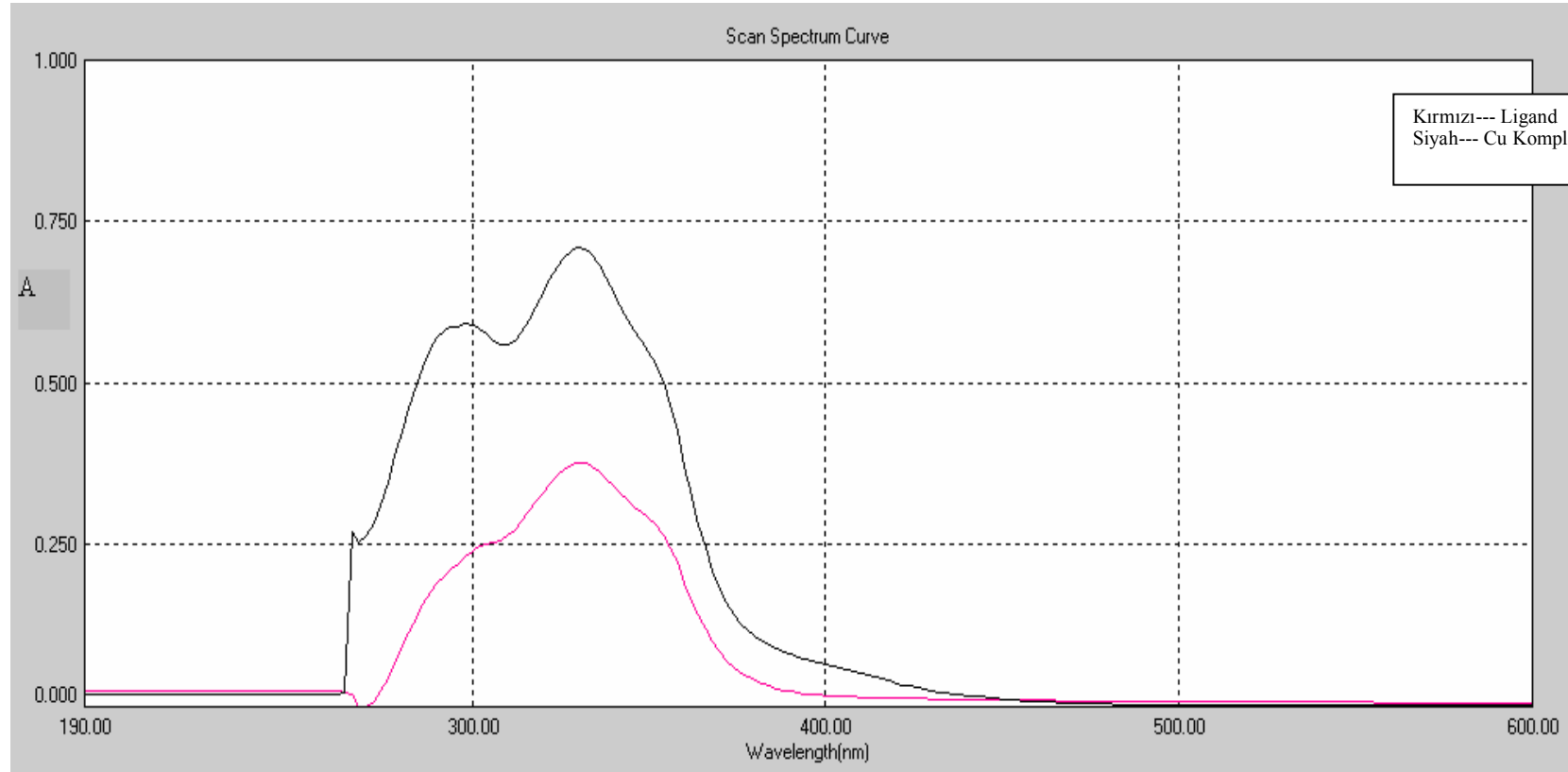
**Şema 5.** Sentezlenen Cu(II) Kompleksinin Gösterimi



Şekil 4. Bileşik (1-a)' nin FT-IR Spektrumu



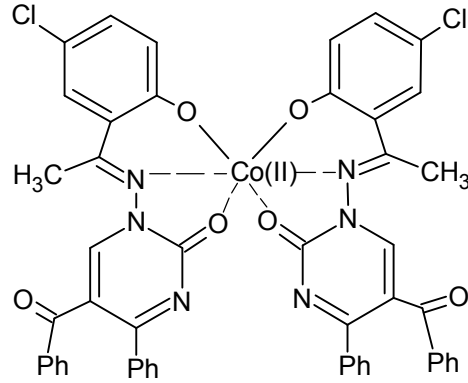
Şekil 5. Bileşik (1-a)' nin TGA Eğrisi



**Şekil 6.** Bileşik (1)ve (1-a)' nin karşılaştırmalı UV-Vis Spektrumu

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

Bir beherin içerisinde 221.5 mg (0.5 mmol) Schiff bazı (ligand) alınıp 20 ml THF içerisinde sıcakta çözüldü. Başka bir beherde 62.25 mg (0.25 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 bir müddet karıştırıldı. Gülkurusu pembe rengindeki Co(II) tuzu çözeltisi açık sarı ligand çözeltisi üzerine eklendiğinde renk kırmızı-kahve arası bir renge dönüştü. Bulanıklaşma başlayınca reaksiyon tamamlandı. Çöken madde süzüldü ve kurutuldu. Oluşan Co(II) kompleksinin rengi sütlü kahve'ye yakın bir renk olarak algılandı. Elde edilen kompleksin verimi % 47, erime noktası 287 °C (bozunma sıcaklığı)'dir.



Şema 6. Sentezlenen Co(II) Kompleksinin Gösterimi

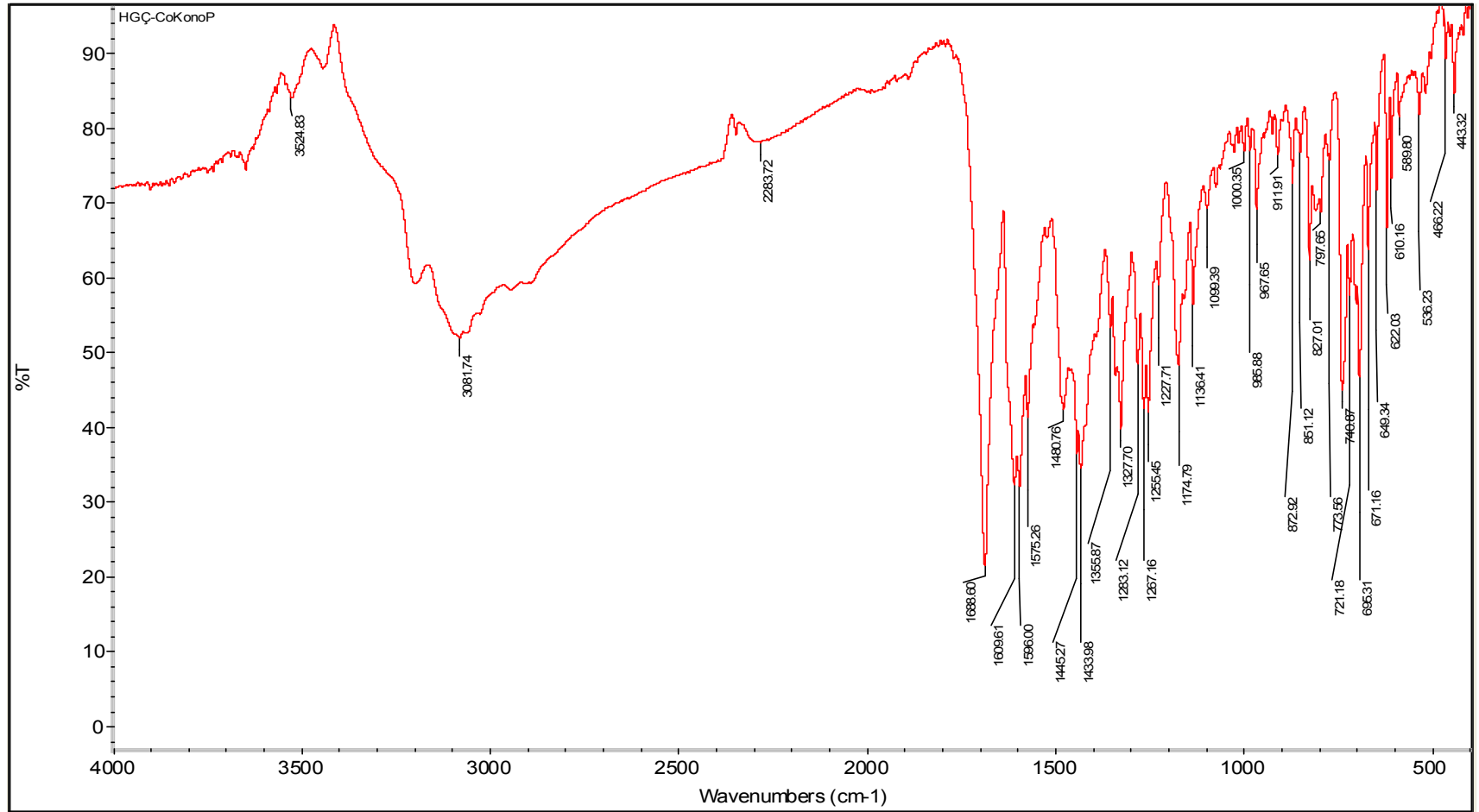
#### 4.1.3.1 Spektroskopik Analiz Verileri

UV (DMF,  $\lambda_{\text{max}}$  nm, (Abs.)): 420, 330 (0.667), 291 (0.669) nm.

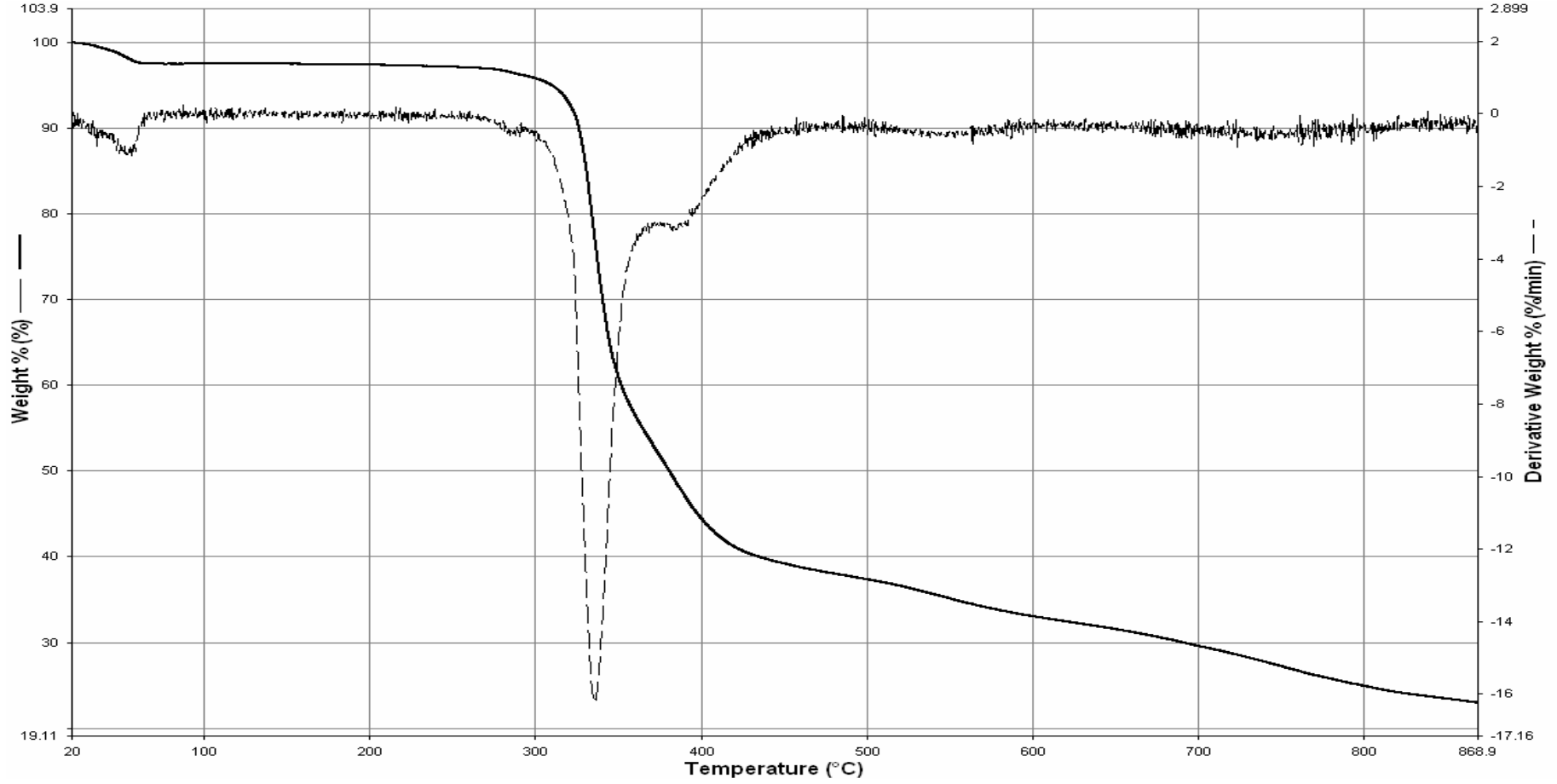
FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3081 (pirimidin halkasına ait C-H gerilme bandı); 1688 (benzoile ait C=O gerilme bandı); 1609 (imin, C=N gerilme bandı); 1355 (C-O eğilme bandı); 1227 ve 1174 (aromatik halka düzlem içi C=C-H eğilme bantları); 911 (1,2,4-trisüstitüe aromatik halka düzlem dışı C=C-H eğilme bandı); 872 ve 851 (mono süstitüe aromatik halka C-H düzlem dışı eğilme bandı); 1099 (aromatik halka C-Cl gerilme bandı); 536 (M-N etkileşim bandı); 443 (M-O etkileşim bandı).

Elementel Analiz (CHN): Hesaplanan: C % 63.57, H % 3.63, N % 8.90, Bulunan: C % 64.95, H % 4.08, N % 9.19.

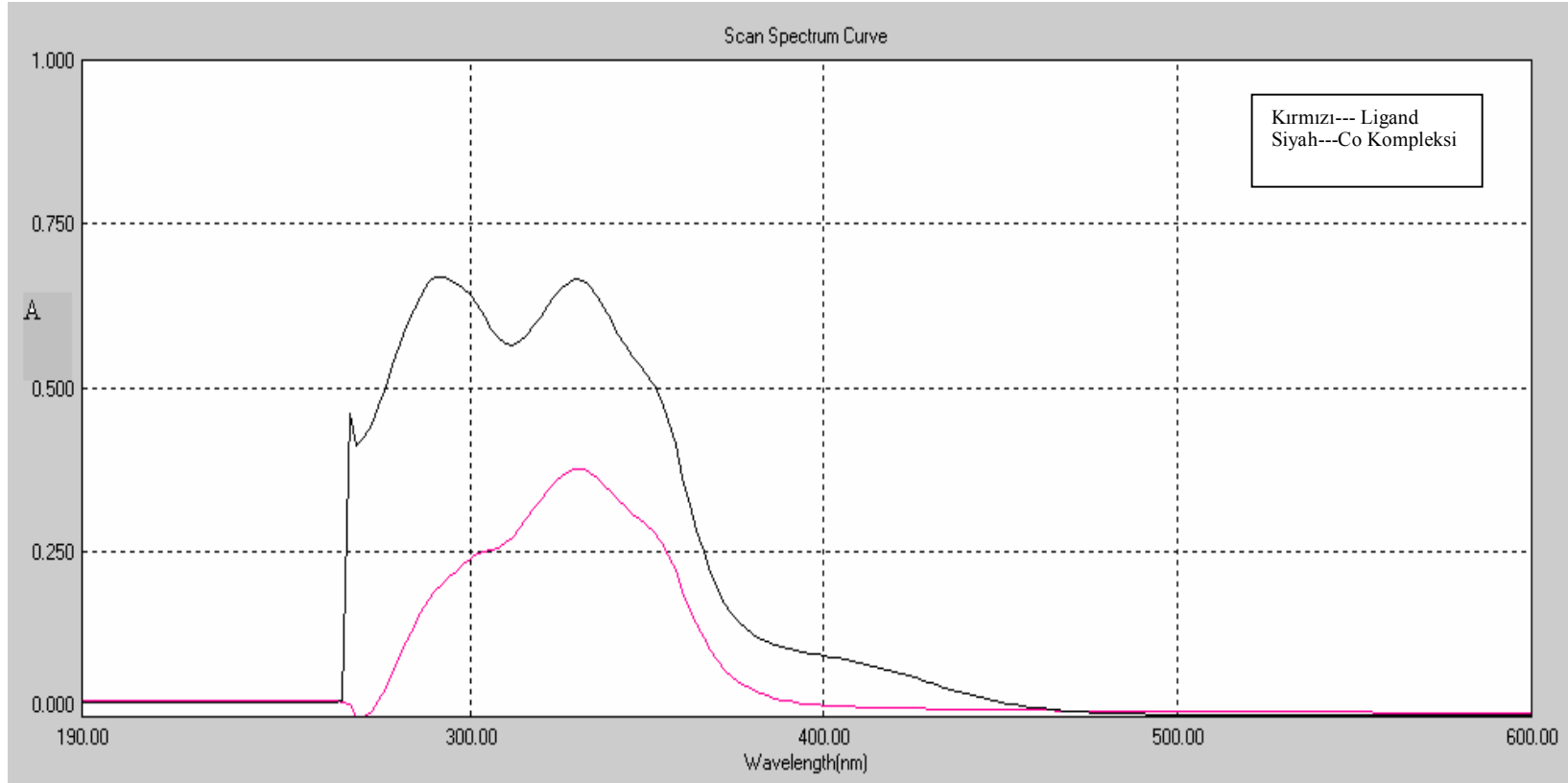
Magnetik Duyarlılık ( $\mu_{\text{eff}}$ ): 1.87 BM



Şekil 7. Bileşik (1-b)' nin FT-IR Spektrumu



Şekil 8. Bileşik (1-b)' nin TGA Eğrisi

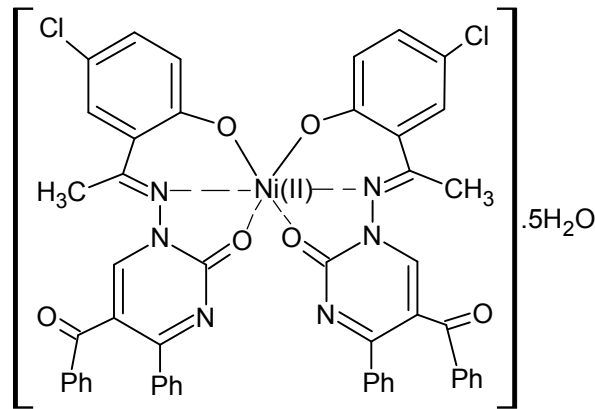


**Şekil 9.** Bileşik (1)ve (1-b)' nin karşılaştırmalı UV-Vis Spektrumu



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

Bir beherin içerisine 221.5 mg (0.5 mmol) Schiff bazı (ligand) alınarak 30 ml THF içerisinde sıcakta çözüldü. Daha sonra üzerine 10 ml metanol ilave edilerek ligandın renk değişimi kaydedildi. Başka bir beherde 62.21 mg (0.25 mmol) Ni(AcO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O 5 ml metanol içerisinde sıcakta çözüldü. Camgöbeği yeşil rengindeki Ni(II) tuzu çözeltisi açık sarı ligand çözeltisi üzerine eklendiğinde reaksiyon ortamının rengi çimen yeşili olarak gözlemlendi. Bulanıklaşma başlayınca reaksiyon tamamlandı. Çöken madde süzüldü ve kurutuldu. Oluşan Ni(II) kompleksinin rengi fıstık yeşiline yakın bir renk olarak algılandı. Elde edilen kompleksin verimi % 34 ve erime noktası 267 °C (bozunma sıcaklığı)'dir.



Şema 7. Sentezlenen Ni(II) Kompleksinin Gösterimi

##### 4.1.4.1 Spektroskopik Analiz Verileri

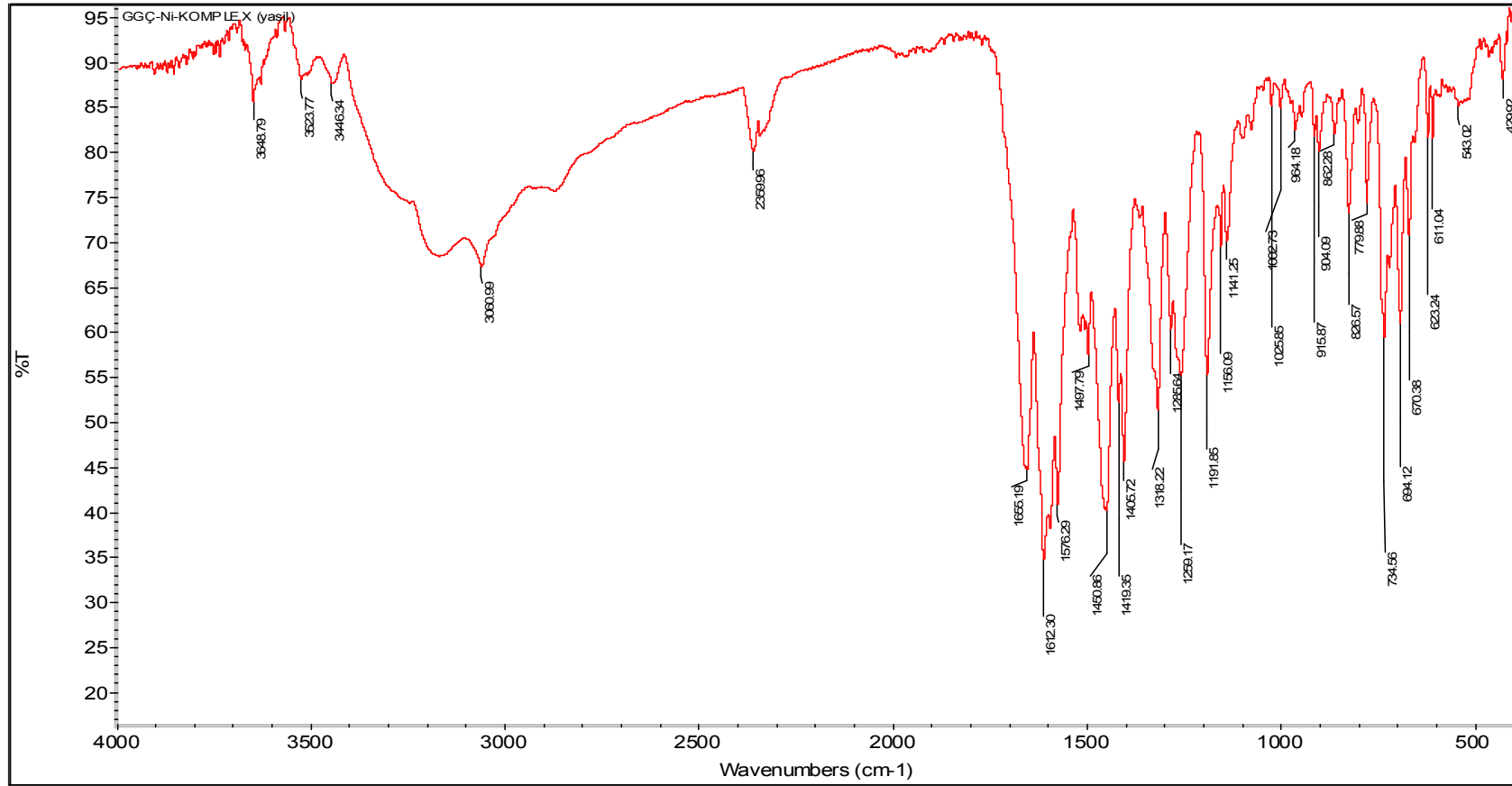
UV (DMF,  $\lambda_{\max}$  nm, (Abs.)): 430, 330 (0.464), 285 (0.623) nm.

FTIR (cm<sup>-1</sup>): 3060 (pirimidin halkasına ait C-H gerilme bandı); 1655 (benzoile ait C=O gerilme bandı); 1612 (imin, C=N gerilme bandı); 1318 (C-O eğilme bandı); 1259 ve 1156 (aromatik halka düzlem içi C=C-H eğilme bantları); 915 ve 904 (1,2,4-trisüstitüe aromatik halka düzlem dışı C=C-H eğilme bandı); 862

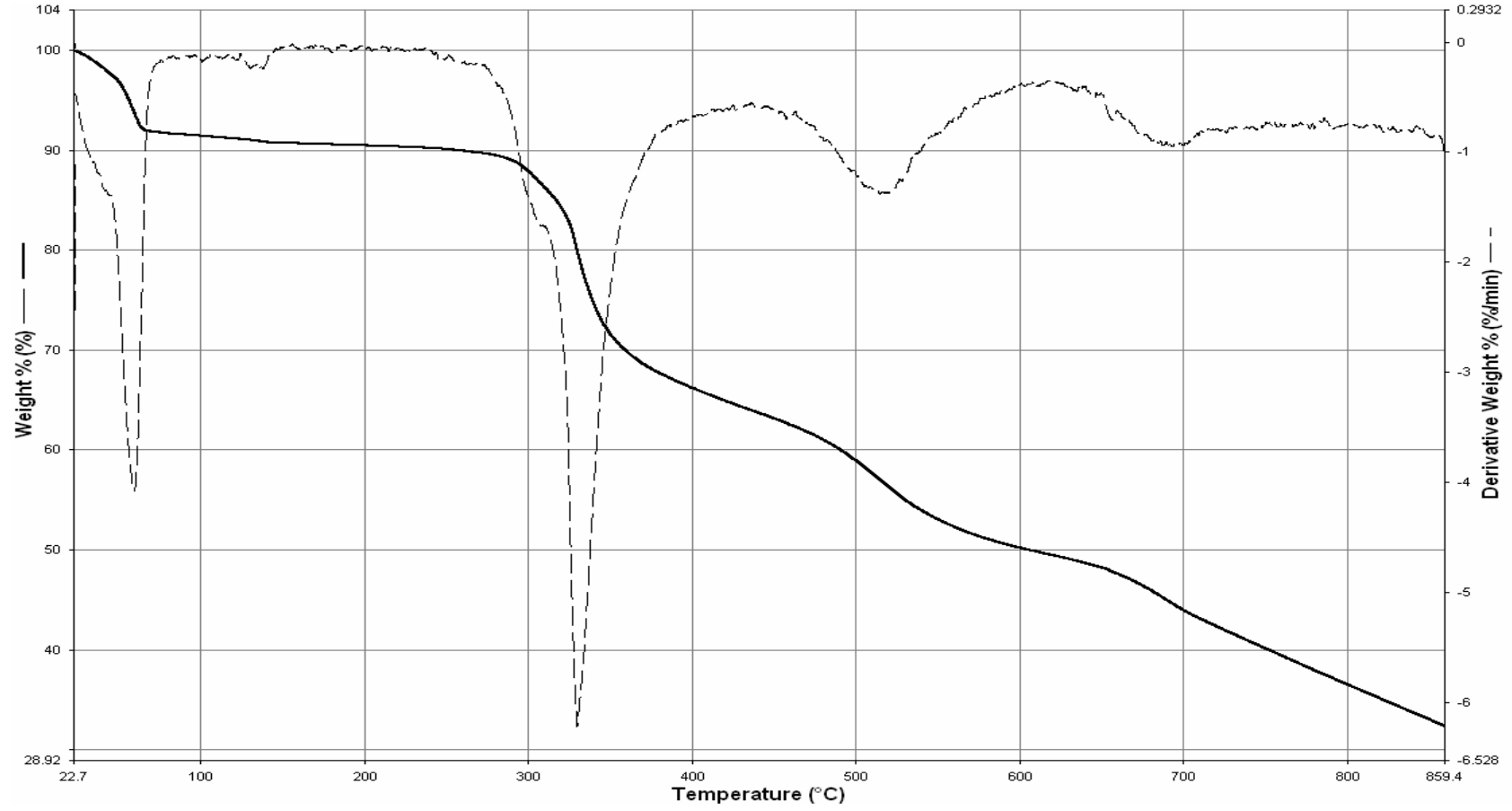
(mono süstitüe aromatik halka C-H düzlem dıŖı eğilme bandı); 1100 (aromatik halka C-Cl gerilme bandı); 543 (M-N etkileŖim bandı); 429 (M-O etkileŖim bandı).

**Elementel Analiz (CHN):** Hesaplanan: C % 58.05, H % 4.29, N % 8.12, Bulunan: C % 57.04, H % 4.16, N % 8.08.

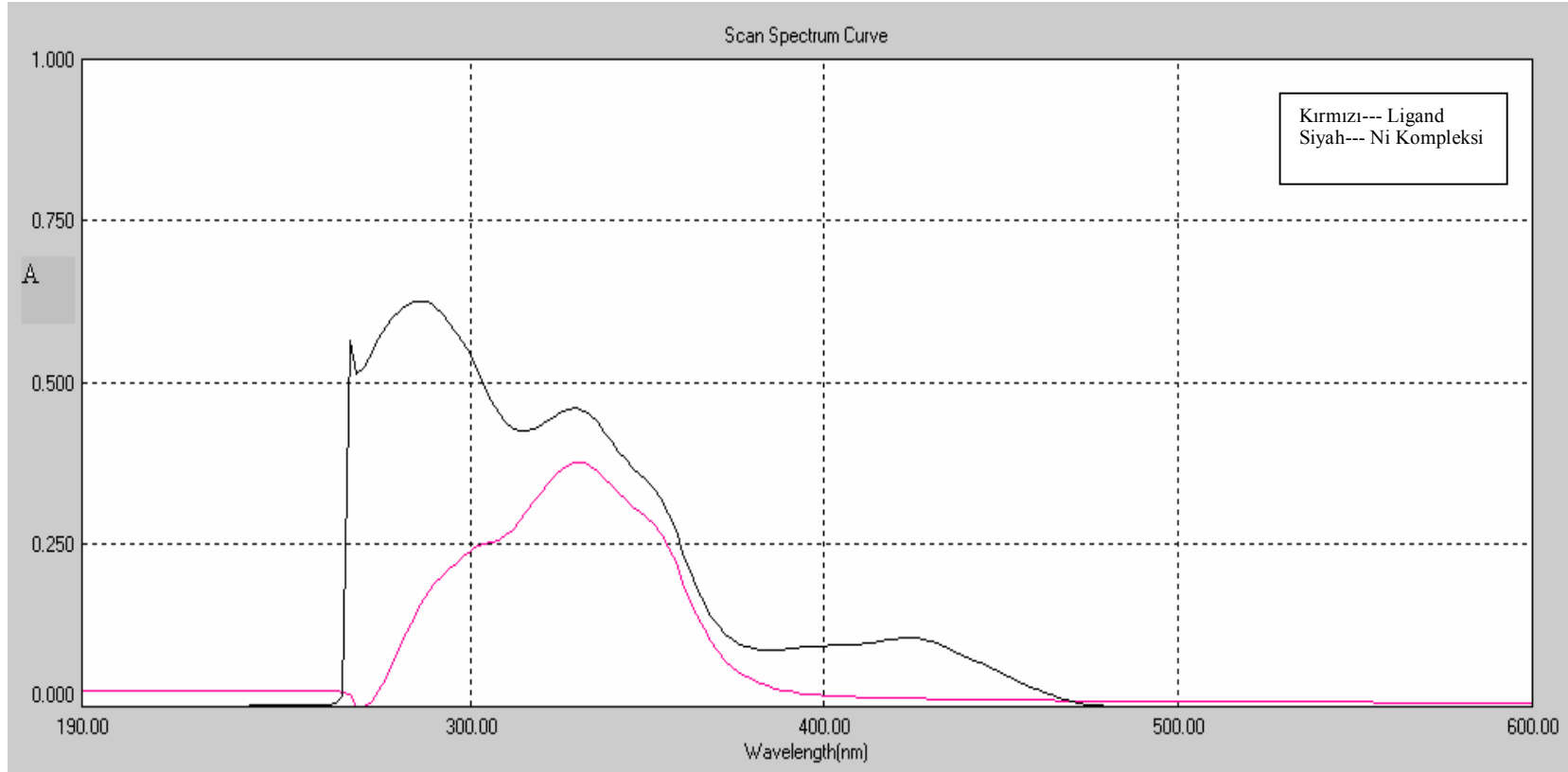
**Magnetik Duyarlılık ( $\mu_{eff}$ ) :** 2.80 BM



Şekil 10. Bileşik (1-c)' nin FT-IR Spektrumu



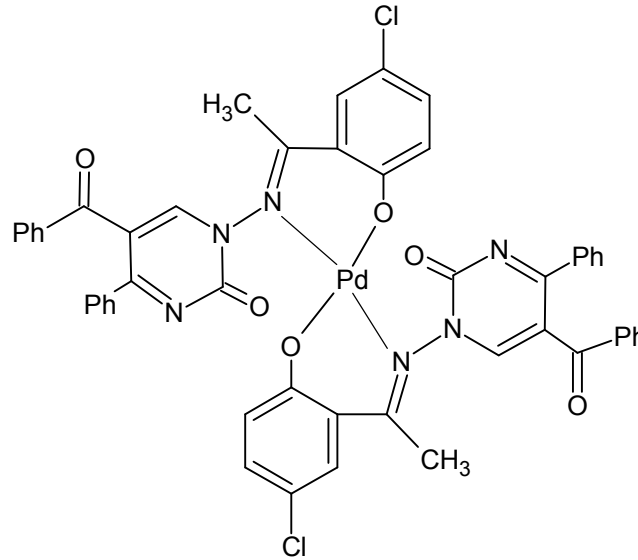
Şekil 11. Bileşik (1-c)' nin TGA Eğrisi



**Şekil 12.** Bileşik (1)ve (1-c)' nin karşılaştırmalı UV-Vis Spektrumu

#### 4.1.5. Pd(II) Kompleksi (1-d)

Bir beherin içerisine 221.5 mg (0.5 mmol) Schiff bazı (ligand) alınarak 30 ml THF içerisinde sıcakta çözüldü. Başka bir beherde 56.105 mg (0.25 mmol) Pd(II) asetat 10 ml metanol içerisinde sıcakta çözüldü. Açık kahverengindeki Pd(II) tuzu çözeltisi açık sarı ligand çözeltisi üzerine eklendiğinde reaksiyon ortamının renginin kırmızı ile kahverengi arasında bir renk tonuna döndüğü gözlenildi. Bulanıklaşma başlayınca reaksiyon tamamlandı. Çöken madde süzüldü ve kurutuldu. Oluşan Pd(II) kompleksinin rengi kiremit rengine yakın bir renk olarak algılandı. Elde edilen kompleksin verimi % 50 ve erime noktası 260 °C (bozunma sıcaklığı)'dir.



Şema 8. Sentezlenen Pd(II) Kompleksinin Gösterimi

##### 4.1.5.1 Spektroskopik Analiz Verileri

UV (DMF,  $\lambda_{\max}$  nm, (Abs.)): 445, 310 (0.667), 266 (0.975) nm.

FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3100 (pirimidin halkasına ait C-H gerilme bandı); 1689 (benzoile ait C=O gerilme bandı); 1603 (C=N gerilme bandı); 1551 (aromatik halka C=C gerilme bantları); 1326 (C-O eğilme bandı); 1258 ve 1175 (aromatik halka düzlem içi =C-H eğilme bantları); 912 ve 865 (1,2,4-trisüstitüe aromatik halka düzlem dışı =C-H eğilme bandı); 826 ve 798 (mono süstitüe aromatik halka C-H düzlem dışı eğilme

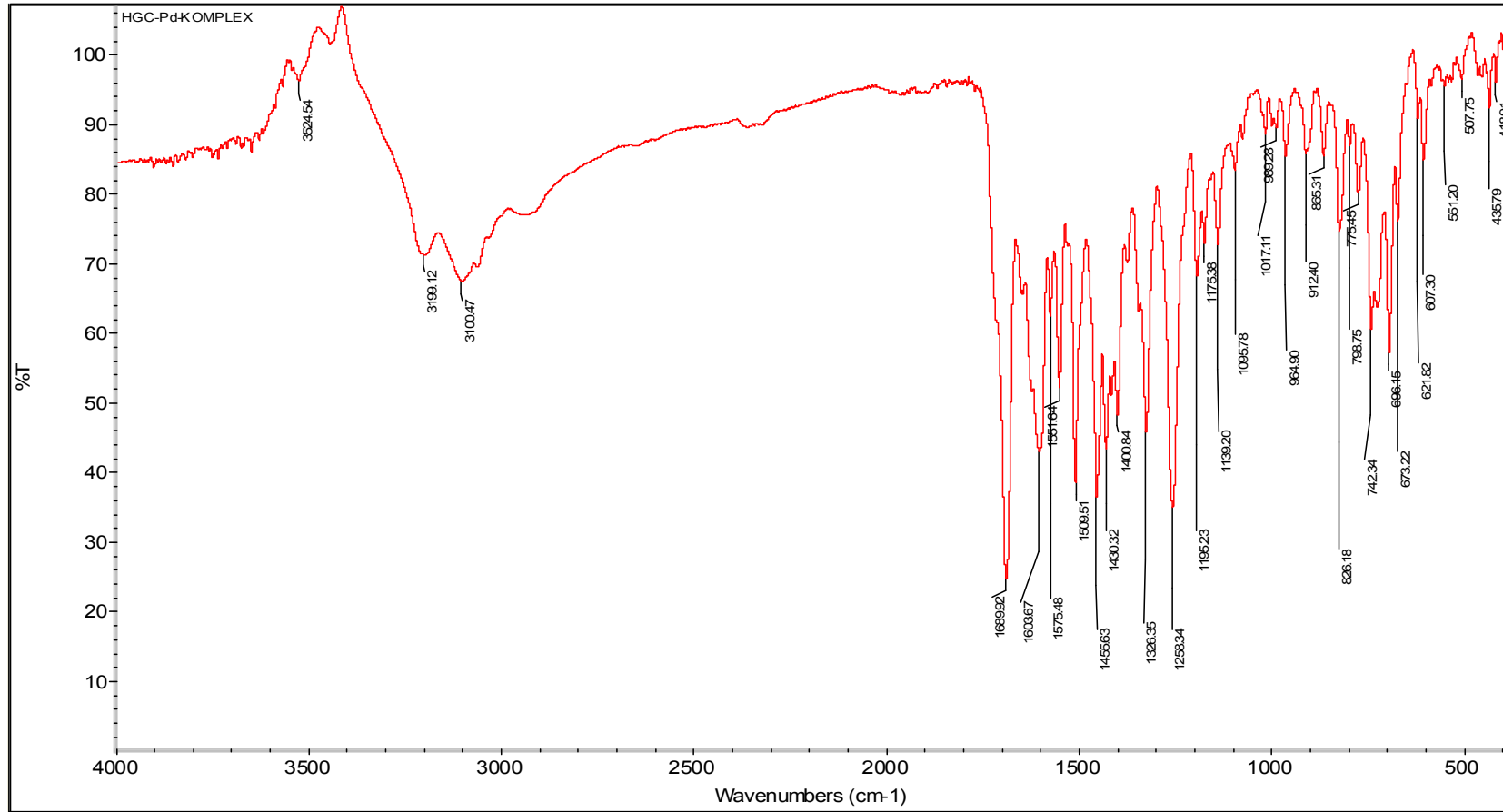
bandı); 1095 (aromatik halka C-Cl gerilme bandı); 551 (M-N etkileşim bandı); 435 (M-O etkileşim bandı).

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ ppm):** 2.50 (çözücü piki); 3.4 (çözücüye ait su piki); 7.01 (d, 2H, *J*=8.8 Hz, kloro göre meta konumu); 7.07-7.17 (m, 12H, pirimidin-Ph ve pirimidin-C=O-Ph grubuna göre meta ve para konumu); 7.21 (d, 2H, *J*=7.28 Hz Ar-Cl'a orto konumu (l) proton); 7.35 (d<sub>d</sub>, 2H, Ar-Cl'a orto konumu (k) proton); 7.47 (d, 4H, pirimidin-Ph orto konum); 7.61 (s, 4H, C=O-Ph orto konum); 9.97 (s, 2H, pirimidin-H).

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ ppm):** 40.00 (çözücüye ait karbon atomları); 58 (azometin grubu üzerindeki alifatik metil karbon atomu); 107-146 (aromatik karbon atomları); 161 (azometin C=N grubuna ait karbon atomu); 163 (C=O pirimidin halkası üzerindeki karbon atomu); 195 (C=O benzoil pirimidin halkasına C(4) atomu üzerinden süstitüe olan karbon atomu).

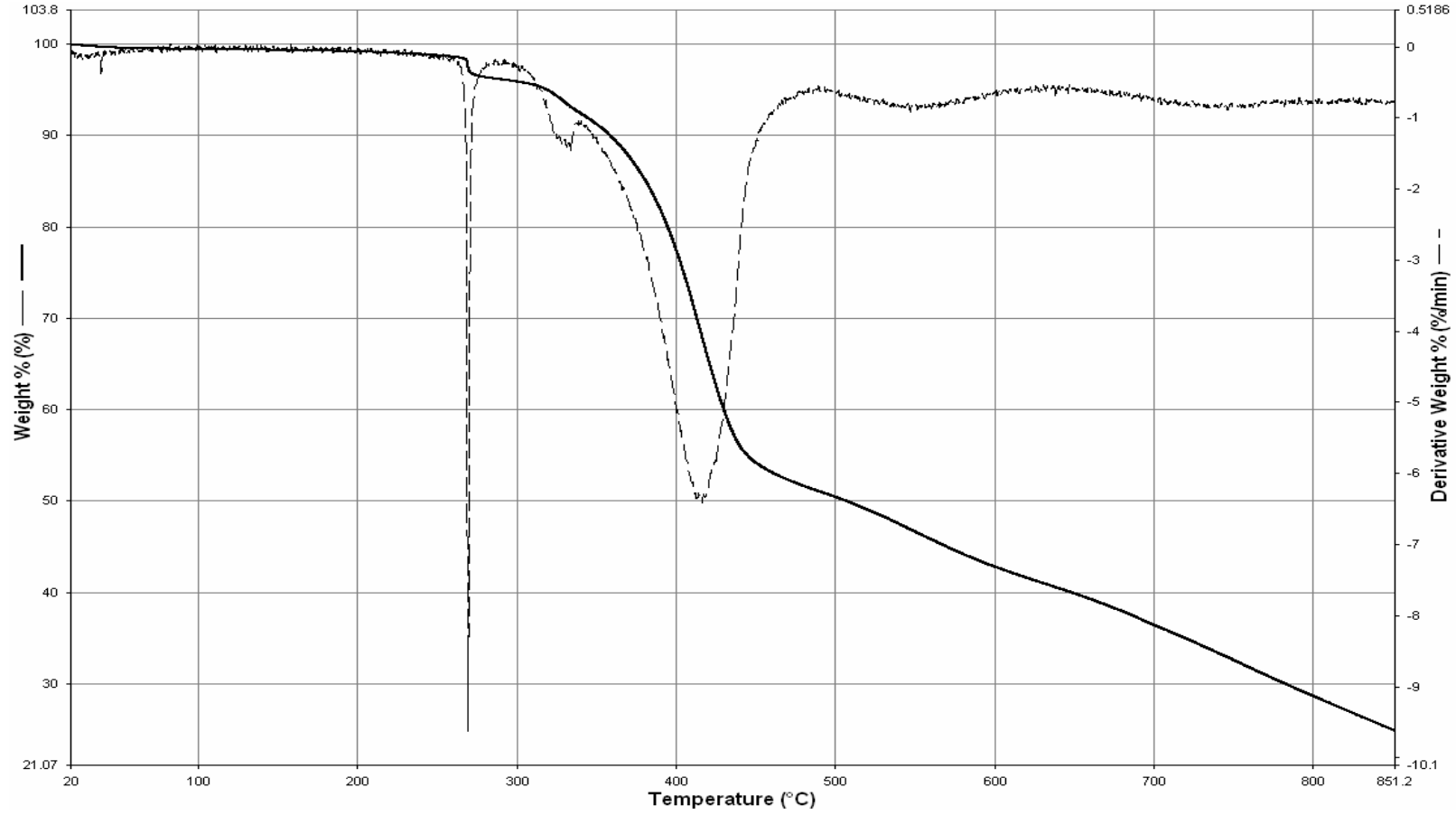
**Elementel Analiz (CHN):** Hesaplanan: C % 60.53, H % 3.45, N % 8.47, Bulunan: C % 60.52, H % 3.51, N % 8.63.

**Magnetik Duyarlılık ( $\mu_{eff}$ ):** 0.679 BM

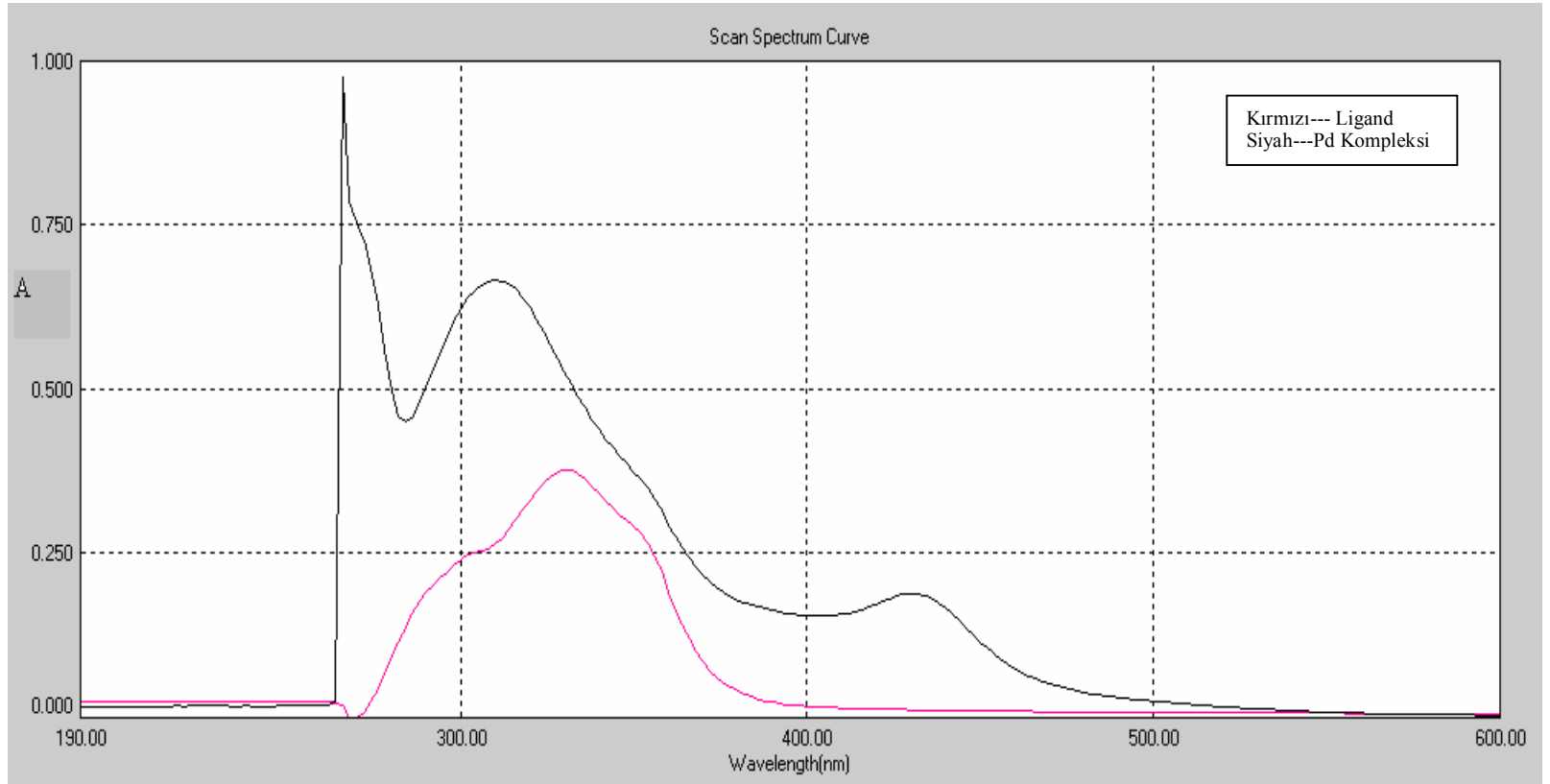


Şekil 13. Bileşik (1-d)' nin FT-IR Spektrumu

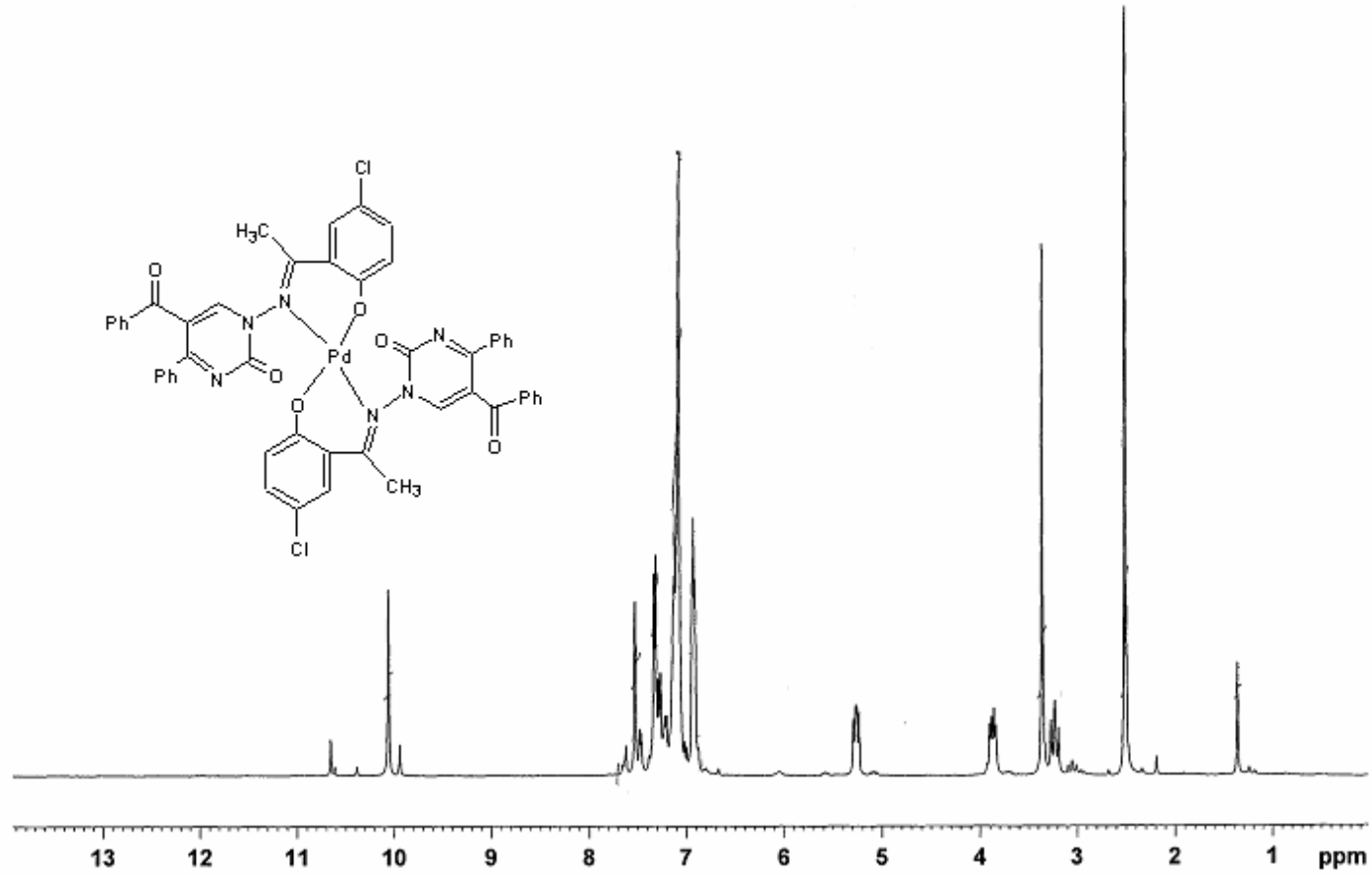




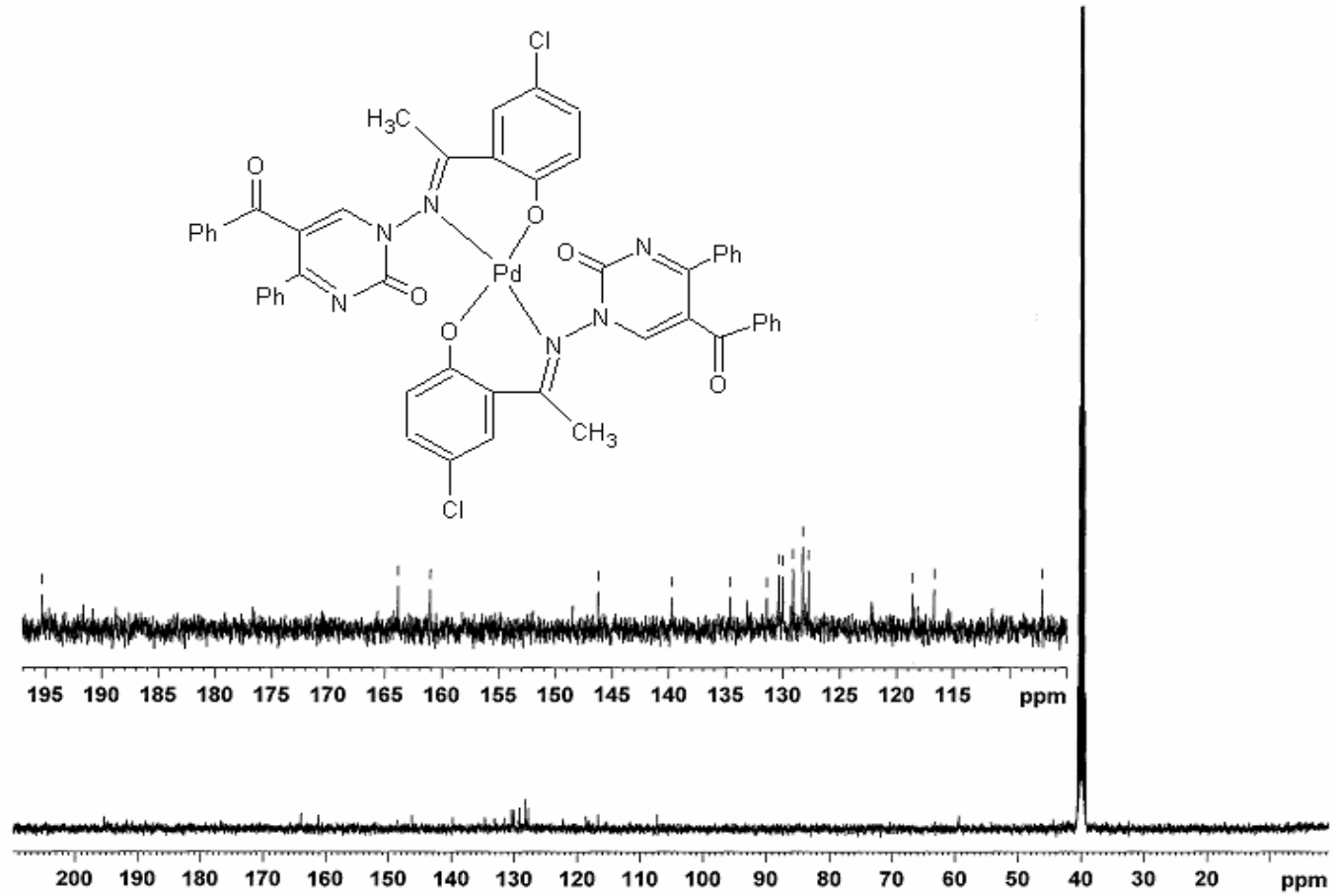
Şekil 14. Bileşik (1-d)' nin TGA Eğrisi



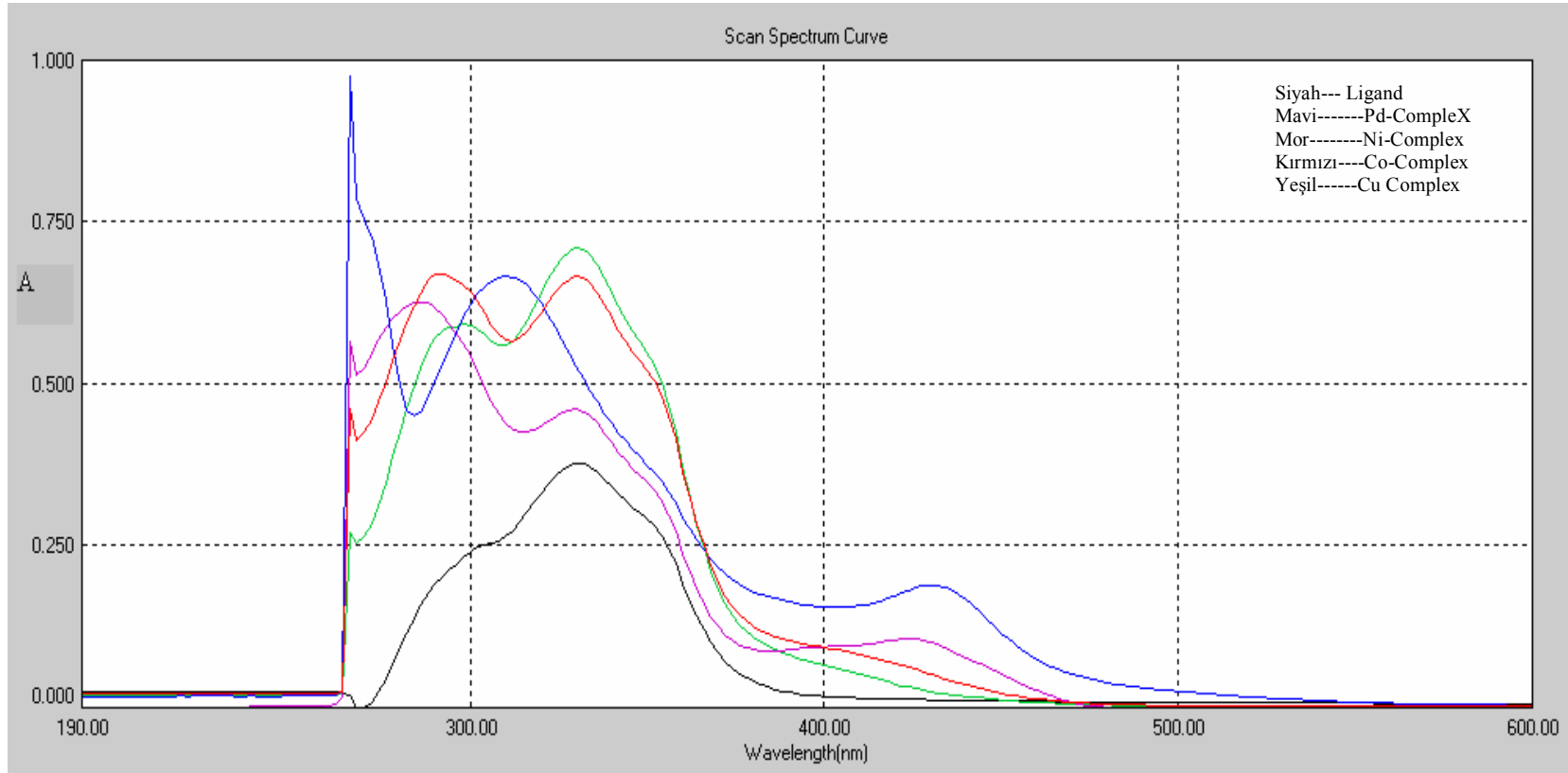
**Şekil 15.** Bileşik (1)ve (1-d)' nin karşılaştırmalı UV-Vis Spektrumu



Şekil 16. Bileşik (1-d)' nin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



Şekil 17. Bileşik (1-d)' nin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



Şekil 18. Bileşik (1-a-b-c-d)'nin UV-Vis Spektrumu

## BÖLÜM 5

### TARTIŞMA VE SONUÇ

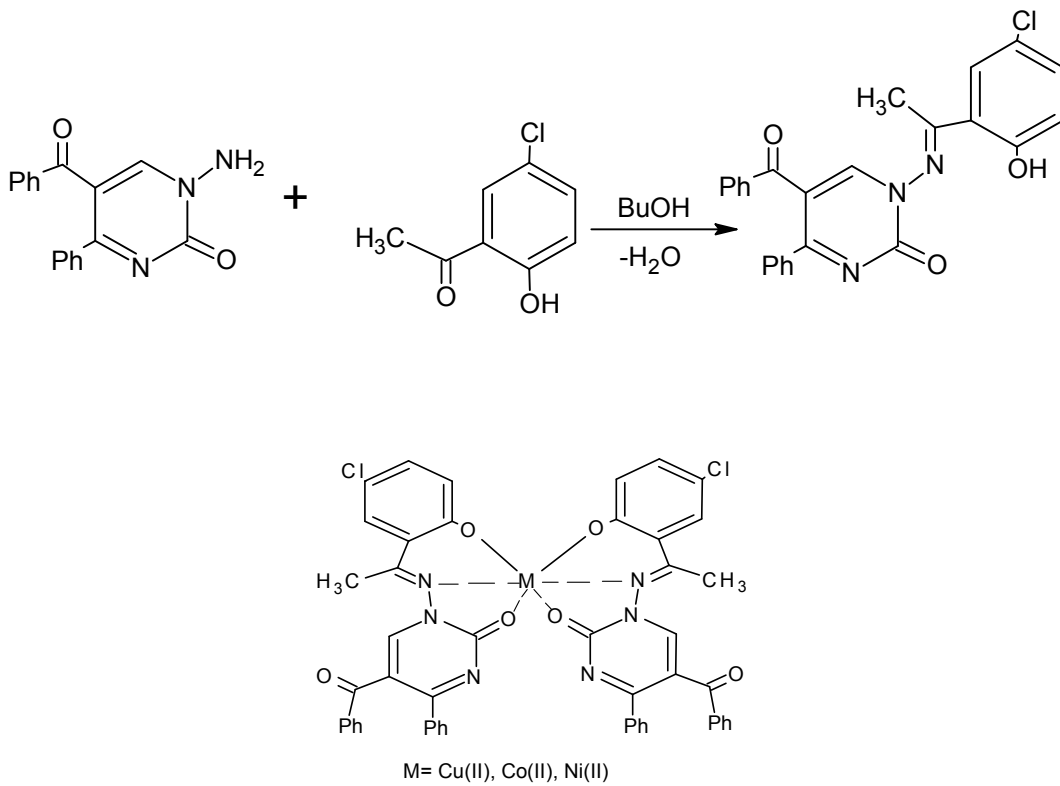
Anorganik kimyanın en çok araştırılan konularından biri Schiff bazlarıdır. Schiff bazları üzerine yaklaşık 100 yılı aşan bir süre çalışılmış ve hâlâ da çalışılmaktadır. Schiff bazlarının kompleksleri de yoğun olarak araştırılmaktadır. Schiff bazları ve onların komplekslerinin genel bilgiler kısmında verildiği gibi başta antikanser ve antimikrobiyal olmak üzere birçok alanda ön plana çıktıkları gözlenmiştir. Schiff bazları ve kompleksleri yalnızca bilim dünyasını değil aynı zamanda endüstriyi de yeniliklere sürükleyen, oldukça geniş kullanım alanına sahip kimyasal maddelerdir. Bundan dolayı, hâlen Schiff bazları ve komplekslerinin gerek sentezi gerekse farmakolojik, biyolojik ve elektrolitik aktiviteleri üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır.

#### 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 ile 5-kloro-2-hidroksiasetofenon muamele edilerek Schiff baz ligandı sentezlenmiştir ve sentez şeması **Şema 9**' da verilmektedir. Sentezlenen Schiff baz ligandının yapısı NMR, FT-IR, UV-Vis, gibi spektral yöntemlerle ve elementel analiz, manyetik duyarlılık terazisi yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Ligand tamamen orijinal olup moleküler yapısı **Tablo 2**' de verilmiştir.

## 5.2. Schiff Baz Ligandının Metal Komplekslerinin Sentezi

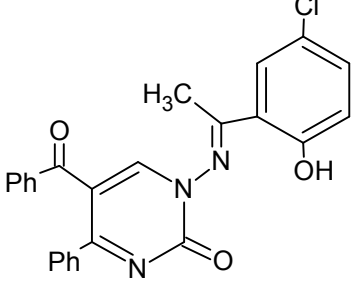
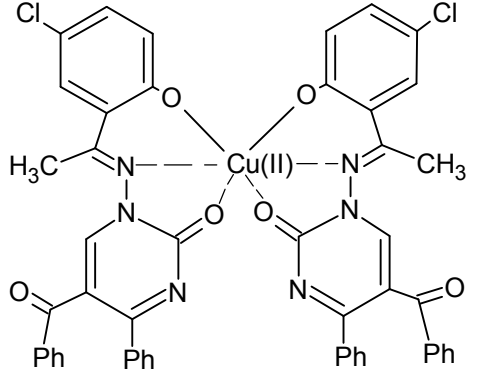
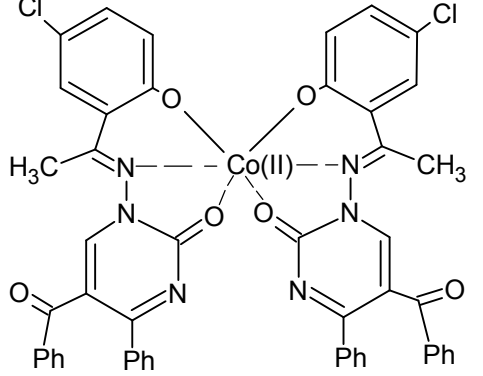
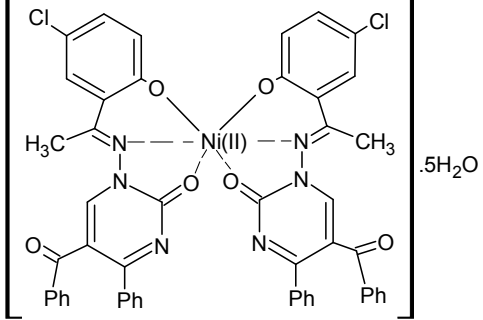
Schiff baz ligandı elde edildikten sonra Cu(II), Pd(II), Co(II) ve Ni(II) metal tuzlarıyla uygun çözücü ve sıcaklık şartlarında toplamda dört farklı metal kompleks eldesi sağlanmıştır. Kompleks yapısı **Şema 9**'da gösterilmiştir. Sentezlenen Schiff baz ligandının metal komplekslerinin yapıları NMR, FT-IR, UV-Vis, TGA, gibi spektral yöntemlerle ve elementel analiz, magnetik duyarlılık terazisi gibi yöntemlerle aydınlatılmıştır. Sentezlenen kompleksler tamamen orijinal olup, moleküler yapıları **Tablo 2** ve **Tablo 3**' de verilmiştir.



**Şema 9.** Schiff baz ligandı Sentez Şeması ve Komplekslerinin Genel Gösterimi

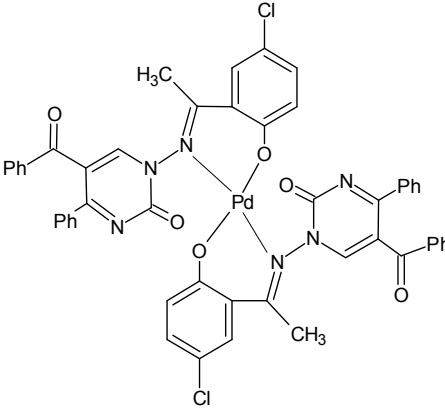
Orijinal bileşiklerin verimleri, erime noktaları, renkleri ve kapalı formülleri **Tablo 4**'te, elementel analiz verileri **Tablo 5**'te, reaksiyonun oluşum mekanizması ise **Şema 10**'da verilmiştir.

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

<b>Kod Adı</b>	<b>Molekül Yapısı</b>	<b>Literatür</b>
<b>(1)</b>		Orijinal
<b>(1-a)</b>		Orijinal
<b>(1-b)</b>		Orijinal
<b>(1-c)</b>		Orijinal



**Tablo 3.** Sentezlenen Bileşiklerin Molekül Yapısı ve Literatürdeki Yeri (Devamı)

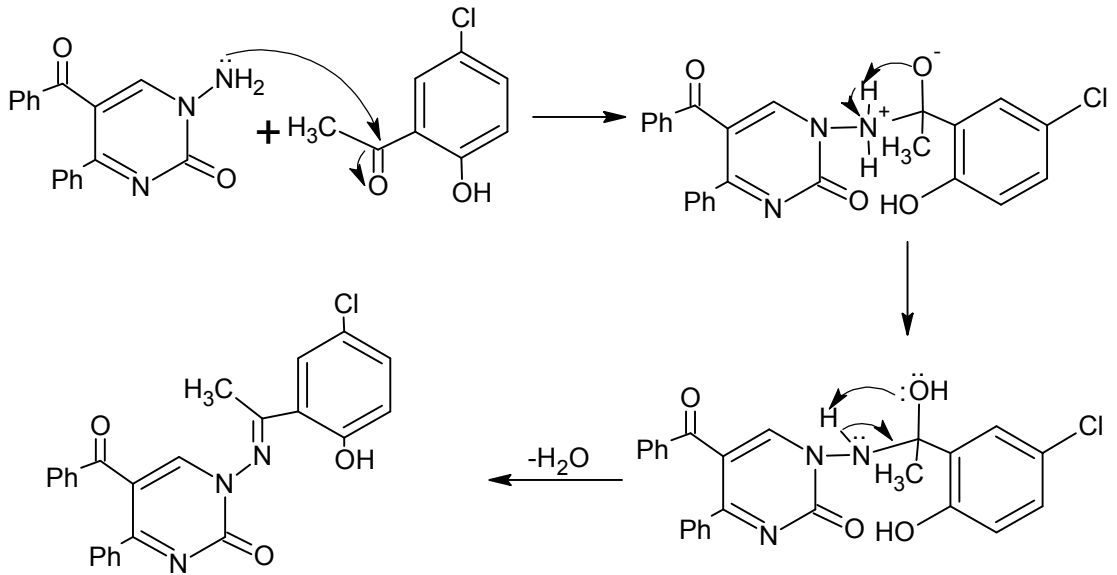
Kod Adı	Molekül Yapısı	Literatür
(1-d)		Orijinal

**Tablo 4.** Sentezlenen Bileşiklerin; Kapalı Formülleri, Verimleri, Erime Noktaları ve Renkleri

Kod	Kapalı Formül	Verim %	Erime Noktası	Renk
(1)	C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	79	311-312	Açık Sarı
(1-a)	C <sub>50</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	40	250 °C'den sonra dekompoze oldu.	Kahverengi
(1-b)	C <sub>50</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	47	287 °C'den sonra dekompoze oldu.	Sütlü kahve rengi
(1-c)	C <sub>50</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> NiO <sub>11</sub>	34	267 °C'den sonra dekompoze oldu.	Fıstık Yeşili
(1-d)	C <sub>50</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Pd	50	260 °C'den sonra dekompoze oldu.	Kiremit rengi

**Tablo 5.** Sentezlenen Bileşiklerin Kapalı Formülleri ve Elementel analiz Sonuçları

Kod	Kapalı Formül ve Mol Kütleleri (g/mol)	Elementel Analiz % Bulunan (% Teorik)		
		C	H	N
(1)	C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> 443.88 (g/mol)	67.89 (67.65)	4.05 (4.09)	10.04 (9.47)
(1-a)	C <sub>50</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>6</sub> 949.29 (g/mol)	62.80 (63.26)	3.55 (3.61)	8.93 (8.85)
(1-b)	C <sub>50</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>6</sub> 944.68 (g/mol)	64.95 (63.57)	4.08 (3.63)	9.19 (8.90)
(1-c)	C <sub>50</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> NiO <sub>11</sub> 1034 (g/mol)	57.04 (58.05)	4.16 (4.29)	8.08 (8.12)
(1-d)	C <sub>50</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Pd 992.17 (g/mol)	60.52 (60.53)	3.51 (3.45)	8.63 (8.47)



**Şema 10.** Muhtemel Schiff Baz Reaksiyonunun Oluşum Mekanizması

### 5.3. Sentezlenen Bileşiklerin UV-VIS Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışma kapsamında sentezlenen Schiff baz ve kompleks bileşiklerinin UV bölgedeki elektronik spektrumları DMF içerisinde çözülerek 190-1100 nm aralığında tarama yapılması sonucunda kaydedilmiştir. Liganda gözlenen 375-360 nm arasındaki geçiş azometin grubuna ait n-  $\pi^*$  geçişine karşılık gelmektedir. 331 ve 303 nm'deki bantlar ise sırasıyla fenil ve pirimidin halkasına ait n-  $\pi^*$  ve  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerini göstermektedir.

Sentezlenen Cu(II) kompleksinde yaklaşık 365-350 nm arasındaki geçişler azometin grubuna ait n-  $\pi^*$  geçişine karşılık gelmektedir. 330 ve 298-294 nm'ler arasındaki bantlar ise sırasıyla fenil ve pirimidin halkasına ait n-  $\pi^*$  ve  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerini göstermektedir. Ayrıca 400-450 nm aralığında ise d-d geçişlerinin gözlenmesi de kompleks oluşumunu kanıtlamaktadır. Bu aralıkta ligantta hiçbir absorpsiyon gözlenmemektedir.

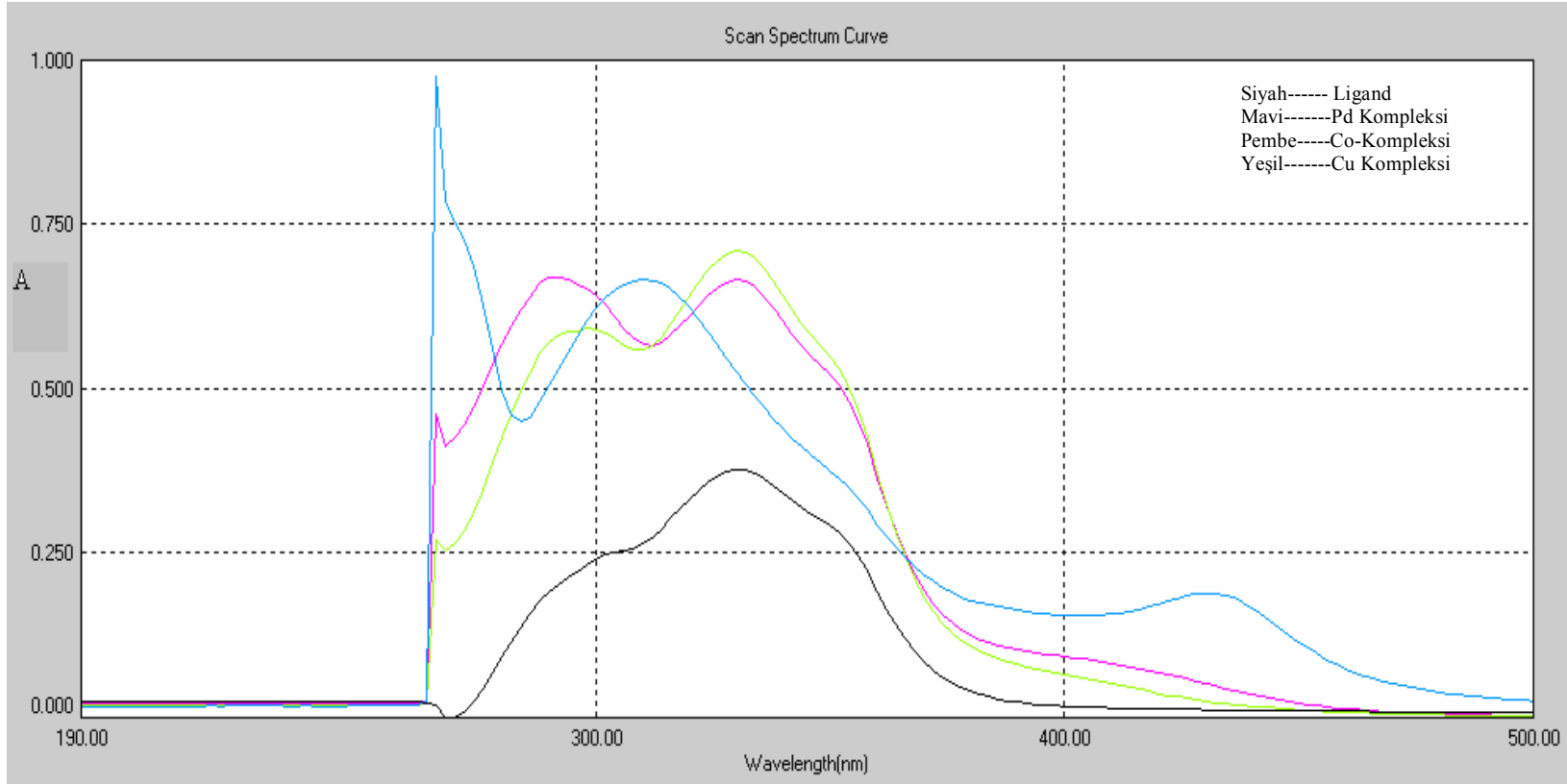
Sentezlenen Co(II) kompleksinde 365-350 nm arasındaki geçişler azometin grubuna ait n-  $\pi^*$  geçişine karşılık gelmektedir. 330 ve 291 nm'ler arasındaki bantlar ise sırasıyla fenil ve pirimidin halkasına ait n-  $\pi^*$  ve  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerini göstermektedir. 400-460 nm aralığındaki zayıf bantlar d-d geçişlerini işaret etmektedir. Bu da kompleks oluşumunu kanıtlamaktadır.

Sentezlenen Ni(II) kompleksinde 370-360 nm arasındaki geçişler azometin grubuna ait n-  $\pi^*$  geçişine karşılık gelmektedir. 330 ve 285 nm'ler arasındaki bantlar ise sırasıyla fenil ve pirimidin halkasına ait n-  $\pi^*$  ve  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerini göstermektedir. 400-450 nm aralığındaki zayıf bantlar d-d geçişlerini işaret etmektedir. Bu da kompleks oluşumunu kanıtlamaktadır.

Sentezlenen Pd(II) kompleksinde 370-360 nm arasındaki geçişler azometin grubuna ait n-  $\pi^*$  geçişine karşılık gelmektedir. 310 ve 266 nm'ler arasındaki bantlar ise sırasıyla fenil ve pirimidin halkasına ait n-  $\pi^*$  geçişlerini göstermektedir. 440 nm de görülen yük transfer geçişine ait olduğu düşünülen şiddetli absorpsiyon bandının fenolik oksijenin deprotonasyonla metale koordine olduğunun göstermektedir. Böylece kompleks oluşumu kanıtlanmaktadır.

Ligand ve komplekslerin UV spektrumları kıyaslandığında, komplekslerin liganda göre dalga boylarının sola doğru yani daha düşük dalga boyuna kayması,  $n-\pi^*$  geçişlerindeki  $n-\pi^*$  arasındaki enerji seviyesinin arttığı bir kanıtı, dolayısı ile bu da kompleks oluşumunun bir göstergesidir. **Şekil 20**'ye bakıldığında liganda göre sola doğru en fazla kayma Pd(II) kompleksinde gözlenmiştir. Ayrıca 400-550 nm arasında da diğer komplekslere oranla daha güçlü pik göstermesi en iyi oluşum gösteren kompleksin Pd(II) olduğunu işaret etmektedir.

Genelde Cu(II), Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin UV-Vis spektrumlarının 500-900 nm aralığında farklı d-d geçişleri sağlayan absorpsiyon banlarının gözlenmesi gerekirdi. Ancak belirtilen aralıklarda herhangi bir absorpsiyon bandı gözlenmemektedir. Bunun nedeninin ise 400 nm civarında görülen yük transfer geçişlerinin bu bantları maskeleyesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 19. d-d Geçişlerini Daha Net Gösteren UV Spektrumu

#### 5.4. Sentezlenen Bileşiklerin FTIR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada sentezlenen Schiff bazı ve komplekslerine ait karakteristik FTIR bantları **Tablo 6.** da verilmiştir. Sönmez ve Hacıyusufoğlu (2006) çalışmalarında C=N imin yapısını  $1630\text{ cm}^{-1}$  ile  $1587\text{ cm}^{-1}$  arasındaki çeşitli değerlerde kaydetmişlerdir. Bu çalışmada da imin grubuna ait titreşim frekansları Schiff bazları ve kompleksleri için  $1612\text{ cm}^{-1}$  ile  $1599\text{ cm}^{-1}$  arasında bulunmuştur. Bu değerlerin literatürde verilen C=N gerilme bantlarıyla oldukça uyumlu olduğu gözlenmektedir (Sönmez ve Hacıyusufoğlu, 2006, Uçan vd., 2005, Temel vd., 2003).

Sentezlenen Schiff baz ve komplekslerinde (**1-a-d**) bulunan C=O gerilme bantları  $1715\text{-}1655\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir. Bu değerler, Sönmez ve Hacıyusufoğlu (2006) tarafından sentezlenen ve C=O grubu taşıyan Schiff bazı ve komplekslerine ait değerlerle uyum içerisindedir.

Literatür bulgularına uygun olarak, Schiff bazı komplekslerinin yapısında bulunan Metal-N ve Metal-O gruplarına ait pikin  $551\text{-}429\text{ cm}^{-1}$  arasındaki değerlerde oldukları görülmüştür (Patel vd., 2005, Temel vd., 2003, Sönmez ve Hacıyusufoğlu, 2006, Uçan vd., 2005).

Sentezlenen tüm Schiff baz ve komplekslerin FTIR spektrumlarında  $3121\text{-}3060\text{ cm}^{-1}$  değerleri arasında bulunan karakteristik pikin pirimidin halkasına ait aromatik C-H gerilme piki olduğu literatürlerde belirtilmiştir. Veriler literatür bilgilerine tamamiyle uymaktadır (Sönmez, 2003).

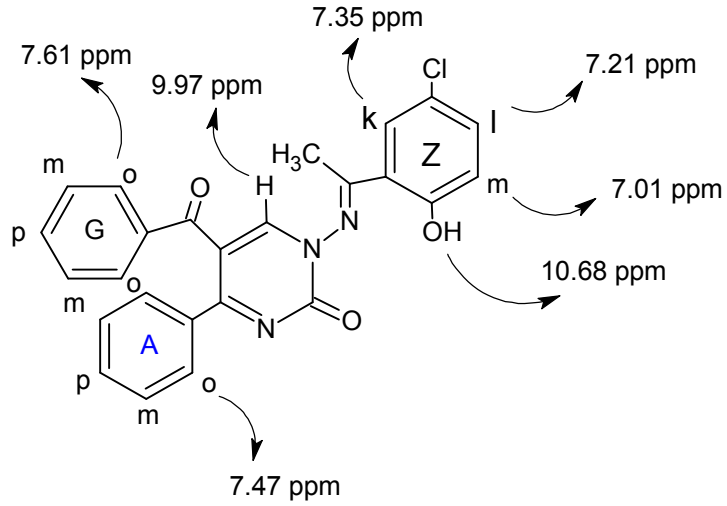
Aromatik halkaya doğrudan Cl bağlı olan bileşiklerde bu gruba ait titreşimlerin (**1-a-d**)  $1101\text{-}1095\text{ cm}^{-1}$  arasında değerler gözlenmiştir. Literatüre bakıldığında, bu değerler doğrudan aromatik halkaya bağlı Cl süstitüentinin vermiş olduğu C-Cl gerilme bandı aralığına uymaktadır (Oruç vd., 2004, Küçükgül vd., 2000).

**Tablo 6.** Sentezlenen Bileşiklerin FTIR Verileri

Bileşik kodu	O-H (g.b.)	C-H (Ar g.b.)	C=O (g.b.)	C=N (g.b.)	C-O (g.b.)	C-Cl (Ar g.b.)	M-N (g.b.)	M-O (g.b.)
(1)	3205	3100	1686	1609	1342	1101	-	-
(1-a)	-	3121	1715	1599	1362	1098	534	434
(1-b)	-	3081	1688	1596	1355	1099	536	443
(1-c)	-	3060	1655	1612	1318	1100	543	429
(1-d)	-	3100	1689	1603	1326	1095	551	435

### 5.5. Sentezlenen Bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

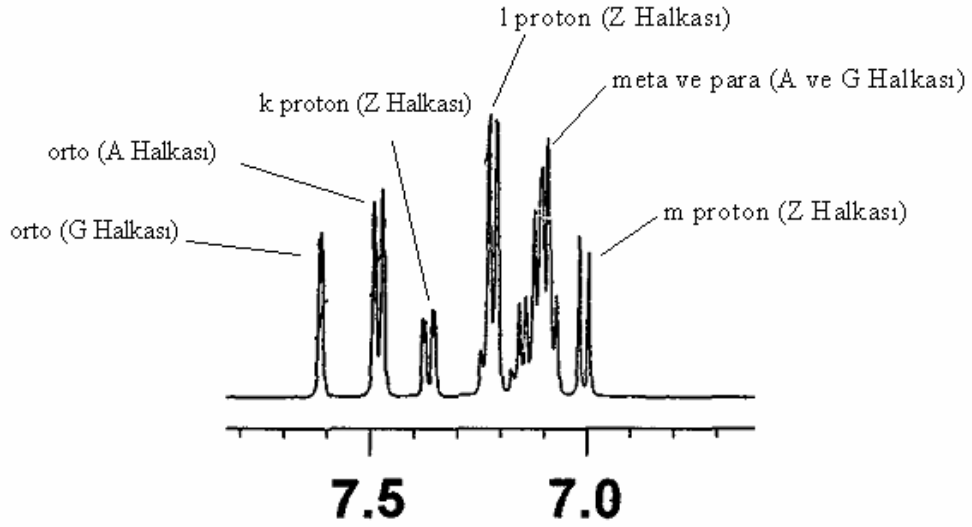
Bu çalışma kapsamında sentezlenen bileşiklerden Schiff bazı ligandı (1) ve Pd(II) kompleksi (1-d)' nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları 400 MHz ayırma gücüne sahip cihazla, çözücü olarak DMSO-*d*<sub>6</sub> kullanılarak kaydedilmiş ve elde edilen sonuçlar bulgular kısmında verilmiştir.



**Şekil 20.** Bileşik (1) Molekülünün Numaralanmış Gösterimi

Sentez bileşiklerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Şekil 2 ve Şekil 16'da verilmiştir. Buna göre Schiff baz ligand bileşiği (1)'deki fenolik OH grubuna ait sinyal spektrumda

10.68 ppm'de bir singlet vermiştir. 9.97 ppm de pirimidin halkası üzerindeki H'nin singleti görülmektedir. 7.61-7.01 ppm arasında görülen singlet, dublet ve multipler aromatik G, Z ve A halkalarındaki H'lere aittir. Bu bölgede 7.35 ppm'de Z halkasındaki k H'ni çıkmaktadır. Buradaki protonun imin karbonuna bağlı metil grubundaki protonlarla etkileşerek dubletin dubleti verdiği görülmektedir. A halkasındaki orto pozisyonunda bulunan protonlar 7.47 ppm'de dublet verirken G halkasında orto pozisyonunda bulunan protonlar 7.61 ppm' de dublet vermişlerdir. Bunun nedeninin karbonil grubunun elektron çekici özelliğinden olduğu sanılmaktadır. Z halkasındaki l protonu 7.21 ppm' de görülmektedir. 7.07-7.17 ppm arasında çıkan multiplerin G ve A halkasına ait meta ve para pozisyonlarındaki 6 H'e ait olduğu düşünülmektedir. 7.01 ppm'de çıkan dubletin Z halkasındaki Cl' a uzak m protonuna ait olduğu sanılmaktadır. 3.0 ppm civarında çıkan pikin metil grubuna ait olduğu düşünülmektedir.



**Şekil 21.** Bileşik (1)' nin Aromatik Bölge <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

Palladyum(II) kompleksinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (**Şekil 16**) incelendiğinde (1) bileşiğinin spektrumunda, fenolik OH'dan ileri gelen 10.68 ppm'de gözlenen sinyal, Pd(II) kompleksinin oluşumu esnasında ligandın OH grubunun deprotonasyonu nedeniyle görülmemektedir. Bu durum, ligandın metal iyonuna fenolik O atomu üzerinden bağlandığını doğrulamaktadır. Nötral ML<sub>2</sub> formunda mononükleer kare düzlem yapıdaki kompleksin NMR spektrumunda görülen diğer gruplara ait rezonans



sinyalleri ligandın spektrumundaki değerlerle benzerlik göstermektedir. Tek farklı olan kısmı buradaki protonların ligandın yaklaşık iki katı şeklinde olmasıdır.

### 5.6. Sentezlenen Bileşiklerin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada sentezlenen maddelerin hepsi orijinal olup, yalnızca Ligand (1) ve diyamanyetik yapıda olan Pd(II) (1-d) kompleksinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumları alınmıştır. <sup>13</sup>C-NMR spektrumları 400 MHz ayırma gücüne sahip NMR cihazıyla, çözücü olarak DMSO-*d*<sub>6</sub> kullanılarak alınmış ve elde edilen sonuçlar bulgular kısmında verilmiştir.

Kompleks bileşiğin alınan spektrumunda (Şekil 17), benzoil karbonu (C=O), aromatik karbonlar ve imin grubuna bağlı CH<sub>3</sub> karbonunun ligandın NMR spektrumuyla karşılaştırıldığında yaklaşık aynı bölgede rezonans yaptıkları görülmektedir. Diğer taraftan ligandın imin (C=N) grubuna ait 156 ppm de görülen sinyalin kompleksin spektrumunda 161 ppm'e kaydığı görülmektedir. Bu durum ligandın imin grubu üzerinden metale koordine olduğunu kanıtlamaktadır.

### 5.7. Magnetik Duyarlılık Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen metal komplekslerinin ve standart maddenin oda sıcaklığında magnetik duyarlılık ölçümleri alınmıştır. Standart maddenin magnetik duyarlılık ölçümlerinden C<sub>BAL</sub> değeri bulunmuştur. Sonra her bir numune için 25 °C'de magnetik duyarlılık ölçümleri alınarak BM cinsinden değerleri hesaplanmıştır. Hesaplama formülleri Şekil 22' de, ölçüm değerleri ise Tablo 7 'de sunulmuştur.

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

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

Şekil 22. Sentezlenen Kompleklerin Magnetik Duyarlılık Ölçümünde Kullanılan Formüller

**Tablo 7.** Sentezlenen Bileşiklerin Kapalı Formülleri,  $C_{BAL}$ ,  $X_g$ ,  $X_m$  ve  $\mu_f$  değerleri

Kod	Kapalı Formül	$C_{BAL}$	$X_g$	$X_m$	$\mu_{eff}$
(1-a)	$C_{50}H_{34}Cl_2CuN_6O_6$	0.971	$1.13 \times 10^{-6}$	$1.073 \times 10^{-3}$	1.61
(1-b)	$C_{50}H_{34}Cl_2CoN_6O_6$	0.971	$1.54 \times 10^{-6}$	$1.45 \times 10^{-3}$	1.87
(1-c)	$C_{50}H_{44}Cl_2N_6NiO_{11}$	0.971	$3.15 \times 10^{-6}$	$3.53 \times 10^{-3}$	2.80
(1-d)	$C_{50}H_{34}Cl_2N_6O_6Pd$	0.971	$-1.93 \times 10^{-7}$	$-1.92 \times 10^{-4}$	0.68

Yukarıdaki **Tablo 7**'deki bilgiler ışığında Pd(II) kompleksinin diyamanyetik olduğunu görülmektedir. Cu(II) kompleksine bakıldığında magnetik ölçümün 1.61 BM olduğu ve literatür verilerine göre oktahedral Cu(II) komplekslerinden (1.87-2.2 BM) daha düşük bir değer elde edilmiştir (Patel vd., 2005). Cu(II) kompleksinin kısmi antiferromagnetik özellik gösterdiği düşünülmektedir. Co(II) kompleksine bakıldığında, magnetik moment değeri 1.87 BM olarak ölçülmüştür. Yine oktahedral Co(II) komplekslerinin literatür değerlerine göre (4.2-4.6 BM) oldukça düşük değer göstermesi kısmi antiferromagnetik özellik göstermesi nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Ni(II) kompleksinin ölçülen magnetik moment değerinin (2.80 BM) literatür verileriyle (2.8-3.1 BM) uyumlu olarak oktahedral Ni(II) kompleksleri için spesifik olduğu gözlenmiştir.

### 5.8. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrolitik İletkenliklerinin Değerlendirilmesi

Sentezlenen Schiff bazı ve metal komplekslerinin elektrolitik iletkenlikleri oda sıcaklığında ve  $2.2 \times 10^{-5}$  molar konsantrasyonda, DMF çözücüsünde alınmıştır. Bileşiklerin iletkenlikleri 0.59-1.87  $\mu S/cm$  aralığında çıkmıştır. Sentezlenen bileşiklerin hiçbiri elektrolitik özellik göstermemektedir.

### 5.9. Sentezlenen Bileşiklerin TGA Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada komplekslerin termal kararlılığını görebilmek için TGA spektrumlarından yararlanılmıştır. Sıcaklık aralığı 20-870 °C olan,  $N_2$  atmosferinde 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.

Sentezlenen bileşiklerden Cu(II) kompleksinin TGA spektrumu (**Şekil 5**) incelendiğinde ilk basamakta yaklaşık 256 °C de bir mol HCl grubunun yapıyı terk ettiğini, ikinci basamak olan 278 °C de ise ikinci bir HCl (1 mol) grubunun yapıyı terk ettiği görülmektedir. İkinci basamaktaki sıcaklığın üzerine çıkıldığında yapıdaki grupların kopması artık ayırt edilemeyecek kadar büyük olmuştur.

Co(II) kompleksi için sunulan TGA spektrumu (**Şekil 8**) incelendiğinde ilk basamakta yapıdan oldukça ufakta olsa bir çözücü pikinin varlığı görülmektedir. İkinci basamak olan 300 °C de ise yapıda birden bire büyük bir kütle kaybı gözlenmektedir.

Ni(II) kompleksi için verilen TGA spektrumu (**Şekil 11**) incelendiğinde ilk basamakta yapıdan oldukça ufakta olsa bir çözücü pikinin ve yaklaşık 5 mol H<sub>2</sub>O pikinin varlığı görülmektedir. İkinci basamakta yaklaşık 300 °C'de yapıdan 2 mol HCl çıktığı, üçüncü aşamada ise 350 °C'de pirimidin halkası üzerindeki süstitüentlerden, fenil halkasının ve karbonil grubunun bulunduğu kısım ayrılmış olarak gözlenmektedir. Daha sonraki sıcaklıklara gelindiğinde ise yapıdan çoklu ve büyük organik moleküllerde kopmalar göstermektedir.

Pd(II) kompleksi için verilen TGA spektrumu (**Şekil 14**) incelendiğinde ilk basamakta yaklaşık 264 °C'de yapıdan 1 mol HCl çıkmaktadır. İkinci basamak olan 341 °C'de ise yapıdan tekrar 1 mol HCl çıkışı görülmektedir. Bu sıcaklıktan sonra yapıdaki organik kısımlarda ani kütle kayıpları gözlenmektedir.

Komplekslerin tamamının TGA spektrumları incelendiğinde, termal olarak en kararlı olan kompleksin Co(II) kompleksi olduğu görülmektedir. Spektrumda kütle kayıplarının üç ya da dört basamakta gerçekleştiği gözlenmektedir. Metal komplekslerin bozunmasında üç veya daha sonraki basamaklarda geri dönüşümsüz olduğu söylenebilir (Sönmez ve Hacıyusufoğlu, 2006).

## BÖLÜM 6

### KAYNAKLAR

Abdel-Latif, S.A., Hassib, H.B., Issa, Y.M., (2007). Studies on some salicylaldehyde Schiff base derivatives and their complexes with Cr(II), Mn(II), Fe(III), Ni(II) and Cu(II). *Spectrochimica Acta, Part A*, **67**, 950-957.

Akçamur, Y., Altural, B., Sarıpınar, E., Kollenz, G., (1989). A Simple Synthesis of Functionalized 1H-Pyrimidines. Reaction of Cyclic Oxalyl Compound. *Monatshefte für Chemie*, **120**, 1015-1020.

Ashassi-Sorkhabi, H., Shaabani, B., Seifzadeh, D., (2005). Effect of some pyrimidine Schiff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Electrochimica Acta*, **50**, 3446-3452.

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

Cai, Y.P., Su, C.Y., Xu, A.W., Kang, B.S., Tong, Y.X., Liu, H.Q., Jie, S., (2001). Syntheses and Characterization of copper(II) complexes of bis(acetylaceton)trimethylenediimine. *Polyhedron*, **20**, 657-662.

Canpolat, E., Kaya, M., (2005). Studies on mononuclear chelates derived from substituted Schiff bases ligands (part 3). Synthesis and characterization of a new 5-nitrosalicylidene-p-aminoacetophenoneoxime and its complexes with Co(II), Ni(II),

Cu(II) and Zn(II). *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **31**, 415-419. *From Koordinatsionnaya Khimiya*, **31**, 441-445.

Casellato, V., Vigato, P.A., (1977). Transition Metal Complexes with Binucleating Ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, **23**, 31-117.

Castamagna, J., Barroso, N. P., Matsuhira, B., Villagran, M., (1998). Copper(II) Complexes with Aminosugar Derives Schiff Bases as Ligands. *Inorganica Chimica Acta*, **273**, 191-195.

Chandra, S., Kumar, R. (2005). Synthesis, electrochemistry and spectral Studies on Cobalt(II) and Manganese (II) Complexes with 12-, 14-, 15-, and 18-membered N<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, N<sub>6</sub> donor macrocyclic ligands. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **35**, 161-170.

Chaudhuri, P., 2003. Homo- and Hetero-Polymetallic Exchange Coupled Metal-Oximates. *Coordination Chemistry Reviews*, **243**, 143-190.

Chohan, Z.H., Shad, H.A., Youssoufi, M.H., Hedda, T.B., (2010). Some new biologically active metal-based sulfonamide. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **45**, 2893-2901.

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

Creaven, B.S., Duff, B., Egan, D.A., Kavanagh, K., Rosair, G., Thangella, V.R., Walsh, M., (2010). Anticancer and antifungal activity of copper(II) complexes of Quinolin-2(1H)-one-derived Schiff bases. *Inorganica Chimica Acta*, Article in press.

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.

Çelik, C., Tumer, M., Serin, S., (2002). Complexes of tetradentate Schiff base ligands with divalent transition metals. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **32**, 1839-1854.

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

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

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

Dolaz, M., McKee, V., Uruş, S., Demir, N., Sabik, A.E., Gölcü, A., Tümer, M., (2010). Synthesis, structural characterization, catalytic, thermal and electrochemical investigations of bidentate Schiff base ligand and its metal complexes. *Spectrochimica Acta Part A*, **76**, 174-181.

Ergenç, N., Ateş, Ö., Gürsoy, A., (1990). *Eczacılar için Organik Kimya*, İstanbul, CT: İstanbul Üniversitesi Yayınları, No:3596, 256-258.

Fukuda, T., Katsuki, T., (1997). Highly enantioselective cyclopropanation of styrene derivatives using Co(III)-salen complex as a catalyst. *Tetrahedron*, **53**, 7201-7208.

Gündüz, T., (1994). *Koordinasyon Kimyası*, Ankara, Bilge Yayıncılık, 2-4.

Geraghty, M., Sheridan, V., McCann, M., Devereux, M., McKee, V., (1999). Synthesis and anti-Candida activity of copper(II) and manganese(II) carboxylate

complexes X-ray crystal structures of [Cu(sal)(bipy)].C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.H<sub>2</sub>O and [Cu(norb)(phen)<sub>2</sub>].6.5 H<sub>2</sub>O (salH<sub>2</sub>=salicylic acid; norbH<sub>2</sub>=cis-5-norbornene-endo-2,3-dicarboxylic acid; bipy=2,2'-bipyridine; phen=1,10-phenanthroline). *Polyhedron*, **18**, 2931-2939.

Hassaan, A.M.A., Khalifa, M.A., (1993). Metal Chelates of Some Transition and Non-Transition Metal Ions with Schiff Base Derived from Isatin with o-Phenylenediamine. *Monatshefte für Chemie*, **124**, 803-808.

Holla, B.S., Veerendra, B., Shivananda, M.K., Poojary, B., (2003). Synthesis characterization and anticancer activity studies on some Mannich bases derived from 1,2,4-triazoles. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **38**, 759-767.

Jamil, K., Wajid, R., Bakhtiar, M., Danish, M., (2010). Biologically active organotin(IV) Schiff base complexes. *Journal of the Iranian Chemical Society*, **7**, 495-499.

Jiang, J., Chu, Z., Huang, W., (2009). One trinuclear copper(II) complex derived from a new Schiff base ligand based on the dianion of 4-chloro-6-(hydroxymethyl)-2-((3-aminopropylimino)methyl)-phenol: Synthesis, structure, spectroscopic and magnetic properties. *Inorganica Chimica Acta*, **362**, 2933-2936.

Joseph, J. And Mehta, B. H., (2007). Synthesis, Characterization, and Thermal Analysis of Transition Metal Complexes of Polydentate ONO Donor Schiff Base Ligand. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **33**, 124-129.

Karthikeyan, M.S., Prasad, D.J., Poojary, B., Bhat, K.S., Holla, B.S., Kumari, N.S., (2006). Synthesis and biological activity of Schiff and Mannich bases bearing 2,4-dichloro-5-fluorophenyl moiety. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **14**, 7482-7489.

Khandar, A.A., Hosseini-Yazdi, S.A., Zarei, S.A., (2005). Synthesis, characterization and X-ray crystal structure of copper(II) and nickel(II) complexes with potentially hexadentate Schiff base ligands. *Inorganica Chimica Acta*, **358**, 3211-3217.

Kim, S.H., Kim, S.A., Park, M., Kim, S.H., Park, Y.D., Na, H.J., Kim, H.M., Shin, M.K., Ahn, K.S., (2004). Paenol inhibits anaphylactic reaction by regulating histamine and TNF- $\alpha$ . *International Immunopharmacology*, **4**, 279-287.

Koikawa, M., Yamashita, H., Tokii, T., (2003). Synthesis, structure, and characterization of dicopper(II) complex with a new amidate ligand. *Inorganic Chemistry Communications*, **6**, 157.

Koikawa, M., Ohba, M., Tokii, T., (2005). Syntheses, structures and magnetic properties of tetranuclear Ni<sub>4</sub><sup>2+</sup> and Ni<sub>2</sub><sup>2+</sup>Mn<sub>2</sub><sup>2+</sup> complexes with ONO tridentate ligands. *Polyhedron*, **24**, 2257-2262.

Küçükgüzel, Ş.G., Küçükgüzel, İ., Ülgen, M., (2000). Metabolic and chemical studies on N-(4-chlorobenzyl)-N'-benzoylhydrazine. *Il Farmaco*, **55**, 624-630.

Levent, A., 2001, Süstitüe 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.

Lopez, J., Liang, S., Bu, X.R., (1998). Unsymmetric chiral salen Schiff bases: A new chiral ligand pool from bis-Schiff bases containing two different salicylaldehyde units. *Tetrahedron Letters*, **39**, 4199.

Miessler, G.L., Tarr, D.A. (2002). *Inorganic Chemistry* (N. Karacan & P. Gürkan, Trans.). Ankara: Palme Yayıncılık, 278-279. (Original work published in 1999).

Mladenova, R., Ignatova, M., Manolova, N., Petrova, T., Rashkov, I., (2002). Preparation, characterization and biological activity of Schiff base compounds derived from 8-hydroxyquinoline-2-carboxaldehyde and Jeffamines ED. *European Polymer Journal*, **38**, 989-999.

Montazerozohori, M., Joohari, S., Musavi, S.A., (2009). Synthesis and spectral characterization of a new unsymmetrical ligand of N(E),N'(E)-bis[(E)-2-methyl-3-



phenylallylidene]propane-1,2-diamine and its zinc complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, **62**, 1285-1292.

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.

Müller, I.A., Kratz, F., Jung, M., Warnecke, A., (2010). Schiff bases derived from p-aminobenzyl alcohol as trigger groups for pH-dependent prodrug activation. *Tetrahedron Letters*, **51**, 4371-4374.

Nihei, M., Hoshino, N., Ito, T., Oshio, H., (2003). Structure and magnetic properties of metal cubes. *Polyhedron*, **22**, 2359-2362.

Nirmal, R., Prakash, C.R., Meenakshi, K., Shanmugapandiyar, P., (2010). Synthesis and Pharmacological evaluation of novel Schiff base analogues of 3-(4-amino)phenylimino)5-fluoroindolin-2-one. *Journal of Young Pharmacists*, **2**(2), 162-168.

Niu, C.Y., Wu, B.L., Wan, X.S., Zhang, H.Y., Zhang, H.Q., (2010). Two-dinuclear Cd(II) and Mn(II) complexes with one new poly-dentate double Schiff base ligand derived from 1,10-phenanthroline: Synthesis, structures and physical properties. *Journal of Molecular Structure*, **973**, 194-200.

Nolan, K.B., Soudi, A.A., (1995). Synthesis and characterisation of copper(II), zinc(II) and cobalt(II) complexes of salicylglycine a metabolite of aspirine. *Inorganica Chimica Acta*, **230**, 209-210.

Oruç, E.E., Rollas, S., Kandemirli, F., Shvets, N., Dimoglo, A.S., (2004). 1,3,4-Thiadiazole Derivatives. Synthesis, Structure Elucidation, and Structure-Antituberculosis Activity Relationship Investigation. *Journal of Medicinal Chemistry*, **47**, 6760-6767.

Ott, W., Kollenz, G., Ziegler, E., 1976. Umzotzung von Furandion mit o-Phenylendiamin. *Synthesis*, **7**, 477-478.

Ouf, A.E., Ali, M.S., Saad, E.M., Mostafa, S.I., (2010). pH-metric and spectroscopic properties of new 4-hydroxysalicylidene-2-aminopyrimidine Schiff base transition metal complexes. *Journal of Molecular Structure*, **973**, 69-75.

Pandeya, S.N., Sriram, D., Nath, G., De Clercq, E., (1999a). Synthesis, antibacterial, antifungal and anti-HIV activities of Schiff and Mannich bases derived from isatin derivatives and N-[4-(4'-chlorophenyl)thiazol-2-yl]thiosemicarbazide. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, **9**, 25-31.

Pandeya, S.N., Sriram, D., Nath, G., De Clercq, E., (1999b). Synthesis and antimicrobial activity of Schiff and Mannich bases of isatin and its derivatives with pyrimidine. *II Farmaco*, **54**, 624-628.

Panneerselvam, P., Nair, R.R., Vijayalakshmi, G., Subramanian, E.H., Sridhar, S.K., (2005). Synthesis of Schiff bases of 4-(4-aminophenyl)-morpholine as potential antimicrobial agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **40**, 225-229.

Patel, R.N., Singh, N., Shukla, K.K., Chauhan, U.K., Niclos-Gutierrez, J., Castineiras, A., (2004). Magnetic, Spectroscopic, structural and biological properties of mixed-ligand complexes of copper(II) with N,N,N',N'',N'''-pentamethyldiethyldiethylenetriamine and polypyridineligands. *Inorganica Chimica Acta*, **357**, 2469-2476.

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

Patil, M., Hunoor, R., Gudasi, K.,(2010a). Transition metal complexes of a new hexadentate macrocyclic N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-donor Schiff base: Inhibitory activity against bacteria and fungi. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **45**, 2981-2986.

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

Qin, D.D., Yang, Z.Y., Zhang, F.H., Du, B., Wang, P., Li, T.R., (2010). Evaluation of the antioxidant, DNA interaction and tumor cell cytotoxicity activities of copper(II) complexes with Paeonol Schiff-base. *Inorganic Chemistry Communications*, **13**, 727-729.

Reddy, P.A.N., Datta, R., Chakravarty, A.R., (2000). Synthesis, X-ray structure and catalytic properties of a copper(II) Schiff base complex modeling the activity of the Cu<sub>B</sub> site of dopamine β-hydroxylase. *Inorganic Chemistry Communications*, **3**, 322-324.

Sarikahya, Y., Güler, Ç., Sarikahya, F., (1987). *Genel Kimya II*.

Shashidhar, Shivakumar, K., Vithal Reddy, P., Halli, M.B., (2007). Synthesis and spectroscopic characterization of metal complexes with naphthofuran-2-carbohydrazide Schiff base. *Journal of Coordination Chemistry*, **60**, 243-256.

Shi, L., Ge, H.M., Tan, S.H., Li, H.Q., Song, Y.C., Zhu, H.L., Tan, R.X., (2007). Synthesis and antimicrobial activities of Schiff bases derived from 5-chlorosalicylaldehyde. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **42**, 558-564.

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

Singh, B.K., Prakash, A., Rajour, H.K., Bhojak, N., Adhikari, D., (2010). Spectroscopic characterization and biological activity of Zn(II), Cd(II), Sn(II) and Pb(II) complexes with Schiff base derived from pyrrole-2-carboxaldehyde and 2-amino phenol. *Spectrochimica Acta Part A*, **76**, 376-383.

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

Sönmez, M., Şekerci, M., (2002). Synthesis and Characterization of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) Schiff Base Complexes from 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-on with Salicylaldehyde. *Polish Journal of Chemistry*, **76**, 907-914.

Sönmez, M. (2003). Synthesis and Spectroscopic studies of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) Schiff Base Complexes from 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-on with 2-Hydroynaphthaldehyde. *Polish Journal of Chemistry*, **77**, 397-402.

Sönmez, M., Levent A., Şekerci, M., (2003). Synthesis And Characterization Of Cu(II), Co(II), Ni(II) And Zn(II) Complexes Of 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*, **33**, 1747-1761.

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. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **33**, 1689-1700.

Sönmez, M., (2004). Template Synthesis of Fe(III) and Cr(III) Acyclic Complexes Derived From Diacetyl or Benzil and 1-Amino-5-Benzoyl-4-Phenyl-1H-Pyrimidine-2-one. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **34**, 741-733.

Sönmez, M., Levent A., Şekerci, M., (2004). Synthesis, Characterization and Thermal Investigation of Some Metal Complexes Containing Polydentate ONO-Donor Heterocyclic Schiff Base Ligand. *From Koordinatsionnaya Khimiya*, **30**, 695-699. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **30**, 695-699.

Sönmez, M., Berber, İ., Akbaş, E., (2006). Synthesis, antibacterial and antifungal activity of some new pyridazinone metal complexes. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **41**, 101-105.

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.

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

Sridhar, S.K., Saravanan, M., Ramesh, A., (2001). Synthesis and antibacterial screening of hydrazones, Schiff and Mannich bases of isatin derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **36**, 615-625.

Sridhar, S.K., Pandeya, S.N., Stables, J.P., Ramesh, A., (2002). Anticonvulsant activity of hydrazones, Schiff and Mannich bases of isatin derivatives. *European Journal of Pharmaceutical Science*, **16**, 129-132.

Sriram, D., Yogeewari, P., Myneedu, N.S., Saraswat, V., (2006). Abacavir prodrugs: Microwave-assisted synthesis and their evaluation of anti-HIV activities. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **16**, 2127-2129.

Solelli, S., Rado, Ş., (1968). *Hayat Küçük Ansiklopedi*, İstanbul, Tifdruk Sanayi A.Ş. Basımevi, 652-654.

Taguchi, T., Sugiura, M., Hamada, Y., Miwa, I., (1998). In vivo Formation of a Schiff Base of Aminoguanidine with Pyridoxal Phosphate. *Biochemical Pharmacology*, **55**, 1667-1671.

Tai, X., Yin, X., Chen, Q., Tan, M., (2003). Synthesis of Some Transition Metal Complexes of A Novel Schiff Base Ligand Derived from 2,2'-bis(p-Methoxyphenylamine) and Salicylaldehyde. *Molecules*, **8**, 439-443.

Temel, H., Çakır, Ü., Uğraş, H.İ., Şekerci, M., (2003). The synthesis, characterization and conductance studies of new Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes with the Schiff base derived from 1,2-bis-(o-aminophenoxy)ethane and salicylaldehyde. *Journal of Coordination Chemistry*, **56**, 943-951.

Tong, J., Li, Z., Xia, C., (2005). Highly efficient catalysts of chitosan-Schiff base Co(II) and Pd(II) complexes for aerobic oxidation of cyclohexane in the absence of reductants and solvents. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **231**, 197-203.

Tunalı, N.K., Özkar, S., (1999). *Anorganik Kimya*, Ankara, CT: Gazi Kitabevi, 4. Baskı, pp. 267.

Uçan, S., Uçan M., Mercimek B., (2005). Synthesis and Characterization of New Schiff Bases and Their Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II), Cadmium(II) and Mercury(II) Complexes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, **35**, 417-421.

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.

Yang, E.C., Harden, N., Wernsdorfer, W., Zakharov, L., Brechin, E.K., Rheingold, A.L., Christou, G., Hendrickson, D.N., (2003). Mn<sub>4</sub> single-molecule magnets with a planar diamond core and S=9. *Polyhedron*, **22**, 1857-1863.

Yılmaz, I., İlhan, S., Temel, H., Kilic, A., (2009). Synthesis, characterization and electro-spectro electrochemical studies of four macrocyclic Schiff base Co(II) complexes having N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> set of donor atoms. *Journal of Inclusion Phenomena Macrocyclic Chemistry*, **63**, 163-169.

Ziegler, E., Eder, M., Belegatis, C., Prewedourkis, E., (1967). Reactionen von Forandion mit o-nucleophien. *Monatshefte für Chemie*, **98**, 2249-2251.

Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y., Changhai, H., (1987). XXV. International Conference on Coordination Chemistry, 26-31 July, Book of Abstracts, China, pp. 663.