

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ**

**YENİ TÜR SCHIFF BAZI TAÇ ETER
LİGANDLARININ SENTEZİ, KOMPLEKSLERİ VE
YAPILARININ İNCELENMESİ**

Aşkın KİRAZ

**Danışman:
Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ**

**Ocak, 2008
ÇANAKKALE**

**YENİ TÜR SCHIFF BAZI TAÇ ETER
LİGANDLARININ SENTEZİ, KOMPLEKSLERİ VE
YAPILARININ İNCELENMESİ**

**Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora Tezi
Kimya Anabilim Dalı**

Aşkın KİRAZ

**Danışman:
Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ**

**Ocak, 2008
ÇANAKKALE**

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

AŞKIN KİRAZ tarafından YRD. DOÇ. DR. MUSTAFA YILDIZ yönetiminde hazırlanan “YENİ TÜR SCHIFF BAZI TAÇ ETER LİGANDLARININ SENTEZİ, KOMPLEKSLERİ VE YAPILARININ İNCELENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç Dr. Mustafa YILDIZ

Yönetici

Prof. Dr. Yakup BARAN

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Doç. Dr. Selahattin YILMAZ

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Doç. Dr. Hüseyin ÜNVER

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Hakan DAL

Jüri Üyesi

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim sırasında danışmanlığımı yaparak yetişmemde önemli katkılar sağlayan, beni bu konuya yönlendiren, çalışmalarım sırasında bilgilerimi paylaşarak beni daima yüreklendiren, maddi ve manevi ilgi ve desteğini benden esirgemeyen hocam, Anorganik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmaların yürütülmesi sırasında her türlü kolaylığı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Yakup BARAN'a, sentezlenen bileşiklerin spektrumlarının kaydedilmesinde emeği geçen tüm TÜBİTAK-ATAT Temel Bilimler Araştırma Grubu görevlilerine, bileşiklerin antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesine katkıda bulunan Biyoloji Bölümü Temel ve Endüstriyel Mikrobiyoloji Anabilim Dalı Başkanı Sayın Doç. Dr. Başaran DÜLGER ve Arş. Gör. Nurcihan HACIOĞLU'na, bazı bileşiklerin DTA-TG, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarını kaydeden Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Hakan Dal'a candan teşekkür ederim. Ayrıca düşünce, hoşgörü ve yardımlarıyla her zaman yanımda olan arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yaşantıma bilgi, saygı ve sevgisini katıp, arkasında derin izler bırakarak giden, ama varlığını her zaman hissettiğim sevgili hocam Sayın Prof. Dr. Suzan ERBAŞ'ı hasretle andığımı belirtmek isterim.

Yaşamımın bütün evrelerinde olduğu gibi doktora eğitimim sırasında da aile kavramının tam anlamını vererek en az benim kadar yorulan, hayatımı hayatları yapan, üzüntümlle ağlayıp sevincimle gülen annem Emekli Öğretmen Sayın Zekiye KİRAZ'a, babam Emekli Öğretmen Sayın Ali KİRAZ'a, kardeşim İngilizce Öğretmeni Sayın Levent KİRAZ'a ve ailemizin yeni üyesi İngilizce Öğretmeni Sayın Funda KİRAZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Aşkın KİRAZ

SİMGELER VE KISALTMALAR

Å	Angstrom
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FT-IR	Fourier Transform Infrared
IUPAC	The International Union of Pure and Applied Chemistry
MeOH	Metil Alkol
MS	Kütle Spektrometrisi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
Pd-C	Paladyum-karbon
TG	Termal Gravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofur
TMS	Tetrametilsilan
UV-VIS.	Ultraviyole Görünür Alan

YENİ TÜR SCHIFF BAZI TAÇ ETER LİGANDLARININ SENTEZİ, KOMPLEKSLERİ VE YAPILARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada 4-nitrofenol, formaldehit ve sülfirik asit ile sulu ortamda etkileştirildi. Bir basamaklı reaksiyon sonunda 2,2'-metilenbis(4-nitrofenol) bileşiği (1) elde edildi. Bileşik (1)'in dietilenglikoldiklorür, 1,2-dibromoetan ve 1,3-dibromopropan ile reaksiyonlarından nitro taç eterler (2, 3 ve 4), bu bileşiklerin indirgenmesiyle amino taç eterler (5, 6 ve 7) sentezlendi. Amino taç eterlerin (5, 6 ve 7) 2-hidroksibenzaldehit, 5-substitue-2-hidroksibenzaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit ile reaksiyonundan Schiff bazı taç eterler (8-25) elde edildi. Schiff bazı taç eterlerin (8, 13, 14, 19, 20 ve 25) geçiş metali elementlerinin [Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)] iyonları ile etkileştirilmesinden, metal kompleksleri (8a-8f, 13a-13f, 14a-14f, 19a-19f, 20a-20f ve 25a-25f) sentezlendi. Ayrıca elde edilen tüm Schiff bazı taç eter ve komplekslerinin bakteri ve maya kültürlerine karşı antimikrobiyal aktiviteleri incelendi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları element analizi, kütle, FT-IR, UV-VIS., ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve DTA-TG spektrumları verilerinden faydalanılarak aydınlatıldı.

Anahtar sözcükler: Taç Eter, Schiff Bazı, Kompleks, Spektroskopik Veriler, Antimikrobiyal Aktivite

Hazırlanan bu Doktora tezi Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından 2006/07 numaralı projeden desteklenmiştir.

SYNTHESIS, COMPLEXES OF NOVEL CROWN ETHER LIGANDS OF SCHIFF BASE TYPE AND INVESTIGATION OF THEIR STRUCTURES

ABSTRACT

In this study, 4-nitrophenol was interacted with formaldehyde and sulfuric acid in water media. 2,2-methylenebis(4-nitrophenol) (**1**) was obtained in one step reaction. The reactions of compound (**1**) with diethyleneglycoldichloride, 1,2-dibromoethane and 1,3-dibromopropane gave nitro crown ethers (**2**, **3** and **4**), from which, amino crown ethers (**5**, **6** and **7**) were obtained by reduction of these compounds. By the reaction of compounds (**5**, **6** and **7**) with 2-hydroxybenzaldehyde, 5-substitue-2-hydroxybenzaldehyde and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, Schiff base crown ethers (**8–25**) were prepared. Metal complexes (**8a–8f**, **13a–13f**, **14a–14f**, **19a–19f**, **20a–20f** and **25a–25f**) were synthesized from Schiff base crown ethers (**8**, **13**, **14**, **19**, **20** and **25**) with transition metal ions [Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)] in methanol. The antimicrobial activities of Schiff base crown ethers and their complexes were also screened invitro against the bacteria and yeast cultures.

The structure of synthesized compounds and complexes were enlightened using data obtained from elemental analysis, MS, FT-IR, UV-VIS., ¹H-NMR, ¹³C-NMR and DTA-TG spectrums.

Keywords: Crown Ether, Schiff Base, Complexes, Spectroscopic Data, Antimicrobial Activity

The present Ph.D. thesis was supported by Scientific Research Projects Commission of Çanakkale Onsekiz Mart University under the project number of **2006/07**.

İÇERİK

TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
BÖLÜM 1 – GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 – KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Makrosiklik Ligandlar	3
2.1.1. Makrosiklik Ligandların Adlandırılması	6
2.1.2. Makrosiklik Ligandların Sentezi.....	7
2.1.3. Makrosiklik Ligandların Kompleksleri.....	10
2.1.4. Makrosiklik Ligandların Uygulama Alanları.....	12
2.2. Schiff Bazları	14
2.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi	15
2.2.2. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri.....	16
2.2.3. Schiff Bazı Kompleksleri.....	17
2.2.4. Schiff Bazı Tipi Taç Eterler ve Kompleksleri	18
2.2.5. Schiff Bazları ve Komplekslerinin Uygulama Alanları.....	20
BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM.....	22
3.1. Materyal.....	22
3.1.1. Kimyasal Maddeler	22
3.1.2. Cihazlar	22
3.2. Yöntem	23
BÖLÜM 4 – DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	32
4.1. Çıkış Bileşiğinin Sentezi	32
4.1.1. 2,2'-Metilenbis(4-nitrofenol) (1).....	32

4.2. Nitro Taç Eter Bileşiklerinin Sentezi	32
4.2.1. 2,14-dinitro-7,9,10,16-tetrahidro-6 <i>H</i> -dibenzo [<i>h,k</i>] [1,4,7] trioksa siklododesin (2).....	32
4.2.2. 2,11-dinitro-7,13-dihidro-6 <i>H</i> -dibenzo[<i>e,h</i>][1,4]dioksonin (3).....	33
4.2.3. 2,12-dinitro-6,7,8,14-tetrahidrodibenzo[<i>f,i</i>][1,5]dioksezin (4)	33
4.3. Amino Taç Eter Bileşiklerinin Sentezi	33
4.3.1. 7,9,10,16-tetrahidro-6 <i>H</i> -dibenzo [<i>h,k</i>][1,4,7] trioksasiklododesine -2,14-diamin (5)	33
4.3.2. 7,13-dihidro-6 <i>H</i> -dibenzo[<i>e,h</i>][1,4]dioksonin-2,11-diamin (6)	34
4.3.3. 6,7,8,14-tetrahidrodibenzo[<i>f,i</i>][1,5]dioksezin-2,12-diamin (7).....	34
4.4. Schiff Bazı Taç Eter Bileşiklerinin Sentezi	34
4.4.1. 2,2'-(7,9,10,16-tetrahidro-6 <i>H</i> -dibenzo [<i>h,k</i>] [1,4,7] trioksasiklodo desine-2,14-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1-ylidene) difenol (8).....	34
4.4.2. 2,2'-(7,9,10,16-tetrahidro-6 <i>H</i> -dibenzo [<i>h,k</i>] [1,4,7] trioksasiklodo desine -2,14-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1-ylidene) bis (4-metoksifenol) (9)	35
4.4.3. 2,2'-(7,9,10,16-tetrahidro-6 <i>H</i> -dibenzo [<i>h,k</i>] [1,4,7] trioksasiklodo desine -2,14-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1-ylidene) bis (4-klorofenol) (10).....	35
4.4.4. 2,2'-(7,9,10,16-tetrahidro-6 <i>H</i> -dibenzo [<i>h,k</i>] [1,4,7] trioksasiklodo desine -2,14-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1-ylidene) bis (4-bromofenol) (11).....	35
4.4.5. 2,2'-(7,9,10,16-tetrahidro-6 <i>H</i> -dibenzo [<i>h,k</i>] [1,4,7] trioksasiklodo desine -2,14-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1-ylidene) bis (4-nitrofenol) (12)	36
4.4.6. 1,1'-(7,9,10,16-tetrahidro-6 <i>H</i> -dibenzo [<i>h,k</i>] [1,4,7] trioksasiklodo desine -2,14-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1-ylidene) di naftalen-2-ol (13)	36
4.4.7. 2,2'-(7,13-dihidro-6 <i>H</i> -dibenzo [<i>e,h</i>] [1,4] dioksonine-2,11-diyl)bis (azan -1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)difenol (14)	36

4.4.8. 2,2'-(7,13-dihidro-6 <i>H</i> -dibenzo [<i>e,h</i>] [1,4] dioksonine-2,11-diyl)bis (azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-metoksifenol) (15)	37
4.4.9. 2,2'-(7,13-dihidro-6 <i>H</i> -dibenzo[<i>e,h</i>] [1,4]dioksonine-2,11-diyl)bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-klorofenol) (16)	37
4.4.10. 2,2'-(7,13-dihidro-6 <i>H</i> -dibenzo[<i>e,h</i>][1,4]dioksonine-2,11-diyl)bis (azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-bromofenol) (17).....	37
4.4.11. 2,2'-(7,13-dihidro-6 <i>H</i> -dibenzo[<i>e,h</i>][1,4]dioksonine-2,11-diyl)bis (azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-nitrofenol) (18)	38
4.4.12. 1,1'-(7,13-dihidro-6 <i>H</i> -dibenzo[<i>e,h</i>][1,4]dioksonine-2,11-diyl)bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1-ylidene)dinaftalen-2-ol (19)	38
4.4.13. 2,2'-(1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-(6,7,8,14-tetrahidrodibenzo[<i>f,i</i>][1,5]dioksesine-2,12- diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene) difenol (20)	38
4.4.14. 2,2'-(1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-(6,7,8,14- tetrahidrodibenzo [<i>f,i</i>] [1,5] dioksesine-2, 12-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1-ylidene) bis (4-metoksifenol) (21)	39
4.4.15. 2,2'-(1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-(6,7,8,14- tetrahidrodibenzo [<i>f,i</i>] [1,5] dioksesine-2, 12-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1-ylidene) bis (4-klorofenol) (22)	39
4.4.16. 2,2'-(1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-(6,7,8,14- tetrahidrodibenzo [<i>f,i</i>] [1,5] dioksesine-2, 12-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1-ylidene) bis (4-bromofenol) (23)	39
4.4.17. 2,2'-(1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-(6,7,8,14- tetrahidrodibenzo [<i>f,i</i>] [1,5] dioksesine-2, 12-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1-ylidene) bis (4-nitrofenol) (24)	40

4.4.18. 1,1'-(1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-(6,7,8,14-tetrahidrodibenzo[<i>f,i</i>][1,5]dioksesine- 2,12 diyl)bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)dinaftalen -2-ol (25)	40
4.5. Schiff Bazı Taç Eter Komplekslerinin Sentezi	40
4.5.1. 2,2'-(7,9,10,16-tetrahidro-6 <i>H</i> -dibenzo[<i>h,k</i>][1,4,7]trioksasiklododesine -2,14-diyl)bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)difenol (8) Komplekslerinin (Mn ⁺² , Fe ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺²) Sentezi	40
4.5.1.1. Bileşik 8a'nın Sentezi	40
4.5.1.2. Bileşik 8b'nin Sentezi	41
4.5.1.3. Bileşik 8c'nin Sentezi	41
4.5.1.4. Bileşik 8d'nin Sentezi	41
4.5.1.5. Bileşik 8e'nin Sentezi	41
4.5.1.6. Bileşik 8f'nin Sentezi	41
4.5.2. 1,1'-(7,9,10,16-tetrahidro-6 <i>H</i> -dibenzo [<i>h,k</i>] [1,4,7] trioksasiklodo desine -2, 14 - diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1- ylidene) dinaftalen-2-ol (13) Komplekslerinin (Mn ⁺² , Fe ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺²) Sentezi	42
4.5.2.1. Bileşik 13a'nın Sentezi	42
4.5.2.2. Bileşik 13b'nin Sentezi	42
4.5.2.3. Bileşik 13c'nin Sentezi	42
4.5.2.4. Bileşik 13d'nin Sentezi	42
4.5.2.5. Bileşik 13e'nin Sentezi	43
4.5.2.6. Bileşik 13f'nin Sentezi	43
4.5.3. 2,2'-(7,13-dihidro-6 <i>H</i> -dibenzo[<i>e,h</i>][1,4]dioksonine-2,11-diyl)bis (azan-1-yl - 1 - ylidene) bis (methan-1-yl-1-ylidene) difenol (14) Komplekslerinin (Mn ⁺² , Fe ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺²) Sentezi	43
4.5.3.1. Bileşik 14a'nın Sentezi	43
4.5.3.2. Bileşik 14b'nin Sentezi	43
4.5.3.3. Bileşik 14c'nin Sentezi	44
4.5.3.4. Bileşik 14d'nin Sentezi	44
4.5.3.5. Bileşik 14e'nin Sentezi	44
4.5.3.6. Bileşik 14f'nin Sentezi	44

4.5.4. 1,1'-(7,13-dihydro-6 <i>H</i> -dibenzo [<i>e,h</i>] [1,4] dioksonine-2,11-diyl)bis azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)dinaftalen-2-ol(19) Komplekslerinin (Mn ⁺² , Fe ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺²) Sentezi	45
4.5.4.1. Bileşik 19a'nın Sentezi	45
4.5.4.2. Bileşik 19b'nin Sentezi	45
4.5.4.3. Bileşik 19c'nin Sentezi	45
4.5.4.4. Bileşik 19d'nin Sentezi	45
4.5.4.5. Bileşik 19e' nin sentezi	46
4.5.4.6. Bileşik 19f'nin Sentezi	46
4.5.5. 2,2'-(1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-(6,7,8,14-tetrahydrodibenzo [<i>f,i</i>] [1,5] dioksesine-2,12- diyl)bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)difenol (20) Komplekslerinin (Mn ⁺² , Fe ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺²) Sentezi	46
4.5.5.1. Bileşik 20a'nın Sentezi	46
4.5.5.2. Bileşik 20b'nin Sentezi	46
4.5.5.3. Bileşik 20c'nin Sentezi	47
4.5.5.4. Bileşik 20d'nin Sentezi	47
4.5.5.5. Bileşik 20e' nin Sentezi	47
4.5.5.6. Bileşik 20f'nin Sentezi	47
4.5.6. 1,1'-(1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-(6,7,8,14-tetrahydrodibenzo [<i>f,i</i>] [1,5] dioksesine 2,12- diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)dinaftalen -2-ol (25) Komplekslerinin (Mn ⁺² , Fe ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺²) Sentezi	48
4.5.6.1. Bileşik 25a'nın Sentezi	48
4.5.6.2. Bileşik 25b'nin Sentezi	48
4.5.6.3. Bileşik 25c'nin Sentezi	48
4.5.6.4. Bileşik 25d'nin Sentezi	48
4.5.6.5. Bileşik 25e'nin Sentezi	49
4.5.6.6. Bileşik 25f'nin Sentezi	49

BÖLÜM 5 – TARTIŞMA VE SONUÇ 50

5.1. Sentezlerin Yorumları..... 50

5.2. Spektral Yorumlar 51

5.2.1. FT-IR Çalışmaları	51
5.2.3. ¹ H-NMR Çalışmaları	57
5.2.4. ¹³ C-NMR Çalışmaları	60
5.2.5. UV-VIS. Çalışmaları	63
5.2.5.1. Schiff Bazı Taç Eterlerin UV-VIS. Çalışmaları.....	63
5.2.5.2. Komplekslerin UV-VIS. Çalışmaları	63
5.2.6. Element Analizleri	64
5.2.7. Kütle Çalışmaları	65
5.2.8. DTA-TG Çalışmaları	65
5.2.9. Antimikrobiyal Özelliklerin İncelenmesi	66
5.3. Sonuç	73
KAYNAKLAR	74
Ekler	I
Çizelgeler Dizini	XLII
Spektrumlar Dizini	XLIII
Yaşam Öyküsü.....	XLVI

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Günümüz kimya araştırmalarının en çok tartışılan ve önemsenen alanını oluşturan makrosiklik bileşikler literatüre 20. yüzyılın ikinci yarısında girmiştir. Makrosiklik bileşiklerle ilgili en büyük keşif C. J. Pedersen ve arkadaşlarının 1960'lı yıllardaki çalışmalarıyla gerçekleşmiştir.

Pedersen 1967 yılında halkada simetrik olarak 6 adet oksijen içeren orijinal taç eter sentezlemiş ve bunu bir dizi makrosiklik polieter sentezine öncü olarak kullanmıştır. Yapıları itibariyle tacı andıran bu bileşiklere taç eterler adını veren Pedersen, bu bileşiklerin metal iyonları ile verdiği komplekslerin basit eterlerin verdiği komplekslerden daha kuvvetli olduğunu göstererek bilime ciddi katkılar sunmuştur. Çalışma arkadaşlarından Prof. Donald J. Cram ileri organik sentez mühendisliğini ve moleküler mekanik hesaplamaları kullanarak hareketsiz ve kısmen yüksek seçicilik gösteren kuvvetli kompleksler sentezlemiş, bunlar için ev sahibi–misafir anlamına gelen host–guest moleküller terimini kullanmıştır (Kyba ve diğ., 1977). Grubun diğer üyesi Fransız Prof. J. M. Lehn 1969 yılında halkada azot içeren ve kriptand adı verilen bisiklik taç eterler sentezlemiş ve bileşiklerin geniş bir halka boşluğuna sahip olmalarından dolayı iyon çapına uygun daha seçici kompleksler oluşturduğunu göstermiştir. Cram bu seçiciliği supramoleküler kimya olarak adlandırmıştır (Newcomb ve diğ., 1977).

14 Ekim 1987'de Charles. J. Pedersen, Donald J. Cram ve Jean-Marie Lehn bu buluşlarıyla “*yüksek düzeyde yapıya özel seçicilikleri olan moleküller geliştirdikleri için*” İsveç Kraliyet Akademisi tarafından Kimya Nobel Ödülü'nü almışlardır (<http://www.nobelpreis.org>). Oldukça önemli olan bu bileşikler makrosiklik bileşiklerle ilgili en büyük atılım olarak kabul edilmektedir. Her geçen yıl taç eterlerle ilgili araştırmalar çeşitlenerek artmış ve bu çalışmalar koordinasyon kimyası, organik kimya, analitik kimya ve biyokimya gibi alanlarda önemli gelişmelere neden olmuştur. Yapıya özgü etkileşim gösteren moleküllerle yeni tür bileşiklerin sentezleri, kullanım alanlarını genişleterek özellikle ileri teknoloji

malzemeleri yapımında önemli bir role sahip olmuştur. Bu tür bileşikler aynı zamanda küreselleşmenin getirisi olarak karşımıza çıkan ve ekolojik dengeyi bir anlamda tehdit eden teknolojinin zararsız ilerlemesi açısından dostça öneriler sunmaktadır. Sözelimi taç eterler, ev sahibi moleküller gibi davranarak çevreye zarar veren radyoaktif stronsiyum ve toksik kadmiyum gibi elementlerin doğadan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Gatto ve diğ., 1986). Geçiş metali kompleksleri fotokimyasal işlemlerdeki katalitik aktiviteyi göstermekte kullanılmışlardır. Enerji oluşumu açısından önem taşıyan suyun atomlarına ayrışmasında kullanılması, bu buluşun sonucudur.

Makrosiklik bileşikler ve kompleksleri canlıların biyolojik aktivitelerine ve tıp alanına da önemli katkılar sağlamaktadır. Vücuttaki yaşamsal faaliyetlerin gerçekleşmesi için gerekli olan sodyum ve potasyum iyonlarının hücre içerisindeki hareketlerinin anlaşılması, kanserli hücrelere karşı reaktif olarak kullanılması, beyinde bir nörotransmitter olan asetilkolin maddesinin işlevinin artırılması, canlı metabolizması için gerekli çeşitli enzimlere benzer özelliklerde enzimlerin sentezlenmesi bu buluş sayesinde gerçekleştirilmiştir (Karlin ve Tyekkerz, 1993; Dığrak ve diğ., 1996).

Makrosiklik bileşiklerle ilgili araştırma ve geliştirmeler, Schiff bazı türünde taç eterlerin sentezlenmesine yol açmıştır. Schiff bazları ilk olarak 1864 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından sentezlenmiştir. Zayıf bazik özellik gösteren bu bileşikler koordinasyon kimyasında ligand olarak NH_3 , $\text{H}_2\text{N-NH}_2$, CN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ gibi küçük moleküllü bazların yerine kullanılmıştır (Pfeiffer ve diğ., 1937). Genel olarak aktif karbonil grubu içeren bileşikler ile primer aminlerin kondenzasyonu sonucunda oluşan Schiff bazlarının metallerle vermiş olduğu kompleksler, önemli uygulama alanlarında yerini bulmuş ve araştırmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur.

Sonuç olarak yukarıda özellikleri ve kullanım yerleri belirtilen taç eter ve Schiff bazlarının, aynı molekülde bulunması ile oluşacak yeni Schiff bazı taç eter bileşiklerinin daha ilginç özelliklere sahip olmaları düşüncesi çalışmamızın ana unsurunu oluşturmuştur.

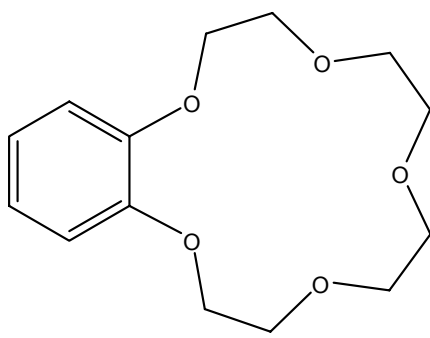
BÖLÜM 2

KAYNAK ARAŞTIRMASI

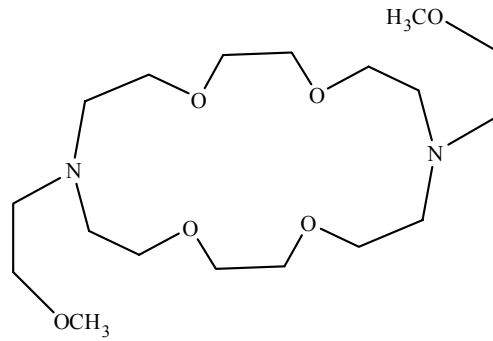
2.1. Makrosiklik Ligandlar

Üçten yirmiye kadar heteroatomun birbirine etilen veya propilen köprüleriyle bağlandığı ve makrohalka iskeletinin içinde donör atom barındıran halkalı bileşiklere makrosiklik ligandlar denir (Pedersen, 1970). Makrosiklik ligand olarak kabul edilen bir bileşikte en az dokuz üye ve en az üç heteroatom bulunmaktadır. Halkada yer alan bu heteroatomlar oksijen, azot, kükürt ya da fosfor gibi donör atomlardır ve halka bunlardan sadece birini ya da birkaçını içerebilir. Makrosiklik ligandlar tek tip veya karışık heteroatom içermelerine göre sınıflandırılırlar (Lehn ve diğ., 1993).

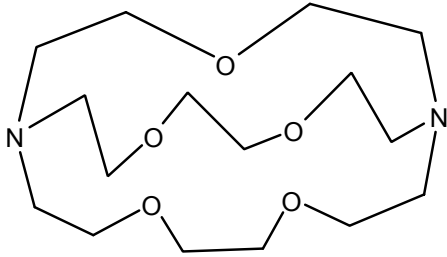
i) Heteroatom oksijen ise makrosiklik eter (taç eter) olarak adlandırılır. Makrosiklik eterler ise koronandlar, lariat eterler, kriptandlar ve sferandlar olmak üzere 4 şekilde sınıflandırılırlar (örnek a, b, c ve d) (Kılıç ve diğ., 1998). Koronandlar monosiklik, lariat eterler halkada azot içeren ve azota bağlı grupları olan kollu monosiklik, kriptandlar bisiklik, sferandlar trisiklik polieter bileşikleridir (Calverley ve Dale, 1982; Gokel, 1991).



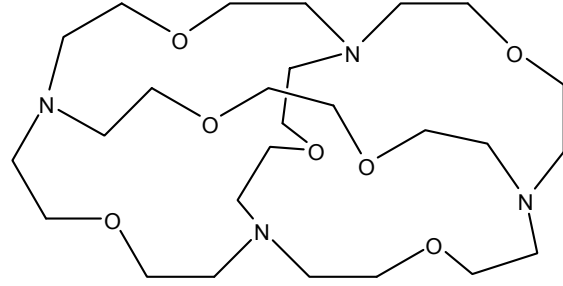
a) Koronand



b) Lariat eter

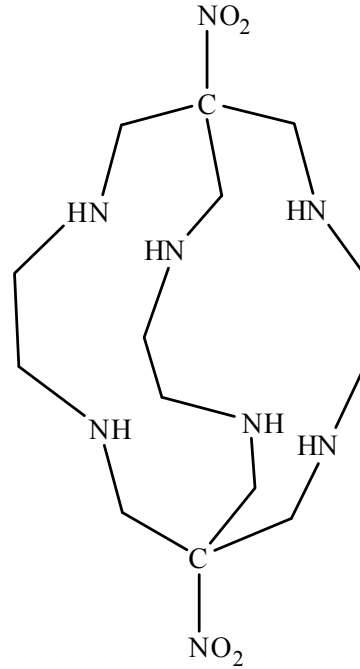
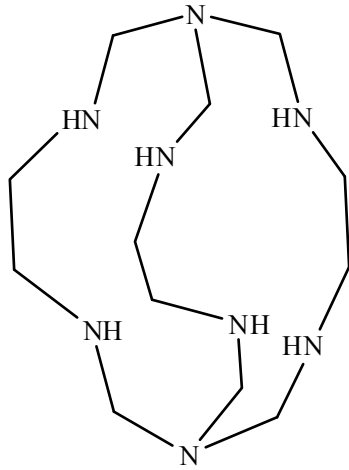


c) Kriptand

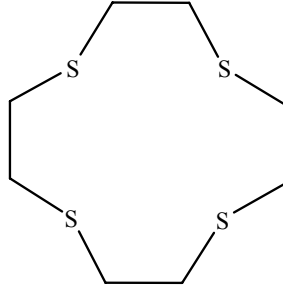


d) Sferand

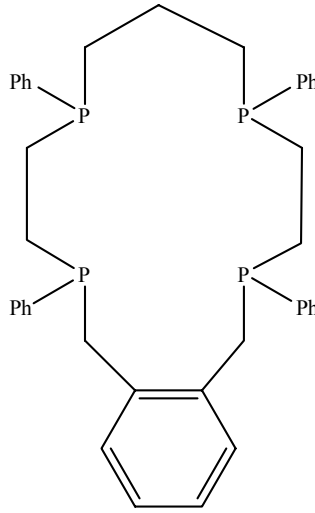
ii) Heteroatom azot ise poliaminler ve sepulkratlar olarak sınıflandırılırlar. Sargeson tarafından keşfedilen ve “dolmen / mezartaşı” anlamına gelen bu bileşiklerin sentezleri diğer makro halkalara oranla oldukça basittir. Sepulkratlar köprü başı konumunda azot atomu içermesi, azotun üç bağı üzerinden hacimli bir yapıya geçmesiyle bazı metal iyonlarına karşı özel seçicilik gösterebilir. Dolayısıyla düzlemsel makro halkalara oranla daha kararlı komplekslerin elde edilmesi özel ilgi uyandırmaktadır. Ancak sepulkratlarda köprü başında azot olma zorunluluğu yoktur, burada karbon atomu da bulunabilir (Gül ve Sağlam, 2001).



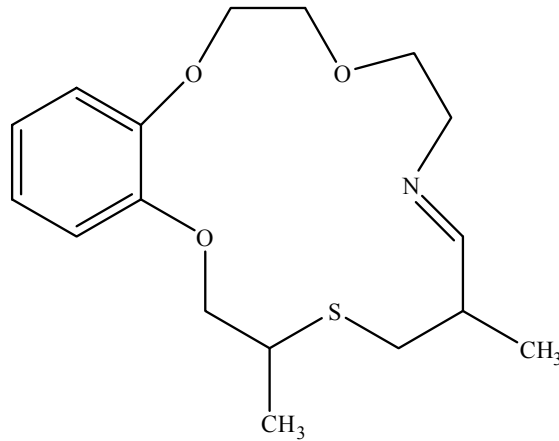
iii) Heteroatom kükürt ise politiyoeterler olarak bilinirler.



iv) Heteroatom fosfor ise polifosfinler olarak adlandırılırlar.

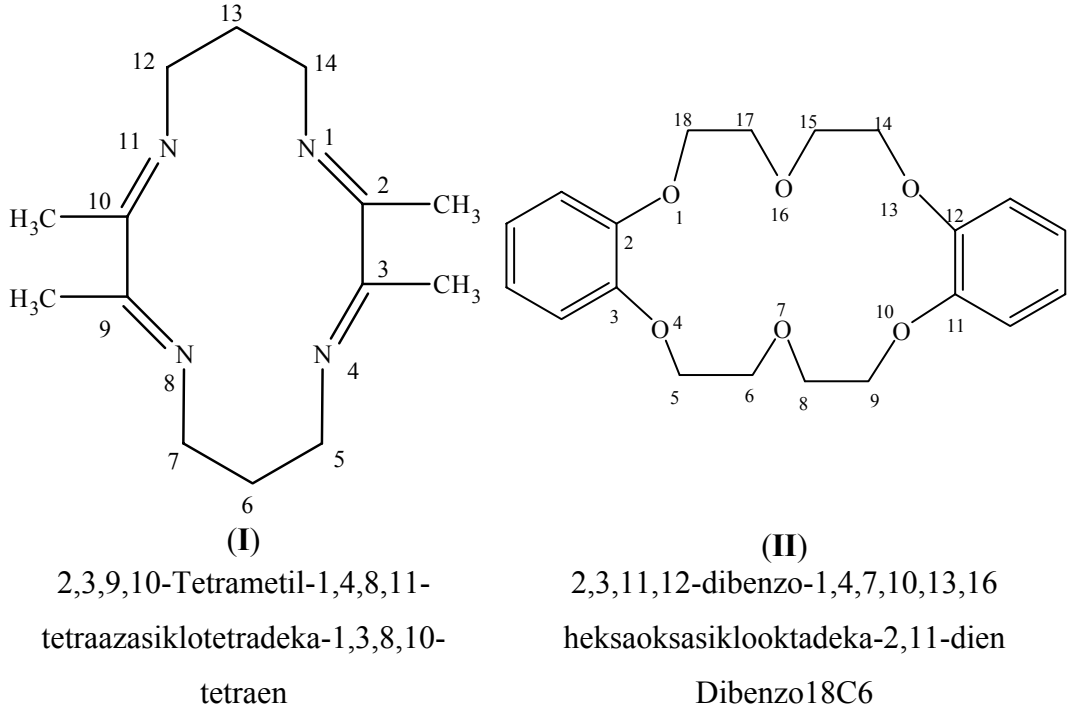


v) İki veya üç çeşit heteroatomun aynı yapıda bulunduğu bileşiklere karışık donör atomlu makrosiklik bileşikler denir. Karışık donör atomlarının iki veya daha çoğunun oksijen olması durumunda yine makrosiklik eterler olarak sınıflandırılır.



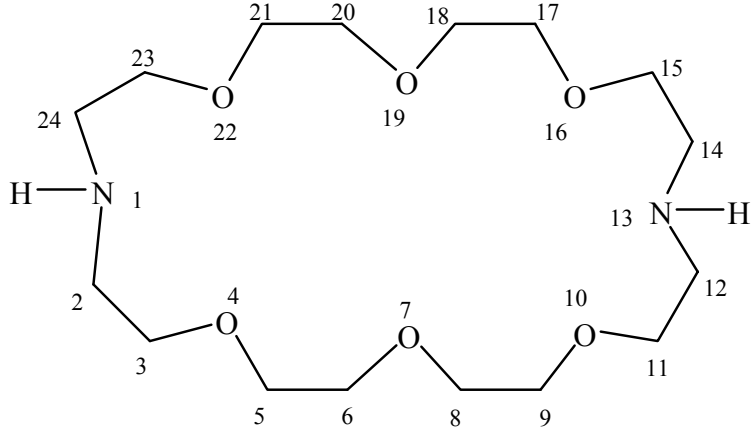
2.1.1. Makrosiklik Ligandların Adlandırılması

Makrosiklik ligandların yapıları gereği sistematik adlandırılması oldukça zordur. Zamanla bu bileşiklerin çoğalması, bu konularda bir isimlendirme sistematüğini zorunlu kılmıştır.



Şekildeki makro halkalar incelendiğinde birinci makro halkanın toplam ondört üyeden oluştuğu, substituent olarak dört adet metil grubu ihtiva ettiği ve dört adet çifte bağ içeren dört azotlu bir yapı olduğu; ikinci makro halkanın toplam onsekiz üyeden oluştuğu, halkada iki adet benzen grubu ve altı adet oksijen içerdiği görülmektedir. Buna göre IUPAC adlandırılması yukarıdaki gibi yapılır. Pedersen taç eterler için IUPAC adları yerine daha kullanışlı ve pratik bir adlandırma yöntemi geliştirmiştir. Pedersen adlandırılması olarak tanımlanan bu adlandırma sisteminde önce taç eter halkasına bağlı grubun sayısı ve türü (metil, etil, sikloheksil, benzo, dibenzo, v.b.) belirtilir. Daha sonra polieter halkasındaki toplam atom sayısı verilir. İngilizce taç anlamına gelen crown kelimesinin ilk harfi olan C ve polieter halkasındaki heteroatom sayısı yazılarak adlandırma tamamlanır. İkinci bileşik bu yöntemle göre yukarıda adlandırılmıştır. Pedersen adlandırmaları sadece oksijen

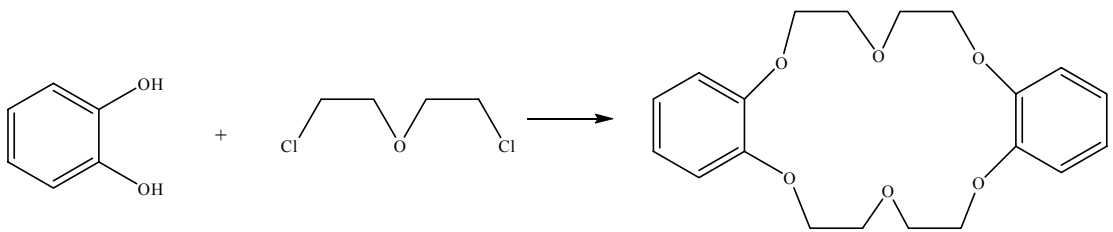
içeren makrosiklik ligandlar için kolay uygulanırken, karışık heteroatomlu makrosiklik ligandlar, poliaminler ve polifosfinler için zor uygulanır.



IUPAC : 1,13-Diaza,4,7,10,16,19,22-hekzaoksasiklotetrakosan
PEDERSEN : 1,13-Diaza24C8

2.1.2. Makrosiklik Ligandların Sentezi

Pedersen ve arkadaşlarına Nobel ödülü kazandıran çalışmalar temelinde Williamson Eter sentezine dayanmaktadır. Pedersen çalışmasında Williamson Eter sentezini difonksiyonlu bileşiklere uygulamış ve sonunda dibenzo18-Crown-6 bileşiğini elde etmiştir. Pedersen'in çeşitli halkalı eterlerin sentezi ile devam ettirdiği çalışmalar, bu alandaki araştırmalara öncü olmuştur (Pedersen, 1970, 1988).

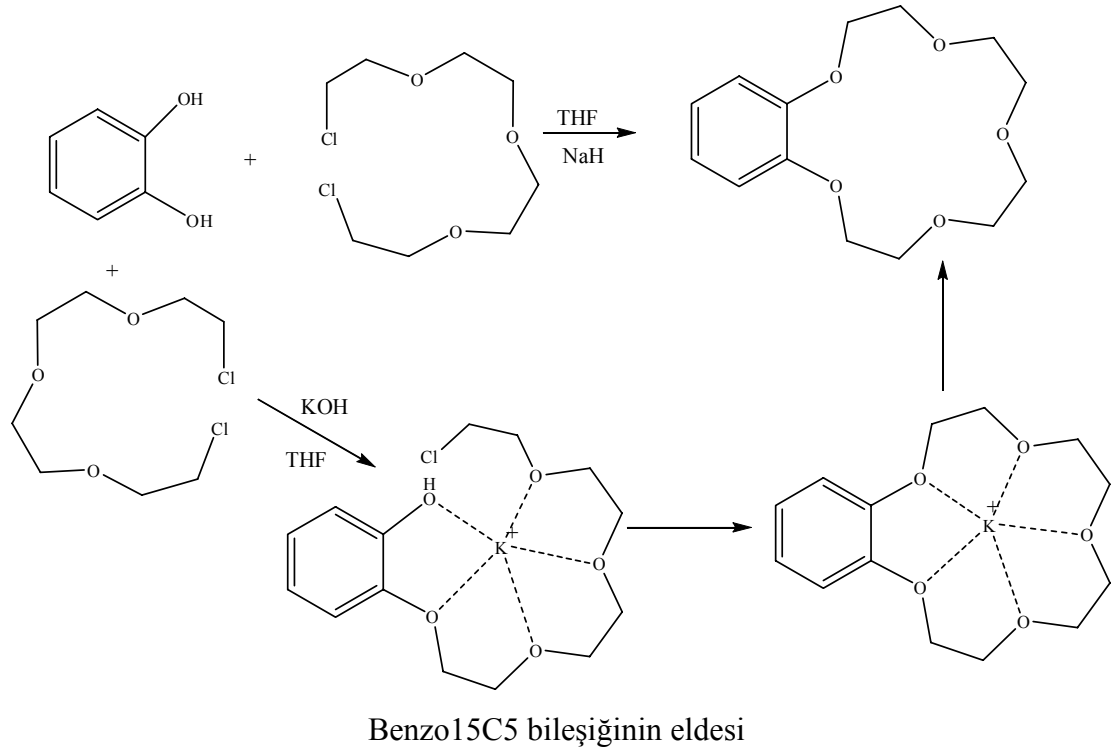


Pedersen tarafından sentezlenen dibenzo18C6 bileşiği

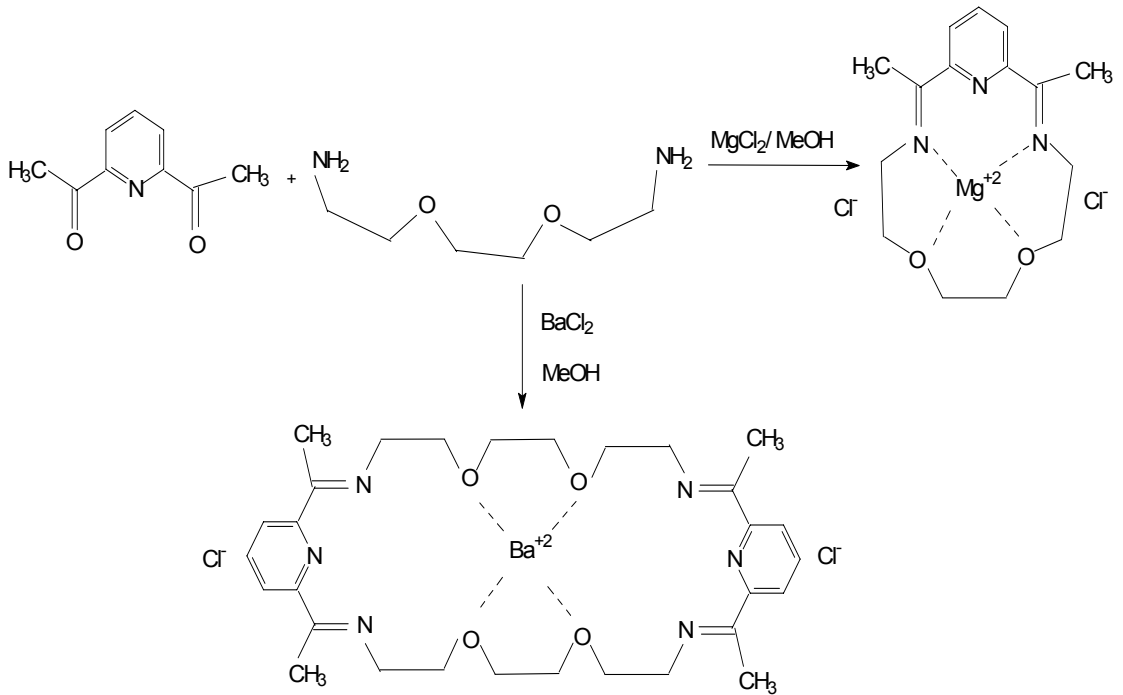
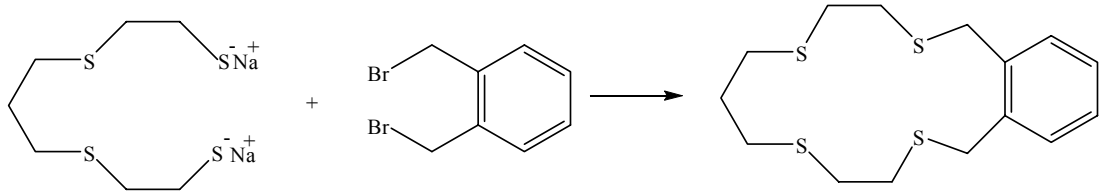
Makrosiklik ligandların sentezinde polimerler oluşmaktadır. Polimerleşmeyi önlemek için iki yöntem kullanılır (Gül ve Sağlam, 2001; Hinchliffe, 1997).

a) Seyreltik çalışma yöntemi: Polimerik ürünlerin oluşmaması için istenen ürünü verecek olan çıkış reaktifleri, çok seyreltik bir ortamda yavaş yavaş ve sabit hızda damlatılır. Bu yöntemin dezavantajı küçük miktarda ürün elde etmek için büyük kaplar ve çok miktarda çözücü kullanılmasıdır.

b) Kalıplaştırma etkisi (template effect): Seyreltik çalışma ilkesi çok tercih edilen bir yöntem olmadığı için, araştırmalar bu yönteme alternatif bulma üzerine yoğunlaşmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda metal iyonları varlığında halkalaşma reaksiyonları yapıldığı zaman, iki molekülün aktif uçlarının birbirlerine doğru yönelmesinin ve istenen reaksiyonun gerçekleşmesinin mümkün olduğu belirlenmiştir. Halkalaşmayı kolaylaştırmak için alkali veya toprak alkali katyonları kullanılmaktadır. Buna katyonun kalıplaştırma etkisi (template effect) denir (McKeown, 1998).



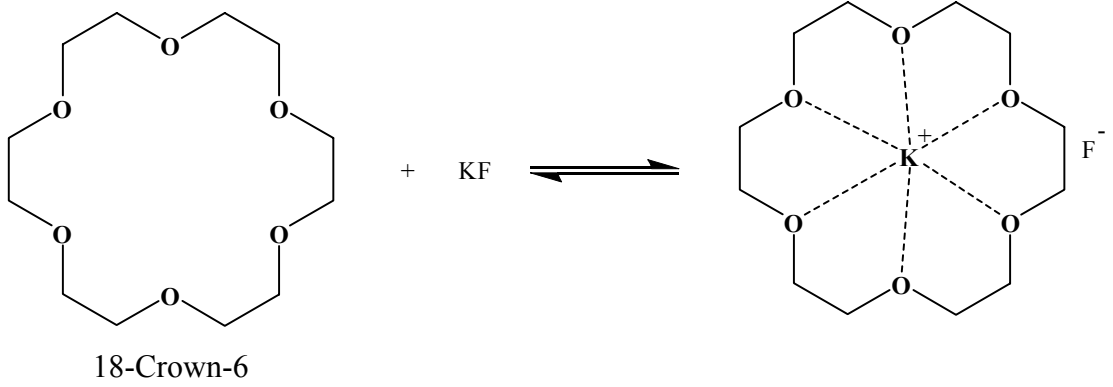
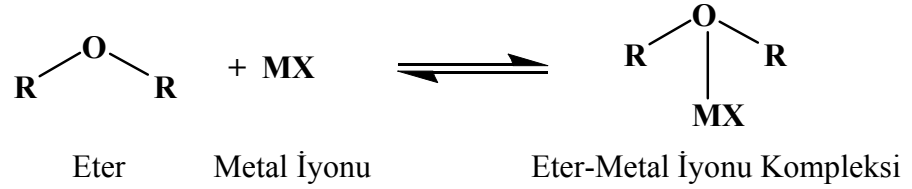
Metal iyonu kullanılmadığı takdirde çoğu reaksiyon beklenen yönde gerçekleşmez ve polimer ürün verir. Bunun nedeni aktif grupların metal iyonu zorlamasıyla karşılaşmadıklarında birbirlerine doğru yönelmeyi tercih etmemeleridir. Reaksiyonlarda hangi metal iyonunun kullanılacağı istenen ürüne, halka büyüklüğüne ve sertlik-yumuşaklık parametreleri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Küçük bir metal iyonuyla küçük bir makro halka elde edilebilirken, daha büyük bir metal iyonuyla büyük bir makro halkanın elde edilmesi mümkün olmaktadır (Melson, 1979; Gül ve Sağlam, 2001).



Büyükülüğü metal iyonunun büyükülüğüne bağlı olarak değişen makro halkalar

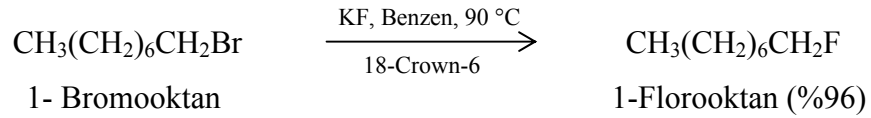
2.1.3. Makrosiklik Ligandların Kompleksleri

Makrosiklik polieterlerin en önemli özellikleri kompleks oluşturmaları ve iyon bağlamalarıdır. Özellikle IA ve IIA grubu katyonları ile kararlı kompleksler verirler (Pedersen, 1967; Gandour ve diğ., 1986). Makrosiklik poliaminler, polifosfinler ve politiyoeterlerin IA ve IIA grubu katyonları ile kompleksleşme eğilimleri zayıftır. Bu tür makrosiklik ligandlar geçiş metali katyonları ile kompleksler verirler (Lindoy, 1989). Taç eterler içerdiği C-O bağlarındaki oksijen atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftlerinden dolayı polar yapıdadır ve böylece metal iyonları ile net erime noktası olan kompleksler oluştururlar (Hayvalı ve diğ., 2001).

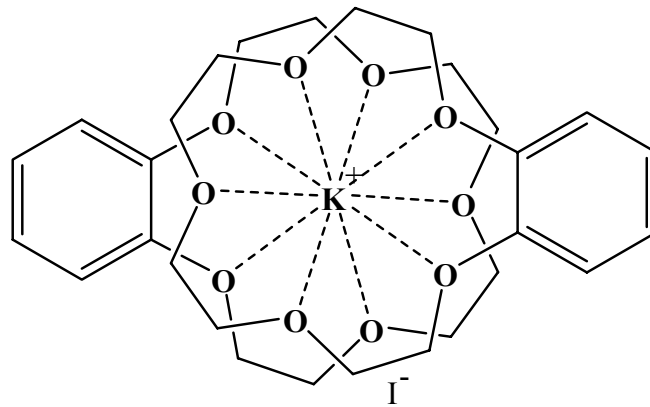


Bazı eterler, metal iyonları ile diğerlerine göre daha zayıf kompleksler oluştururlar. Buradaki kararlılık eterin cinsine bağlı olarak değişmektedir. Komplekslerde katyon-polieter oranı 1:1, 1:2, 2:1, 2:2 gibi stokiyometrilere sahiptir. Kompleks oluşumunda metal iyonunun katyonu, polieterin oksijenine iyon-dipol etkileşimi ile bağlanmakta, böylece her bir oksijen atomuyla aralarında elektrostatik çekim oluşması sağlanmaktadır. Örneğin, potasyumflorür iyoniktir ve pratikte benzende çözülmez. Fakat 0,05 M'lık çözeltileri 18-Crown-6 varlığında

hazırlanabilir. Potasyumflorür'ün benzendeki çözünürlüğünün artması potasyum kationunun taç eterle koordinasyonuna bağlıdır. Potasyum iyonunun çapı 266 pm ve 18-Crown-6 bileşiğindeki iç boşluk 260-320 pm'dir. Potasyum iyonu çapının bu iç boşluk için uygun olması her bir oksijen atomu ile aralarında elektrostatik çekim olmasına neden olur. Metal iyonunun bu koordinasyonu, yükünü arttırarak katı fazdan çözelti fazına geçmesini kolaylaştırır. Elektriksel nötralityi sağlamak için, katı fazdan çözeltiliye transfer edilen her potasyum iyonuna bir florür iyonu eşlik eder. Su ve alkol gibi ortamlarda, florür iyonu hidrojen bağı yaparak çözünür. Bu sayede alkil halojenürler, potasyumflorür ve benzen ortamındaki 18-Crown-6 ile reaksiyon verirler. Bu tip reaksiyonlar taç eter olmayan ortamda sonuç vermemektedir (Alexander, 1995).

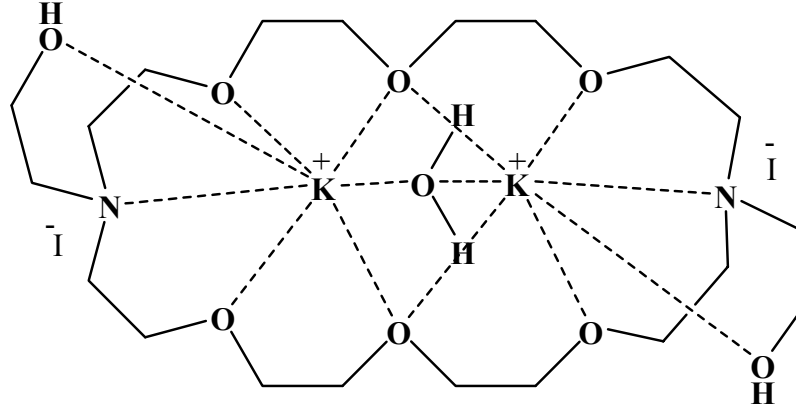


Kompleks oluşumunda makrosiklik halkanın boşluk büyüklüğü ile kation çapı çok önemlidir. Halka boşluğu ve kation çapının uygun olduğu durumlarda kararlı 1:1 kompleksler oluştuğu gözlenmiştir. Kationun yarıçapının halka boşluğundan büyük olması durumunda 1:2 kompleksler (sandwich kompleksler) meydana gelir.



[B15C5]₂KI kompleksi

Halka boşluğunun yeterince büyük olması durumunda ise dinükleer 1:2 kompleksler oluşur (Kılıç ve diğ., 1998).



[1,13-Diazadihidroksi24C8](KI)₂ kompleksi

Sonuç olarak makrosiklik ligandlarda kompleksleşmeye etki eden faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- 1- Ligandın boşluk büyüklüğü
- 2- Halkadaki donör atom sayısı ve türü
- 3- Halkanın konformasyonu
- 4- Halkadaki substituentlerin sayısı ve cinsi
- 5- Katyonun türü, yükü ve büyüklüğü
- 6- Çözücü etkisi
- 7- Anyonun etkisi

2.1.4. Makrosiklik Ligandların Uygulama Alanları

Makrosiklik ligandların çeşitli alanlarda uygulanabilir pratik yararları araştırılmakta ve her geçen gün yeni uygulama alanları saptanmaktadır. Günümüzde bu bileşikler, çözücülerden bazı alkali, toprak alkali ve geçiş metali iyonlarının ayrıştırılmasında kullanılmaktadır. Ayrıca, kimyasal reaksiyonların mekanizma ve hızlarına da etki edebilme yetenekleri, bu tür bileşiklerin son derece ilgi çekici olan bir diğer özelliğidir. Kimyada olduğu kadar kimyasal yöntemlerin gerekli olduğu tüm

diğer bilim dallarında uygulamaya dönük yararları saptanan makrosiklik ligandlar bu özelliklerinden dolayı araştırma alanını genişletmeye devam etmektedir.

Taç eterler özellikle analitik kimyada ve sentetik organik kimyada her geçen gün biraz daha önem kazanmaktadır. Sabunlaştırma, esterleştirme, redoks reaksiyonları, nükleofilik substitusyon ve eliminasyon reaksiyonları bu uygulamalar arasındadır (Aydın, 2003). Ayrıca taç eterler organik çözücülerdeki çözünürlüğü oldukça sınırlı olan alkali ve toprak alkali metal iyonlarının çözünürlüğünün artırılmasında kullanılır (Dye ve Debacker, 1987). Taç eter komplekslerinin belirli organik çözücülerde önemli ölçüde çözünürlük göstermelerinden dolayı, tuzlar sulu çözeltilerden genellikle taç eter içeren organik çözücülerle ekstrakte edilmektedir (Cooper, 1992).

Ayrıca iyon seçici sıvı-sıvı ekstraksiyonu, yarı geçirgen sıvı zar sistemleri oluşturma, kromatografik ve spektroskopik yöntemler, iyon seçici teknikler ve izotop ayırma ile optik ayırma tekniklerini içeren elektroanalitik yöntemler bu bileşiklerin ilk sentezlendiği 1967 yılından bu yana gerçekleştirilen önemli gelişmeler arasındadır.

Taç eterlerin uygulama alanındaki araştırmaları iki yaklaşımla sürdürülmektedir. Bu yaklaşımlardan ilki, çeşitli araştırma gruplarınca sentezlenen taç eterleri kullanma, ikincisi ise yeni taç eterlerin tasarımı ve sentezidir. Bu yaklaşımla kimyasal tekniklere yeni yöntemler ve hassas sonuçlar getirmek üzere birçok taç eterin sentez tasarımları sürdürülmektedir.

Kükürtlü makro halkaların en belirgin uygulama alanı radyoaktif tıbbi görüntülemedir. Kükürtlü makro halkalar ne çok kuvvetli, ne de çok zayıf kompleksler verdiği için, vücuda verildiğinde dış etkenlerden fazla etkilenmeden radyoaktif iyonu kolayca salabilmektedir. Radyoaktif iyon olarak genellikle ⁹⁹Tc tercih edilmektedir. Benzer bir uygulama, radyoaktif renyum iyonu ile 9-Crown-3 arasındaki sandviç kompleksle gerçekleştirilmektedir.

Azotlu makro halkalar 1907’de tesadüfen elde edilmiş ve yapısı 1930’larda aydınlatılmış olan çok önemli bir bileşik sınıfıdır. Önemi pigment, boyar madde, fotodinamik terapi aracı, katalizör gibi çok çeşitli alanlarda uygulanmasına borçludur. Pigment ve boyar madde özelliği, molar absorpsiyon katsayısının (ϵ) çok yüksek olması nedeniyle eser miktarının bile oldukça doygun renkler vermesinden ileri gelmektedir. Fotodinamik terapi aracı olması ise sahip olduğu 18- π elektron sisteminin kırmızı lazer ışığıyla aktifleşmesi-pasifleşmesi yeteneğinin sonucudur. Özellikle petrol ürünlerinde istenmeyen kükürlü bileşiklerin disülfid, sülfat gibi zararsız ürünlere dönüştürülüp uzaklaştırılmasında katalizör özelliğinden yararlanılmaktadır (Gül ve Sağlam, 2001).

2.2. Schiff Bazları

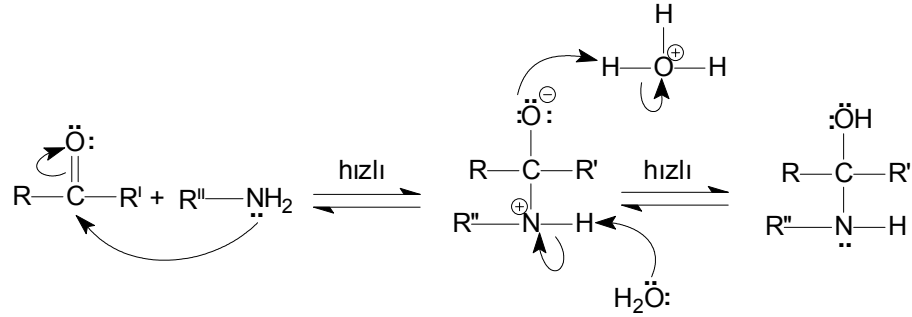
Aldehit ya da ketonların primer amin ile kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazları, ilk olarak 1864 yılında Alman kimyager H. J. Schiff tarafından sentezlenmiştir. İminler, azometinler ya da aniller olarak da adlandırılan Schiff bazlarının genel formülü $R_2C=NR$ şeklindedir (Schiff, 1869).

Schiff bazları genellikle türetildikleri aldehit ya da ketonun isminin sonuna imin, aldimin ya da ketimin ekleri eklenerek adlandırılırlar. Aldehitler, primer aminler ile kolayca reaksiyon verip Schiff bazlarını oluştururlar. Fakat ketonlardan Schiff bazı eldesi katalizör, pH aralığı, çözücü, sıcaklık gibi birçok faktöre bağlıdır. Özellikle aromatik aminlerle aldehitlerin reaksiyonundan oluşan Schiff bazları yüksek kararlılığa sahiptir. Aromatik aldehitlerin aminlerle reaksiyona girmesi için düşük bir sıcaklık ve uygun bir çözücü yeterlidir. Amin aromatik ise aldehitte para pozisyonunda elektron çekici bir substituentin bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, bu grubun aminde bulunması halinde ise, reaksiyon hızının azaldığı görülmüştür (Layer, 1962).

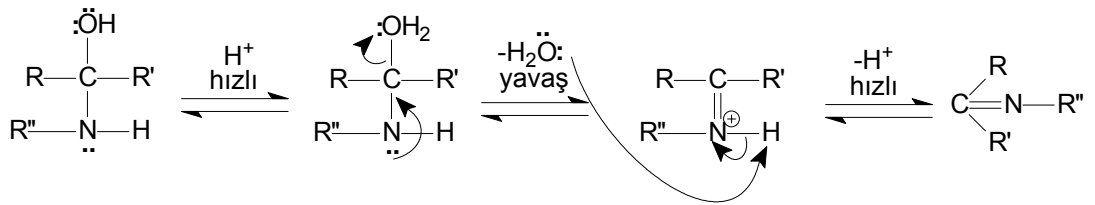
2.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi

Schiff bazlarını elde etme yöntemlerinden en yaygın olanı aldehit ya da ketonlarla primer aminlerin reaksiyonudur. Mekanizma iki basamaktan oluşmaktadır. İlk basamakta nükleofilik amin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılır ve bir proton kaybeder. Böylece oksijene bir proton bağlanır ve karbonilamin ara bileşiği oluşur. Çözelti çok asidik olursa, amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğu durumlarda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir. İkinci basamak ise bu ara bileşikteki OH grubunun su olarak ayrılması suretiyle gerçekleşir. Amin katılmasının aksine, asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını arttırır (Nimitz, 1991; Uyar, 1998).

1. Basamak: Katılma



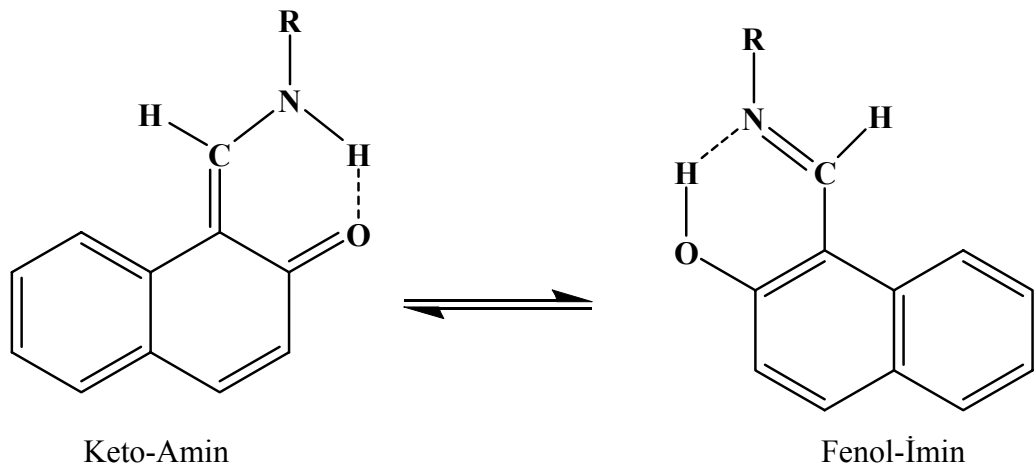
2. Basamak: Ayrılma



2.2.2. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

Schiff bazlarının sentezinde reaksiyon sonucu bir mol su oluşmaktadır. Reaksiyon çift yönlüdür ve reaksiyon ortamında su bulunması Schiff bazının hidrolize uğrayarak dengeyi sol tarafa kaydırması suretiyle kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine ayrılmasına neden olur. Bu nedenle ortamın susuz olması gerekmektedir. Reaksiyonda Na_2CO_3 gibi nem çekici maddeler ya da etanol gibi su ile azeotropik karışım yapan çözücüler kullanmak dengeyi sağ tarafa kaydırabilir.

Schiff bazlarının yapısına etki eden bir diğer faktör de indüktif etkidir. Schiff bazlarında hem azot hem de karbon atomu substitue olabileceğinden karbonil bileşiklerinde görülmeyen oldukça sabit bir tautomeri ortaya çıkmaktadır. Orto hidroksi grup içeren aldehytlerden oluşan Schiff bazlarında fenol-imin, keto-amin olmak üzere iki tip tautomerik form gözlenir. Bu tip tautomerik formun varlığı ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, UV-VIS. spektroskopik yöntemleri ve X-ışınları kristallografisi çalışmaları ile belirlenmiştir (Yıldız ve diğ., 1998; Nazır ve diğ., 2000; Ünver ve diğ., 2001). Ayrıca rezonans gösteren Schiff bazlarının hidrolize karşı dayanıklı olduğu ve özellikle orto pozisyonda substituent bulunan Schiff bazlarında rezonansın hidroliz hızını yavaşlattığı belirtilmektedir (Layer, 1962; Smith, 1965).



Orto pozisyonunda OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H...N veya O...H-N) oluşmaktadır. Hidrojen bağına tipi molekülün stereokimyasına ve aminin olduğu gruba bağlı değildir. Yalnızca, kullanılan aldehitin türüne bağlıdır. X- ışınları kristallografisi yöntemi ile 2-hidroksi-1-naftaldehit'ten oluşan Schiff bazlarında yapılan çalışmalarda çok kuvvetli O...H-N şeklinde hidrojen bağına olduğu bulunmuştur (Yıldız ve diğ., 1998, 2006, 2007). Bu tür hidrojen bağına sonuca olarak bileşik keto formuna kaymaktadır. Fenol-imin formunda C-O bağına uzunluğu 1,262 Å iken keto-amin formunda C=O bağına uzunluğu 1,222 Å olarak bulunmuştur (Gavranic ve diğ., 1996). Ayrıca bu etkiden dolayı oksijenin bağına olduğu karbona komşu C=C bağına da kısaldığı gözlenmiştir. Hidrojen bağına varlığı IR, ¹H-NMR spektroskopik yöntemleri ile de bulunmuştur. IR spektrumlarında hidrojen bağına yapmamış bileşiklerde 3600 cm⁻¹de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağına oluşturmuş bileşiklerde 2300-3300 cm⁻¹ arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir. Schiff bazlarındaki O-H...N hidrojen bağına varlığı, orto substitue OH grubu bulundurmeyen bir seri Schiff bazı ligandlarının potansiyometrik titrasyonu ile bazlıkları karşılaştırılarak bulunmuştur. Bu seride, orto hidroksi aromatik aldehit ve orto hidroksi aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında hidrojen bağına iki OH grubu arasında OH...O şeklinde olduğu ve OH grubu bulundurmeyen Schiff bazları ile aynı veya yakın bazık özelliğe sahip olduğu görülmüştür. OH...N hidrojen bağına oluşturan tek OH grubuna sahip Schiff bazlarında ise, yarı nötralizasyon potansiyel değerinin büyüdüğü yani iki OH grubunu bulunduran ve hiç bulundurmeyen Schiff bazlarına göre bazık kuvvetlerinin azaldığı görülmüştür (Gündüz ve diğ., 1987, 1991; Kayan, 2004).

2.2.3. Schiff Bazı Kompleksleri

Schiff bazlarının koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanımı Pfeiffer'in 1933 yılındaki çalışmalarına dayanmaktadır. Pfeiffer çalışmasında orto hidroksi aromatik aldehitlerle çeşitli primer aminleri alkol ortamında reaksiyona sokarak Schiff bazı ligandlarını elde etmiş ve ligandları metal iyonları ile etkileştirerek pek çok geçiş metalinin Schiff bazı komplekslerini hazırlamıştır (Pfeiffer ve diğ., 1937).

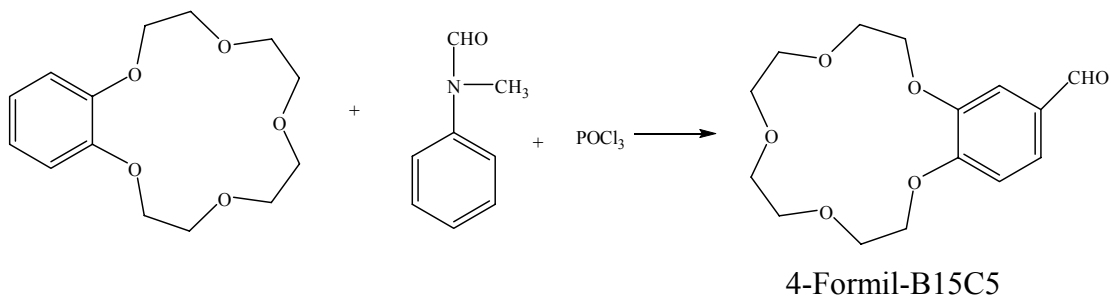
Büyük moleküllerin bu şekilde ligand olarak kullanılması özellikle kimya alanında önemli bir yer tutmuş ve çalışmaların yaygınlaşmasına öncülük etmiştir.

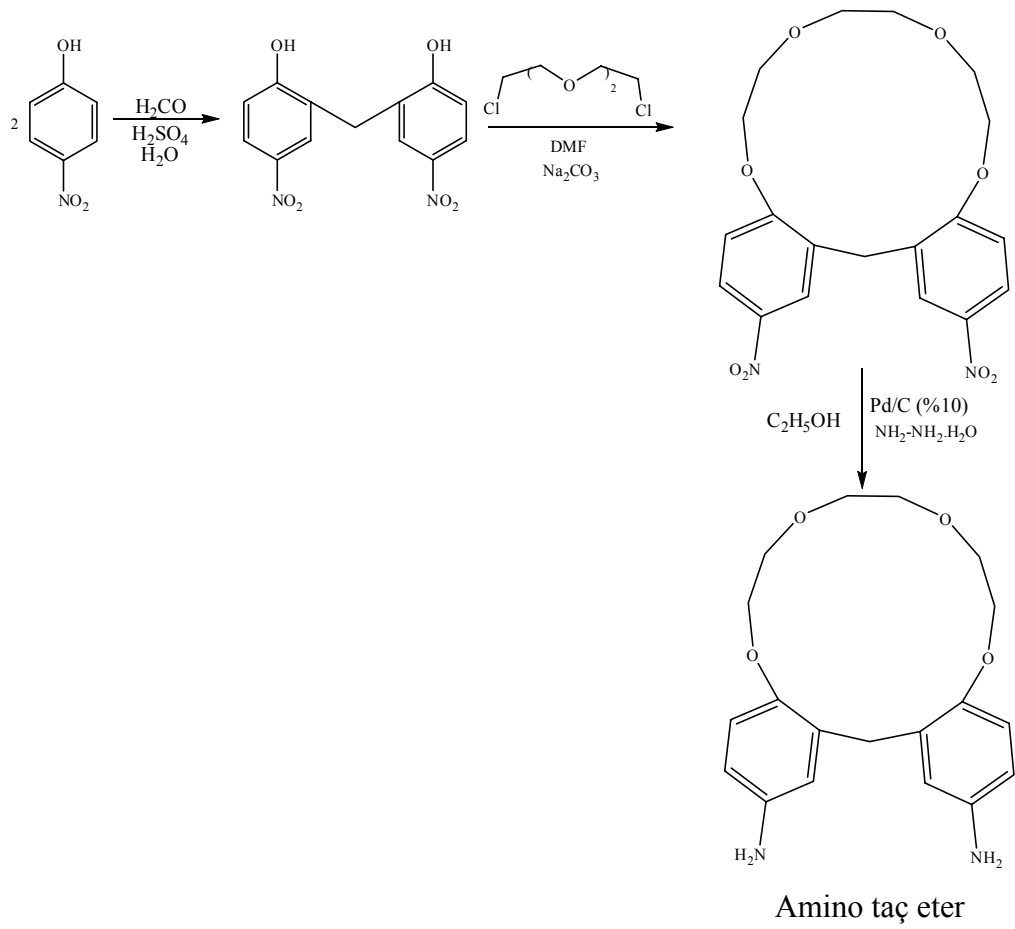
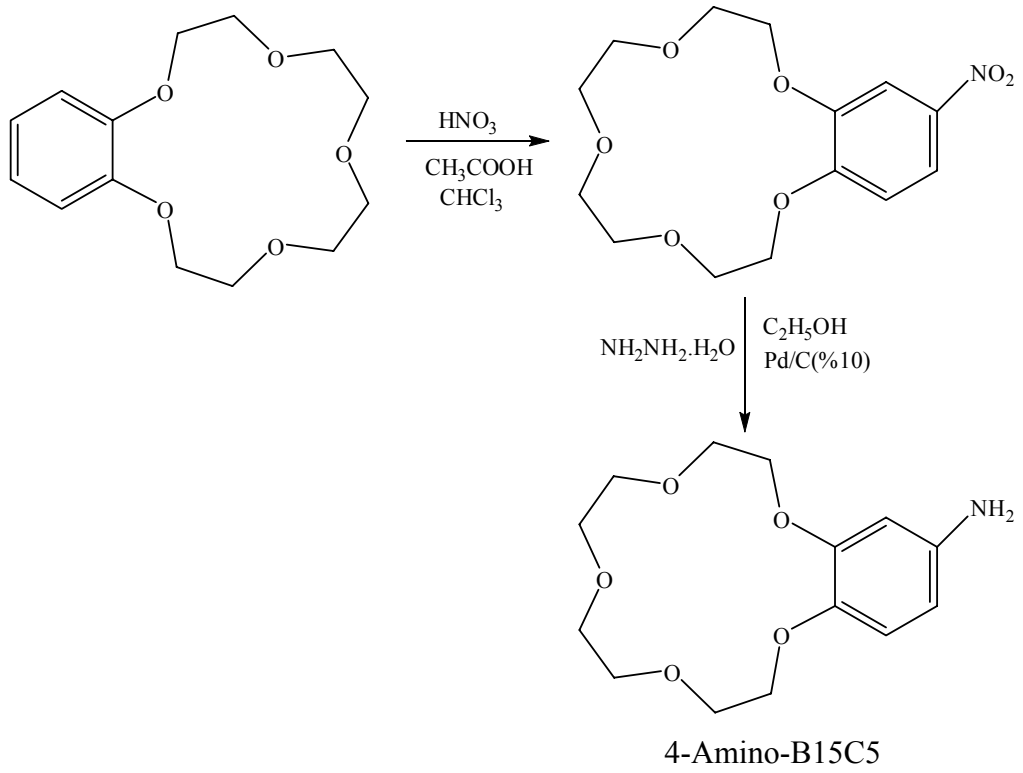
Schiff bazlarının kompleks verebilme özelliği öncelikle imin bağındaki azot atomunun ortaklanmamış elektronlarından ileri gelmektedir. Azot burada elektron verici özellikte olup bazik karakterdedir. Ayrıca azotun çift bağ ile bağlanmış olduğu grupta fonksiyonel bir grubun bulunması hidrojen atomunun uzaklaştırılmasını sağlayarak kompleksleşmeye yardım etmekte ve kompleksin kararlılığını arttırmaktadır.

Komplekslerin sentezinde metal iyonu ile Schiff bazının doğrudan reaksiyona sokulması; aldehit, amin ve metal iyonunun kalıplaştırma etkisi ile kondenzasyonu veya aldehit komplekslerinin aminlerle kondenzasyonu gibi yöntemler kullanılmaktadır. Yöntemlerden en yaygın olanı Schiff bazı ve metal iyonunun uygun çözücü ile geri soğutucu altında reaksiyona sokulmasıdır. Genellikle çözücü olarak etanol ya da metanol, metal olarak iki değerlikli metal iyonları kullanılmaktadır (Vicente ve diğ., 2000).

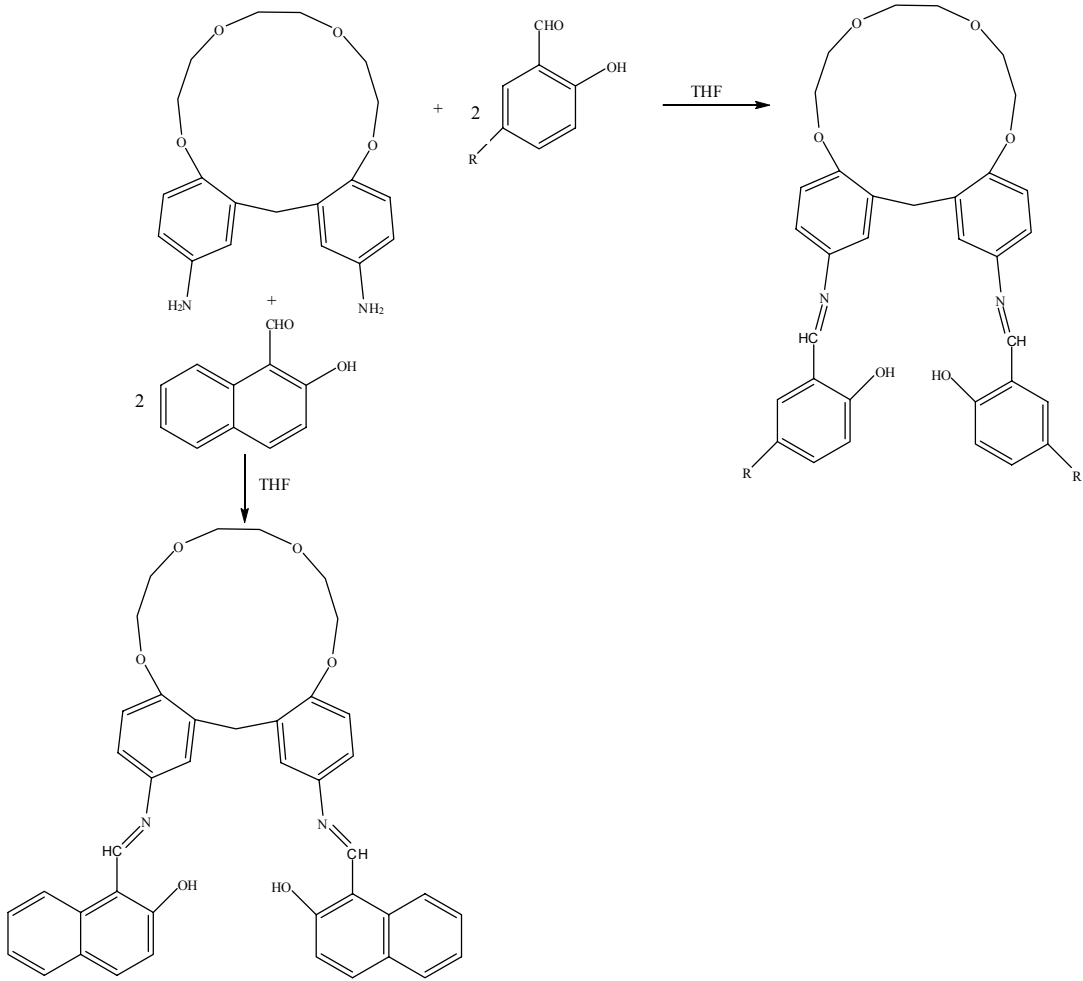
2.2.4. Schiff Bazı Tipi Taç Eterler ve Kompleksleri

Schiff bazı tipi taç eterler amino ve formil taç eterlerin kondenzasyon reaksiyonlarından elde edilir. Bunun için öncelikle formil ya da amino taç eterlerin sentezlenmesi gerekmektedir. Formil taç eter ve amino taç eter eldesi aşağıda gösterilmiştir (Havyalı ve diğ., 1999, 2001; Yıldız ve diğ., 2001, 2005, 2007).





Amino taç eterlerin çeşitli aldehitlerle reaksiyonundan Schiff bazı taç eterler elde edilmektedir (Yıldız ve diğ., 2001, 2005, 2007). Schiff bazı taç eterlerin metal iyonları ile reaksiyonu sonucu Schiff bazı taç eter kompleksleri oluşur. Schiff bazı taç eterlerde kompleksleşme iki basamakta oluşturulur. İlk olarak uygun metaller ile halkanın kompleksi yapılır. Daha sonra imin grubu ile bir başka metalin kompleksi oluşturulur (Hayvalı ve diğ., 1999).



2.2.5. Schiff Bazıları ve Komplekslerinin Uygulama Alanları

Schiff bazları ve kompleksleri kimya alanında olduğu kadar endüstri alanındaki önemini de giderek arttırmaktadır. Özellikle boya ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıp alanındaki biyolojik araştırmalarda ve tarım alanında bu bileşiklerden

büyük ölçüde yararlanılmakta ve yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Son yıllarda gaz algılayıcı ve sıvı kristal teknolojisinde kendine kullanım alanı bulan birçok Schiff bazı sentezlenmiştir (Zhou ve diğ., 2000; Khuhawar ve diğ., 2004). Schiff bazı ligandlarının fluoresans özellik göstermesi ve bu özelliğin kompleksleşme durumunda metal konsantrasyonuna bağlı olarak değişmesi, metallerin tanınması açısından analitik kimya için de önemlidir (Raman ve Thangaraja, 2005; Yang ve diğ., 2005).

Schiff bazıları komplekslerinin oksijen taşıyıcı özelliklerinin saptanması, biyolojik oksidaz ve oksidasyon reaksiyonlarının incelenmesine öncülük etmiştir (Moskowitz ve Calvin, 1952). Schiff bazıları ve kompleksleri katalizör olarak polimerizasyon reaksiyonlarında, boyar madde olarak tekstil endüstrisinde, antioksidant, dezenfektant ve stabilizatör olarak kozmetik ve ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır (Clarke, 1974; Bradshaw, 1992).

Schiff bazı kompleksleri biyolojik aktivasyonlar konusunda da önemli kullanım alanlarına sahiptir. Bakır komplekslerinin anti bakteriyel aktivitelerinin yüksekliği, platin komplekslerinin anti-tümör özellik göstermesi, demir komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanılması, mangan ve rutenyum komplekslerinin suyun fotolizini hızlandırması, kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması ve taşınması reaksiyonları için model oluşturması, çinko ve krom komplekslerinin polistiren reçinelerin boyanmasında ısı ve ışığa dayanıklı boyar madde olması, nikel komplekslerinin termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılması bu uygulama alanlarının önemini arttıran özelliklerinden bazılarıdır (Syamal ve Singhal, 1981; Zeishen ve diğ., 1990; Kelland, 1993; Sharma ve Dubey, 2002; Gaballa ve diğ., 2007; Yıldız ve diğ., 2007).

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal Maddeler

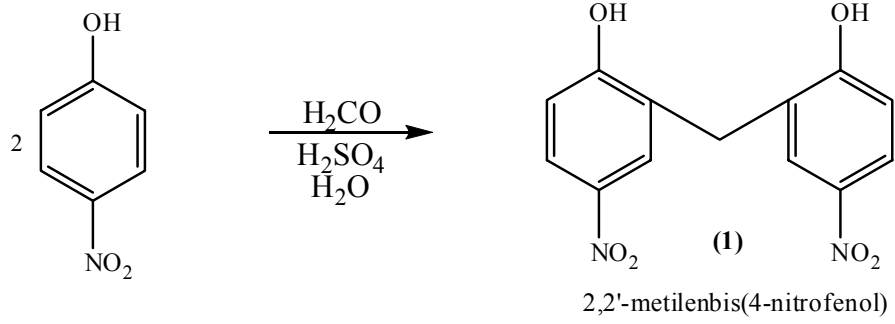
Bu çalışmada 4-nitrofenol (Merck, %99), formaldehit (Merck, %37), 2-hidroksibenzaldehit (Merck, %99), 1,2-dibromoetan (Merck, %99), 1,3-dibromopropan (Merck, %99), dietilenglikoldiklorür (Aldrich, %97), hidrazinhidrat (Merck, %80), Pd-C (Merck, %5), 2-hidroksi-1-naftaldehit (Merck, %99), 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit (Merck, %99), 5-metoksi-2-hidroksibenzaldehit (Merck, %99), 5-kloro-2-hidroksibenzaldehit (Merck, %99), 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit (Merck, %99), tetrahidrofuran (Merck, %99), metanol (Merck, %99), etanol (yerli, %99,5), dimetilformamid (Merck, %99,5), H₂SO₄ (Merck %99), NaOH (Merck), Na₂CO₃ (yerli) kullanıldı. Bu bileşiklerden bir kısmı olduğu gibi, bir kısmı ise saflaştırılıp kurutulmuş olarak kullanıldı. Tetrahidrofuran içine sodyum teli çekilerek kurutulduktan sonra kullanıldı. Na₂CO₃ fırında 110 °C'ta kurutuldu.

3.1.2. Cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Elektrothermal IA 9100 erime noktası cihazı ile belirlendi. FT-IR (KBr disk) spektrumları Perkin Elmer BX II FT model spektrometre yardımıyla 4000–400 cm⁻¹ aralıkta 1 cm⁻¹ çözünürlükte 16 tarama sayısı ile, ¹H-NMR (400 MHz DMSO, TMS iç standart) ve ¹³C-NMR (101,6 MHz DMSO, TMS iç standart) Bruker DPX FT NMR spektrometresi ile, element analizleri LECO CHNS-932 C-, H-, N-, analizör cihazı ile, UV-VIS. spektrumları SHIMADZU 1208 spektrofotometre ile belirlendi. Kütle spektrumu Electron Impact (LC/MS) tekniğiyle, AGILENT 1100 MSD cihazında 240 °C'ta kaydedildi. Termo Gravimetrik Analiz (TG) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) termogramları havada dakikada 10 °C artışla, Netzsch STA 409 C model cihaz ile kaydedildi.

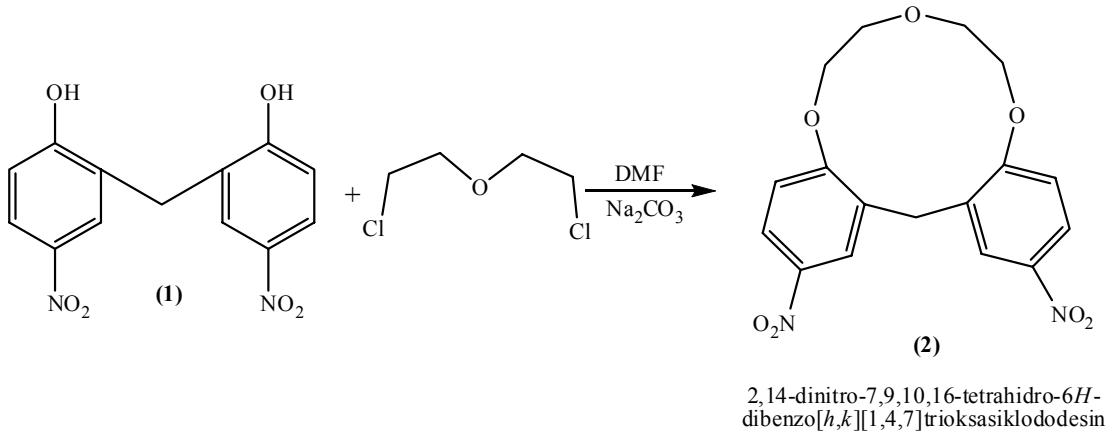
3.2. Yöntem

2,2'-Metilenbis(4-nitrofenol) (**1**) bileşiği, 4-nitrofenolün formaldehit ve H₂SO₄ ile tepkimeye girmesi sonucu hazırlandı (reaksiyon 3.2.1).



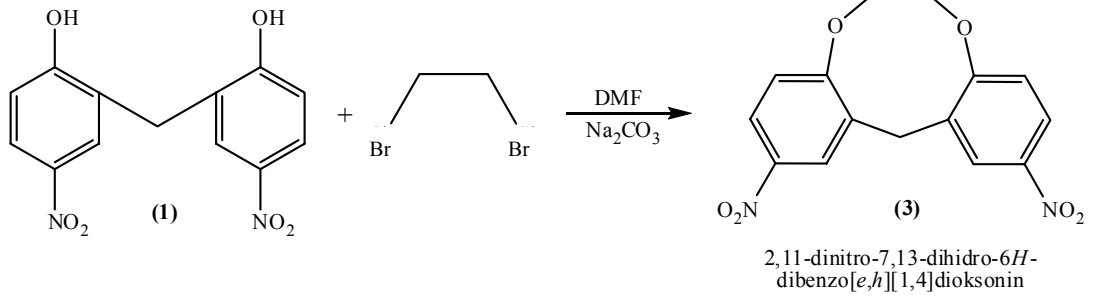
(3.2.1)

Bileşik **1**'in dietilenglikoldiklorür ile tepkimeye girmesi sonucu bileşik **2** elde edildi (reaksiyon 3.2.2).



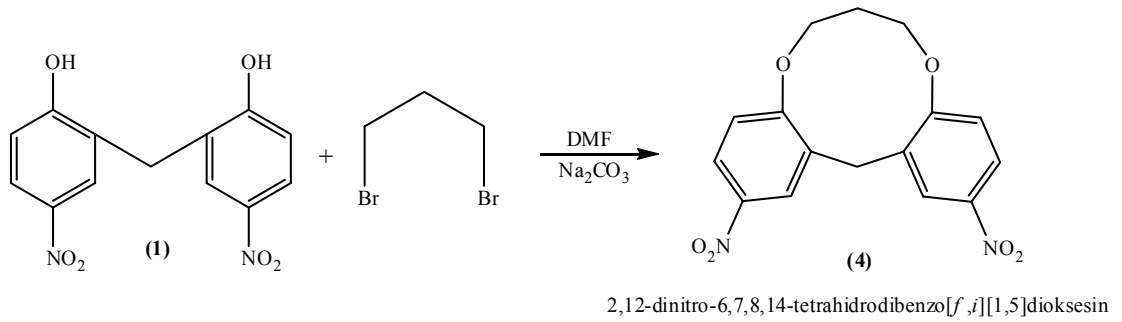
(3.2.2)

Bileşik 1'in 1,2-dibromoetan ile tepkimeye girmesi sonucu bileşik 3 elde edildi (reaksiyon 3.2.3).



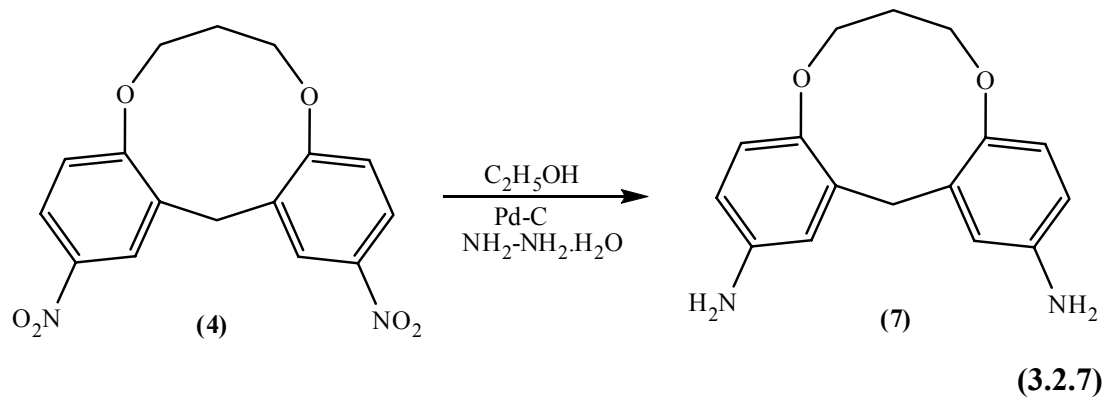
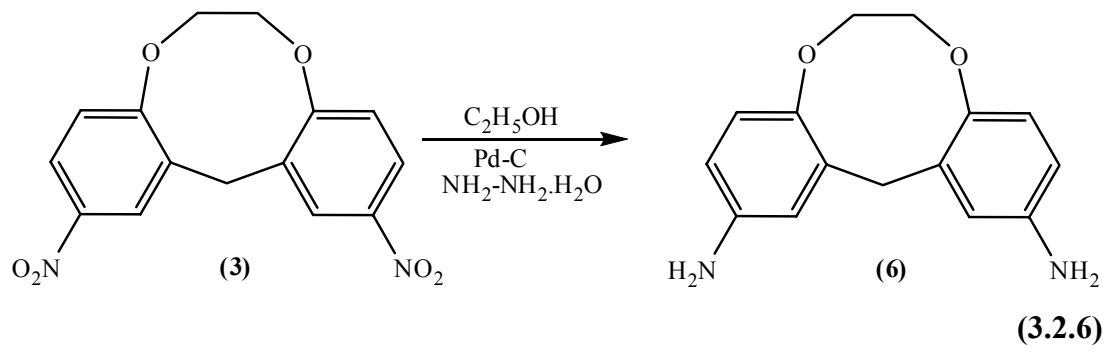
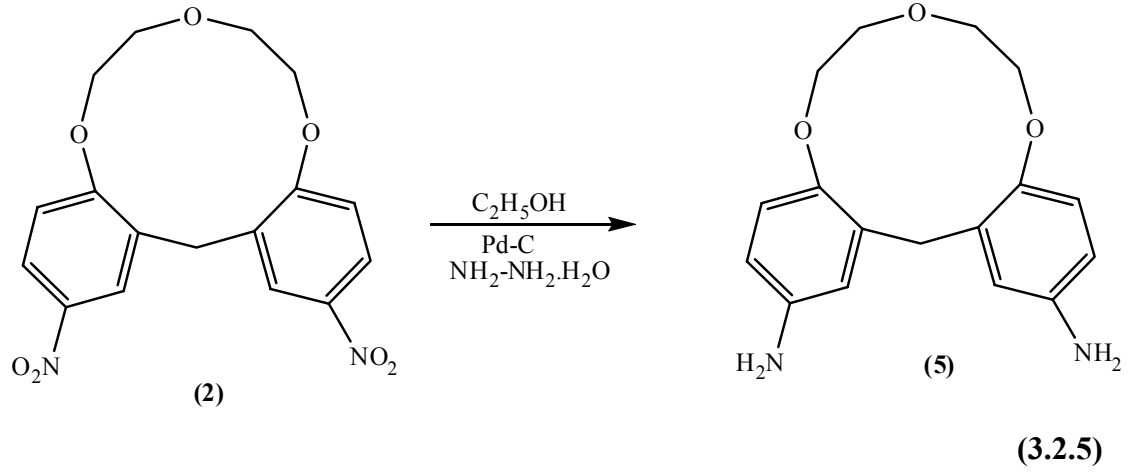
(3.2.3)

Bileşik 1'in 1,3-dibromopropan ile tepkimeye girmesi sonucu bileşik 4 elde edildi (reaksiyon 3.2.4).

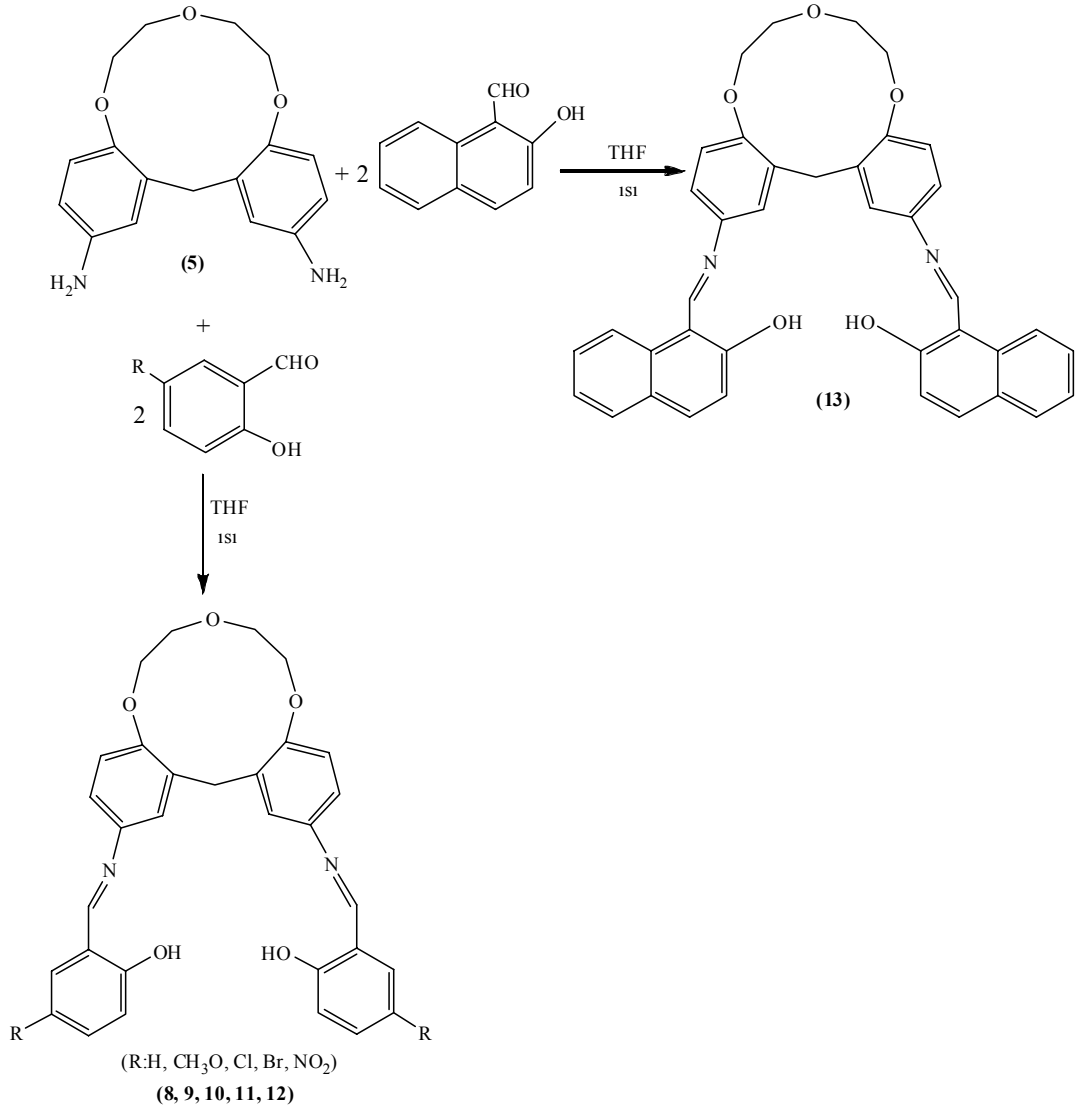


(3.2.4)

Bileşik 2, 3 ve 4'ün indirgenmesi sonucu amino taç eterler (5, 6, 7) hazırlandı (reaksiyon 3.2.5, 3.2.6 ve 3.2.7).

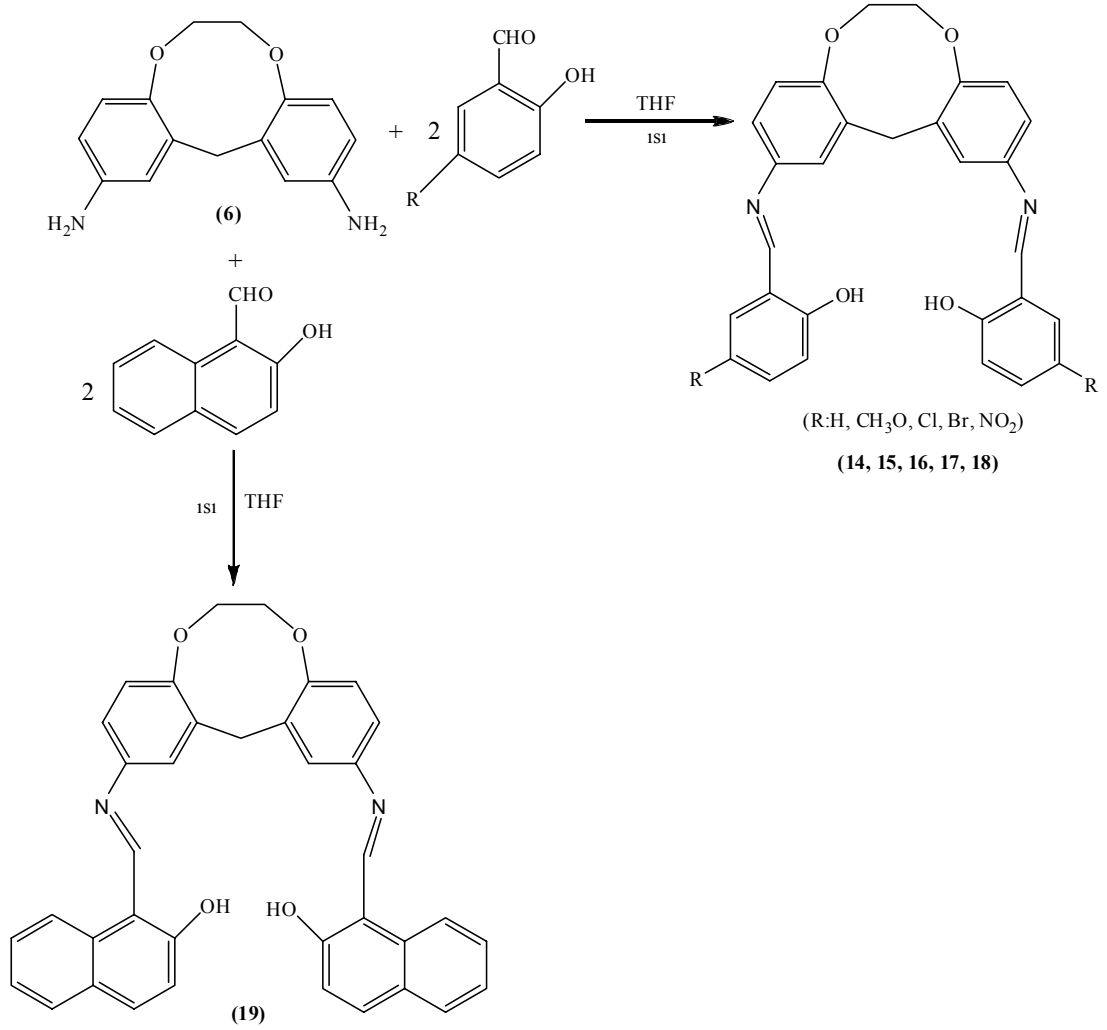


Bileşik 5'in 2-hidroksibenzaldehit, 5-metoksi-2-hidroksibenzaldehit, 5-kloro-2-hidroksibenzaldehit, 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit, 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit ile tepkimeye girmesi sonucu Schiff bazı taç eter bileşikleri (8, 9, 10, 11, 12, 13) hazırlandı (reaksiyon 3.2.8).



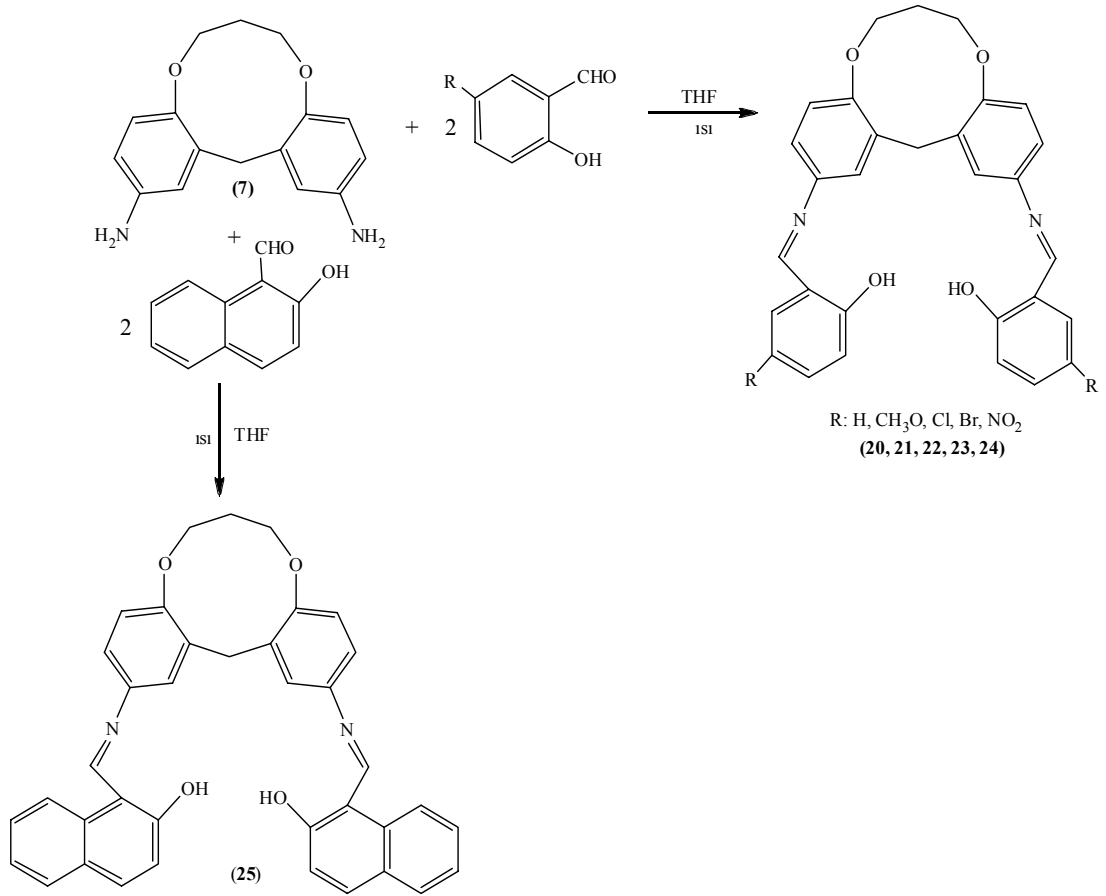
(3.2.8)

Bileşik **6**'nın 2-hidroksibenzaldehit, 5-metoksi-2-hidroksibenzaldehit, 5-kloro-2-hidroksibenzaldehit, 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit, 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit ile tepkimeye girmesi sonucu Schiff bazı taç eter bileşikleri (**14**, **15**, **16**, **17**, **18**, **19**) hazırlandı (reaksiyon 3.2.9).



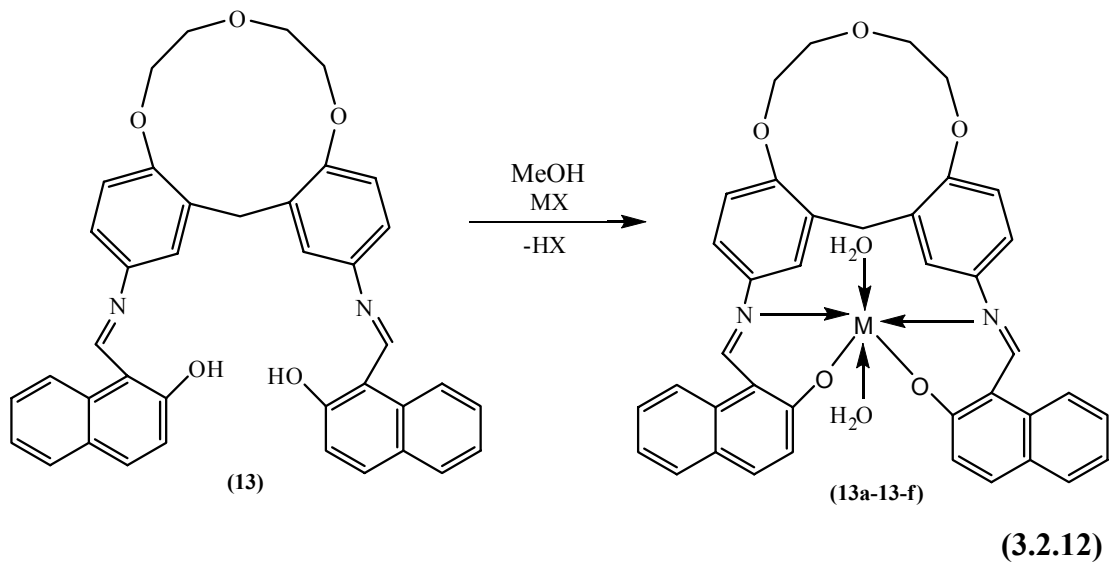
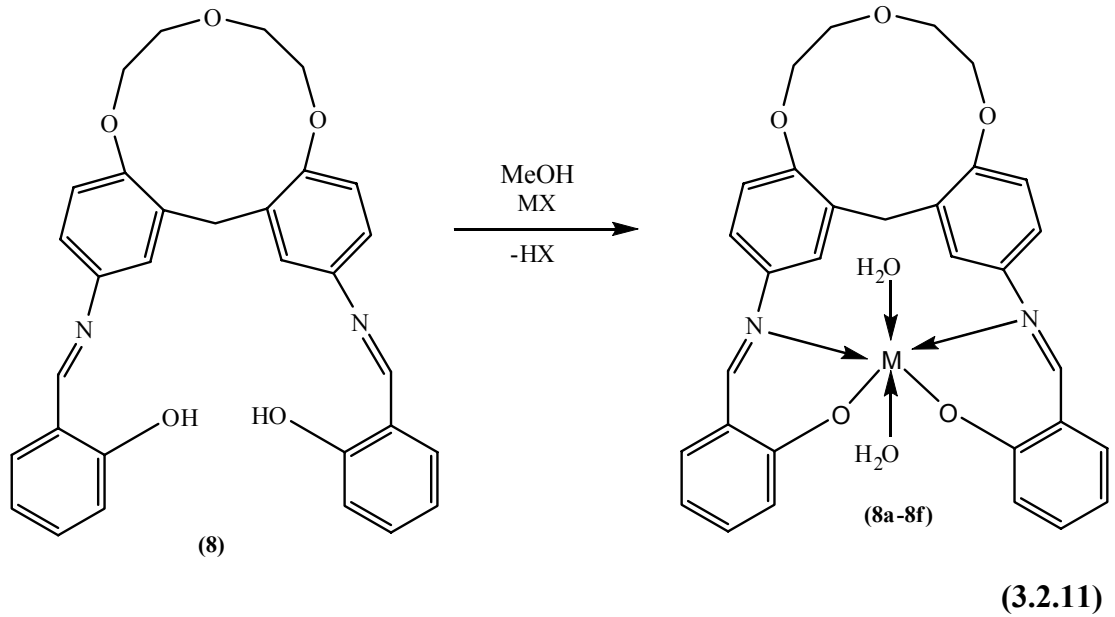
(3.2.9)

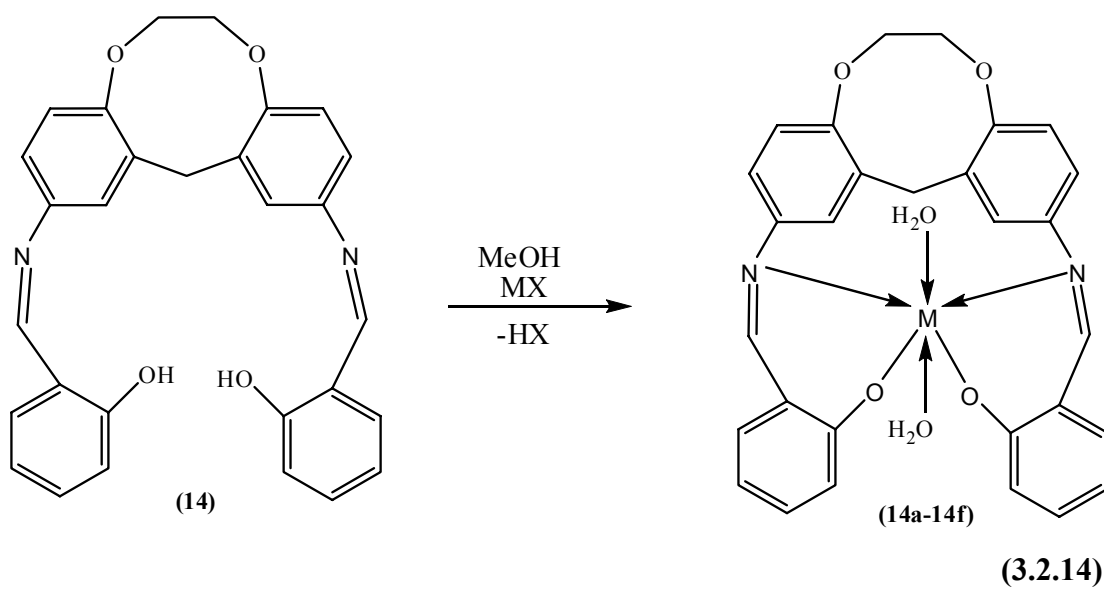
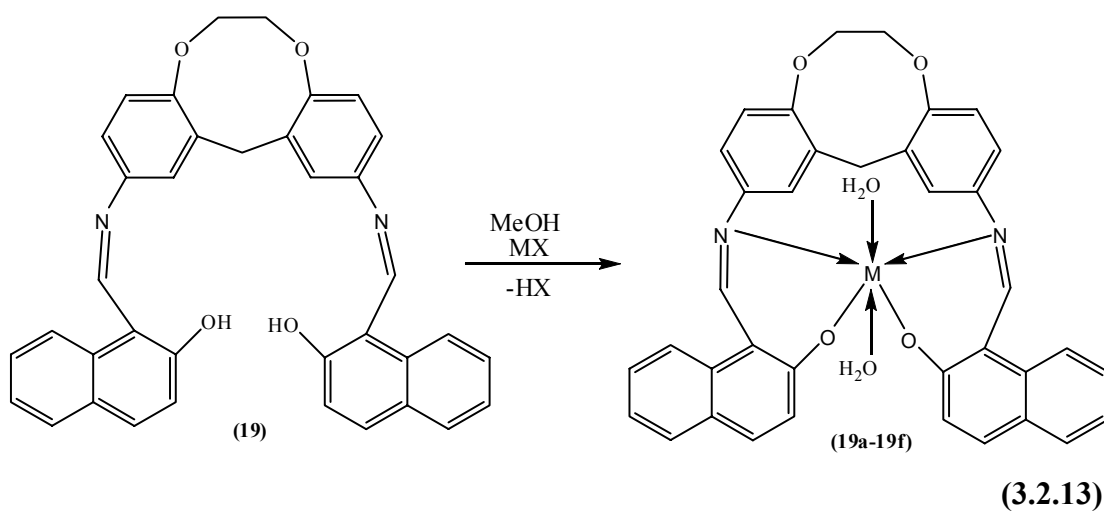
Bileşik 7'nin 2-hidroksibenzaldehit, 5-metoksi-2-hidroksibenzaldehit, 5-kloro-2-hidroksibenzaldehit, 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit, 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit ile tepkimeye girmesi sonucu Schiff bazı taç eter bileşikleri (20, 21, 22, 23, 24, 25) hazırlandı (reaksiyon 3.2.10).

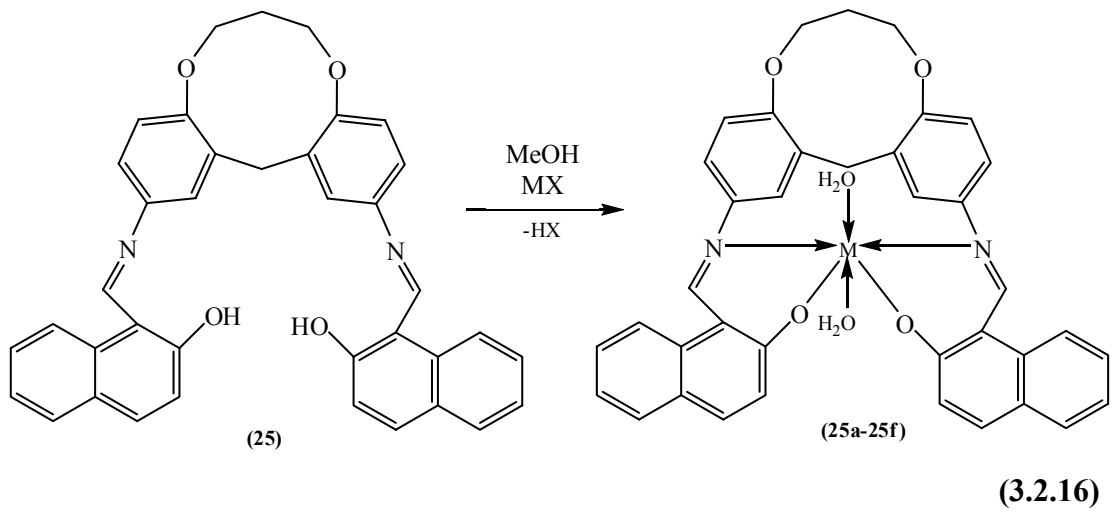
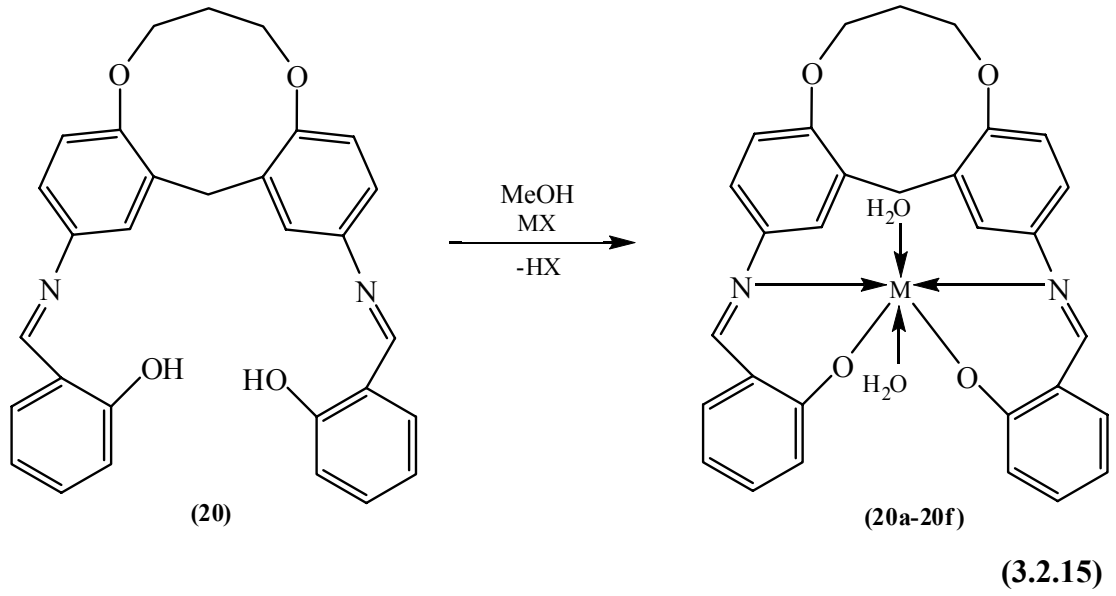


(3.2.10)

2-Hidroksibenzaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit'ten elde edilen Schiff bazı taç eter bileşikleri (**8**, **13**, **14**, **19**, **20**, **25**) ile geçiş metali iyonlarının tepkimeye girmesi sonucu metal kompleksleri (**8a–8f**, **13a–13f**, **14a–14f**, **19a–19f**, **20a–20f**, **25a–25f**) hazırlandı (reaksiyon 3.2.11, 3.2.12, 3.2.13, 3.2.14, 3.2.15, 3.2.16).







Bileşik	M(II)
a	Mn
b	Fe
c	Co
d	Ni
e	Cu
f	Zn

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Çıkış Bileşiğinin Sentezi

4.1.1. 2,2'-Metilenbis(4-nitrofenol) (1)

İki boyunlu bir balona 4-nitrofenol (38 g; $2,7 \times 10^{-3}$ mol) ve su (5 mL) koyularak 75 °C'a kadar ısıtıldı. Bir behere (100 mL'lik) formaldehit (10 mL, %37'lik), su (6 mL) ve sülfürik asit (24 mL) ilave edilerek 80 °C'a kadar ısıtıldı. Beherdeki çözelti hızlı bir şekilde balona boşaltıldı. Balon karıştırılarak sıcaklık 130 °C'u geçmeyecek şekilde 60 dakika ısıtıldı. Reaksiyon sonunda su üzerinde yüzen yarı katı yeşilimsi bir kütle oluştu. Katı kütle üzerine NaOH (%4'lük) ilave edilerek çözüldü. Çözelti süzülerek, çözünmeyen katı kısımdan ayrıldı. Süzüntü, üzerine seyreltik HCl ilave edilerek çöktürüldü. Çökelek süzülerek saf su ile yıkandı. Ham ürün asetik asitten kristallendirildi. 25,78 g (%65) verimle, e.n. 268-270 °C olan amorf sarımsı katı bileşik (1) elde edildi (Lit. e.n. 268 °C, verim %93, Chattaway ve Goep, 1933; Kılıç ve Gündüz, 1986).

4.2. Nitro Taç Eter Bileşiklerinin Sentezi

4.2.1. 2,14-dinitro-7,9,10,16-tetrahidro-6H-dibenzo[h,k][1,4,7]trioksasiklo dodesin (2)

İki boyunlu bir balona 2,2'-Metilenbis(4-nitrofenol) (1) (5,5801 g; $1,9 \times 10^{-2}$ mol) ve Na₂CO₃ (2,02 g; $1,9 \times 10^{-2}$ mol) koyularak üzerine DMF (150 mL, %99) ilave edildi ve çözelti geri soğutucu altında kaynatıldı. Bir damlatma hunisinden dietilenglikoldiklorür'ün (2,26 mL; $1,47 \times 10^{-2}$ mol) DMF'deki (50 mL) çözeltisi 1 saat içinde damlatıldı. 24 saat kaynatılan çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Yağimsı kısım üzerine su (250 mL) ilave edilerek yıkandı. Ham ürün etil alkolden kristallendirildi. 1,4712 g (%21) verimle, e.n. 269-271 °C olan sarı renkli katı bileşik (2) elde edildi (Lit. e.n. 273 °C, verim %20, Kılıç ve Gündüz, 1986).

4.2.2. 2,11-dinitro-7,13-dihidro-6*H*-dibenzo[*e,h*][1,4]dioksonin (3)

İki boyunlu bir balona 2,2'-Metilenbis(4-nitrofenol) (1) (3,7180 g; $1,1 \times 10^{-2}$ mol) ve Na_2CO_3 (3,4 g; $3,2 \times 10^{-2}$ mol) koyularak üzerine DMF (150 mL, %99) ilave edildi ve çözelti geri soğutucu altında kaynatıldı. Bir damlatma hunisinden dibromoetan'ın (2,0810 g; $1,1 \times 10^{-2}$ mol) DMF'deki (50 mL) çözeltisi 1 saat içinde damlatıldı. 24 saat kaynatılan çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Yağimsı kısım üzerine su (250 mL) ilave edilerek yıkandı. Ham ürün metanolden kristallendirildi. 2,5216 g (%62) verimle, e.n. 145-147 °C olan sarı renkli katı bileşik (3) elde edildi.

4.2.3. 2,12-dinitro-6,7,8,14-tetrahidrodibenzo[*f,i*][1,5]dioksezin (4)

İki boyunlu bir balona 2,2'-Metilenbis(4-nitrofenol) (1) (12,6 g; $4,3 \times 10^{-2}$ mol) ve Na_2CO_3 (6 g; $5,65 \times 10^{-2}$ mol) koyularak üzerine DMF (150 mL, %99) ilave edildi ve çözelti geri soğutucu altında kaynatıldı. Bir damlatma hunisinden dibromopropan'ın (6 ml; $6,94 \times 10^{-4}$ mol) DMF'deki (50 mL) çözeltisi 1 saat içinde damlatıldı. 24 saat kaynatılan çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Yağimsı kısım üzerine su (250 mL) ilave edilerek yıkandı. Ham ürün etil alkolden kristallendirildi. 6,8077 g (%47) verimle, e.n. 290-292 °C olan sarı renkli katı bileşik (4) elde edildi.

4.3. Amino Taç Eter Bileşiklerinin Sentezi

4.3.1. 7,9,10,16-tetrahidro-6*H*-dibenzo [*h,k*] [1,4,7] trioksasiklododesine-2, 14- diamin (5)

İki boyunlu bir balona bileşik 2 (1,7827 g; $4,9 \times 10^{-3}$ mol) ve Pd-C (0,24 g; %5) koyularak üzerine etanol (100 mL) ilave edildi. Karışım bileşik (2) çözününceye kadar ısıtıldı. Kaynayan çözeltiye bir damlatma hunisinden hidrazinhidrat (1,8750 ml) 60 dakika içinde damlatıldı. Üç saat kaynatılan çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Ham ürün etenolden yeniden kristallendirildi. 1,3193 g (%89) verimle, e.n. 146-148 °C olan kirli beyaz renkli katı bileşik (5) elde edildi.

4.3.2. 7,13-dihidro-6*H*-dibenzo[*e,h*][1,4]dioksonin-2,11-diamin (6)

İki boyunlu bir balona bileşik **3** (0,5412 g; $1,7 \times 10^{-3}$ mol) ve Pd-C (0,0320 g; %10) koyularak üzerine etanol (150 mL, %99) ilave edildi. Karışım bileşik **(3)** çözününceye kadar ısıtıldı. Kaynayan çözeltiye bir damlatma hunisinden hidrazinhidrat (1,25 mL) 60 dakika içinde damlatıldı. Üç saat kaynatılan çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Ham ürün etenolden yeniden kristallendirildi. 0,4003 g (%91) verimle, e.n. 176-178 °C olan açık kahve renkli katı bileşik **(6)** elde edildi.

4.3.3. 6,7,8,14-tetrahidrodibenzo[*f,i*][1,5]dioksezin-2,12-diamin (7)

İki boyunlu bir balona bileşik **4** (6 g; $1,8 \times 10^{-2}$ mol) ve Pd-C (0,86 g; %5) koyularak üzerine etanol (100 mL, %99) ilave edildi. Karışım bileşik **(4)** çözününceye kadar ısıtıldı. Kaynayan çözeltiye bir damlatma hunisinden hidrazinhidrat (6,8 mL) 60 dakika içinde damlatıldı. İki saat kaynatılan çözelti süzülerek buharlaştırıldı. 1,9237 g (%39) verimle, e.n. 200-202 °C olan koyu kahve renkli katı bileşik **(7)** elde edildi.

4.4. Schiff Bazı Taç Eter Bileşiklerinin Sentezi

4.4.1. 2,2'-(7,9,10,16-tetrahidro-6*H*-dibenzo[*h,k*][1,4,7]trioksasiklododesine-2,14-diyl)bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)difenol (8)

Tek boyunlu bir balona bileşik **5** (0,0966 g; $3,2 \times 10^{-4}$ mol) ve 2-hidroksibenzaldehit (0,0785 g; $6,4 \times 10^{-4}$ mol) koyularak üzerine THF (100 mL) ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında 60 dakika kaynatıldı. Çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Ham ürün CHCl_3 :n-hekzan (3:2) karışımından yeniden kristallendirildi. 0,0981 g (%49) verimle, e.n. 214-216 °C olan sarı renkli katı elde edildi.

4.4.2. 2,2'-(7,9,10,16-tetrahidro-6H-dibenzo[h,k][1,4,7]trioksasiklododesine-2,14-diyl)bis(azan-1-yl-1-ylidene) bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-metoksifenol) (9)

Tek boyunlu bir balona bileşik **5** (0,0765 g; $2,5 \times 10^{-4}$ mol) ve 5-metoksi-2-hidroksibenzaldehit (0,0775 g; $5,0 \times 10^{-4}$ mol) koyularak üzerine THF (100 mL) ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında 60 dakika kaynatıldı. Çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Ham ürün CHCl_3 :n-hekzan (3:2) karışımından yeniden kristallendirildi. 0,1014 g (%70) verimle, e.n. 187-189 °C olan kirli sarı renkli katı elde edildi.

4.4.3. 2,2'-(7,9,10,16-tetrahidro-6H-dibenzo[h,k][1,4,7]trioksasiklododesine-2,14-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-klorofenol) (10)

Tek boyunlu bir balona bileşik **5** (0,1176 g; $3,9 \times 10^{-4}$ mol) ve 5-kloro-2-hidroksibenzaldehit (0,1227 g; $7,8 \times 10^{-4}$ mol) koyularak üzerine THF (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 60 dakika kaynatıldı. Çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Ham ürün CHCl_3 :n-hekzan (3:2) karışımından yeniden kristallendirildi. 0,1370 g (%61) verimle, e.n. 264-266 °C olan sarı renkli katı elde edildi.

4.4.4. 2,2'-(7,9,10,16-tetrahidro-6H-dibenzo[h,k][1,4,7]trioksasiklododesine-2,14-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-bromofenol) (11)

Tek boyunlu bir balona bileşik **5** (0,1601 g; $5,3 \times 10^{-4}$ mol) ve 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit (0,2145 g; $1,1 \times 10^{-3}$ mol) koyularak üzerine THF (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 60 dakika kaynatıldı. Çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Ham ürün CHCl_3 :n-hekzan (3:2) karışımından yeniden kristallendirildi. 0,1103 g, (%31) verimle, e.n. 242-244 °C olan kirli sarı renkli katı elde edildi.

4.4.5. 2,2'-(7,9,10,16-tetrahidro-6H-dibenzo[h,k][1,4,7]trioksasiklododesine-2,14-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-nitrofenol) (12)

Tek boyunlu bir balona bileşik **5** (0,0795 g; $2,6 \times 10^{-4}$ mol) ve 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit (0,0885 g; $5,2 \times 10^{-4}$ mol) koyularak üzerine THF (100 mL) ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında 60 dakika kaynatıldı. Çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Ham ürün CHCl_3 :n-hekzan (3:2) karışımından yeniden kristallendirildi. 0,0840 g (%56) verimle, e.n. 313-315 °C olan turuncu renkli katı elde edildi.

4.4.6. 1,1'-(7,9,10,16-tetrahidro-6H-dibenzo[h,k][1,4,7]trioksasiklododesine-2,14-diyl) bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)dinaftalen-2-ol (13)

Tek boyunlu bir balona bileşik **5** (0,0942 g; $3,1 \times 10^{-4}$ mol) ve 2-hidroksi-1-naftaldehit (0,1080 g; $6,2 \times 10^{-4}$ mol) koyularak üzerine THF (100 mL) ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında 60 dakika kaynatıldı. Çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Ham ürün CHCl_3 :n-hekzan (3:2) karışımından yeniden kristallendirildi. 0,0997 g (%52) verimle, e.n. 290-292 °C olan sarı renkli katı elde edildi.

4.4.7. 2,2'-(7,13-dihidro-6H-dibenzo[e,h][1,4]dioksonine-2,11-diyl)bis (azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)difenol (14)

Tek boyunlu bir balona bileşik **6** (0,0790 g; $3,0 \times 10^{-4}$ mol) ve 2-hidroksibenzaldehit (0,0763 g; $6,0 \times 10^{-4}$ mol) koyularak üzerine THF (100 mL) ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında 60 dakika kaynatıldı. Çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Ham ürün CHCl_3 :n-hekzan (3:2) karışımından yeniden kristallendirildi. 0,0734 g (%51) verimle, e.n. 210-212 °C olan sarı renkli katı elde edildi.

4.4.8. 2,2'-(7,13-dihidro-6*H*-dibenzo[*e,h*][1,4]dioksonine-2,11-diyl)bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-metoksifenol) (15)

Tek boyunlu bir balona bileşik **6** (0,1017 g; $3,9 \times 10^{-4}$ mol) ve 5-metoksi-2-hidroksibenzaldehit (0,1187 g; $7,8 \times 10^{-4}$ mol) koyularak üzerine THF (100 mL) ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında 60 dakika kaynatıldı. Çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Ham ürün CHCl_3 :n-hekzan (3:2) karışımından yeniden kristallendirildi. 0,1654 g (%81) verimle, e.n. 181-183 °C olan kahve renkli katı elde edildi.

4.4.9. 2,2'-(7,13-dihidro-6*H*-dibenzo [*e,h*] [1,4] dioksonine-2,11-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-klorofenol) (16)

Tek boyunlu bir balona bileşik **6** (0,0550 g; $2,1 \times 10^{-4}$ mol) ve 5-kloro-2-hidroksibenzaldehit (0,0675 g; $4,3 \times 10^{-4}$ mol) koyularak üzerine THF (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 60 dakika kaynatıldı. Çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Ham ürün CHCl_3 :n-hekzan (3:2) karışımından yeniden kristallendirildi. 0,1077 g (%94) verimle, e.n. 226-228 °C olan sarı renkli katı elde edildi.

4.4.10. 2,2'-(7,13-dihidro-6*H*-dibenzo [*e,h*] [1,4] dioksonine-2,11-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-bromofenol) (17)

Tek boyunlu bir balona bileşik **6** (0,1010 g; $3,9 \times 10^{-4}$ mol) ve 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit (0,1571 g; $7,8 \times 10^{-4}$ mol) koyularak üzerine THF (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 60 dakika kaynatıldı. Çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Ham ürün CHCl_3 :n-hekzan (3:2) karışımından yeniden kristallendirildi. 0,1945 g, (%80) verimle, e.n. 253-255 °C olan kahve renkli katı elde edildi.

4.4.11. 2,2'-(7,13-dihydro-6*H*-dibenzo [*e,h*] [1,4] dioksonine-2,11-diyl)bis (azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-nitrofenol) (18)

Tek boyunlu bir balona bileşik **6** (0,0540 g; $2,1 \times 10^{-4}$ mol) ve 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit (0,0700 g; $4,2 \times 10^{-4}$ mol) koyularak üzerine THF (100 mL) ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında 60 dakika kaynatıldı. Çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Ham ürün CHCl_3 :n-hekzan (3:2) karışımından yeniden kristallendirildi. 0,0644 g (%60) verimle, e.n. 292-294 °C olan kiremit renkli katı elde edildi.

4.4.12. 1,1'-(7,13-dihydro-6*H*-dibenzo [*e,h*] [1,4] dioksonine-2,11-diyl)bis (azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)dinaftalen-2-ol (19)

Tek boyunlu bir balona bileşik **6** (0,1004 g; $3,9 \times 10^{-4}$ mol) ve 2-hidroksi-1-naftaldehit (0,1344 g; $7,8 \times 10^{-4}$ mol) koyularak üzerine THF (100 mL) ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında 60 dakika kaynatıldı. Çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Ham ürün CHCl_3 :n-hekzan (3:2) karışımından yeniden kristallendirildi. 0,1656 g (%75) verimle, e.n. 181-183 °C olan kahve renkli katı elde edildi.

4.4.13. 2,2'-(1*E*,1'*E*)-(6,7,8,14-tetrahydrodibenzo [*f,i*] [1,5] dioksesine-2,12-diyl)bis (azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)difenol (20)

Tek boyunlu bir balona bileşik **7** (0,1157 g; $4,3 \times 10^{-4}$ mol) ve 2-hidroksibenzaldehit (0,1045 g; $8,6 \times 10^{-4}$ mol) koyularak üzerine THF (100 mL) ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında 60 dakika kaynatıldı. Çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Ham ürün CHCl_3 :n-hekzan (3:2) karışımından yeniden kristallendirildi. 0,1124 g (%55) verimle, e.n. 122-124 °C olan kirli sarı renkli katı elde edildi.

4.4.14. 2,2'-(1*E*,1'*E*)-(6,7,8,14-tetrahydrodibenzo [f,i] [1,5]dioksesine-2,12-diyl)bis (azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-metoksifenol) (21)

Tek boyunlu bir balona bileşik 7 (0,1258 g; $4,7 \times 10^{-4}$ mol) ve 5-metoksi-2-hidroksibenzaldehit (0,1416 g; $9,3 \times 10^{-4}$ mol) koyularak üzerine THF (100 mL) ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında 60 dakika kaynatıldı. Çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Ham ürün CHCl_3 :n-hekzan (3:2) karışımından yeniden kristallendirildi. 0,1491 g (%60) verimle, e.n. 142-144 °C olan kırmızı renkli katı elde edildi.

4.4.15. 2,2'-(1*E*,1'*E*)-(6,7,8,14-tetrahydrodibenzo [f,i] [1,5]dioksesine-2,12-diyl)bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-klorofenol) (22)

Tek boyunlu bir balona bileşik 7 (0,1080 g; $4,0 \times 10^{-4}$ mol) ve 5-kloro-2-hidroksibenzaldehit (0,1252 g; $8,0 \times 10^{-4}$ mol) koyularak üzerine THF (100 mL) ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında 60 dakika kaynatıldı. Çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Ham ürün CHCl_3 :n-hekzan (3:2) karışımından yeniden kristallendirildi. 0,1273 g (%58) verimle, e.n. 182-184 °C olan sarı renkli katı elde edildi.

4.4.16. 2,2'-(1*E*,1'*E*)-(6,7,8,14-tetrahydrodibenzo [f,i] [1,5]dioksesine-2,12-diyl)bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-bromofenol) (23)

Tek boyunlu bir balona bileşik 7 (0,0870g; $3,2 \times 10^{-4}$ mol) ve 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit (0,1295 g; $6,4 \times 10^{-4}$ mol) koyularak üzerine THF (100 mL) ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında 60 dakika kaynatıldı. Çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Ham ürün CHCl_3 :n-hekzan (3:2) karışımından yeniden kristallendirildi. 0,1342 g (%66) verimle, e.n. 210-212 °C olan kirli sarı renkli katı elde edildi.

4.4.17. 2,2'-(1*E*,1'*E*)-(6,7,8,14-tetrahidrodibenzo[*f,i*][1,5]dioksesine-2,12-diyl)bis (azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-nitrofenol) (24)

Tek boyunlu bir balona bileşik 7 (0,0921g; $3,4 \times 10^{-4}$ mol) ve 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit (0,1139 g; $6,8 \times 10^{-4}$ mol) koyularak üzerine THF (100 mL) ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında 60 dakika kaynatıldı. Çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Ham ürün CHCl_3 :n-hekzan (3:2) karışımından yeniden kristallendirildi. 0,1552 g (%80) verimle, e.n. 177-179 °C olan sarı renkli katı elde edildi.

4.4.18. 1,1'-(1*E*,1'*E*)-(6,7,8,14-tetrahidrodibenzo[*f,i*][1,5]dioksesine-2,12-diyl)bis (azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)dinaftalen-2-ol (25)

Tek boyunlu bir balona bileşik 7 (0,1031g; $3,8 \times 10^{-4}$ mol) ve 2-hidroksi-1-naftaldehit (0,1314 g; $7,6 \times 10^{-4}$ mol) koyularak üzerine THF (100 mL) ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında 60 dakika kaynatıldı. Çözelti süzülerek buharlaştırıldı. Ham ürün CHCl_3 :n-hekzan (3:2) karışımından yeniden kristallendirildi. 0,1771 g (%80) verimle, e.n. 114-116 °C olan açık kahve renkli katı elde edildi.

4.5. Schiff Bazı Taç Eter Komplekslerinin Sentezi

4.5.1. 2,2'-(7,9,10,16-tetrahidro-6*H*-dibenzo [*h,k*] [1,4,7] trioksasiklodo desine-2,14-diyl)bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)difenol (8) Komplekslerinin (Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2}) Sentezi

4.5.1.1. Bileşik 8a'nın Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik 8 (0,0130 g; $2,5 \times 10^{-5}$ mol) ve MnCl_2 (0,0032 g; $2,5 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0052 g (%36) verimle bozunma sıcaklığı >340 °C olan koyu kahve renkli katı elde edildi.

4.5.1.2. Bileşik 8b'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **8** (0,0180 g; $3,6 \times 10^{-5}$ mol) ve $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,010 g; $3,6 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0086 g (%43) verimle, bozunma sıcaklığı >340 °C olan siyah renkli katı elde edildi.

4.5.1.3. Bileşik 8c'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **8** (0,0199 g; $3,9 \times 10^{-5}$ mol) ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,0098 g; $3,9 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0069 g (%31) verimle, bozunma sıcaklığı >340 °C olan açık kahve renkli katı elde edildi.

4.5.1.4. Bileşik 8d'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **8** (0,0180 g; $3,6 \times 10^{-5}$ mol) ve $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,0088 g; $3,6 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0126 g (%63) verimle, bozunma sıcaklığı >340 °C olan yeşil renkli katı elde edildi.

4.5.1.5. Bileşik 8e'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **8** (0,0122 g; $2,4 \times 10^{-5}$ mol) ve $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0090 g; $2,4 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0092 g (%68) verimle, bozunma sıcaklığı >340 °C olan siyah renkli katı elde edildi.

4.5.1.6. Bileşik 8f'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **8** (0,0194 g; $3,8 \times 10^{-5}$ mol) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,0084 g; $3,8 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri

soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzöldü. 0,0119 g (%55) verimle, bozunma sıcaklığı >340 °C olan yeşil renkli katı elde edildi.

4.5.2. 1,1'-(7,9,10,16-tetrahidro-6H-dibenzo[h,k][1,4,7]trioksasiklododesine-2,14-diyl)bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)dinaftalen-2-ol (13) Komplekslerinin (Mn⁺², Fe⁺², Co⁺², Ni⁺², Cu⁺², Zn⁺²) Sentezi

4.5.2.1. Bileşik 13a'nın Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **13** (0,0100 g; $1,6 \times 10^{-5}$ mol) ve MnCl₂ (0,0020 g; $1,6 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzöldü. 0,0051 g (%47) verimle, bozunma sıcaklığı 225-227 °C olan açık kahve renkli katı elde edildi.

4.5.2.2. Bileşik 13b'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **13** (0,0130 g; $2,1 \times 10^{-5}$ mol) ve FeSO₄.7H₂O (0,0058 g; $2,1 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzöldü. 0,0063 g (%44) verimle, bozunma sıcaklığı 216-218 °C olan kahve renkli katı elde edildi.

4.5.2.3. Bileşik 13c'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **13** (0,0100 g; $1,6 \times 10^{-5}$ mol) ve Co(CH₃COO)₂.4H₂O (0,0040 g; $1,6 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzöldü. 0,0045 g (%42) verimle, bozunma sıcaklığı 242-244 °C olan kahve renkli katı elde edildi.

4.5.2.4. Bileşik 13d'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **13** (0,0100 g; $1,6 \times 10^{-5}$ mol) ve Ni(CH₃COO)₂ (0,0040 g; $1,6 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri

soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzöldü. 0,0070 g (%64) verimle, bozunma sıcaklığı 195-197 °C olan kahve renkli katı elde edildi.

4.5.2.5. Bileşik 13e'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **13** (0,0100 g; $1,6 \times 10^{-5}$ mol) ve $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0060 g; $1,6 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzöldü. 0,0081 g (%74) verimle, bozunma sıcaklığı 211-213 °C olan koyu kahve renkli katı elde edildi.

4.5.2.6. Bileşik 13f'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **13** (0,0112 g; $1,8 \times 10^{-5}$ mol) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,0040 g; $1,8 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzöldü. 0,0082 g (%66) verimle, bozunma sıcaklığı 205-207 °C olan kahve renkli katı elde edildi.

4.5.3. 2,2'-(7,13-dihidro-6H-dibenzo[e,h][1,4]dioksonine-2,11-diyl)bis (azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)difenol (14) Komplekslerinin (Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2}) Sentezi

4.5.3.1. Bileşik 14a'nın Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **14** (0,0137 g; $4,0 \times 10^{-5}$ mol) ve MnCl_2 (0,0051 g; $4,0 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzöldü. 0,0034 g (%21) verimle, bozunma sıcaklığı >340 °C olan kahve renkli katı elde edildi.

4.5.3.2. Bileşik 14b'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **14** (0,0165 g; $4,8 \times 10^{-5}$ mol) ve $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,0133 g; $4,8 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri

soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0052 g (%27) verimle, bozunma sıcaklığı >340 °C olan siyah renkli katı elde edildi.

4.5.3.3. Bileşik 14c'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **14** (0,0176 g; $5,1 \times 10^{-5}$ mol) ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,0128 g; $5,1 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0107 g (%52) verimle, bozunma sıcaklığı >340 °C olan açık kahve renkli katı elde edildi.

4.5.3.4. Bileşik 14d'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **14** (0,0145 g; $4,2 \times 10^{-5}$ mol) ve $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,0105 g; $4,2 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0035 g (%21) verimle, bozunma sıcaklığı >340 °C olan koyu yeşil renkli katı elde edildi.

4.5.3.5. Bileşik 14e'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **14** (0,0124 g; $3,6 \times 10^{-5}$ mol) ve $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0135 g; $3,6 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0016 g (%11) verimle, bozunma sıcaklığı >340 °C olan siyah renkli katı elde edildi.

4.5.3.6. Bileşik 14f'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **14** (0,0108 g; $3,2 \times 10^{-5}$ mol) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,0070 g; $3,2 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0015 g (%12) verimle, bozunma sıcaklığı >340 °C olan yeşil renkli katı elde edildi.

4.5.4. 1,1'-(7,13-dihydro-6*H*-dibenzo[*e,h*][1,4]dioksonine-2,11-diyl)bisazan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)dinaftalen-2-ol (19) Komplekslerinin (Mn⁺², Fe⁺², Co⁺², Ni⁺², Cu⁺², Zn⁺²) Sentezi

4.5.4.1. Bileşik 19a'nın Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **19** (0,0121 g; $2,1 \times 10^{-5}$ mol) ve MnCl₂ (0,0027 g; $2,1 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0048 g (%36) verimle, bozunma sıcaklığı 163-165 °C olan kahve renkli katı elde edildi.

4.5.4.2. Bileşik 19b'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **19** (0,0160 g; $2,8 \times 10^{-5}$ mol) ve FeSO₄.7H₂O (0,0078 g; $2,8 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0068 g (%39) verimle, bozunma sıcaklığı 210-212 °C olan koyu kahve renkli katı elde edildi.

4.5.4.3. Bileşik 19c'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **19** (0,0130 g; $2,3 \times 10^{-5}$ mol) ve Co(CH₃COO)₂.4H₂O (0,0057 g; $2,3 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0122 g (%86) verimle, bozunma sıcaklığı 268-270 °C olan kahve renkli katı elde edildi.

4.5.4.4. Bileşik 19d'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **19** (0,0174 g; $3,1 \times 10^{-5}$ mol) ve Ni(CH₃COO)₂ (0,0077 g; $3,1 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0073 g (%38) verimle, bozunma sıcaklığı 222-224 °C olan koyu kahve renkli katı elde edildi.

4.5.4.5. Bileşik 19e' nin sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik (19) (0,0171 g; $3,0 \times 10^{-5}$ mol) ve $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0112 g; $3,0 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0092 g (%49) verimle, bozunma sıcaklığı 224-226 °C olan siyah renkli katı elde edildi.

4.5.4.6. Bileşik 19f'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik 19 (0,0133 g; $2,4 \times 10^{-5}$ mol) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,0052 g; $2,4 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0035 g (%24) verimle, bozunma sıcaklığı 262-264 °C olan kahve renkli katı elde edildi.

4.5.5. 2,2'-(1E,1'E)-(6,7,8,14-tetrahydrodibenzo[f,i][1,5]dioksesine-2,12-diyl)bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis(methan-1-yl-1-ylidene) difenol (20) Komplekslerinin (Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2}) Sentezi

4.5.5.1. Bileşik 20a'nın Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik 20 (0,0200 g; $5,6 \times 10^{-5}$ mol) ve MnCl_2 (0,0070 g; $5,6 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0188 g (%82) verimle, bozunma sıcaklığı 319-321 °C olan kahve renkli katı elde edildi.

4.5.5.2. Bileşik 20b'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik 20 (0,0200 g; $5,6 \times 10^{-5}$ mol) ve $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,0156 g; $5,6 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0111 g (%48) verimle, bozunma sıcaklığı 141-143 °C olan siyah renkli katı elde edildi.

4.5.5.3. Bileşik 20c'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **20** (0,0200 g; $5,6 \times 10^{-5}$ mol) ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,0140 g; $5,6 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0109 g (%47) verimle, bozunma sıcaklığı 247-249 °C olan kahve renkli katı elde edildi.

4.5.5.4. Bileşik 20d'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **20** (0,0200 g; $5,6 \times 10^{-5}$ mol) ve $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,0139 g; $5,6 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0189 g (%82) verimle, bozunma sıcaklığı 198-200 °C olan kahve renkli katı elde edildi.

4.5.5.5. Bileşik 20e'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **20** (0,0200 g; $5,6 \times 10^{-5}$ mol) ve $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0208 g; $5,6 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0199 g (%85) verimle, bozunma sıcaklığı 162-164 °C olan kahve renkli katı elde edildi.

4.5.5.6. Bileşik 20f'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **20** (0,0200 g; $5,6 \times 10^{-5}$ mol) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,0123 g; $5,6 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0174 g (%74) verimle, bozunma sıcaklığı 155-157 °C olan kahve renkli katı elde edildi.

4.5.6. 1,1'-(1*E*,1'*E*)-(6,7,8,14-tetrahidrodibenzo[*f,i*][1,5]dioksesine-2,12-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1-ylidene)dinaftalen-2-ol (25) Komplekslerinin (Mn⁺², Fe⁺², Co⁺², Ni⁺², Cu⁺², Zn⁺²) Sentezi

4.5.6.1. Bileşik 25a'nın Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **25** (0,0280 g; $4,8 \times 10^{-5}$ mol) ve MnCl₂ (0,0061 g; $4,8 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0253 g (%83) verimle, bozunma sıcaklığı 265-267 °C olan kahve renkli katı elde edildi.

4.5.6.2. Bileşik 25b'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **25** (0,0200 g; $3,5 \times 10^{-5}$ mol) ve FeSO₄.7H₂O (0,0097 g; $3,5 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0169 g (%78) verimle, bozunma sıcaklığı 172-174 °C olan kahve renkli katı elde edildi.

4.5.6.3. Bileşik 25c'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **25** (0,0200 g; $3,5 \times 10^{-5}$ mol) ve Co(CH₃COO)₂.4H₂O (0,0086 g; $3,5 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0101 g (%46) verimle, bozunma sıcaklığı 234-236 °C olan kahve renkli katı elde edildi.

4.5.6.4. Bileşik 25d'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **25** (0,0300 g; $5,2 \times 10^{-5}$ mol) ve Ni(CH₃COO)₂ (0,0129 g; $5,2 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzüldü. 0,0137 g (%42) verimle, bozunma sıcaklığı 195-197 °C olan açık kahve renkli katı elde edildi.

4.5.6.5. Bileşik 25e'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **25** (0,0283 g; $4,9 \times 10^{-5}$ mol) ve $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0181 g; $4,9 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzöldü. 0,0273 g (%87) verimle, bozunma sıcaklığı 191-193 °C olan siyah renkli katı elde edildi.

4.5.6.6. Bileşik 25f'nin Sentezi

Tek boyunlu bir balona bileşik **25** (0,0317 g; $5,5 \times 10^{-5}$ mol) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,0120 g; $5,5 \times 10^{-5}$ mol) koyularak üzerine metanol (100 mL) ilave edildi. Geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılarak süzöldü. 0,0296 g (%84) verimle, bozunma sıcaklığı 223-225 °C olan koyu yeşil renkli katı elde edildi.

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. Sentezlerin Yorumları

Tez çalışmasında bazı Schiff bazı taç eterlerin ve komplekslerin yapıları spektroskopik yöntemler ile incelendi. Ayrıca tüm Schiff bazı taç eter ve komplekslerinin bakteri ve maya kültürlerine karşı antimikrobiyal özellikleri araştırıldı. Bu çalışma dört aşamada gerçekleştirildi. İlk aşamada Schiff bazı reaksiyonu verecek amino taç eterlerin sentezi yapıldı. Bunun için taç eterlerin çıkış bileşiği olan 2,2'-metilenbis(4-nitrofenol) tek basamaklı bir reaksiyon sonucu yüksek bir verimle hazırlandı. Sulu ortamda sodyum tuzu şeklinde çöktürülen bu bileşiğin dietilenglikoldiklorür, 1,3-dibromopropan ve 1,2-dibromoetan ile DMF ortamındaki reaksiyonundan nitro taç eter bileşikleri elde edildi. Nitro taç eter bileşiklerinin etil alkol ortamında Pd-C ve hidrazinhidrat ile indirgenmesi ile amino taç eterler sentezlendi.

Çalışmanın ikinci aşamasında amino taç eter bileşikleri THF ortamında çeşitli aldehitler ile reaksiyona sokuldu. Bu reaksiyonlarda 5-substitue-2-hidroksi benzaldehitlerin reaksiyonundan oluşan Schiff bazı taç eter bileşiklerinin veriminin, substituentin elektronegatifliği ile doğru orantılı olarak arttığı bulundu. 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit, 5-kloro-2-hidroksibenzaldehit'e; 5-kloro-2-hidroksibenzaldehit', 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit'e; 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit, 5-metoksi-2-hidroksibenzaldehit'e; 5-metoksi-2-hidroksibenzaldehit ise 2-hidroksibenzaldehit'e göre daha hızlı reaksiyona girdiği ve daha yüksek verimle ürün meydana geldiği gözlemlendi. 2-Hidroksi-1-naftaldehit ile 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit karşılaştırıldığında 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit'in daha hızlı ve yüksek verimle reaksiyona girdiği görüldü.

Çalışmanın üçüncü aşamasında 2-hidroksibenzaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit'ten oluşan Schiff bazı taç eter bileşiklerinin geçiş metalleri iyonları [Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)] ile metanol ortamında kompleksleri

hazırlandı. Kullanılan metal iyonları ile tüm ligandların kompleks oluşturduğu gözlemlendi.

Son olarak tüm ligand ve komplekslerin bakteri ve maya kültürlerine karşı antimikrobiyal aktiviteleri incelendi. Tüm bileşiklerin antimikrobiyal aktivite gösterdiği bulundu.

5.2. Spektral Yorumlar

5.2.1. FT-IR Çalışmaları

IR (KBr disk) spektrumları Perkin Elmer BX II FT model spektrometrede, 4000–400 cm^{-1} aralıkta, 1 cm^{-1} çözünürlükte, 16 tarama sayısı ile kaydedildi. Bileşiklerin FT-IR spektrumları çizelge 5.1 ve çizelge 5.2’de verildi.

Nitro Taç Eter: 2,14-dinitro-7,9,10,16-tetrahidro-6*H*-dibenzo[*h,k*][1,4,7]trioksasiklododesin (**2**) bileşiğinde C-NO₂ ve C-O-C (eterik) gerilme titreşimleri 1510, 1339 cm^{-1} (şiddetli) ve 1268, 1136, 1089, 1050 cm^{-1} de (şiddetli) gözlemlendi. Aromatik C-H ve C=C titreşimleri 3070 cm^{-1} (orta) ve 1593 cm^{-1} de (şiddetli) bulundu. 2,11-dinitro-7,13-dihidro-6*H*-dibenzo[*e,h*][1,4]dioksonin (**3**) bileşiğinde C-NO₂ ve C-O-C (eterik) gerilme titreşimleri 1588, 1336 cm^{-1} (şiddetli) ve 1247, 1159 cm^{-1} de (orta) gözlemlendi. Aromatik-H ve C=C titreşimleri 3062 cm^{-1} (orta) ve 1488 cm^{-1} de (şiddetli) bulundu. 2,12-dinitro-6,7,8,14-tetrahidrodibenzo[*f,i*][1,5] dioksezin (**4**) bileşiğinde ise C-NO₂ ve C-O-C (eterik) gerilme titreşimleri 1509, 1341 cm^{-1} (şiddetli) ve 1266, 1144 cm^{-1} de (şiddetli) gözlemlendi. Aromatik-H ve C=C titreşimleri 3074 cm^{-1} (orta) ve 1590 cm^{-1} de (şiddetli) bulundu. Bileşiklerin spektrumları sayfa I ve II’de verildi.

Amino Taç Eter: 7,9,10,16-tetrahidro-6*H*-dibenzo[*h,k*][1,4,7]trioksasiklododesine-2,14-diamin (**5**) bileşiğinde karakteristik N-H gerilme titreşimleri sırayla 3386 cm^{-1} ve 3321 cm^{-1} de ikili pik olarak gözlemlendi. Aromatik C=C titreşimleri 1499 cm^{-1} (şiddetli) ve C-N titreşimi 1622, 1462 cm^{-1} (şiddetli) bulundu. 7,13-dihidro-6*H*-dibenzo[*e,h*][1,4]dioksonin-2,11-diamin (**6**) bileşiğinde karakteristik N-H gerilme

titreşimleri sırayla 3359 cm^{-1} ve 3313 cm^{-1} de ikili pik olarak gözlemlendi. Aromatik C=C titreşimleri 1501 cm^{-1} (şiddetli) ve C-N titreşimi $1652, 1459\text{ cm}^{-1}$ (şiddetli) bulundu. 6,7,8,14-tetrahidrodibenzo[*f,i*][1,5]dioksezin-2,12-diamin (**7**) bileşiğinde ise karakteristik N-H gerilme titreşimleri ile aromatik C=C titreşimleri ve C-N titreşimi sırasıyla $3348, 3217\text{ cm}^{-1}$ (şiddetli), 1503 cm^{-1} (şiddetli) ve 1616 cm^{-1} (şiddetli) şeklinde gözlemlendi. Nitro taç eterde gözlenmeyen $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ deki çatal pikler ile $1610\text{--}1655\text{ cm}^{-1}$ deki piklerin bu bileşiklerde gözlenmesi indirgenmenin olduğunu ve amin bileşiğinin meydana geldiğini göstermektedir. Bileşiklerin spektrumları sayfa II ve III'te verilmiştir.

Schiff Bazı Taç Eter: Schiff bazı taç eter birinci grup (**8–13**) bileşiklerinin karakteristik C=N gerilme titreşimleri sırasıyla aşağıdaki gibi gözlemlendi. 2,2'-(7,9,10,16-tetrahidro-6*H*-dibenzo[*h,k*] [1,4,7] trioksasiklododesine -2, 14-diyl)bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)difenol (**8**) 1617 cm^{-1} , 2,2'-(7,9,10,16-tetrahidro-6*H*-dibenzo [*h,k*] [1,4,7] trioksasiklododesine -2,14-diyl) bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-metoksifenol) (**9**) 1612 cm^{-1} , 2,2'-(7,9,10,16-tetrahidro-6*H*-dibenzo[*h,k*][1,4,7]trioksasiklododesine-2,14-diyl) bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-klorofenol) (**10**) 1618 cm^{-1} , 2,2'-(7,9,10,16-tetrahidro-6*H*-dibenzo [*h,k*] [1,4,7] trioksasiklododesine-2,14-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1-ylidene) bis(4-bromofenol) (**11**) 1616 cm^{-1} , 2,2'-(7,9,10,16-tetrahidro-6*H*-dibenzo [*h,k*] [1,4,7] trioksasiklododesine-2,14-diyl) bis(azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-nitrofenol) (**12**) 1623 cm^{-1} ve 1,1'-(7,9,10,16-tetrahidro-6*H*-dibenzo [*h,k*] [1,4,7] trioksasiklododesine-2,14-diyl) bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)dinaftalen-2-ol (**13**) 1624 cm^{-1} . İkinci grup Schiff bazı taç eter (**14–19**) bileşiklerinin karakteristik C=N gerilme titreşimleri 2,2'-(7,13-dihidro-6*H*-dibenzo[*e,h*] [1,4]dioksonine-2,11-diyl)bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene) difenol (**14**) 1619 cm^{-1} , 2,2'-(7,13-dihidro-6*H*-dibenzo [*e,h*] [1,4]dioksonine-2,11-diyl)bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-metoksifenol) (**15**) 1616 cm^{-1} , 2,2'-(7,13-dihidro-6*H*-dibenzo [*e,h*] [1,4] dioksonine-2,11-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-klorofenol) (**16**) 1618 cm^{-1} , 2,2'-(7,13-dihidro-6*H*-dibenzo[*e,h*][1,4]dioksonine-2,11-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1-

ylidene)bis(4-bromofenol) (**17**) 1618 cm⁻¹, 2,2'-(7,13-dihydro-6*H*-dibenzo [*e,h*] [1,4] dioksonine-2,11-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1-ylidene) bis (4-nitrofenol) (**18**) 1620 cm⁻¹ ve 1,1'-(7,13-dihydro-6*H*-dibenzo [*e,h*] [1,4] dioksonine-2,11-diyl) bis(azan-1-yl-1-ylidene) bis(methan-1-yl-1-ylidene)dinaftalen-2-ol (**19**) 1622 cm⁻¹de bulundu. Üçüncü grup Schiff bazı taç eter (**20–25**) bileşiklerinde ise karakteristik C=N gerilme titreşimleri 2,2'-(1*E*,1'*E*)-(6,7,8,14-tetrahydrodibenzo [*f,i*] [1,5]dioksesine-2,12-diyl)bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene) difenol (**20**) 1617 cm⁻¹, 2,2'-(1*E*,1'*E*)-(6,7,8,14-tetrahydrodibenzo[*f,i*][1,5]dioksesine-2,12-diyl)bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-metoksifenol) (**21**) 1616 cm⁻¹, 2,2'-(1*E*,1'*E*)-(6,7,8,14-tetrahydrodibenzo [*f,i*] [1,5]dioksesine-2,12-diyl)bis(azan-1-yl-1-ylidene) bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-klorofenol) (**22**) 1616 cm⁻¹, 2,2'-(1*E*,1'*E*)-(6,7,8,14-tetrahydrodibenzo [*f,i*] [1,5] dioksesine-2,12-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-bromofenol) (**23**) 1615 cm⁻¹, 2,2'-(1*E*,1'*E*)-(6,7,8,14-tetrahydrodibenzo[*f,i*][1,5]dioksesine-2,12-diyl)bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-nitrofenol) (**24**) 1621 cm⁻¹ ve 1,1'-(1*E*,1'*E*)-(6,7,8,14-tetrahydrodibenzo[*f,i*][1,5]dioksesine-2,12-diyl)bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis(methan-1-yl-1-ylidene)dinaftalen-2-ol (**25**) 1622 cm⁻¹de gözlemlendi. Diğer titreşimler çizelge 5.1 ve spektrumlar sayfa IV–XII’de verildi.

Schiff Bazı Taç Eter Kompleksleri: Schiff bazı taç eter birinci grup (**8–13**), ikinci grup (**14–19**) ve üçüncü grup (**20–25**) bileşiklerinden oluşan **Mn**, **Fe**, **Co**, **Ni**, **Cu** ve **Zn (II)** [(**8a-8f**, **13a-13f**), (**14a-14f**, **19a-19f**), (**20a-20f**, **25a-25f**)] komplekslerinin IR titreşimleri çizelge 5.2’de verildi. Spektrumlar incelendiğinde komplekslerin oluştuğu, bağlanmaların imin azotu ve fenoksi oksijeni üzerinden gerçekleştiği bulundu. Komplekslerin C=N titreşimleri incelendiğinde, birinci grup **8a** ve **8b** komplekslerinde 6 ve 5 cm⁻¹ birimlik bir artış gözlenirken, **8c-8f** komplekslerinde serbest ligandına göre sırasıyla 12, 14, 12 ve 8 cm⁻¹ birimlik azalma görüldü. **13a–13f** komplekslerinin tamamında ise serbest ligandına göre sırasıyla 1, 4, 55, 10, 1 ve 44 cm⁻¹ birimlik azalma bulundu. İkinci grup **14a** kompleksinde 3 cm⁻¹ birimlik artış olurken, **14b–14f** komplekslerinde serbest ligandına göre sırasıyla 3, 39, 4, 2 ve 9 cm⁻¹ birimlik azalma görüldü. **19a–19f** komplekslerinde ise sırasıyla 3, 2, 33, 4, 5 ve 6 cm⁻¹ birimlik azalma bulundu. Üçüncü grup **20a**

kompleksinde 1 cm^{-1} birimlik artma olurken, **20b–20f** komplekslerinde serbest ligandına göre sırasıyla 9, 2, 10 ve 1 cm^{-1} birimlik azalma oldu. **25a** ve **25f** komplekslerinin C=N titreşiminde (1622 cm^{-1}) herhangi bir değişiklik olmazken **25e** kompleksinde 3 birimlik artış ve **25b–25d** komplekslerinde serbest ligandına göre sırasıyla 6, 1 ve 6 cm^{-1} birimlik azalma bulundu. Bu komplekslerin C–O titreşimleri incelendiğinde, birinci grup **8a–8f** ve **13a–13f** komplekslerinde C–O bağının titreşimi serbest ligandından (1315 ve 1312 cm^{-1}) sırasıyla 61, 69, 14, 17, 22, 24 cm^{-1} ve 1, 4, 55, 10, 1, 44 cm^{-1} birimlik yüksek frekansa kaymıştır. İkinci grup **14a**, **14e** ve **14f** komplekslerinde C–O bağı (1387 cm^{-1}) 8, 4, ve 1 cm^{-1} birimlik yüksek frekansta gözlenirken, **14b–14d** komplekslerinde sırasıyla 22, 44 ve 40 cm^{-1} birimlik daha düşük frekansta gözlemlendi. **19c** kompleksinde C–O bağının frekansında 5 cm^{-1} birimlik düşük frekansa kayma bulunurken, **19a**, **19b** ve **19d–19f** komplekslerinde 2, 10, 5, 39 ve 51 cm^{-1} birimlik yüksek frekansa kayma bulundu. Üçüncü grup **20a–20f** ve **25a–25f** komplekslerinde ise C–O bağının titreşimi serbest ligandından (1329 ve 1309 cm^{-1}) sırasıyla 6, 55, 4, 48, 5, 3 cm^{-1} ve 31, 74, 23, 27, 27, 38 cm^{-1} birimlik yüksek frekansa kaydığı gözlemlendi. Bu sonuçlar bağlanmaların N, N, O, O üzerinden olduğunu göstermektedir. Ayrıca komplekslerde $420–681 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenen pikler M–O (C–O–M) bağlanmalarından kaynaklanmaktadır. Komplekslerin mono nükleer ve oktahedral yapıda olduğu UV-VIS., FT-IR ve DTA-TG sonuçlarına göre söylenebilir.

Çizelge 5.1. Schiff Bazı Taç Eterlerin FT-IR Spektrum Verileri (KBr disk, ν cm^{-1})

Bileşik No	ν_{OH}	$\nu_{\text{C-H}}$ (Aromatik)	$\nu_{\text{C-H}}$ (Alifatik)	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{C-O-C}}$
8	3429(o)	3040(z)	2917(ş) 2848(ş)	1617(ş)	1570(ş)	1480(o)	1318(o)	1265(ş) 1193(ş)
9	3448(go)	3047(z)	2926(ş) 2856(o)	1612(o)	1581(ş)	1464(ş)	1335(o)	1257(ş) 1128(o)
10	3431(go)	3055(z)	2918(ş) 2850(ş)	1618(ş)	1565(ş)	1479(ş)	1352(o)	1259(ş) 1181(ş) 1120(ş)
11	3431(go)	3047(z)	2920(ş) 2863(o)	1616(ş)	1563(o)	1486(ş)	1313(z)	1264(ş) 1124(o)
12	3432(gş)	3070(z)	2922(o) 2856(z)	1623(ş)	1572(o)	1479(o)	1340(ş)	1288(o) 1185(z) 1095(o)
13	3423(go)	3033(z)	2922(o) 2863(z)	1624(ş)	1577(ş)	1467(ş)	1312(ş)	1252(ş) 1158(ş)
14	3411(gş)	3047(z)	2923(ş) 2853(z)	1619(ş)	1576(o)	1498(ş)	1387(o)	1271(ş) 1145(o)
15	3227(o)	3059(z)	2926(o) 2841(z)	1616(ş)	1568(o)	1464(ş)	1366(o)	1250(ş) 1078(ş)
16	3366(go)	3084(z)	2922(o) 2848(z)	1618(ş)	1560(o)	1498(ş)	1349(z)	1275(ş) 1182(o)
17	3402(o)	3059(z)	2923(o) 2863(z)	1618(ş)	1507(ş)	1485(ş)	1335(ş)	1232(o) 1096(ş)
18	3265(o)	3041(z)	2923(ş) 2856(z)	1620(ş)	1559(ş)	1476(ş)	1346(z)	1270(ş) 1175(o)
19	3399(go)	3059(z)	2923(o) 2848(z)	1622(ş)	1542(z)	1507(o)	1348(o)	1316(o) 1274(o) 1136(o)
20	3432(o)	3050(o)	2922(ş) 2848(o)	1617(ş)	1587(o)	1498(ş)	1329(o)	1280(ş) 1191(ş) 1107(ş) 1053(ş)
21	3389(o)	3050(z)	2926(ş) 2833(o)	1616(ş)	1583(ş)	1492(ş)	1331(ş)	1269(ş) 1036(ş)
22	3363(go)	3072(z)	2920(ş) 2856(o)	1616(ş)	1553(o)	1497(ş)	1338(ş)	1276(ş) 1180(ş) 1052(o)
23	3411(gş)	3045(z)	2923(o) 2870(o)	1615(ş)	-	1477(ş)	1336(o)	1272(ş) 1175(ş) 1054(o)
24	3421(gş)	3072(o)	2920(ş) 2856(o)	1621(ş)	1502(o)	1474(ş)	1338(ş)	1239(ş) 1130(ş) 1093(o)
25	3384(go)	3059(o)	2933(ş) 2847(ş)	1622(ş)	1539(ş)	1465(ş)	1309(ş)	1243(ş) 1175(ş) 1048(o)

o: orta, go: geniş ve orta, gş: geniş ve şiddetli, ş: şiddetli, z: zayıf

Çizelge 5.2. Komplekslerin FT-IR Spektrum Verileri (KBr disk, ν cm^{-1})

Ligand	Kompleks	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{C-O-C}}$	$\nu_{\text{M-O}}$
8	8a	3399	2925	1623	1376	1281	612
	8b	3400	2929	1622	1384	-	592
	8c	3398	2923	1605	1329	1283, 1190, 1151	512
	8d	3419	2923	1603	1332	1188, 1144	677
	8e	3445	2922	1605	1337	1260, 1085	628
	8f	3420	2925	1609	1339	1271, 1190, 1152	511
13	13a	3399	2925	1623	1342	1282	600
	13b	3369	2923	1620	1383	1181	421
	13c	3397	2924	1569	1343	1277, 1030	677
	13d	3406	2921	1614	1341	1278, 1181	680
	13e	3481	2923	1623	1343	1191, 1085	628
	13f	3421	2924	1580	1339	1238, 1184	453
14	14a	3401	2923	1622	1395	1271	585
	14b	3367	2922	1616	1365	1251, 1111	420
	14c	3424	2923	1580	1343	1149, 1028	462
	14d	3396	2922	1615	1347	1279, 1191, 1149	681
	14e	3467	2924	1617	1391	1084, 1141	629
	14f	3425	2922	1610	1388	1274, 1152, 1033	512
19	19a	3401	2923	1619	1350	1276, 1178	477
	19b	3367	2922	1620	1358	1258, 1183	422
	19c	3425	2928	1589	1343	1270, 1181, 1029	523
	19d	3399	2922	1618	1353	1275, 1181, 1137	473
	19e	3447	2923	1617	1387	1142, 1085, 1257	628
	19f	3426	2923	1616	1399	1181, 1277	458
20	20a	3397	2919	1618	1335	1282, 1247, 1113	575
	20b	3396	2920	1608	1384	1284, 1117, 1049	514
	20c	3423	2921	1615	1333	1283, 1245, 1052	420
	20d	3461	2921	1607	1377	1253, 1144, 1058	629
	20e	3424	2920	1616	1334	1283, 1244, 1053	420
	20f	3430	2922	1617	1332	1244, 1177, 1107	429
25	25a	3445	2921	1622	1340	1287, 1249, 1176	504
	25b	3401	2921	1616	1383	1180, 1244, 1093	457
	25c	3427	2921	1611	1332	1244, 1174, 1045	503
	25d	3426	2922	1616	1336	1288, 1183	503
	25e	3444	2920	1625	1336	1143, 1085	628
	25f	3445	2922	1622	1347	1166, 1037	503

5.2.3. ¹H-NMR Çalışmaları

¹H-NMR spektrumları (400 MHz, DMSO, TMS iç standart) Bruker DPX FT NMR spektrometresi ile kaydedildi. Nitro taç eter (**2**), amino taç eter (**5** ve **7**), Schiff bazı taç eter birinci grup (**8–13**), ikinci grup (**14–19**) ve üçüncü grup (**20–25**) bileşiklerinin kimyasal kayma değerleri çizelge 5.3'te, spektrumlar sayfa XIII–XVIII'de verildi.

Nitro taç eter ve amino taç eter (**2**, **5**, **7**) bileşiklerinde Ar-H protonları sırasıyla 8,42-7,04 ppm; 6,67-6,22 ppm ve 6,70-6,18 ppm'de gözlemlendi. Bileşiklerdeki Ar-OCH₂- protonları 4,21 ppm (çoklu, 4H, ³J_{HH}=6,06 Hz); 3,82 ppm (çoklu, 4H, ³J_{HH}=6,45 Hz) ve 3,91 ppm (çoklu, 4H); ArOCH₂CH₂ protonları 3,86 ppm (çoklu, 4H, ³J_{HH}=6,06 Hz); 3,38 ppm (çoklu, 4H, ³J_{HH}=6,45 Hz) ve 3,44 ppm (çoklu, 2H); bileşik **5** ve **7**'deki NH₂ protonları ise 4,41 ppm (tekli, 4H) ve 4,46 ppm (tekli, 4H) bulundu. Bu bileşiklerdeki (**2**, **5**, **7**) ArCH₂Ar protonları sırasıyla 3,48; 3,36 ppm ve 3,35 ppm'de tekli olarak gözlemlendi. Tüm Schiff bazı taç eter bileşiklerindeki OH protonları birinci grup için 13,33 ppm (2H, tekli) (**8**); 13,50 ppm (2H, tekli) (**9**); 13,91 ppm (2H, tekli) (**10**); 13,49 ppm (2H, tekli) (**11**); 14,69 ppm (2H, tekli-yayvan) (**12**) ve 13,90 ppm'de (2H, tekli-yayvan) (**13**) gözlemlendi. İkinci grup için 13,52 ppm (2H, tekli-yayvan) (**14**); 13,91 ppm (2H, tekli-yayvan) (**15**); 13,29 ppm (2H, tekli) (**16**); 13,50 ppm (2H, tekli) (**17**); 15,03 ppm (2H, tekli-yayvan) (**18**) ve 15,90 ppm (2H, ikili) (**19**) gözlemlendi. Üçüncü grup için sırası ile 13,23 ppm (2H, ikili) (**20**); 12,83 ppm (2H, ikili) (**21**); 13,18 ppm (2H, ikili) (**22**); 13,27 ppm (2H, ikili) (**23**); 15,91 ppm (2H, yayvan) (**24**) ve 15,89 ppm'de (2H, ikili) (**25**) gözlemlendi. Schiff bazı taç eter bileşiklerindeki karakteristik -N=CH- protonları **8–13** bileşikleri için 8,93 ppm (2H, tekli); 8,92 ppm (2H, tekli); 8,91 ppm (2H, tekli); 8,42 ppm (2H, tekli); 10,21 ppm (2H, tekli) ve 9,90 ppm (2H, tekli) ve **14–19** bileşikleri için sırasıyla 8,95 ppm (2H, tekli); 8,87 ppm (2H, tekli); 8,85 ppm (2H, tekli); 8,91 ppm (2H, tekli); 10,13 ppm (2H, tekli); 9,35 ppm (2H, tekli) bulundu. Bileşik **20–25** için sırasıyla 8,83 ppm (2H, ikili, ³J_{HH}=5,48 Hz); 8,88 ppm (2H, ikili, ³J_{HH}=3,38 Hz); 8,75 ppm (2H, tekli); 8,89 ppm (2H, ikili, ³J_{HH}=6,84 Hz); 10,18 (2H, ikili, ³J_{HH}=11,77 Hz) ve 9,52 ppm'de (2H, ikili, ³J_{HH}=12,74 Hz) gözlemlendi. Aromatik protonlar 9,04–6,10 ppm (çoklu); 9,13–6,85

ppm (çoklu) ve 9,06–6,79 ppm'de (çoklu) bulundu. Schiff bazı taç eter (**8–13**) ve (**20–25**) bileşikleri için yapılarından beklenildiği gibi iki tür eterik proton ($-\text{OCH}_2-$) gözlemlendi. Söz konusu bileşikler için Ar-OCH_2- protonları sırası ile 4,11 ppm (4H, üçlü, $^3J_{\text{HH}}=5,72$ Hz); 4,10 ppm (4H, çoklu); 4,11 ppm (4H, üçlü, $^3J_{\text{HH}}=4,36$ Hz); 4,16 ppm (4H, üçlü, $^3J_{\text{HH}}=2,47$ Hz); 4,02 ppm (4H, tekli); 4,42 ppm (4H, tekli) ve 3,98 ppm (4H, üçlü, $^3J_{\text{HH}}=6,03$ Hz); 4,07 ppm (4H, üçlü, $^3J_{\text{HH}}=6,20$ Hz); 3,98 ppm (4H, üçlü, $^3J_{\text{HH}}=5,81$ Hz); 3,99 ppm (4H, üçlü, $^3J_{\text{HH}}=6,19$ Hz); 3,99 ppm (4H, üçlü, $^3J_{\text{HH}}=6,32$ Hz); 4,12 ppm (4H, üçlü, $^3J_{\text{HH}}=5,91$ Hz) gözlemlendi. $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$ protonları için 3,83 ppm (4H, üçlü, $^3J_{\text{HH}}=5,72$ Hz); 3,96 ppm (4H, çoklu); 3,88 ppm (4H, üçlü, $^3J_{\text{HH}}=4,36$ Hz); 3,87 ppm (4H, üçlü, $^3J_{\text{HH}}=2,47$ Hz); 3,80 ppm (4H, tekli); 3,79 ppm (4H, tekli) ve 3,84 ppm (2H, üçlü, $^3J_{\text{HH}}=6,03$ Hz); 3,96 ppm (2H, üçlü, $^3J_{\text{HH}}=6,20$ Hz); 3,42 ppm (2H, üçlü, $^3J_{\text{HH}}=6,19$ Hz); 3,50 ppm (2H, üçlü, $^3J_{\text{HH}}=6,32$ Hz); 3,48 (4H, üçlü, $^3J_{\text{HH}}=6,32$ Hz); 3,98 ppm (4H, üçlü, $^3J_{\text{HH}}=5,91$ Hz) olarak bulundu. Tüm bileşiklerdeki (**2**, **5**, **7–25**) $\text{Ar-CH}_2-\text{Ar}$ protonları 3,87–2,60 ppm'de (2H, tekli) gözlemlendi.

Çizelge 5.3. Bileşik 2, 5 ve 7-24'ün ¹H-NMR Spektrum Verileri (DMSO, TMS iç standart, δ ppm)

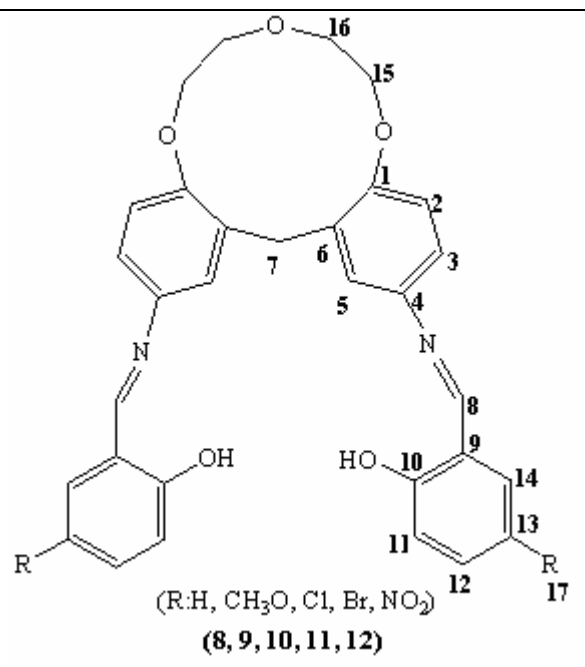
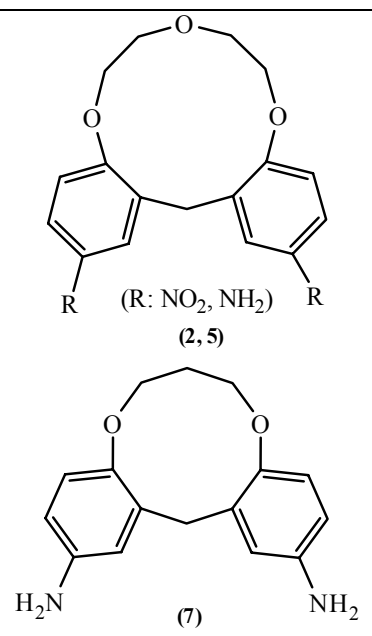
Bileşik No	<u>OH</u>	<u>CH=N</u>	<u>Ar-H</u>	<u>NH₂</u>	<u>ArOCH₂</u>	<u>ArOCH₂CH₂</u>	<u>ArCH₂Ar</u>	<u>OCH₃</u>
2			8,42 7,04		4,21	3,86	3,48	
5			6,67 6,22	4,41	3,82	3,38	3,36	
7			6,70 6,18	4,46	3,91	3,44	3,35	
8	13,33	8,93	7,61 6,90		4,11	3,83	3,48	
9	13,50	8,92	7,54 6,86		4,10	3,96	3,48	3.80
10	13,91	8,91	7,69 6,95		4,11	3,88	3,48	
11	13,49	8,42	7,49 6,77		4,16	3,87	3,60	
12	14,69	10,21	9,04 6,95		4,02	3,80	3,31	
13	13,90	9,90	8,59 6,10		4,42	3,79	3,57	
14	13,52	8,95	7,70 6,85		3,90		3,41	
15	13,91	8,87	7,48 6,90		3,95		3,35	3,50
16	13,29	8,85	7,87 6,85		3,70		3,31	
17	13,50	8,91	7,95 6,86		3,95		3,34	
18	15,03	10,13	9,13 6,85		3,99		3,40	
19	15,90	9,35	8,30 6,90		4,01		2,60	
20	13,21	8,83	7,59 6,81		3,98	3,84	3,27	
21	12,83	8,88	7,66 6,86		4,07	3,96	3,72	3.74
22	13,18	8,75	7,57 6,86		3,98	3,42	3,33	
23	13,27	8,89	7,86 6,87		3,99	3,50	3,36	
24	15,91	10,18	9,06 6,85		3,99	3,48	3,41	
25	15,89	9,52	8,84 6,79		4,12	3,98	3,87	

5.2.4. ¹³C-NMR Çalışmaları

Nitro taç eter (**2** ve **4**), amino taç eter (**5** ve **7**), Schiff bazı taç eter birinci grup (**8-13**), ikinci grup (**14-19**) ve üçüncü grup (**20-25**) bileşiklerinin ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri çizelge 5.4 ve çizelge 5.5'te, spektrumlar sayfa XIX–XXV'te verildi. Çıkış bileşikleri **2** ve **5** ile **4** ve **7**'nin ¹³C-NMR spektrumundan elde edilen çizgiler, bileşiklerin yapısından beklenen karbon sayısına eşittir. Bileşik **2**, **5**, **4** ve **7** için 9 adet sinyal gözlemlendi. Schiff bazı taç eter birinci grup (**8-13**), ikinci grup (**14-19**) ve üçüncü grup (**20-25**) bileşiklerinin ¹³C-NMR spektrumundan elde edilen pikler bileşiklerin yapısından beklenen piklere eşittir. Birinci grup (**8**, **10-12**) bileşikleri için 12 tane **Ar-C**, 1 tane **Ar-OCH₂**, 1 tane **Ar-O-CH₂CH₂**, 1 tane **Ar-CH₂-Ar** ve 1 tane **imin-C** atomu olmak üzere toplam 16 tane eşdeğer C vardır. Dolayısıyla spektrumlarda 16 tane sinyal gözlenmiştir. Bileşik **9** için 12 tane **aromatik C**, 2 tane **alifatik eterik C**, 1 tane **alifatik metoksi C**, 1 tane **alifatik C** ve 1 tane **imin-C** atomu olmak üzere 17 sinyal elde edildi. İkinci grup (**14**, **16-18**) bileşikleri için 12 tane **Ar-C**, 1 tane **Ar-OCH₂**, 1 tane **Ar-CH₂-Ar** ve 1 tane **imin-C** atomu sinyali olmak üzere yapıdan beklenildiği gibi 15 adet sinyal gözlemlendi. Bileşik **15** için 12 tane **aromatik C**, 1 tane **alifatik eterik C**, 1 tane **alifatik metoksi C**, 1 tane **alifatik C** ve 1 tane **imin-C** atomu olmak üzere 16 sinyal elde edildi. Üçüncü grup (**20**, **22-24**) bileşikleri için 12 tane **Ar-C**, 1 tane **Ar-OCH₂**, 1 tane **Ar-O-CH₂CH₂**, 1 tane **Ar-CH₂-Ar** ve 1 tane **imin-C** atomu sinyali olmak üzere 16 adet sinyal gözlemlendi. Bileşik **21** için 12 tane **aromatik C**, 2 tane **alifatik eterik C**, 1 tane **alifatik metoksi C**, 1 tane **alifatik C** ve 1 tane **imin-C** atomu olmak üzere 17 sinyal elde edildi. Bütün bileşiklerde OH karbonu en solda, alifatik **Ar-CH₂-Ar** karbonu ise en sağda gözlemlendi. 2-Hidroksi-1-naftaldehit'ten oluşan Schiff bazı taç eterlerin ¹³C NMR spektrumunda sırasıyla 1 tanesi **imin-C**, 16 tanesi **aromatik C**, 2 tanesi **eterik C** ve 1 tanesi **alifatik C** olmak üzere toplam 20 karbon bileşik **13** ve **25** için, 1 tanesi **imin-C**, 16 tanesi **aromatik C**, 1 tanesi **eterik C** ve 1 tanesi **alifatik C** olmak üzere toplam 19 karbon bileşik **19** için gözlemlendi.

Çizelge 5.4. Bileşik 2, 5 ve 7-12'nin ¹³C-NMR Spektrum Verileri (DMSO, TMS iç standart, δ ppm)

Bileşik No	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17
2	162,12	115,45	124,67	140,94	126,46	130,54	27,84	72,97	70,73								
5	147,59	115,48	113,06	133,35	116,62	118,98	29,03	72,95	69,89								
7	150,29	127,73	115,86	148,45	142,45	148,34	33,07	73,01	66,13								
8	156,12	114,69	119,47	141,28	124,43	133,18	29,01	160,65	119,86	161,76	116,96	132,75	120,43	131,75	70,23	69,29	
9	150,92	114,75	123,45	141,06	124,20	131,76	26,30	156,12	119,75	161,88	118,90	119,50	148,32	115,64	70,85	69,70	60,43
10	156,37	114,59	120,52	140,97	124,59	131,33	28,50	159,30	121,12	160,30	118,97	132,63	122,86	131,67	70,31	69,24	
11	158,16	123,05	129,70	135,92	121,60	111,03	32,00	159,72	110,19	161,28	120,99	134,14	119,35	132,10	72,95	69,47	
12	164,15	117,88	124,82	140,21	125,44	131,17	30,75	166,14	122,64	189,48	118,91	130,11	140,35	128,72	70,52	69,34	



Çizelge 5.5. Bileşik 14-18 ve 20-24'ün ¹³C-NMR Spektrum Verileri (DMSO, TMS iç standart, δ ppm)

Bileşik No	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17
14	159,16	116,22	119,41	155,90	128,32	139,23	30,33	160,12	119,94	160,90	116,88	132,86	124,43	132,52	68,70		
15	150,88	115,45	124,45	148,98	128,22	139,18	30,23	160,40	124,05	163,25	119,90	120,59	155,63	115,75	68,27	56,36	
16	158,71	114,50	120,01	140,30	129,01	131,13	30,02	159,01	122,70	161,10	118,80	133,20	122,90	130,11	68,50		
17	155,69	111,04	116,11	139,22	128,11	132,07	30,24	158,17	121,79	161,24	120,06	135,97	110,18	134,11	69,01		
18	156,29	116,21	124,27	137,00	127,10	129,12	30,25	159,68	118,92	168,41	118,57	128,16	139,33	128,07	78,46		
20	142,40	115,59	116,96	132,79	120,79	133,22	32,57	160,63	119,49	162,24	115,69	123,98	119,86	123,08	73,19	64,98	
21	155,75	110,62	123,04	142,60	128,24	134,25	32,57	161,20	122,53	161,82	119,72	120,31	154,65	117,77	73,17	65,32	55,93
22	142,08	115,41	118,92	136,15	124,07	127,85	32,55	159,95	122,88	160,74	115,59	132,59	123,19	131,33	73,18	64,97	
23	138,92	111,17	115,63	134,23	121,74	123,21	32,56	159,71	120,36	160,33	119,39	132,29	110,24	124,05	73,21	65,36	
24	141,26	112,09	124,82	131,14	124,67	129,10	31,18	162,18	118,05	166,28	115,30	128,85	140,05	128,40	72,97	68,97	

5.2.5. UV-VIS. Çalışmaları

5.2.5.1. Schiff Bazı Taç Eterlerin UV-VIS. Çalışmaları

Taç eter (**8-25**) bileşiklerinin UV-VIS. spektrumları DMSO'da 10^{-3} M çözeltileri hazırlanarak kaydedildi. Yapılan çalışmalarda 400 nm'nin üzerinde gözlenen piklerin moleküldeki fenol-imin \leftrightarrow keto-amin tautomerisinden kaynaklandığı belirtilmiştir (Yıldız ve diğ., 1998, Nazır ve diğ., 2000). Bu tautomerinin kullanılan amine ve aldehite bağlı olduğu, özellikle alifatik amin ile 2-hidroksibenzaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit'in meydana getirdiği Schiff bazlarında sürekli gözlemlendiği, ancak alifatik amin yerine anilin ve türevleri kullanıldığında 2-hidroksi-1-naftaldehit ile tautomerinin gözlemlendiği, 2-hidroksibenzaldehit ile oluşmadığı rapor edilmiştir (Salman ve diğ., 1990). Çalışmamızda 5-nitro-2-hidroksibenzaldehit (**12**, **18**, **24**) ve 2-hidroksi-1-naftaldehit'ten (**13**, **19**, **25**) oluşan Schiff bazı taç eter bileşiklerinde 400 nm'nin üzerinde absorpsiyon pikleri gözlenmesine rağmen; 2-hidroksibenzaldehit, 5-metoksi-2-hidroksibenzaldehit, 5-kloro-2-hidroksibenzaldehit ve 5-bromo-2-hidroksi benzaldehit'ten oluşan (**8**, **9**, **10**, **11**, **14**, **15**, **16**, **17**, **20**, **21**, **22**, **23**) Schiff bazı taç eter bileşiklerinde 400 nm'den sonra herhangi bir absorpsiyon gözlenmemiştir. Bu veriler göz önüne alındığında bileşik **12**, **13**, **18**, **19**, **24** ve **25**'in DMSO'da fenol-imin \leftrightarrow keto-amin tautomerisi gösterdiği söylenebilir. UV-VIS. spektrumlarına bakıldığında bileşik **12**'nin %15, **13**'ün %99, **18**'in %33, **19**'un %72, **24**'ün %19 ve bileşik **25**'in ise %80 keto-amin tautomerisi gösterdiği bulunmuştur. Bu sonuçlara göre aldehite bağlı kuvvetli elektron çekici grupların bulunması 2-hidroksi Schiff bazı bileşiklerinde tautomerik formun oluşmasını sağlamaktadır.

5.2.5.2. Komplekslerin UV-VIS. Çalışmaları

Schiff bazı taç eter (**8**, **13**, **14**, **19**, **20**, **25**) bileşiklerinden oluşan komplekslerin DMSO'da 10^{-3} M çözeltileri hazırlanarak spektrumları kaydedildi. Bakır kompleksleri için 420 nm'nin üzerinde bir absorpsiyon gözlenmedi. Bu, bakır kompleksinde d-d geçişlerinin olmadığını göstermektedir. Yapılan çalışmalarda Co(II) kompleksleri için 450, 500 ve 700 nm'deki absorpsiyonların kare-piramidal yapı ve Co-Co bağlarından kaynaklandığı söylenmiştir (Ramakrishnan ve Sridharan,

2002). Aynı çalışmada Ni(II) kompleksleri içinde 450-850 nm arasındaki absorpsiyonların kobalt bileşiminde olduğu gibi kare-piramidal yapı ve Ni-Ni bağlarından kaynaklandığı belirtilmiştir. Cu komplekslerinde 270 ve 425 nm civarında gözlenen piklerin binükleer Cu-Cu bağlarından ve kare-piramidal yapıdan kaynaklandığı anlaşılmıştır. Buna göre komplekslerin binükleer ve kare-piramidal yapıda olmadığı söylenebilir. UV sonuçlarına göre bileşiklerin mononükleer ve oktahedral yapıda olması kuvvetle muhtemeldir.

5.2.6. Element Analizleri

Bileşiklerin element analizi verileri çizelge 5.6'da verilmiştir. Element analizi verileri sentezlenen bileşiklerin yapılarını doğrulamaktadır.

Çizelge 5.6. Bileşik 8-25'in Element Analizi Verileri

Bileşik No	Kapalı formülü	M g/mol	Element Analizi Hesaplanan (Bulunan) %		
			C	H	N
8	C ₃₁ H ₂₈ N ₂ O ₅	508	73,21 (73,20)	5,55 (5,53)	5,51 (5,50)
9	C ₃₃ H ₃₂ N ₂ O ₇	568	69,70 (69,69)	5,67 (5,68)	4,93 (4,93)
10	C ₃₁ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ O ₅	576	64,48 (64,47)	4,54 (4,54)	4,85 (4,83)
11	C ₃₁ H ₂₆ Br ₂ N ₂ O ₅	664	55,88 (55,87)	3,93 (3,92)	4,20 (4,20)
12	C ₃₁ H ₂₆ N ₄ O ₉	598	62,20 (62,18)	4,38 (4,38)	9,36 (9,35)
13	C ₃₉ H ₃₂ N ₂ O ₅	608	76,96 (76,95)	5,30 (5,30)	4,60 (4,60)
14	C ₂₉ H ₂₄ N ₂ O	464	74,98 (74,96)	5,21 (5,21)	6,03 (6,01)
15	C ₃₁ H ₂₈ N ₂ O ₆	524	70,98 (70,97)	5,38 (5,38)	5,34 (5,34)
16	C ₂₉ H ₂₂ Cl ₂ N ₂ O ₄	533	65,30 (65,30)	4,16 (4,16)	5,25 (5,24)
17	C ₂₉ H ₂₂ Br ₂ N ₂ O ₄	619	55,97 (55,96)	3,56 (3,55)	4,50 (4,50)
18	C ₂₉ H ₂₂ N ₄ O ₈	554	62,81 (62,80)	4,00 (4,00)	10,10 (10,09)
19	C ₃₇ H ₂₈ N ₂ O ₄	564	78,71 (78,70)	5,00 (4,99)	4,96 (4,95)
20	C ₃₀ H ₂₆ N ₂ O ₄	478	75,30 (75,28)	5,48 (5,47)	5,85 (5,85)
21	C ₃₂ H ₃₀ N ₂ O ₆	538	71,36 (71,35)	5,61 (5,61)	5,20 (5,20)
22	C ₃₀ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ O ₄	546	65,82 (65,81)	4,42 (4,42)	5,12 (5,11)
23	C ₃₀ H ₂₄ Br ₂ N ₂ O ₄	636	56,62 (56,61)	3,80 (3,80)	4,40 (4,40)
24	C ₃₀ H ₂₄ N ₄ O ₈	568	63,38 (63,37)	4,25 (4,25)	9,85 (9,85)
25	C ₃₈ H ₃₀ N ₂ O ₄	578	78,87 (78,85)	5,23 (5,23)	4,84 (4,83)

5.2.7. Kütle Çalışmaları

Schiff bazı taç eter bileşikleri için kütle spektrumu EI (Electron Impact) tekniğiyle kaydedildi. Spektrumlar sayfa XXXI–XL'ta verildi. Bütün bileşikler için M^+ (moleküler iyon) piki gözlemlendi. Kütle spektrumları incelendiğinde önce parçalanmanın taç eter halkasından başladığı ve halkadan etilenglikol'ün ayrıldığı, daha sonra parçalanmanın Schiff bazı grubundaki aldehitle devam ettiği gözlemlendi.

5.2.8. DTA-TG Çalışmaları

Komplekslerin DTA-TG spektrumları havada dakikada 10 °C artışla, Netzsch STA 409 C model cihaz ile 30–1000 °C'ta kaydedildi. Örnek spektrumlar sayfa XLI'de verildi. TG eğrisine bakıldığında **25a** kompleksinde bozulmanın 99 °C'ta başladığı ve %11'lik bir ağırlık kaybı olduğu gözlemlendi. Buradaki ağırlık kaybının merkez atomuna bağlı olan ve oktahedral yapıyı tamamlayan suyun ayrılmasıyla gerçekleştiği söylenebilir. Bundan sonra 136,45 °C'tan 193 °C'a kadar parçalanmanın olduğu ve yine %11'lik bir ağırlık kaybının meydana geldiği bulundu. Bu, molekülde bulunan 4 hidrat suyunun ayrılmasıyla meydana gelmiştir. Bundan sonra molekülde 193 °C'tan 351 °C'a kadar %21'lik bir ağırlık kaybı ve 351 °C'tan 584 °C'a kadar %46'lık bir ağırlık kaybıyla parçalanmanın devam ettiği gözlemlendi. 584 °C'tan 1000 °C'a kadar herhangi bir parçalanma ve ağırlık kaybı gözlenmedi. İlk aşamada molekülden birinci naftol grubunun ayrıldığı, sonrasında diğer grupların da ayrılarak ağırlık azalmasının 584 °C'ta tamamlandığı bulundu. DTA eğrisine göre 126 °C ve 189 °C'ta endotermik, 351 °C ve 401 °C'ta ise kuvvetli ekzotermik pikler gözlemlendi. Schiff bazı taç eter kompleksi **25d**'de bozulmanın 43 °C'ta başladığı ve %7'lik bir ağırlık kaybı ile 145 °C'a kadar sürdüğü gözlemlendi. Buradaki ağırlık kaybının merkez atomuna bağlı olan ve oktahedral yapıyı tamamlayan 2 mol suyun ve 4 mol kristal suyunun ayrılmasıyla gerçekleştiği bulundu. Bundan sonra 145 °C'tan 365 °C'a kadar parçalanmanın olduğu ve yine %40'lık bir ağırlık kaybının meydana geldiği gözlemlendi. Bu ağırlık kaybının ise kompleksteki 2 mol naftol grubunun ayrılmasıyla meydana geldiği bulundu. Bundan sonra molekülde 389 °C'a kadar %20,5'lik bir ağırlık kaybı ve 389 °C'tan 482 °C'a kadar %14'lük bir ağırlık

kayıyla parçalanmanın tamamlandığı gözlemlendi. 482 °C'tan 1000 °C'a kadar herhangi bir parçalanma ve ağırlık kaybı gözlemlenmedi. Son aşamada molekülden naftolden sonra kalan grupların ayrıldığı bulundu. DTA eğrisine göre 384 °C'ta kuvvetli endotermik pik gözlemlendi. DTA-TG sonuçlarına göre komplekslerin mono nükleer ve oktahedral yapıda oldukları söylenebilir. Ayrıca komplekslerin önerilen yapıları için DTA-TG, IR ve UV-VIS. sonuçları uyumludur.

5.2.9. Antimikrobiyal Özelliklerin İncelenmesi

Schiff bazı taç eter bileşikleri ve komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri bakteriler ile maya kültürlerine karşı incelendi. Disk diffüzyon yöntemi ile bakterilere karşı 35 °C'ta 24 saat ve mayalara karşı 25 °C'ta 72 saatlik ölçümler yapıldı. Bu amaçla tüm bileşiklerin DMSO'da 100 ppm'lik çözeltileri kullanıldı. Ölçümler üç kez tekrarlanarak ortalamaları alındı. Bileşiklerin antimikrobiyal aktivite değerleri çizelge 5.7, 5.8, 5.9, 5.10, 5.11 ve 5.12'de verildi. Çalışmada aşağıda verilen bakteri ve maya kültürleri kullanıldı.

Escherchia coli ATCC 11230, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 P, *Klebsiella pneumoniae* UC57, *Bacillus cereus* ATCC 7064, *Micrococcus luteus* LA2971, *Proteus vulgaris* ATCC 8427, *Mycobacterium smegmatis* CCM 2067, *Listeria monocytogenes* ATCC 15313, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Kluyveromyces fragilis* ATCC 8608, *Rhodotorula rubra* DSM 70403, *Candida albicans* ATCC 10231, *Hanseniaspora guilliermondii* DSM 3432 ve *Debaryomyces hansenii* DSM 70238.

Ligandların aktiviteleri karşılaştırıldığında, naftaldehitten oluşan Schiff bazı taç eterlerin en aktif olduğu ve bu ligandları sırasıyla 5-nitrosalisilaldehit ve 5-bromo salisilaldehitin oluşturduğu Schiff bazı taç eterlerin izlediği görüldü. Kompleksler birbirleri ile karşılaştırıldığında bakır komplekslerinin daha aktif oldukları gözlemlendi. Ligand ile kompleksleri karşılaştırıldığında ise kompleksinin serbest ligandına göre daha aktif olduğu bulundu. Ayrıca standart antibiyotiklerle mukayese edildiğinde bazı Schiff bazı taç eter ve komplekslerinin çok kuvvetli aktivite gösterdiği gözlemlendi.

Çizelge 5.7. Bileşik 8–13’ün Antimikrobiyal Aktiviteleri

Mikroorganizmalar	Etki alanının çapı (mm)															
	Bileşikler						Antibiyotikler									
	8	9	10	11	12	13	P10	SAM20	CTX30	VA30	OFX5	TE30	Y100	KETO20	CLT10	
<i>Escherichia coli</i>	14,0	19,0	16,0	15,0	14,0	15,0	18	12	10	22	30	28	-	-	-	
<i>Staphylococcus aureus</i>	12,0	16,0	15,0	13,0	17,0	14,0	13	16	12	13	24	26	-	-	-	
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	13,0	15,0	17,0	14,0	16,0	15,0	18	14	13	22	28	30	-	-	-	
<i>Bacillus cereus</i>	14,0	18,0	18,0	13,0	15,0	15,0	14	12	14	18	30	25	-	-	-	
<i>Micrococcus luteus</i>	16,0	15,0	16,0	17,0	17,0	13,0	36	32	32	34	28	22	-	-	-	
<i>Proteus vulgaris</i>	16,0	15,0	17,0	13,0	14,0	16,0	10	16	18	20	28	26	-	-	-	
<i>Mycobacterium smegmatis</i>	14,0	16,0	15,0	14,0	17,0	15,0	15	21	11	20	32	24	-	-	-	
<i>Listeria monocytogenes</i>	17,0	16,0	15,0	13,0	17,0	14,0	10	12	16	26	30	28	-	-	-	
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	17,0	16,0	18,0	11,0	14,0	13,0	8	10	54	10	44	34	-	-	-	
<i>Kluyveromyces fragilis</i>	15,0	20,0	21,0	15,0	18,0	17,0	-	-	-	-	-	-	18	16	18	
<i>Rhodotorula rubra</i>	16,0	20,0	20,0	18,0	22,0	16,0	-	-	-	-	-	-	18	22	16	
<i>Candida albicans</i>	15,0	16,0	15,0	18,0	19,0	16,0	-	-	-	-	-	-	20	21	15	
<i>Hanseniaspora guilliermondii</i>	15,0	20,0	18,0	18,0	21,0	18,0	-	-	-	-	-	-	21	24	22	
<i>Debaryomyces hansenii</i>	17,0	19,0	18,0	15,0	15,0	15,0	-	-	-	-	-	-	16	14	18	

P10 : Penicillin G (10 Units), SAM20 : Ampicillin 10 µg, CTX30 : Cefotaxime 30 µg, V30 : Vancomycin 30 µg, OFX 5 : Ofloxacin 5 µg,

TE30 : Tetracyclin 30 µg, N100 : Nystatin 100 µg , KETO20 : Ketaconazole 20 µg : CLT10 : Clotrimazole 10 µg

Çizelge 5.8. Bileşik 14–19’un Antimikrobiyal Aktiviteleri

Mikroorganizmalar	Etki alanının çapı (mm)															
	Bileşikler						Antibiyotikler									
	14	15	16	17	18	19	P10	SAM20	CTX30	VA30	OFX5	TE30	Y100	KETO20	CLT10	
<i>Escherichia coli</i>	12,0	18,0	16,0	15,0	12,0	14,0	18	12	10	22	30	28	-	-	-	
<i>Staphylococcus aureus</i>	13,0	14,0	14,0	15,0	11,0	12,0	13	16	12	13	24	26	-	-	-	
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	12,0	15,0	13,0	13,0	11,0	12,0	18	14	13	22	28	30	-	-	-	
<i>Bacillus cereus</i>	13,0	14,0	15,0	15,0	10,0	14,0	14	12	14	18	30	25	-	-	-	
<i>Micrococcus luteus</i>	13,0	14,0	17,0	13,0	16,0	14,0	36	32	32	34	28	22	-	-	-	
<i>Proteus vulgaris</i>	16,0	14,0	15,0	19,0	14,0	15,0	10	16	18	20	28	26	-	-	-	
<i>Mycobacterium smegmatis</i>	14,0	16,0	15,0	16,0	14,0	17,0	15	21	11	20	32	24	-	-	-	
<i>Listeria monocytogenes</i>	12,0	14,0	11,0	16,0	13,0	14,0	10	12	16	26	30	28	-	-	-	
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	15,0	16,0	12,0	16,0	15,0	11,0	8	10	54	10	44	34	-	-	-	
<i>Kluyveromyces fragilis</i>	15,0	17,0	14,0	19,0	15,0	17,0	-	-	-	-	-	-	18	16	18	
<i>Rhodotorula rubra</i>	16,0	17,0	16,0	16,0	15,0	18,0	-	-	-	-	-	-	18	22	16	
<i>Candida albicans</i>	16,0	14,0	16,0	17,0	18,0	18,0	-	-	-	-	-	-	20	21	15	
<i>Hanseniaspora guilliermondii</i>	18,0	15,0	18,0	19,0	15,0	16,0	-	-	-	-	-	-	21	24	22	
<i>Debaryomyces hansenii</i>	19,0	21,0	15,0	19,0	14,0	18,0	-	-	-	-	-	-	16	14	18	

P10 : Penicillin G (10 Units), SAM20 : Ampicillin 10 µg, CTX30 : Cefotaxime 30 µg, V30 : Vancomycin 30 µg, OFX 5 : Ofloxacin 5 µg,
TE30 : Tetracyclin 30 µg, N100 : Nystatin 100 µg , KETO20 : Ketaconazole 20 µg : CLT10 : Clotrimazole 10 µg

Çizelge 5.9. Bileşik 20–25’in Antimikrobiyal Aktiviteleri

Mikroorganizmalar	Etki alanının çapı (mm)															
	Bileşikler						Antibiyotikler									
	20	21	22	23	24	25	P10	SAM20	CTX30	VA30	OFX5	TE30	Y100	KETO20	CLT10	
<i>Escherichia coli</i>	17,0	12,0	15,0	15,0	12,0	16,0	18	12	10	22	30	28	-	-	-	
<i>Staphylococcus aureus</i>	13,0	14,0	16,0	18,0	11,0	14,0	13	16	12	13	24	26	-	-	-	
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	14,0	15,0	12,0	12,0	10,0	18,0	18	14	13	22	28	30	-	-	-	
<i>Bacillus cereus</i>	13,0	18,0	15,0	17,0	11,0	16,0	14	12	14	18	30	25	-	-	-	
<i>Micrococcus luteus</i>	11,0	16,0	13,0	14,0	14,0	15,0	36	32	32	34	28	22	-	-	-	
<i>Proteus vulgaris</i>	16,0	12,0	12,0	13,0	14,0	18,0	10	16	18	20	28	26	-	-	-	
<i>Mycobacterium smegmatis</i>	15,0	13,0	12,0	17,0	14,0	18,0	15	21	11	20	32	24	-	-	-	
<i>Listeria monocytogenes</i>	13,0	14,0	17,0	18,0	12,0	14,0	10	12	16	26	30	28	-	-	-	
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	18,0	15,0	16,0	12,0	14,0	18,0	8	10	54	10	44	34	-	-	-	
<i>Kluyveromyces fragilis</i>	12,0	13,0	14,0	15,0	11,0	13,0	-	-	-	-	-	-	18	16	18	
<i>Rhodotorula rubra</i>	17,0	13,0	13,0	17,0	15,0	17,0	-	-	-	-	-	-	18	22	16	
<i>Candida albicans</i>	13,0	13,0	18,0	18,0	13,0	13,0	-	-	-	-	-	-	20	21	15	
<i>Hanseniaspora guilliermondii</i>	17,0	12,0	14,0	12,0	17,0	16,0	-	-	-	-	-	-	21	24	22	
<i>Debaryomyces hansenii</i>	12,0	15,0	12,0	14,0	17,0	18,0	-	-	-	-	-	-	16	14	18	

P10 : Penicillin G (10 Units), SAM20 : Ampicillin 10 µg, CTX30 : Cefotaxime 30 µg, V30 : Vancomycin 30 µg, OFX 5 : Ofloxacin 5 µg,

TE30 : Tetracyclin 30 µg, N100 : Nystatin 100 µg , KETO20 : Ketaconazole 20 µg : CLT10 : Clotrimazole 10 µg

Çizelge 5.10. Bileşik 8a–8f ve 13a–13f'nin Antimikrobiyal Aktiviteleri

Mikroorganizmalar	Etki alanının çapı (mm)											
	Bileşikler											
	8a	8b	8c	8d	8e	8f	13a	13b	13c	13d	13e	13f
<i>Escherichia coli</i>	12,0	14,0	14,0	11,0	17,0	15,0	18,0	18,0	14,0	17,0	15,0	20,0
<i>Staphylococcus aureus</i>	11,0	15,0	12,0	12,0	16,0	13,0	21,0	16,0	15,0	19,0	13,0	22,0
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	12,0	15,0	14,0	15,0	19,0	13,0	20,0	19,0	15,0	14,0	13,0	17,0
<i>Bacillus cereus</i>	14,0	16,0	17,0	16,0	16,0	19,0	17,0	20,0	20,0	16,0	13,0	15,0
<i>Micrococcus luteus</i>	10,0	12,0	11,0	10,0	16,0	10,0	15,0	17,0	15,0	14,0	12,0	18,0
<i>Proteus vulgaris</i>	9,0	13,0	10,0	10,0	15,0	10,0	12,0	15,0	12,0	13,0	10,0	14,0
<i>Mycobacterium smegmatis</i>	11,0	14,0	13,0	12,0	17,0	11,0	21,0	20,0	15,0	16,0	18,0	22,0
<i>Listeria monocytogenes</i>	14,0	19,0	17,0	16,0	16,0	18,0	16,0	13,0	16,0	15,0	12,0	15,0
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	15,0	16,0	12,0	16,0	16,0	13,0	18,0	15,0	15,0	17,0	15,0	14,0
<i>Kluyveromyces fragilis</i>	19,0	16,0	21,0	17,0	15,0	15,0	21,0	21,0	14,0	17,0	19,0	18,0
<i>Rhodotorula rubra</i>	20,0	21,0	22,0	18,0	21,0	20,0	22,0	18,0	22,0	18,0	16,0	21,0
<i>Candida albicans</i>	22,0	22,0	22,0	15,0	23,0	17,0	22,0	18,0	21,0	16,0	22,0	23,0
<i>Hanseniaspora guilliermondii</i>	19,0	20,0	24,0	16,0	22,0	21,0	18,0	18,0	22,0	20,0	15,0	22,0
<i>Debaryomyces hansenii</i>	22,0	24,0	24,0	21,0	20,0	19,0	19,0	22,0	22,0	19,0	22,0	19,0

Çizelge 5.11. Bileşik 14a–14f ve 19a–19f'nin Antimikrobiyal Aktiviteleri

Mikroorganizmalar	Etki alanının çapı (mm)											
	Bileşikler											
	14a	14b	14c	14d	14e	14f	19a	19b	19c	19d	19e	19f
<i>Escherichia coli</i>	10,0	14,0	12,0	11,0	15,0	13,0	11,0	14,0	14,0	12,0	17,0	13,0
<i>Staphylococcus aureus</i>	10,0	17,0	12,0	12,0	15,0	15,0	12,0	16,0	10,0	11,0	17,0	14,0
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	10,0	12,0	12,0	14,0	15,0	13,0	11,0	13,0	14,0	17,0	14,0	15,0
<i>Bacillus cereus</i>	11,0	16,0	12,0	15,0	14,0	15,0	13,0	17,0	11,0	13,0	19,0	15,0
<i>Micrococcus luteus</i>	12,0	15,0	12,0	11,0	15,0	15,0	11,0	18,0	13,0	14,0	14,0	16,0
<i>Proteus vulgaris</i>	11,0	11,0	12,0	11,0	16,0	11,0	12,0	17,0	14,0	15,0	19,0	16,0
<i>Mycobacterium smegmatis</i>	12,0	13,0	15,0	13,0	15,0	11,0	14,0	15,0	16,0	18,0	18,0	16,0
<i>Listeria monocytogenes</i>	13,0	16,0	15,0	13,0	13,0	14,0	11,0	14,0	14,0	11,0	17,0	14,0
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	11,0	13,0	12,0	12,0	15,0	12,0	14,0	15,0	16,0	18,0	17,0	11,0
<i>Kluyveromyces fragilis</i>	15,0	16,0	19,0	16,0	15,0	18,0	13,0	14,0	16,0	15,0	13,0	17,0
<i>Rhodotorula rubra</i>	18,0	18,0	20,0	21,0	21,0	22,0	15,0	22,0	18,0	18,0	21,0	20,0
<i>Candida albicans</i>	16,0	20,0	18,0	18,0	20,0	15,0	16,0	20,0	19,0	15,0	22,0	18,0
<i>Hanseniaspora guilliermondii</i>	16,0	20,0	17,0	15,0	21,0	16,0	15,0	22,0	17,0	17,0	21,0	18,0
<i>Debaryomyces hansenii</i>	17,0	19,0	21,0	20,0	18,0	18,0	18,0	21,0	19,0	17,0	22,0	20,0

Çizelge 5.12. Bileşik 20a–20f ve 25a–25f'nin Antimikrobiyal Aktiviteleri

Mikroorganizmalar	Etki alanının çapı (mm)											
	Bileşikler											
	20a	20b	20c	20d	20e	20f	25a	25b	25c	25d	25e	25f
<i>Escherichia coli</i>	12,0	18,0	11,0	14,0	16,0	15,0	9,0	11,0	11,0	12,0	14,0	11,0
<i>Staphylococcus aureus</i>	13,0	16,0	14,0	15,0	18,0	12,0	10,0	11,0	11,0	12,0	14,0	12,0
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	12,0	18,0	17,0	16,0	18,0	17,0	14,0	12,0	13,0	12,0	11,0	14,0
<i>Bacillus cereus</i>	15,0	14,0	18,0	17,0	16,0	18,0	13,0	14,0	17,0	15,0	12,0	13,0
<i>Micrococcus luteus</i>	14,0	20,0	17,0	17,0	19,0	19,0	15,0	13,0	17,0	12,0	12,0	14,0
<i>Proteus vulgaris</i>	11,0	21,0	16,0	15,0	22,0	18,0	11,0	17,0	14,0	13,0	15,0	14,0
<i>Mycobacterium smegmatis</i>	15,0	14,0	18,0	14,0	19,0	18,0	13,0	15,0	14,0	14,0	17,0	14,0
<i>Listeria monocytogenes</i>	11,0	19,0	15,0	17,0	21,0	17,0	12,0	14,0	11,0	12,0	15,0	12,0
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	13,0	15,0	16,0	14,0	19,0	17,0	11,0	12,0	12,0	13,0	13,0	11,0
<i>Kluyveromyces fragilis</i>	16,0	21,0	18,0	15,0	17,0	19,0	11,0	11,0	14,0	13,0	12,0	14,0
<i>Rhodotorula rubra</i>	15,0	21,0	14,0	17,0	17,0	19,0	13,0	18,0	15,0	17,0	16,0	15,0
<i>Candida albicans</i>	15,0	17,0	18,0	16,0	21,0	19,0	14,0	18,0	16,0	17,0	17,0	14,0
<i>Hanseniaspora guilliermondii</i>	16,0	23,0	18,0	19,0	25,0	21,0	15,0	17,0	16,0	15,0	20,0	18,0
<i>Debaryomyces hansenii</i>	16,0	19,0	19,0	18,0	22,0	16,0	17,0	16,0	15,0	18,0	22,0	17,0

5.3. Sonuç

Yapmış olduğumuz çalışmaların değerlendirilmesinden hazırlamayı hedeflediğimiz Schiff bazı taç eterlerin ve metal komplekslerinin oluştuğu belirlenmiştir. Oluşan tüm bileşiklerin yapıları element analizi ve spektroskopik (MS, FT-IR, ¹³C- NMR, ¹H-NMR, UV-VIS., DTA-TG) yöntemler ile aydınlatılmıştır. Bu sonuçlara göre bileşiklerin yapılarının verilen formüllere uygun olduğu söylenebilir. Ayrıca ligand ve komplekslerin antimikrobiyal özellikleri incelenerek hepsinin antimikrobiyal aktivite gösterdiği, hatta bazılarının ise bilinen antibiyotiklerden daha aktif olduğu bulunmuştur. Bu, bazı bileşiklerin ilerde antibiyotik amaçlı olarak kullanılma olasılığının olduğunu göstermektedir.

Sentezlenen Schiff bazı taç eter bileşiklerindeki C=N grupları hem kimyasal, hem de elektrokimyasal olarak indirgenme reaksiyonları verebildiklerinden (Solak ve diğ., 1996; Gökmeşe ve diğ., 2004), çalışılan bileşiklerin elektrokimyasal ve polografik özellikleri de incelenebilecektir.

Bütün bu özelliklerinden dolayı seçilen ve tez kapsamında çalışılan bileşiklerin koordinasyon kimyasına, elektrokimyaya, analitik kimyaya, biyokimyaya, organik kimyaya ve tıp bilimine katkılarının olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Alexander V., 1995. Design and Synthesis of Macrocyclic Ligands and Their Complexes of Lanthanides and Actinides. *Chem. Rev.*, 95 (2): 273 – 342.
- Aydın S., 2003. Taç Eter İçeren Yeni Bir Schiff Bazı Cu (II) ve Co (II) Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul. 49 s.
- Bradshaw L., J. 1992. *Laboratory Microbiology*. Newyork. 436 p.
- Calverley M.J. ve Dale J., 1982. 1,4,7-Trioxa-10-azacyclododecane and Some N-Substituted Derivatives; Synthesis and Cation Complexing. *Acta Chem. Scan. B.*, 36 (4): 241 – 247.
- Chattaway F. D. ve Goep R. M., 1933. The Condensation of Formaldehyde with p-Nitrophenol. *The Queen's College Laboratory*, 177: 699 – 700.
- Clarke E. G. C., 1974. Isolation and Identification of Drugs in Pharmaceuticals, Body Fluids and Post Modern Material. *The Pharmaceutical Press*, London. 452 p.
- Cooper S. R., 1992. *Crown Compounds Toward Future Applications*. VCH Publishers. 325 p.
- Dığrak M., Cansız A., Ahmedov M. A. ve Bağcı E., 1996. Bazı Tetrahidrofuran Türevlerinin Antimikrobiyal Etkisi Üzerinde in Vitro Araştırmalar. *XIII. Ulusal Biyoloji Kongresi*, İstanbul.
- Dye J. L. ve Debacker M. G., 1987. Physical and Chemical Properties of Alkalides and Electrides. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 38: 271 – 301.
- Gaballa A. S., Asker M. S., Barakat A. S. ve Teleb S. M., 2007. Synthesis, Characterization and Biological Activity of Some Platinum(II) Complexes with Schiff Bases Derived from Salicylaldehyde, 2-furaldehyde and Phenylenediamine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67 (1): 114 – 121.
- Gandour R. D., Fronczek F. R., Gatto V. J., Minganti C., Schultz R. A., White B. D. Arnold K. A., Mazzocchi D., Miller S.R. ve Gokel G.W., 1986. Solid-State Structural Chemistry of Lariat Ether and Bible Cation Complexes-Metal-Ion

- Identity and Coordination-Number Determine Cavity Size. *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (14): 4078 – 4088.
- Gatto V.J., Arnold A. K., Viscariello A. M., Miller S. R. ve Gokel G.W., 1986. Novel Synthetic Access to 15- and 18-membered Ring Diaza-bibracchial Lariat Ethers (BiBLEs) and a Study of Sidearm-macroring Cooperativity in Cation Binding. *Tetrahedron Letters*, 27 (3): 327 – 330.
- Gavranic M., Kaitner B. ve Mestrovic E., 1996. Intramolecular N-H...O Hydrogen Bonding, Quinoid Effect, and Partial π -electron Delocalization in N-Aryl Schiff Bases of 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde: The Crystal Structures Of Planar N-(α -naphthyl)- and N-(β -naphthyl)-2-oxy-1-naphthaldimine. *J. Chem. Cryst.*, 26 (1): 23 – 28.
- Gokel G.W., 1991. *Crown Ethers and Cryptands, Monographs in Supramolecular Chemistry*. Coral Gables, Florida, U.S.A. 1–63.
- Gökmeşe E., Gökmeşe F., Yıldız M., Kılıç Z., Solak A. O., 2004. Electrochemical Investigation of a Podand Type Diimine Polyether: 1,8-di[N-2-oxyphenyl-salicylidene]-3,6-dioxaoctane. *Bulletin of Electrochemistry*, 20 (9): 415-420.
- Gül A. ve Sağlam Ö., 2001. Porphyrazines with Appending Eight Crown Ethers. *Polyhedron*, 20 (3–4): 269 – 275.
- Gündüz T., Gündüz N., Kılıç E., Kenar A. ve Atakol O., 1987. Titrations in Nonaqueous Media. 7. Effects of Substituents on Basicity of Analine. *Analyst.*, 112 (10): 1373 – 1376.
- Gündüz T., Gündüz N., Kılıç E. ve Atakol O., 1991. Potentiometric Investigations of Intramolecular Nine-ten-Membered Ring Hydrogen Bonds Observed in Schiff Bases. *Analytica Chem. Acta*, 249 (2): 427 – 431.
- Hayvalı Z., Gündüz N., Kılıç Z. ve Weber E., 1999. Synthesis and Characterization of New Bis(Crown ether)s of Schiff Base Type Containing Recognition Sites for Sodium and Nickel Guest Cations. *J. Prakt. Chem.*, 341 (6): 568 – 573.
- Hayvalı Z., Havyalı M., Kılıç Z. ve Hökelek T., 2001. Synthesis, Complex Formation, Spectral and Crystallographic Investigations of New Crown

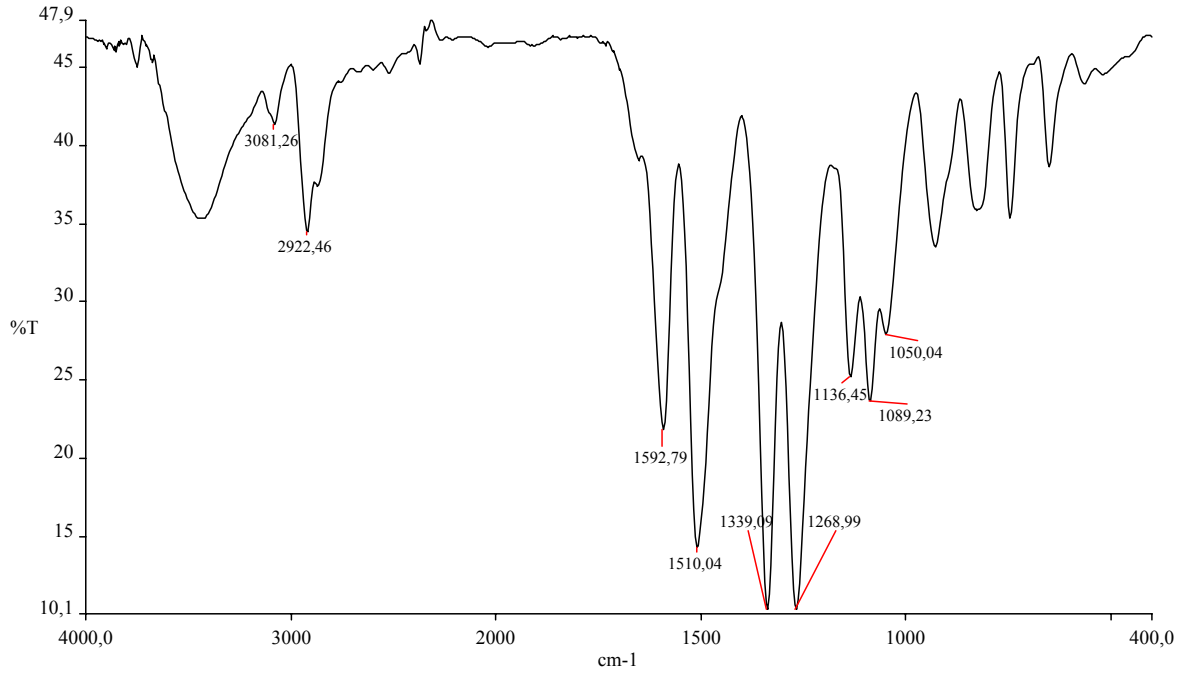
- Ethers Containing Recognition Site for Sodium. Part V. *J. Mol. Struct.*, 597 (1-3): 223 – 234.
- Hinchliffe A., 1997. *Modelling Molecular Structures*. John Wiley and Sons, Newyork. 354 p.
- Karlin K. D. ve Tyekkerz L., 1993. *Bioorganic Chemistry of Copper*. Chapman and Hall, Newyork. 213-394.
- Kayan C. 2004., Bazı Yeni Schiff Bazı Ligandların Hazırlanması ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. Dicle Üniversitesi, Diyarbakır. 58 s.
- Kelland L. R., 1993. New Platinum Antitumor Complexes. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 15 (3): 191 – 219.
- Kuhawar M. Y., Mughal M. A. ve Channar A. H., 2004. Synthesis and Characterization of Some New Schiff Base Polymers. *Eur. Polymer Jour.*, 40 (4): 805 – 809.
- Kılıç Z. ve Gündüz N.1986., The Synthesis of Asymmetric Macrocyclic Polyethers Containing Nitro Group on Aromatic Ring. *Tetrahedron*, 42 (1): 137 – 141.
- Kılıç Z., Yıldız M., Hökelek T. ve Erdoğan B., 1998. Substituted Diazacrown Ethers. Synthesis, Spectral Characterization and Single-Crystal Structures of $C_{20}H_{42}N_2O_8(NaI)_2 \cdot H_2O$ and $C_{20}H_{42}N_2O_8(KI)_2 \cdot H_2O$. *J. Chem. Dalton Trans.*, 21: 3635–3639.
- Kyba E.P., Gokel G.W., Jong F., Koga K., Sousa L.R., Siegel M.G., Kaplan L., Sogah G.D.Y. ve Cram D.J., 1977. Host-Guest Complexation. The Binaphthyl Structural Unit in Host Compounds. *J. Org. Chem.*, 42: 4173.
- Layer R. W., 1962. *The Chemistry of Imins*. B. F. Goodrich Co. Research Center, Brecksville, Ohio.
- Lehn J. M., Dietrich B. ve Viout P., 1993. *Macrocyclic Chemistry*. VCH Publishers. 384 p.
- Lindoy L. F., 1989. *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*. Cambridge University Press, Cambridge. 282 p.
- McKeown N. B., 1998. *Phthalocyanines Materials*. Cambridge University Press, Cambridge. 224 p.

- Melson O. A., 1979. *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*. Plenum Press. 664 p.
- Moskowitz M. ve Calvin M., 1952. On the Components and Structure of the Human Red Cell Membrane. *Experimental Cell Research*, 3 (1): 33 – 46.
- Nazır H., Yıldız M., Yılmaz H., Tahir M. N. ve Ülkü D., 2000. Intramolecular Hydrogen Bonding and Tautomerism in Schiff Bases. Structure of N-(2-pyridil)-2-oxo-1-naphthylidenemethylamine. *J. Mol. Struct.*, 524: 241 – 250.
- Newcomb M., Timko J.M., Walba D.M. ve Cram D.J., 1977. Host-Guest Complexation.3. Organization of pyridyl Binding Sites. *J. Am. Chem. Soc.*, 99: 6392.
- Nimitz J., 1991. *Experiment in Organic Chemistry, From Microscale to Macroscale*. Prentice Hall Press. 512 p.
- Pedersen C.J., 1967. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 89: 7017 – 7036.
- Pedersen C.J., 1970. New Macrocyclic Polyethers. *J. Am. Chem. Soc.*, 92: 391.
- Pedersen C.J., 1988. The Discovery of Crown Ethers. *Science*, 241: 536 – 540.
- Pfeiffer P., Hesso T., Pfitzner H., School W. ve Thielert H., 1937. Innere Komplexalze der Aldimin und Azzoreihe, 149: 217 – 296.
- Ramakrishnan V. ve Sridharan K., 2002. Tetrathiocarbamate complexes and forced configurations. *J. Ind. Chem. Soc.*, 79: 719.
- Raman N. ve Thangaraja C., 2005. Synthesis, Structural Characterization, Cyclic Voltammetric and Antibacterial Studies of Tetraaza 13-membered Macrocyclic Copper (II), Nickel (II), Cobalt (II) and Zinc (II) Complexes Derived from the Schiff Base 3-salicylidene-2,4-di(imino-4'-antipyrinyl)pentane and o-phenylenediamine. *Polish J. Chem.*, 79 (7): 1123 – 1134.
- Salman S. R., Farrant R.D., Carpenter T.A., Lindon J.C., 1990. Tautomerism in 2-hydroxy-1-naphthaldehyde Schiff bases in solution and the Solid State Investigated Using ¹³C-NMR Spectroscopy. *Can. J. Spect.*, 35 (2): 25.
- Schiff H., 1869. Über die Aldehyd und Amin Reaktionen. *Liebigs Annalen der Chemie*, 150 – 197.

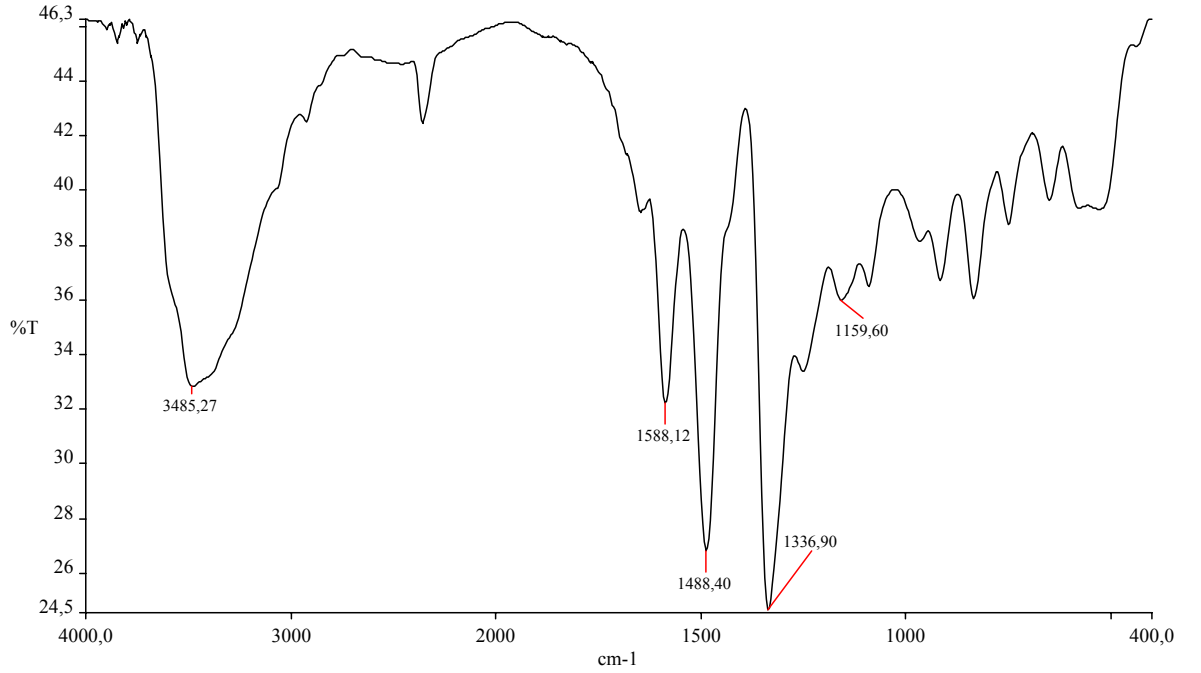
- Sharma P. K. ve Dubey S. N., 2002. Synthesis and Structural Studies of Iron (II) Complexes with N-salicylidene and N-(2-hidroxy-1-naphthylidene) Aminoacids. *Ind. J. Chem.* 33A: 1113 – 1115.
- Smith P. A. S. ve Benjamin W. A., 1965. *The Chemistry of Open Chain Organic Nitrogen Compounds*. New York. 278 p.
- Solak A.O., Yılmaz S., Kılıç Z., 1996. Electrochemical Behavior of a Macrocyclic Diimine Crown Ether: 2,3,11,12-dibenzo-5,9-diaza-4,9(10)-cis-diimino-1,13-dioxacyclopentadecane. *J. Electroanalytical Chemistry*, 408, 119-124.
- Syamal A. ve Singhal O. P., 1981. Syntheses and Characterisation of New Dioxouranium(VI) Complexes with Tridentate Sulfur Donor Ligands. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43 (11): 2821 – 2825.
- The Nobel Prize in Chemistry. 21 Nisan 2007. <http://www.nobelpris.org/english/chemie.html>.
- Uyar T., 1998. *Organik Kimya*. Palme Yayıncılık, Ankara. 574 s.
- Ünver H., Yıldız M., Zengin D. M., Özbey S. ve Kendi E., 2001. Intramolecular Hydrogen Bonding and Tautomerism in N-(3-pyridil)-2-oxo-1-naphthylidenemethylamine. *J. Chem. Crystallogr.*, 31 (4): 211.
- Vicente M., Lodeiro C., Adams H., Bastida R., Blas A., Fenton D. F., Macias A., Rodriquez A. ve Rodriquez-Blas T. 2000., Synthesis and Characterization of Some Metal Complexes with New Nitrogen-oxygen Donor Macrocyclic Ligands-X-ray Crystal Structures of a 26-membered Reduced Monoprotonated Macrocyclic and a 20-membered Pendant-arm Schiff-base Macrocyclic Cadmium (II) Complex. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5: 1015 – 1024.
- Yang D. L., Fokas D., Li J. Z., Yu L. ve Baldino C. M., 2005. A Versatile Method for the Synthesis of Benzimidazoles From o-nitroanilines and Aldehydes in One Step Via a Reductive. *Synthesis*, 1: 47 – 56.
- Yıldız M., Kılıç Z. ve Hökelek T., 1998. Intramolecular Hydrogen Bonding and Tautomerism in Schiff Bases. Part I. Structure of 1,8-di[N-2-oxophenyl-salicylidene]-3,6-dioxaoctane. *J. Mol. Struct.*, 441 (1): 1 – 10.
- Yıldız M., Havyalı Z. ve Kılıç Z., 2001. Synthesis and Characterization of some Novel Bis(Crown Ether) Ligands of Schiff Base Type. *J. Inst. Sci. Tech. Gazi Uni.*, 14 (3): 869-876.

- Yıldız M., Dülger B. ve Çınar A., 2005. Synthesis and Characterization of New Crown Ethers of Schiff Base Type and Their Complexes. *J. Indian Chem. Soc.*, 82 (5): 414 – 420.
- Yıldız M., Ünver H., Erdener D., Ocak N., Erdönmez A. ve Durlu T. N., 2006. Tautomeric Properties and Crystal Structure of N-[2-hydroxy-1-naphthylidene]2,5-dichloroaniline. *Cryst. Res. Technol.*, 41 (6): 600 – 606.
- Yıldız M., Kiraz A. ve Dülger B. 2007., Synthesis and Antimicrobial Activity of New Crown Ethers of Schiff Base Type. *J. Serb. Chem.*, 72 (3): 215 – 224.
- Zeishen W., Zigi G. ve Zhenhuan Y., 1990. Synthesis, Characterization and Anticancer Activity of L-alanin Schiff Base Complexes of Copper (II), Zinc (II) and Cobalt (II). *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 20 (3): 335 – 344.
- Zhou Y., Zhang L., Zeng X., Vital J. J. ve You X., 2000. A New Structurally Characterized Organotin/Schiff Base Complex with Approximately Rectangular Molecular Boxes Formed Through Hydrogen Bonds. *J. Mol. Struct.*, 553 (1-3): 25 – 30.

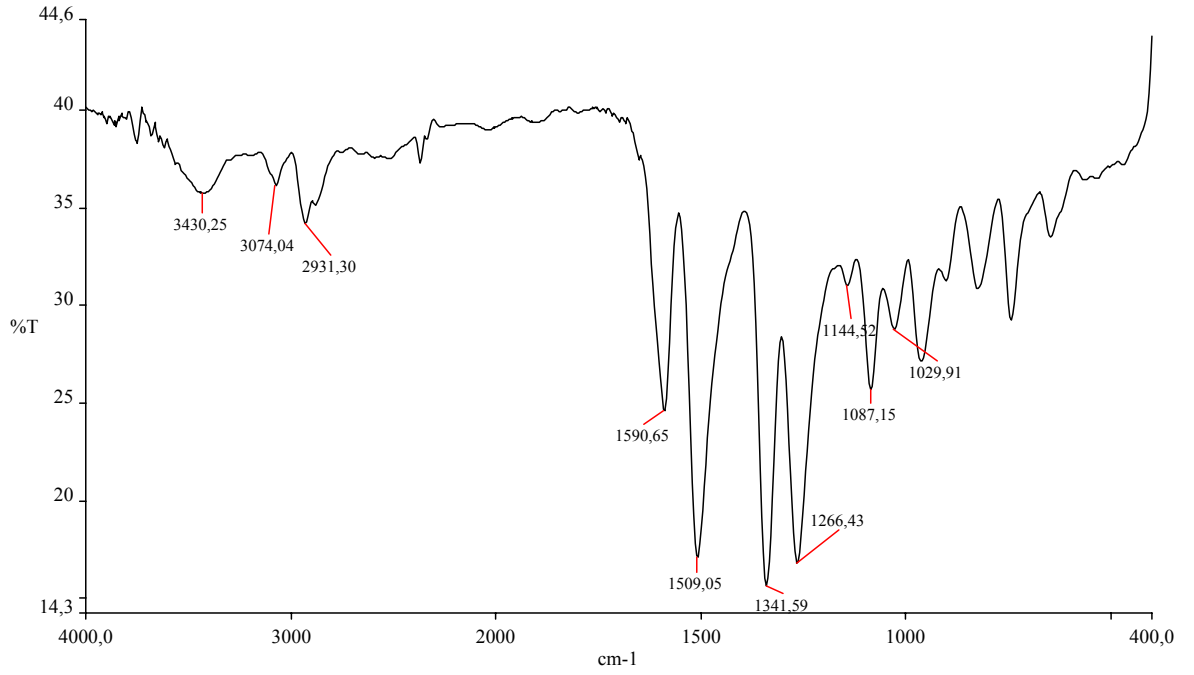
EKLER



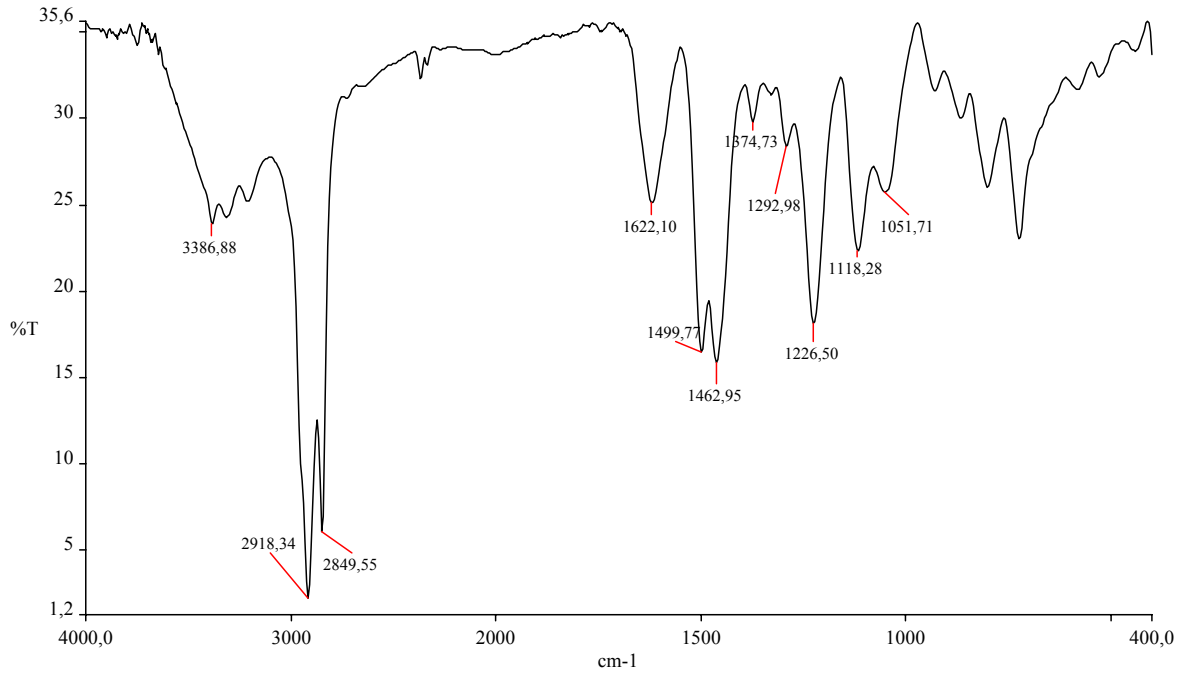
Bileşik (2)'nin IR spektrumu



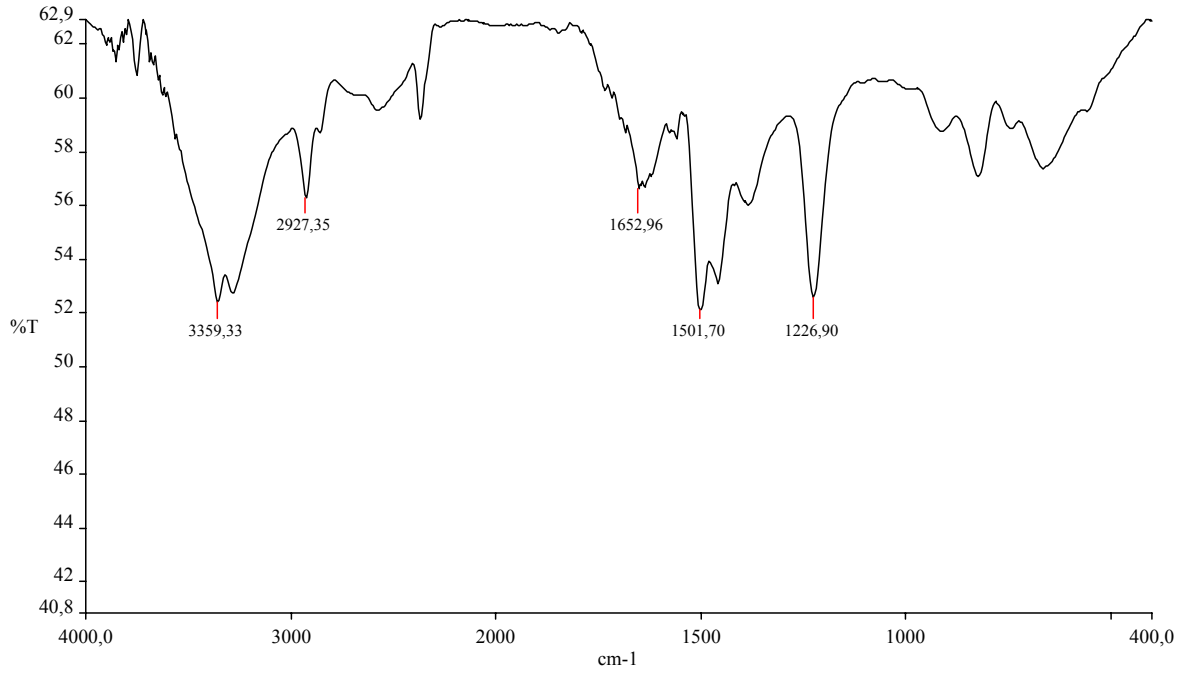
Bileşik (3)'ün IR spektrumu



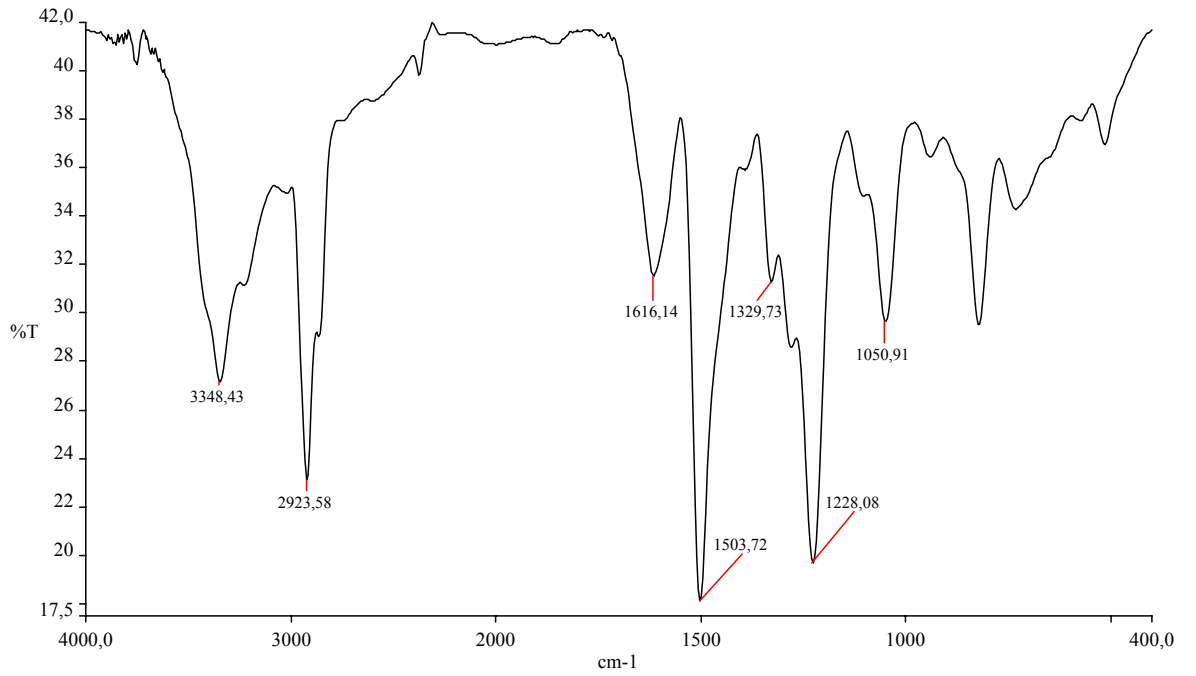
Bileşik (4)'ün IR spektrumu



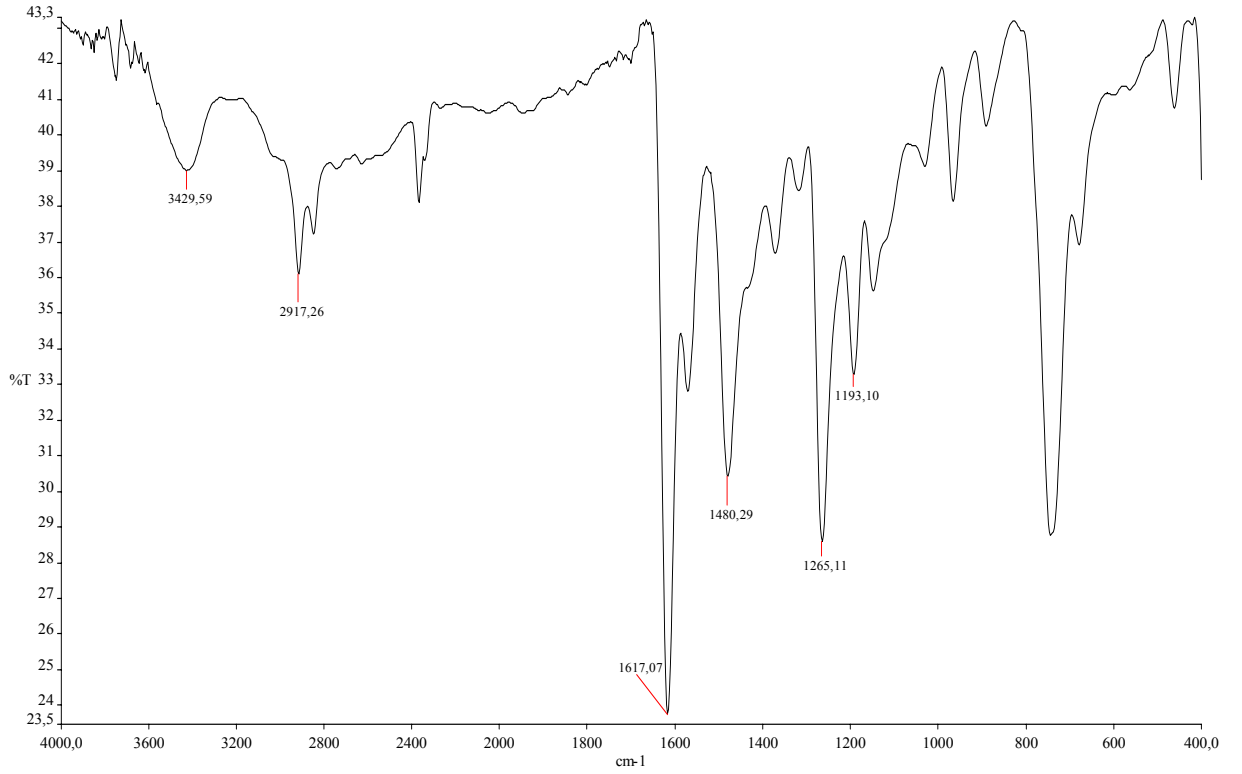
Bileşik (5)'in IR spektrumu



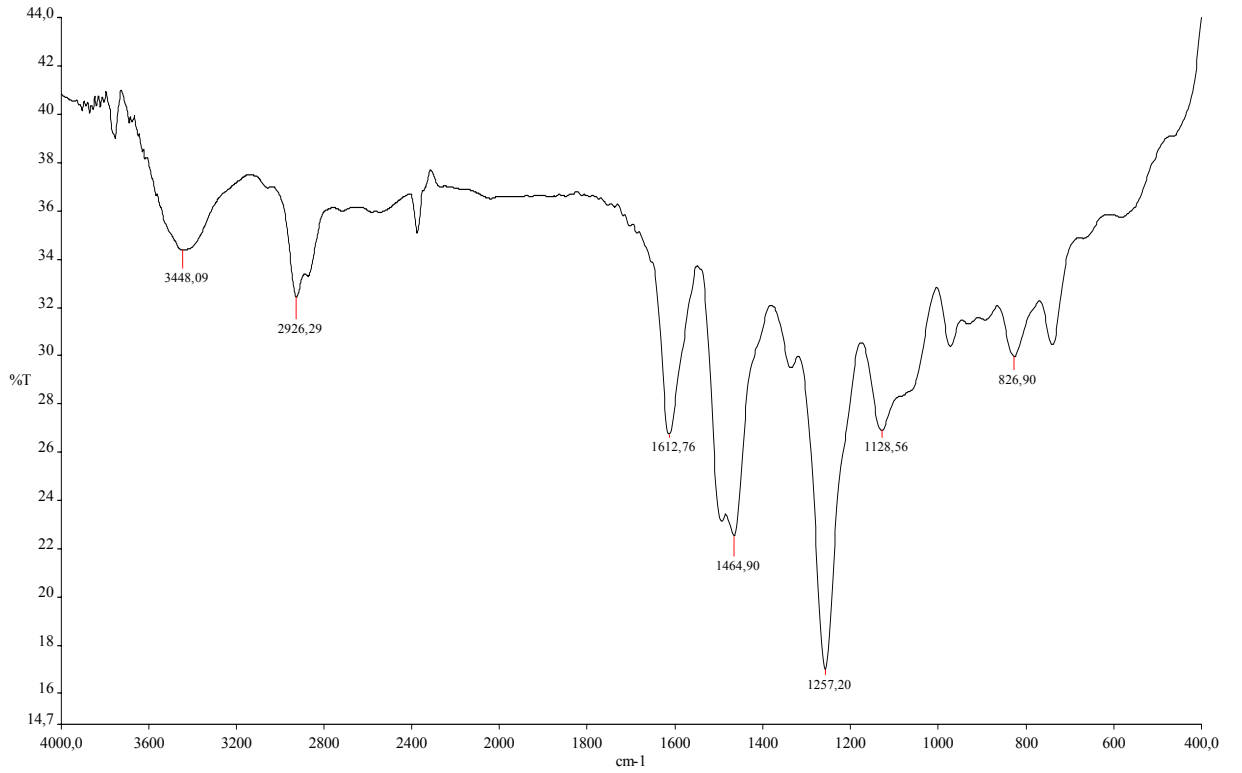
Bileşik (6)'nin IR spektrumu



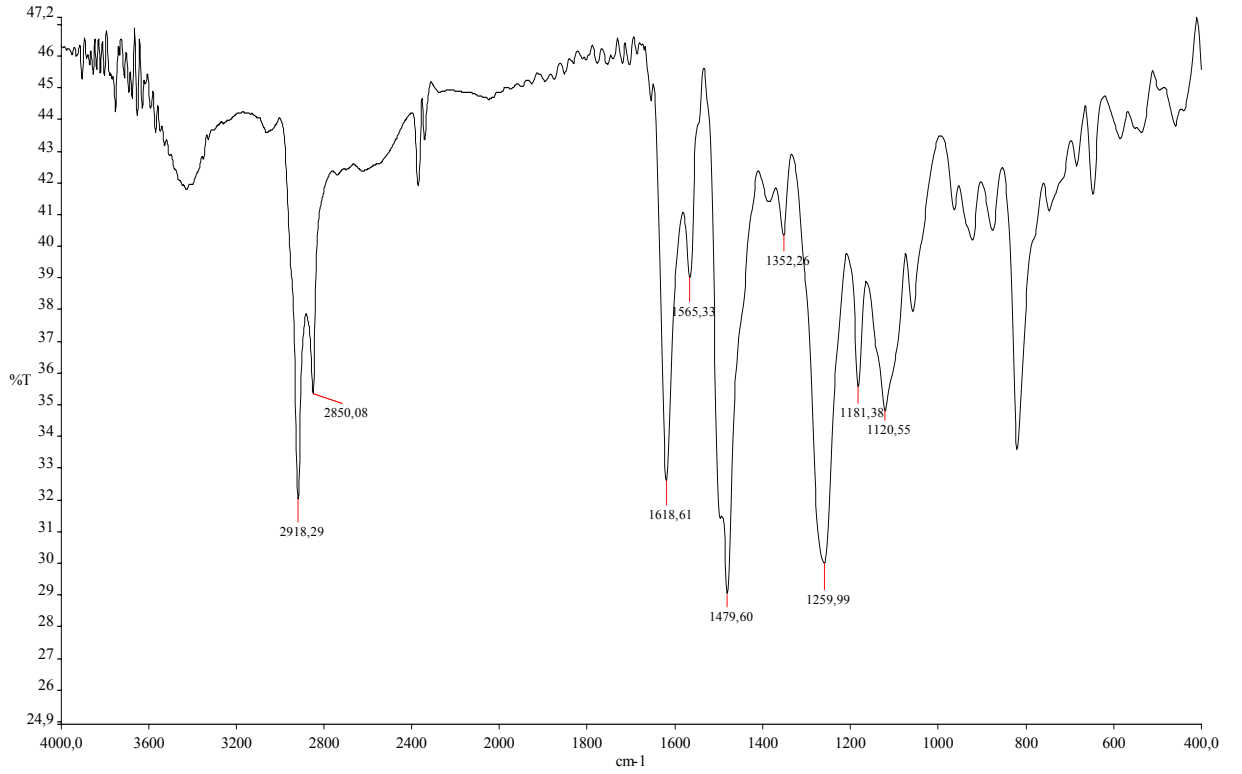
Bileşik (7)'nin IR spektrumu



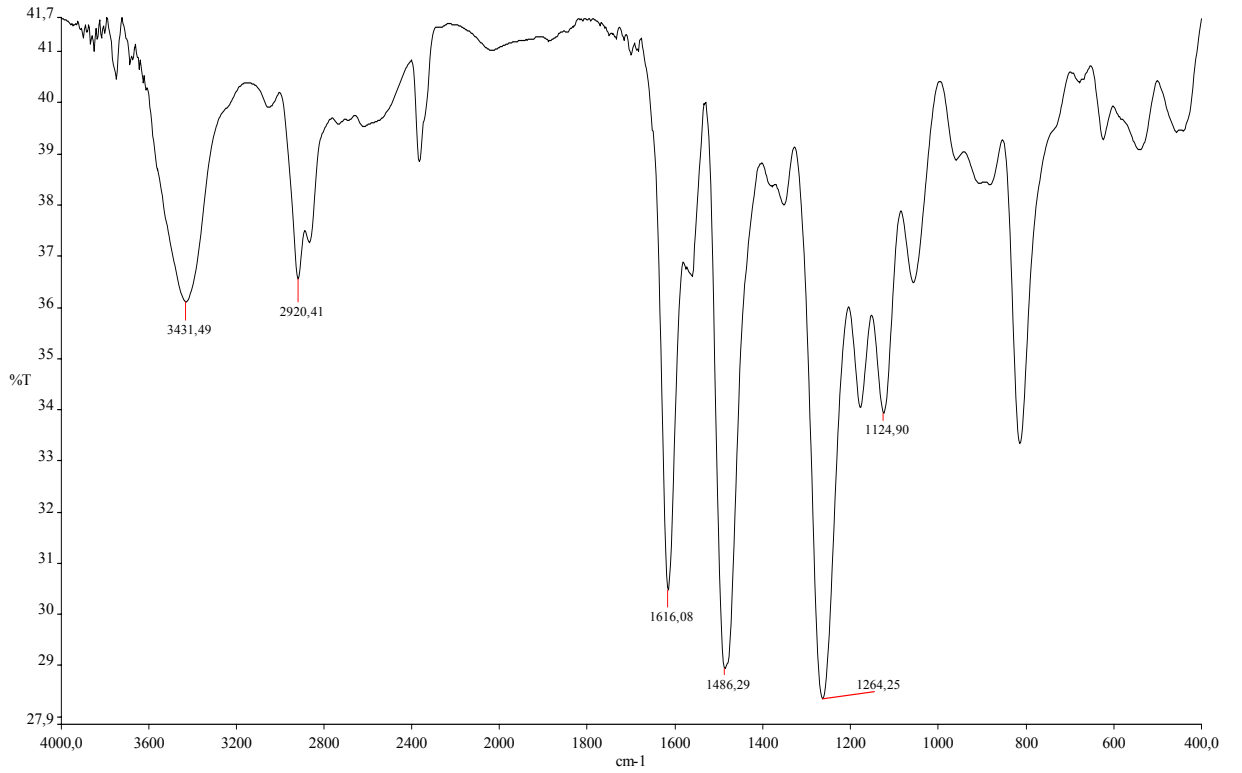
Bileşik (8)'in IR spektrumu



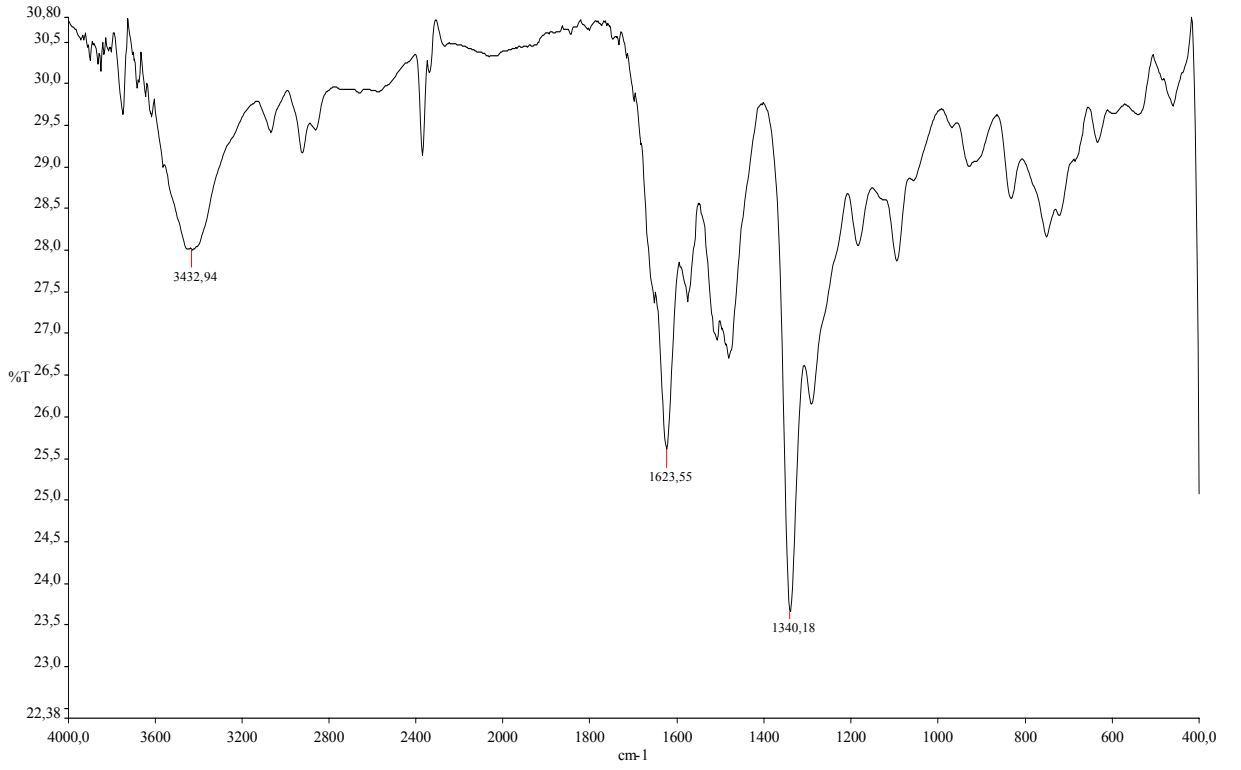
Bileşik (9)'un IR spektrumu



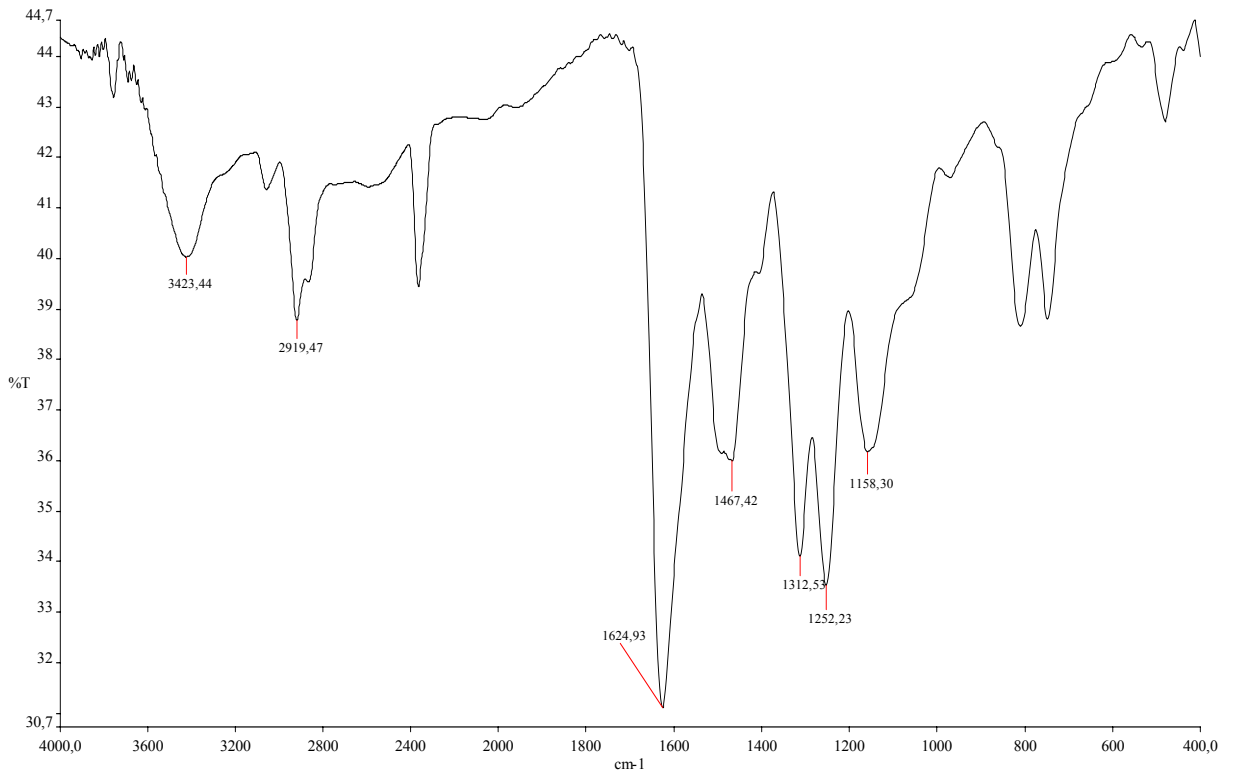
Bileşik (10)'un IR spektrumu



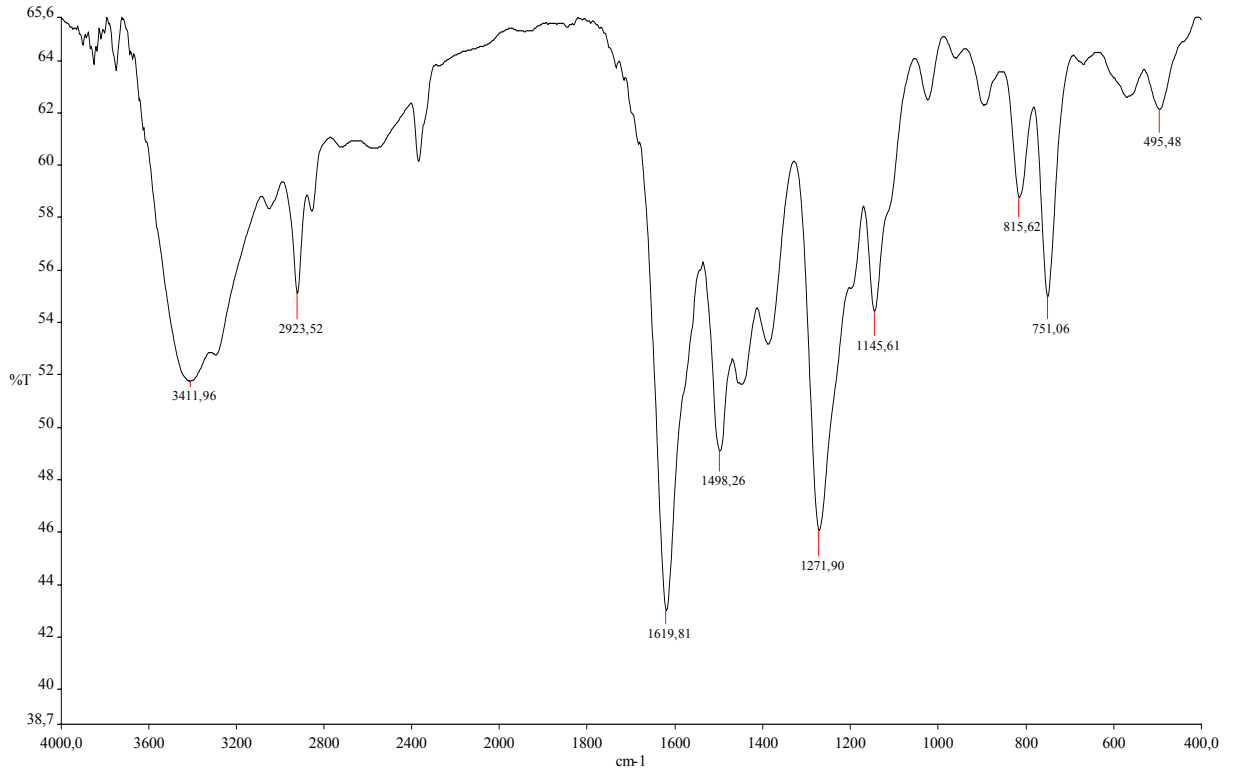
Bileşik (11)'in IR spektrumu



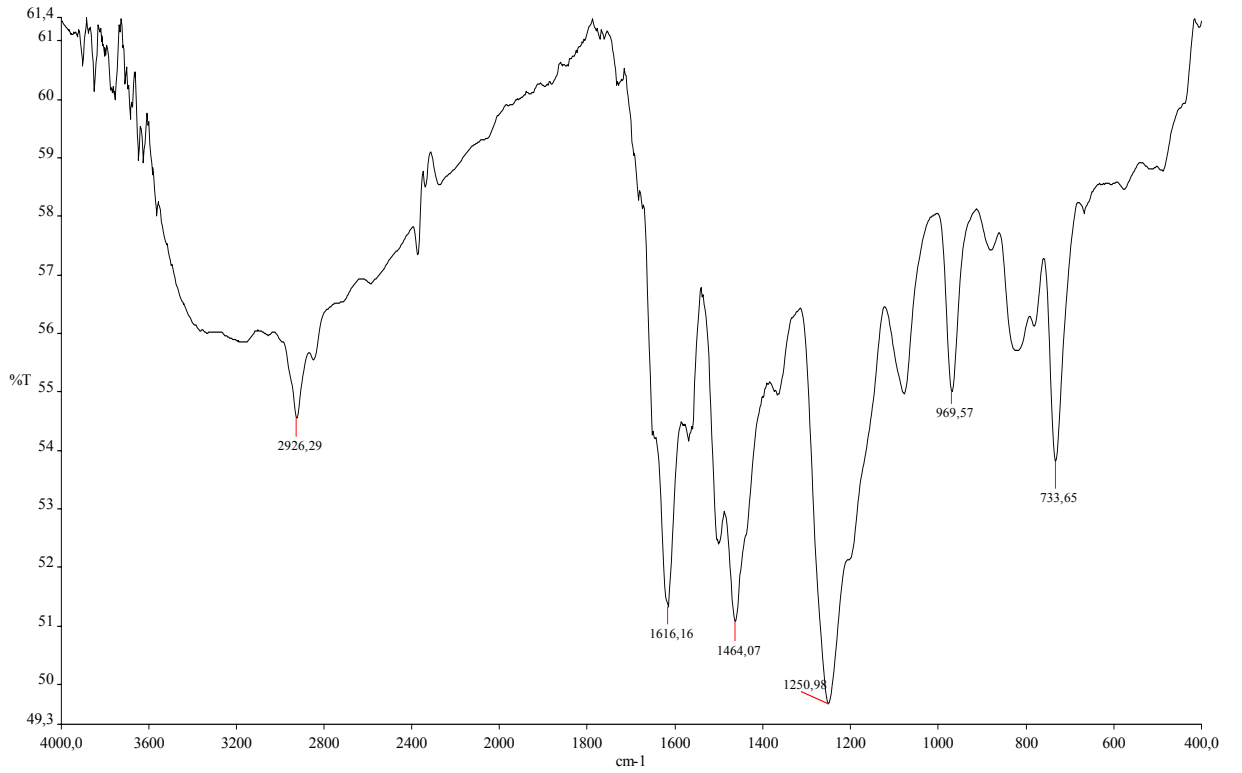
Bileşik (12)'nin IR spektrumu



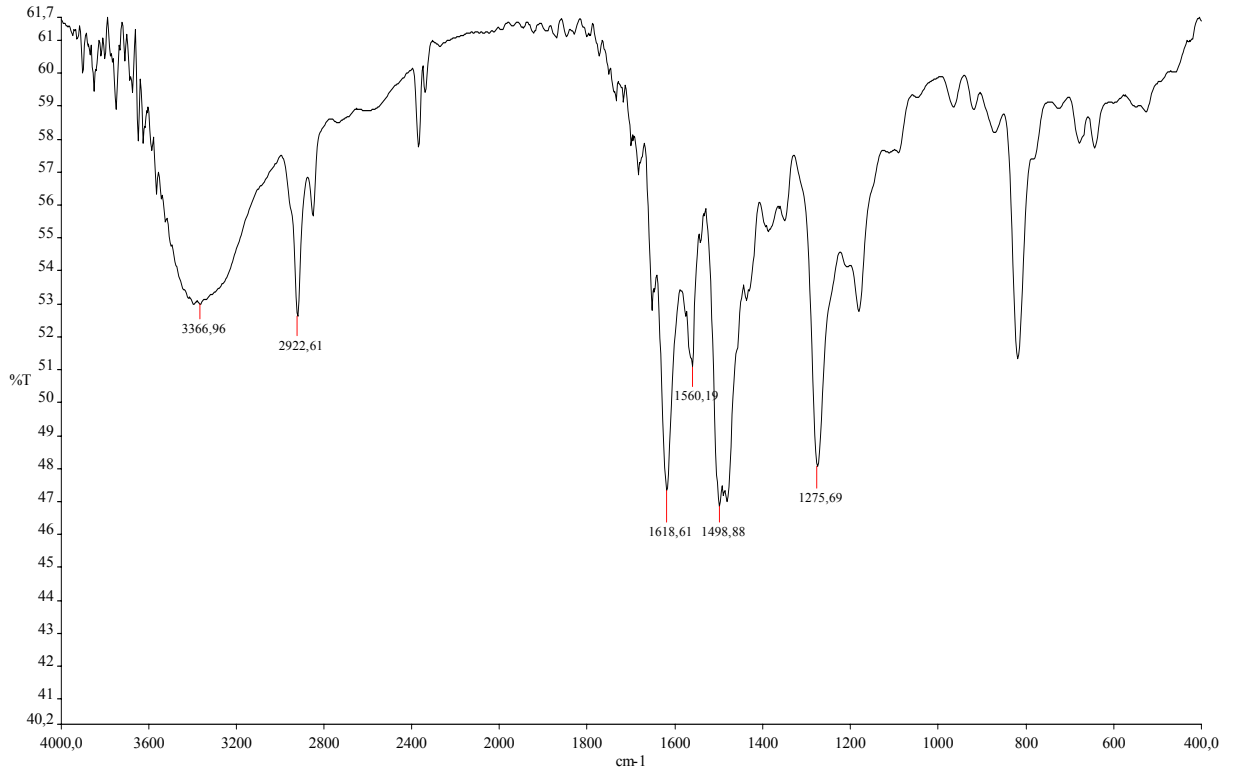
Bileşik (13)'ün IR spektrumu



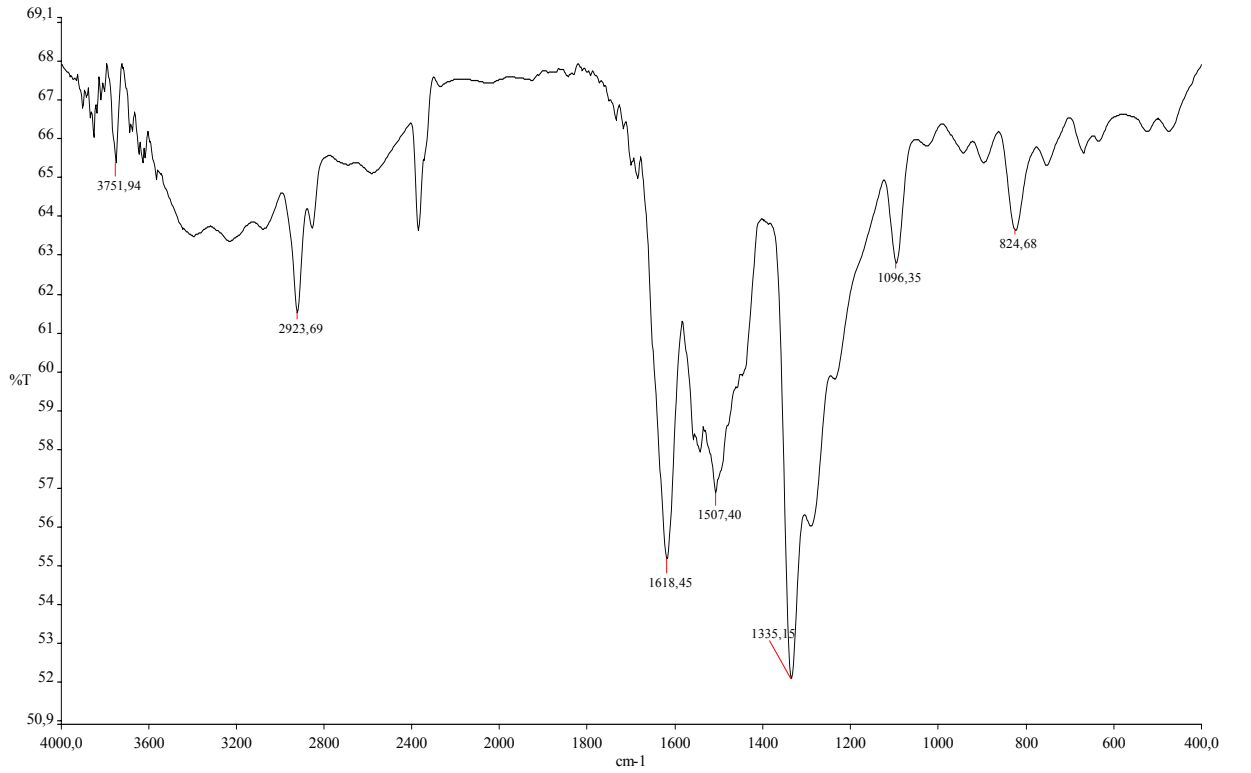
Bileşik (14)'ün IR spektrumu



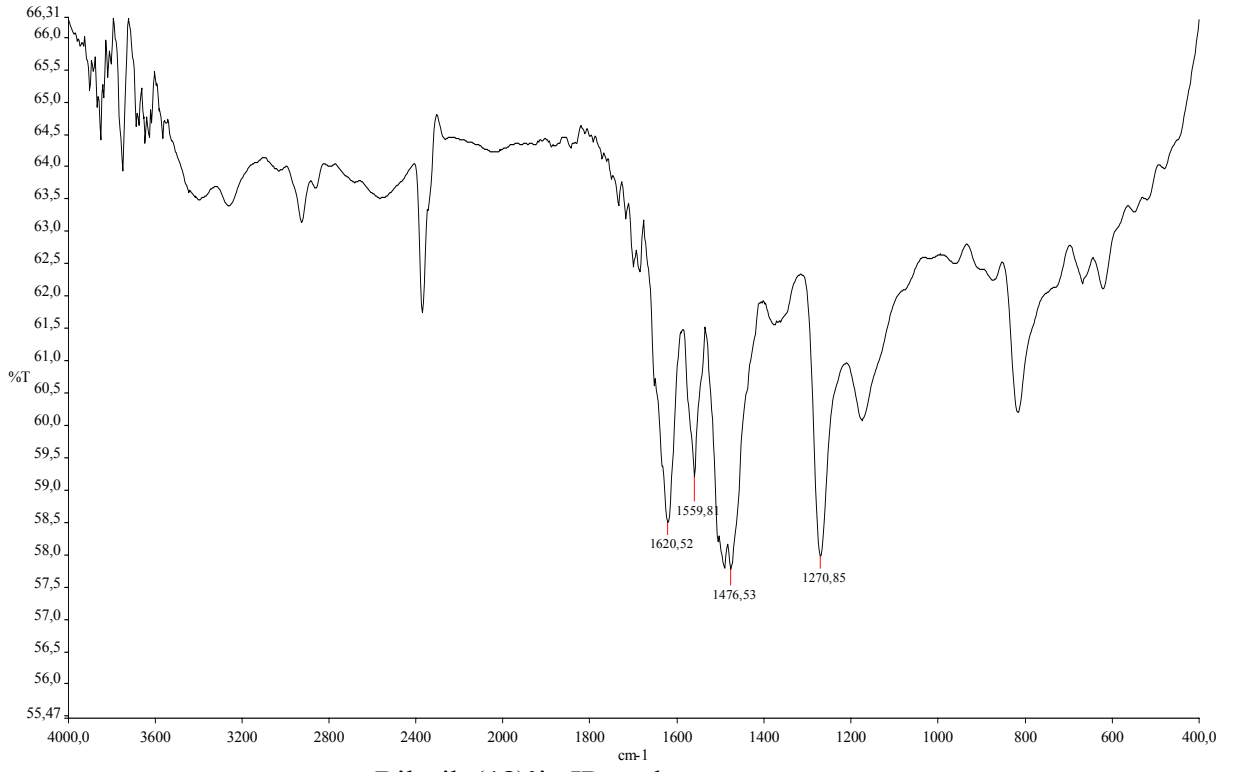
Bileşik (15)'in IR spektrumu



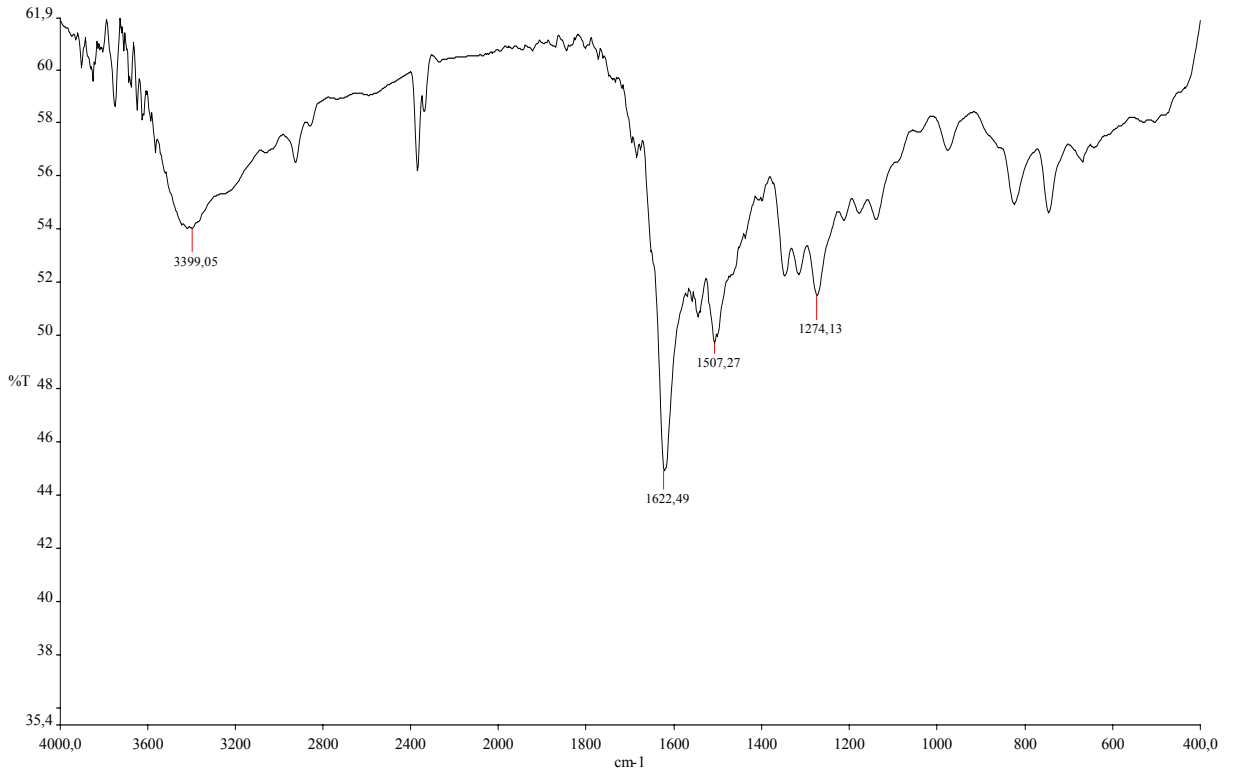
Bileşik (16)'nin IR spektrumu



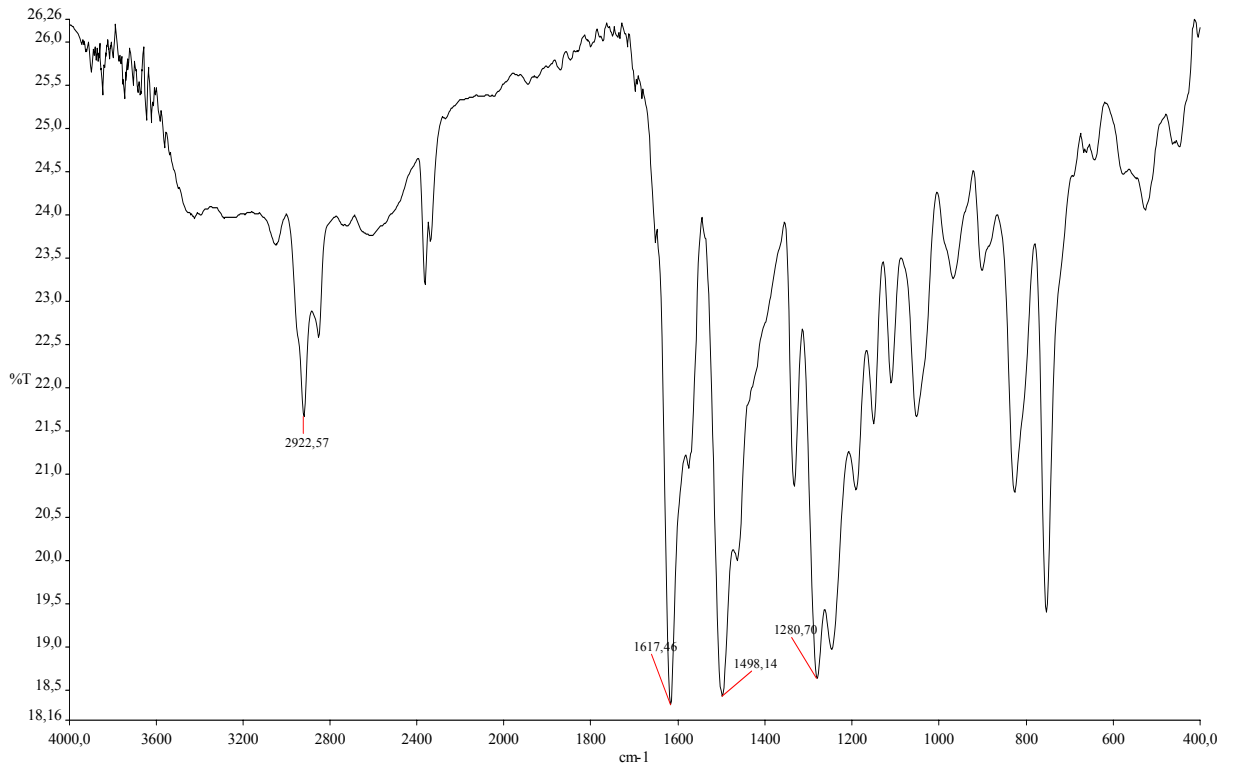
Bileşik (17)'nin IR spektrumu



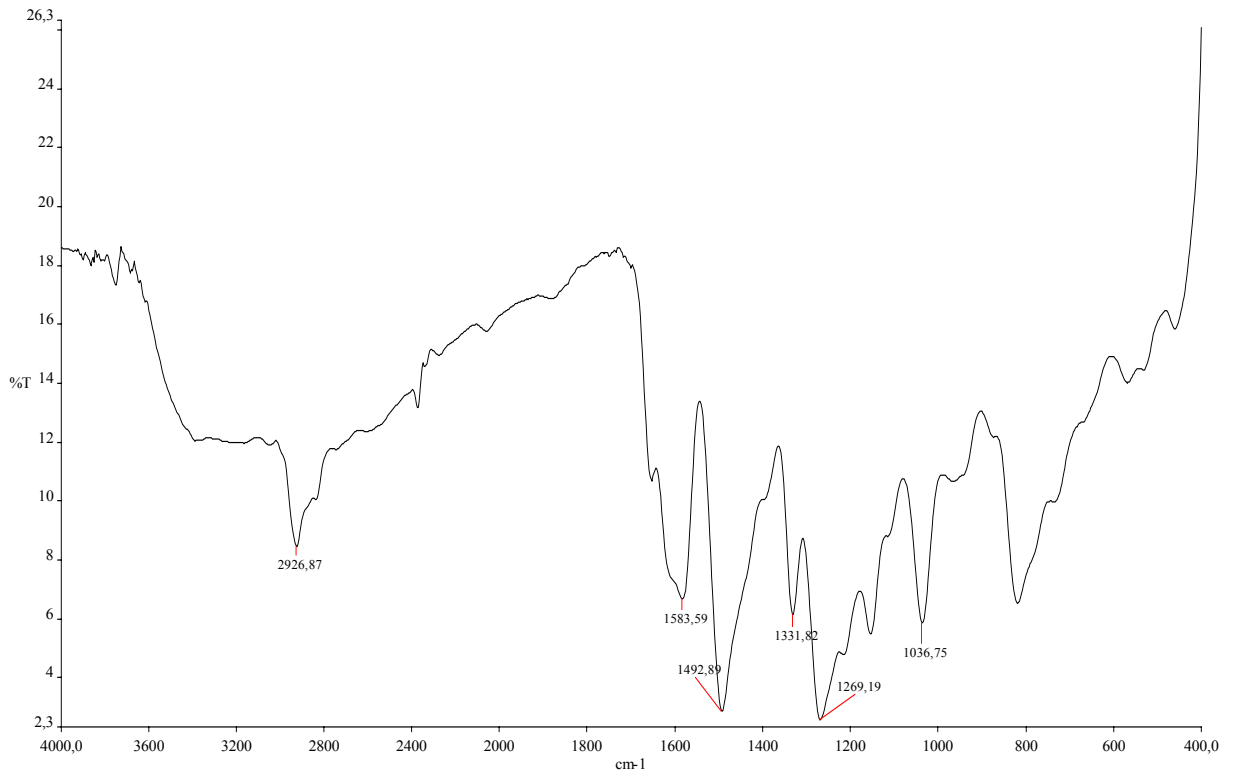
Bileşik (18)'in IR spektrumu



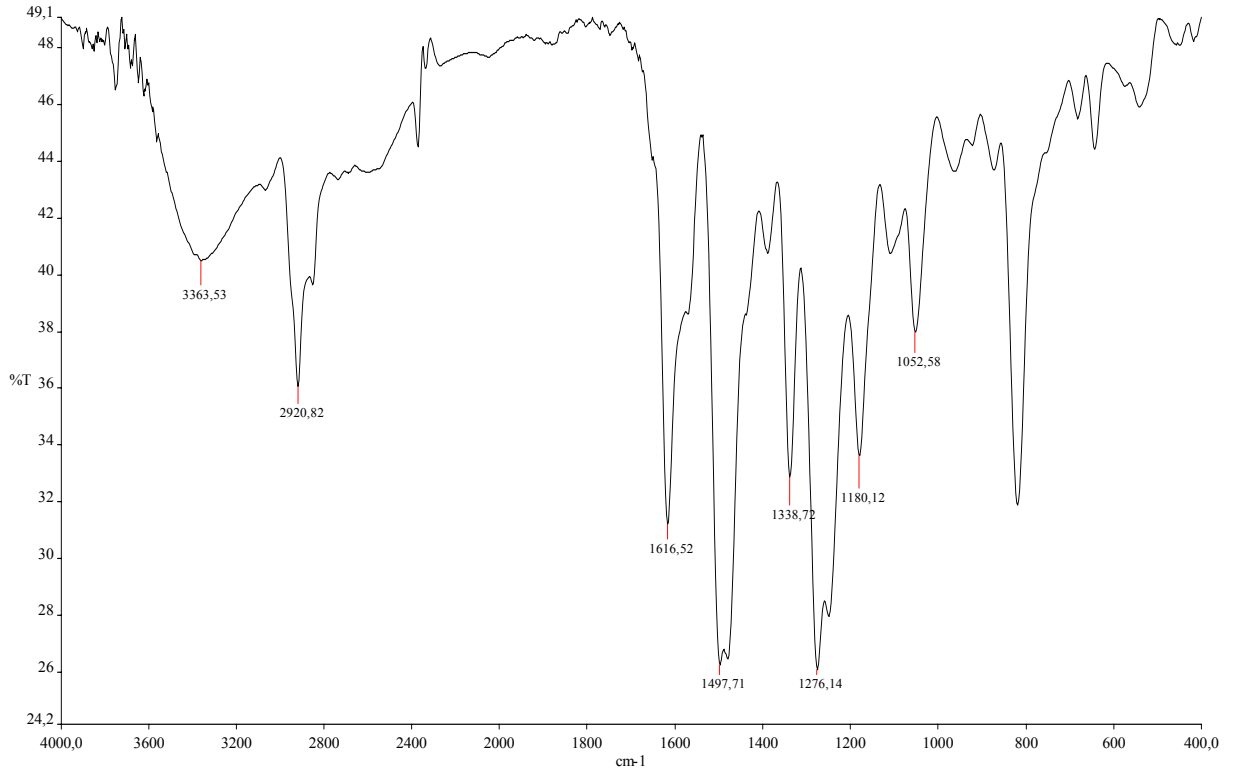
Bileşik (19)'un IR spektrumu



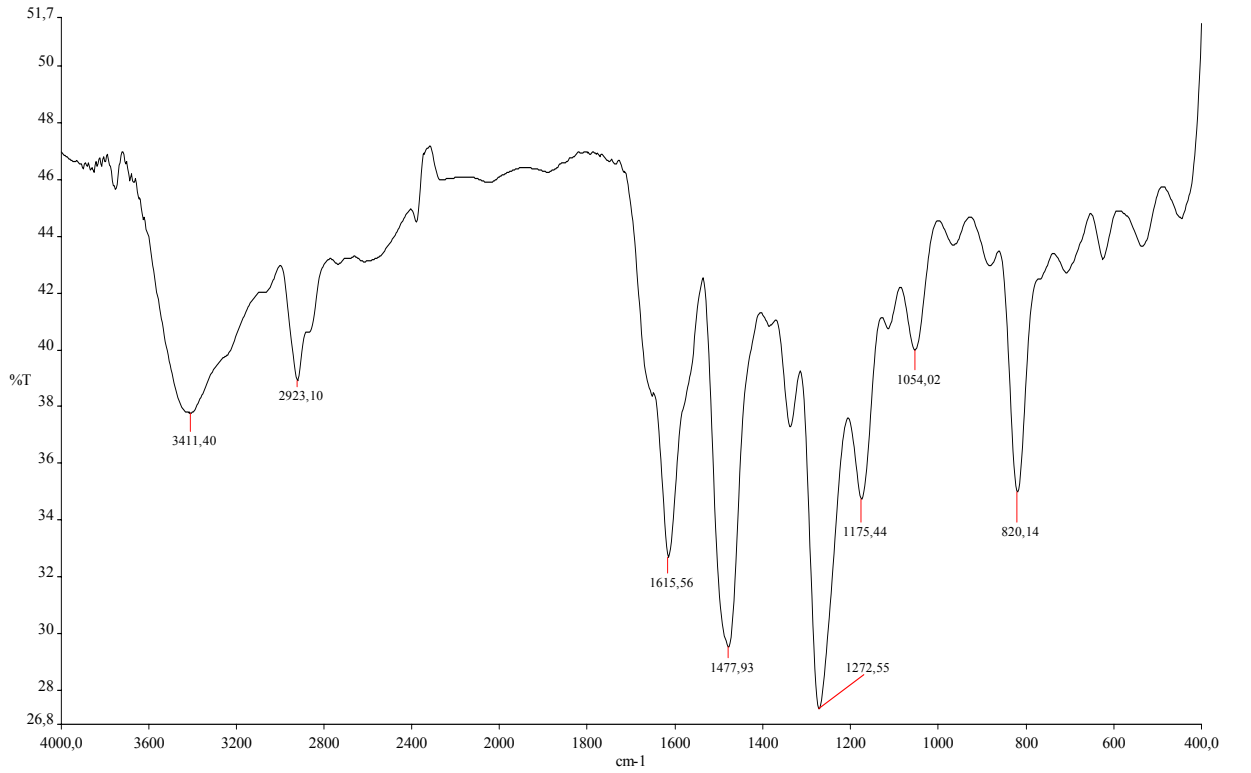
Bileşik (20)'nin IR spektrumu



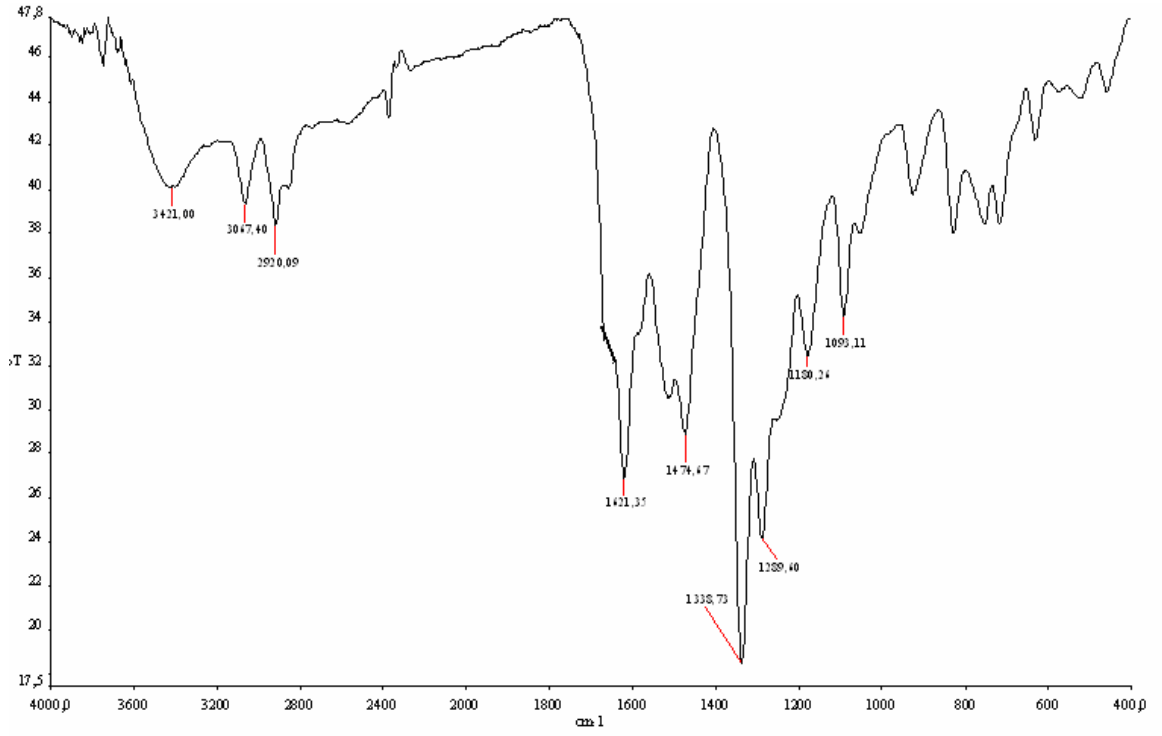
Bileşik (21)'in IR spektrumu



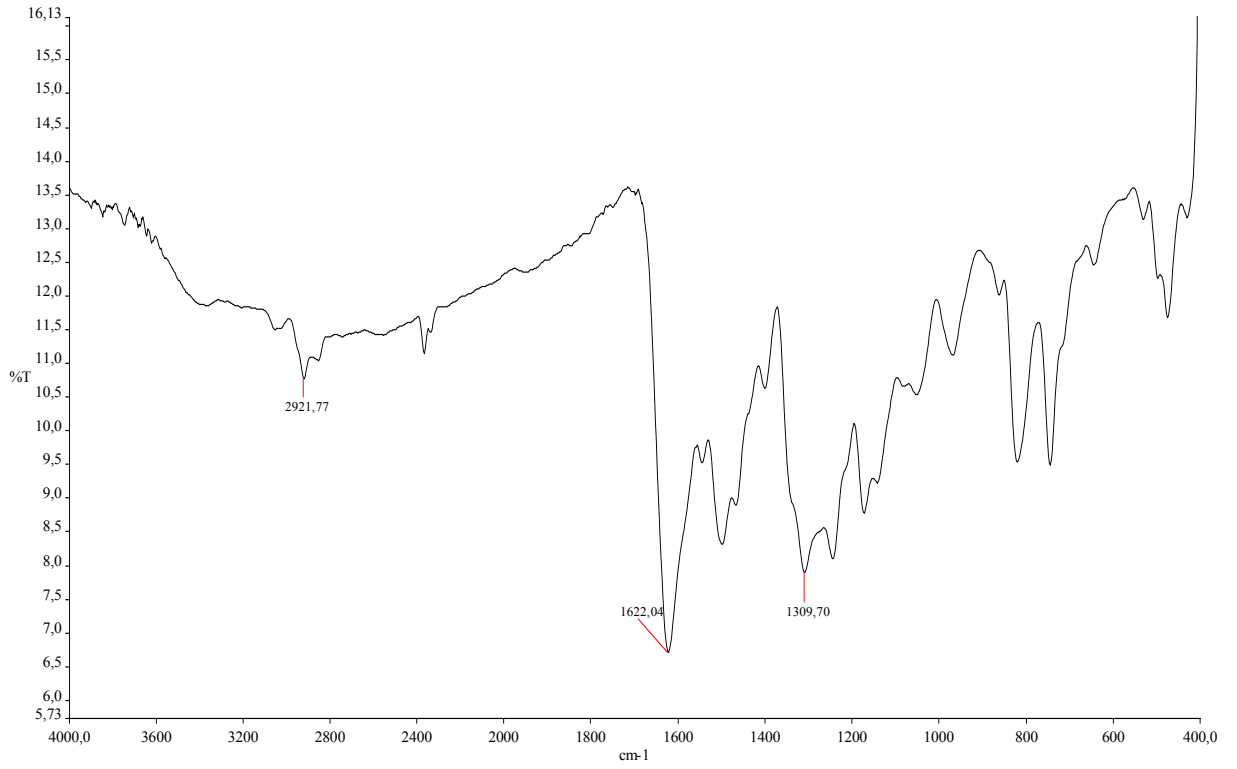
Bileşik (22)'nin IR spektrumu



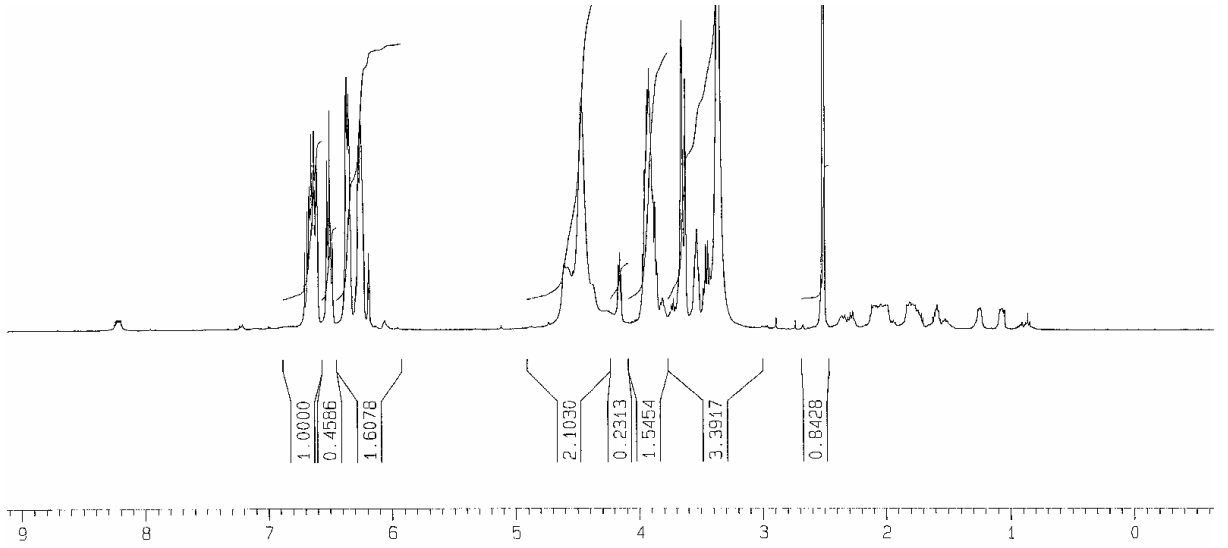
Bileşik (23)'ün IR spektrumu



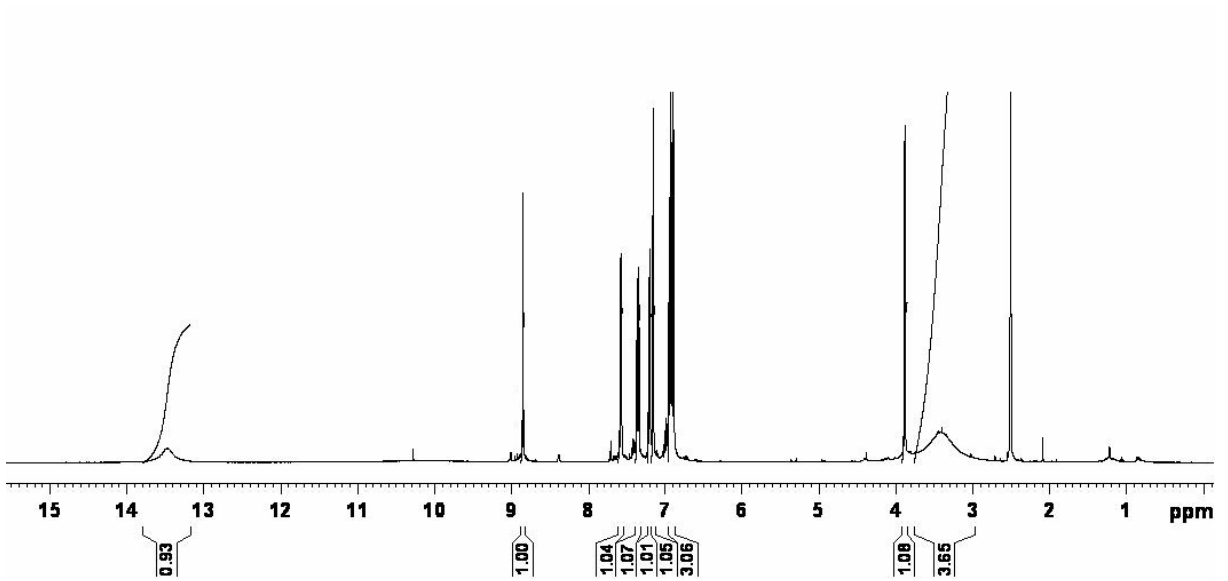
Bileşik (24)'ün IR spektrumu



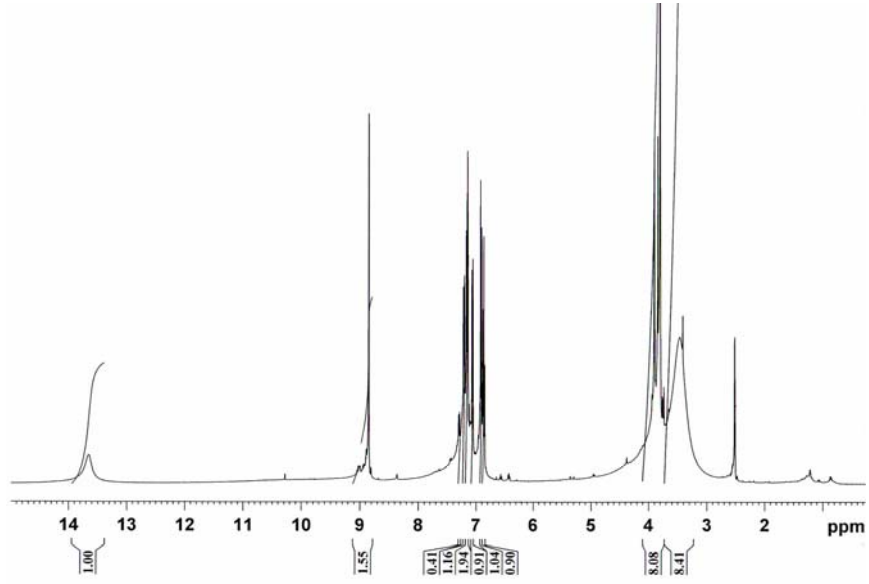
Bileşik (25)'in IR spektrumu



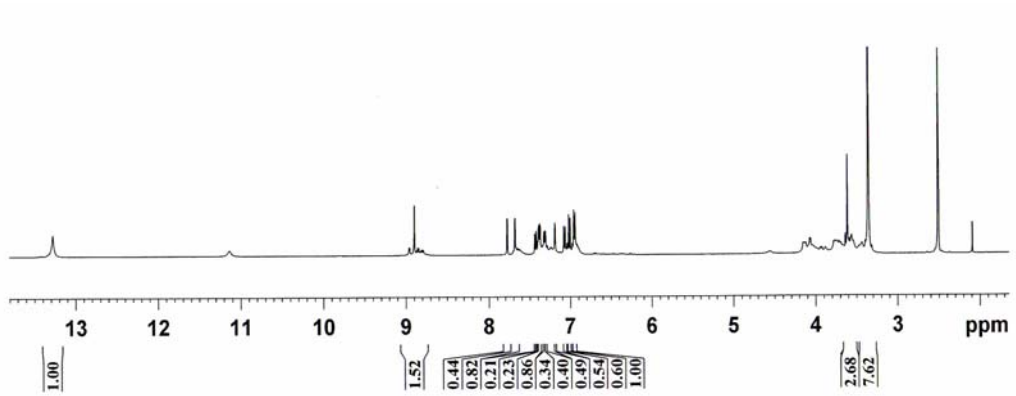
Bileşik (7)'nin ¹H NMR spektrumu



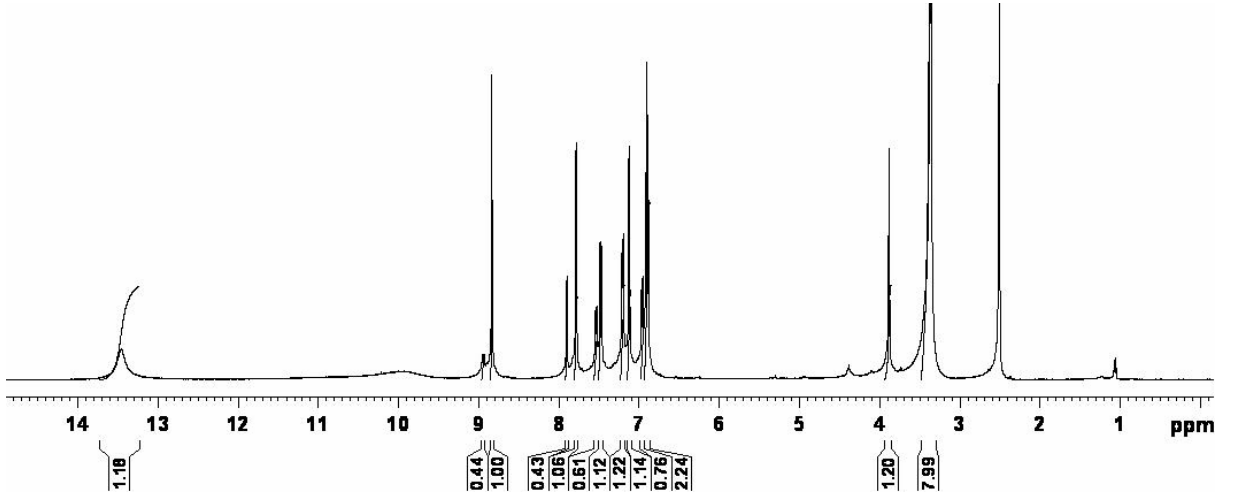
Bileşik (14)'ün ¹H NMR spektrumu



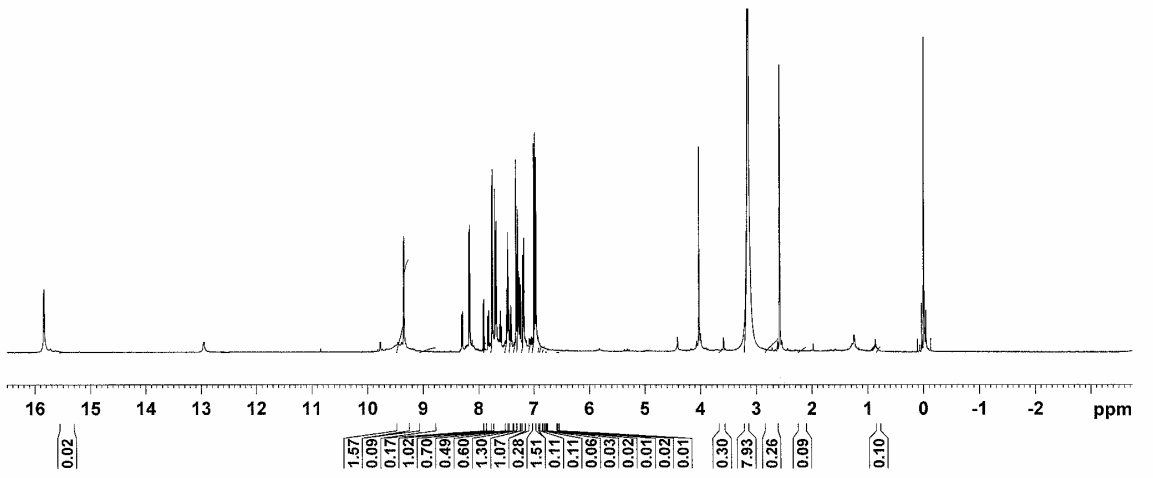
Bileşik (15)'in ^1H NMR spektrumu



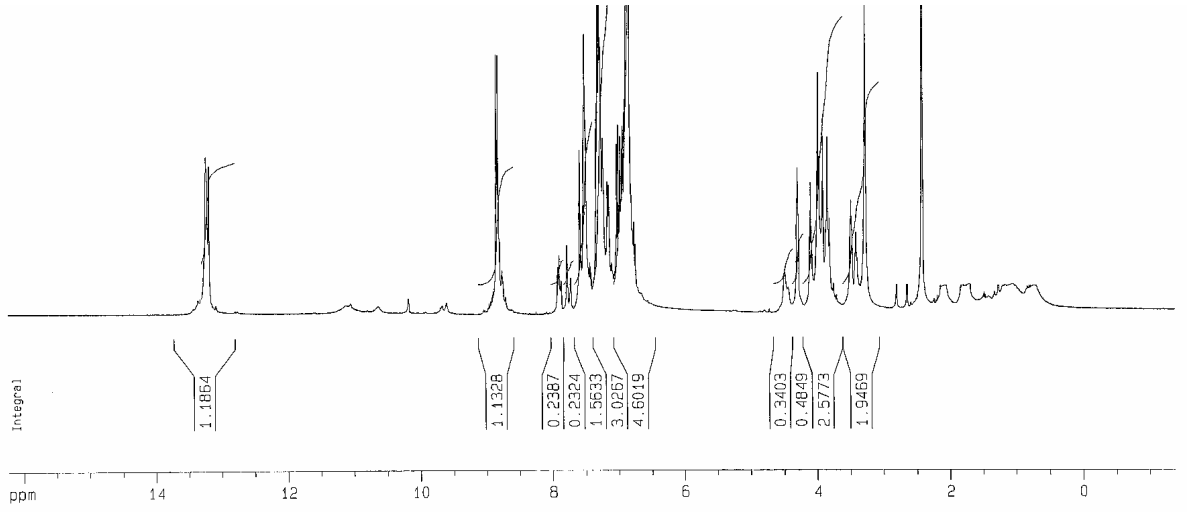
Bileşik (16)'nın ^1H NMR spektrumu



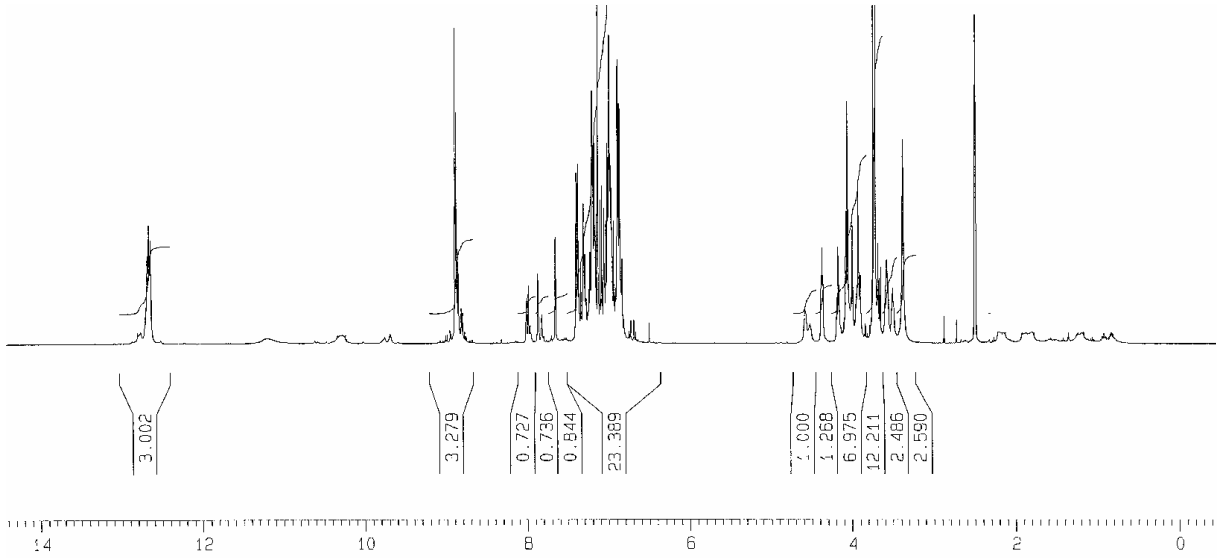
Bileşik (17)'nin ¹H NMR spektrumu



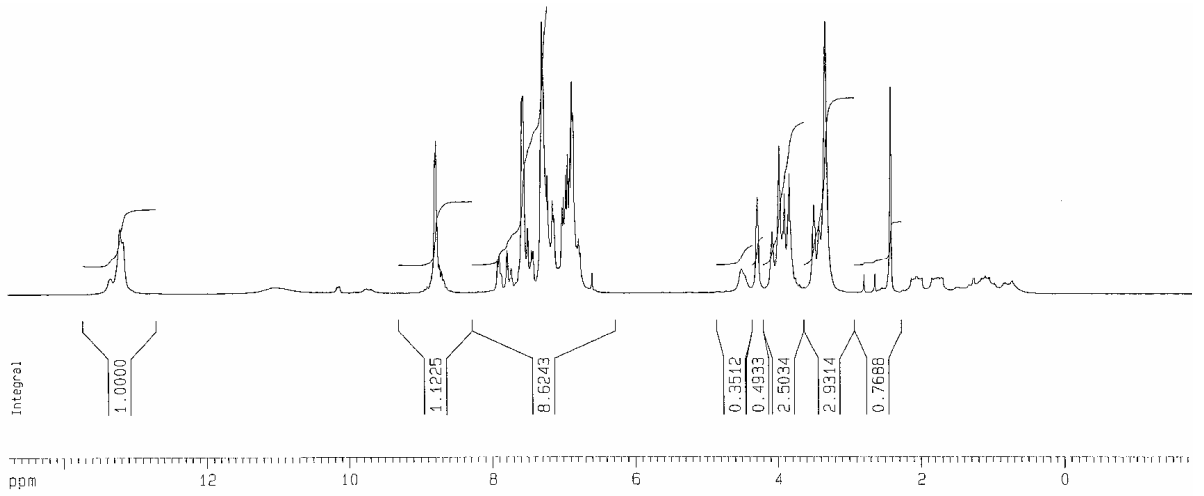
Bileşik (19)'un ¹H NMR spektrumu



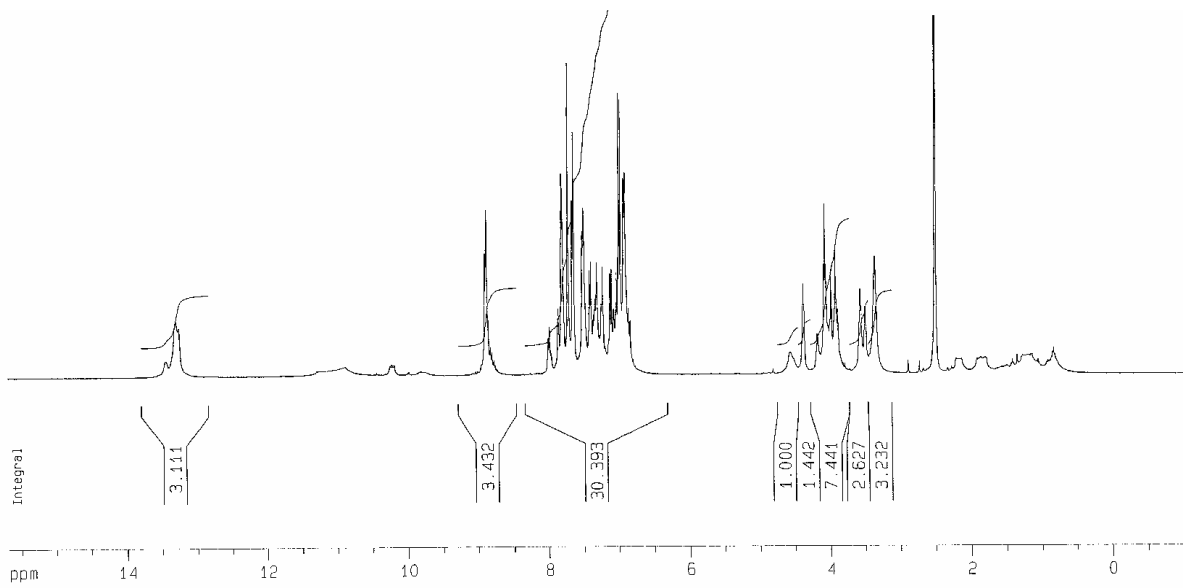
Bileşik (20)'nin ¹H NMR spektrumu



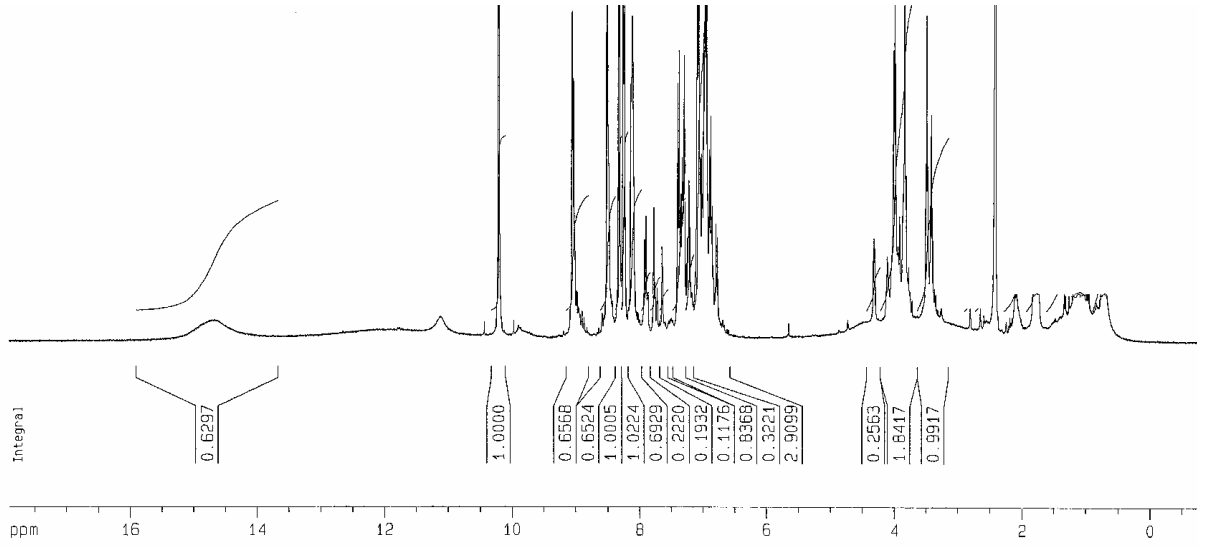
Bileşik (21)'in ¹H NMR spektrumu



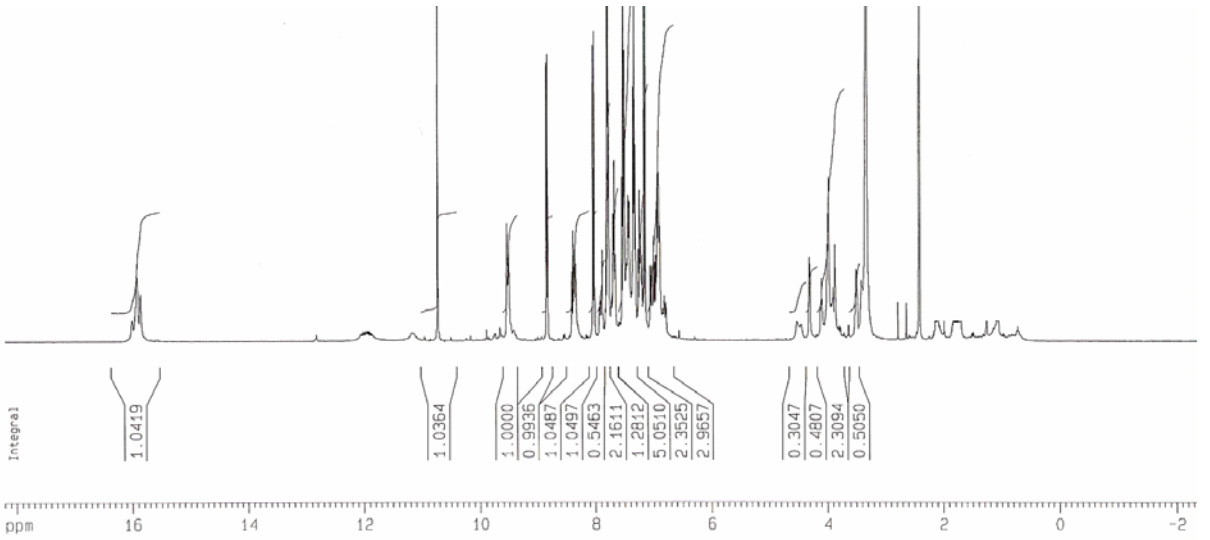
Bileşik (22)'nin ^1H NMR spektrumu



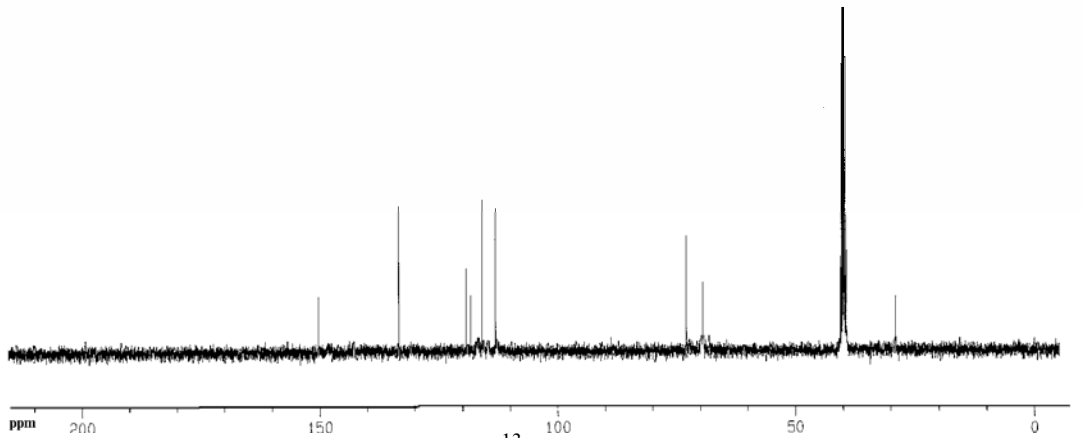
Bileşik (23)'ün ^1H NMR spektrumu



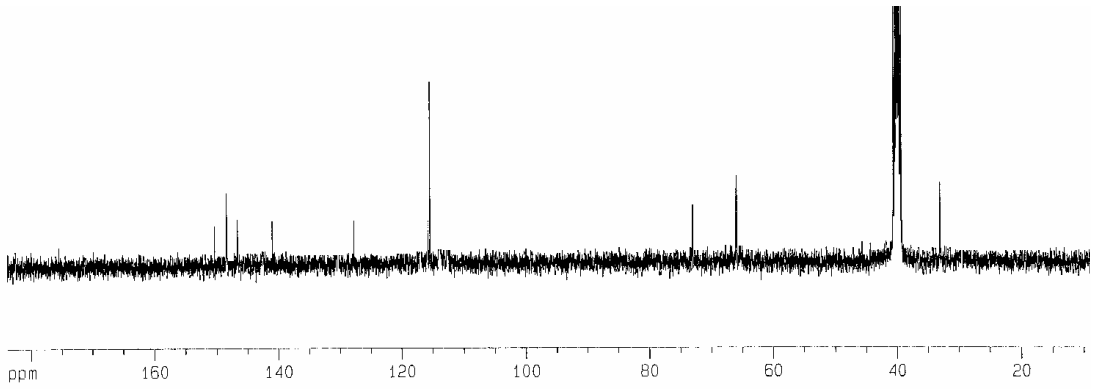
Bileşik (24)'ün ^1H NMR spektrumu



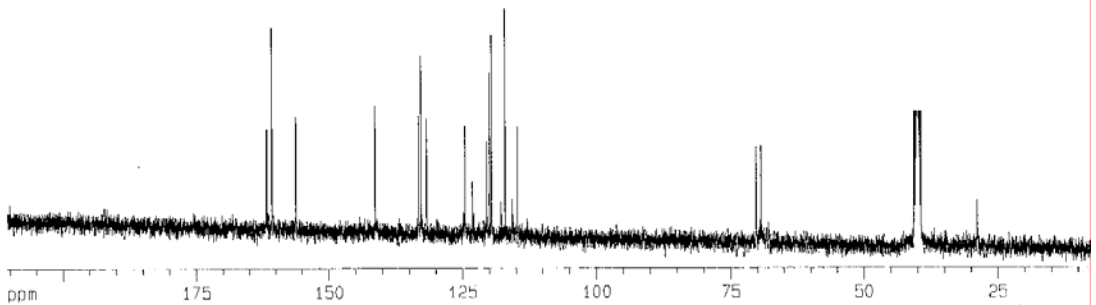
Bileşik (25)'in ^1H NMR spektrumu



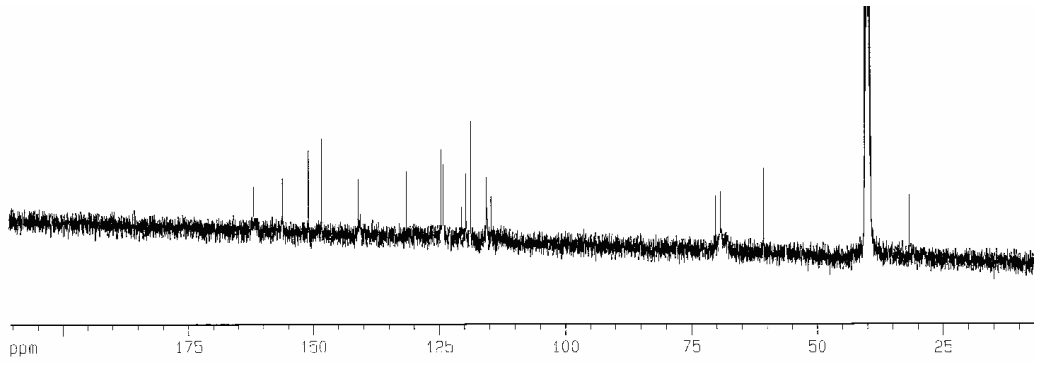
Bileşik (5)'in ^{13}C NMR spektrumu



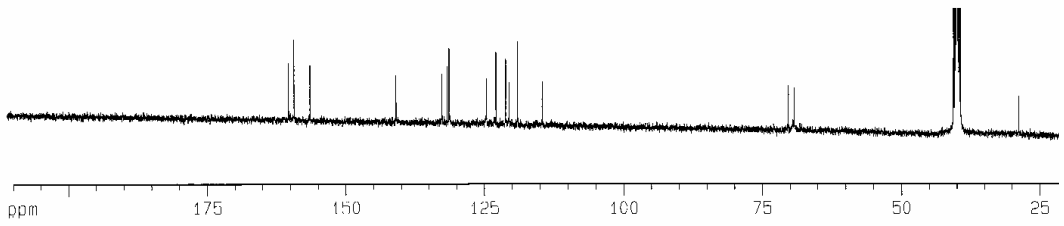
Bileşik (7)'nin ^{13}C NMR spektrumu



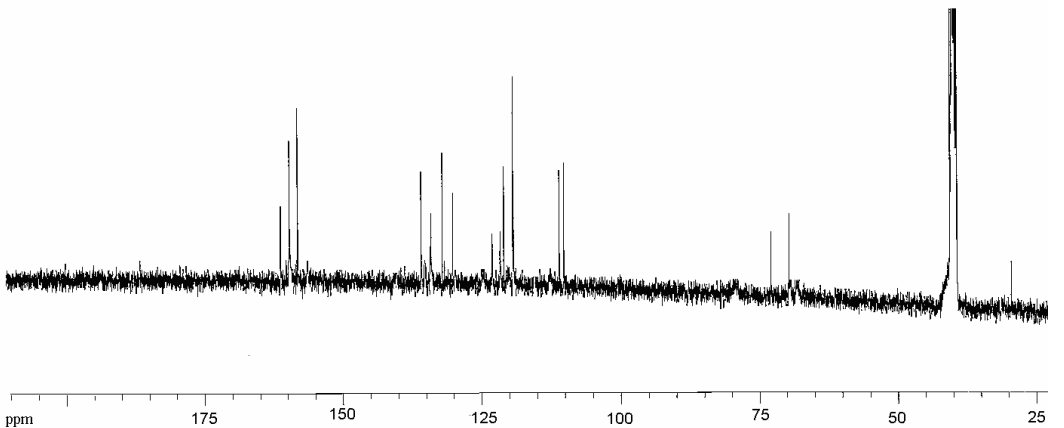
Bileşik (8)'in ^{13}C NMR spektrumu



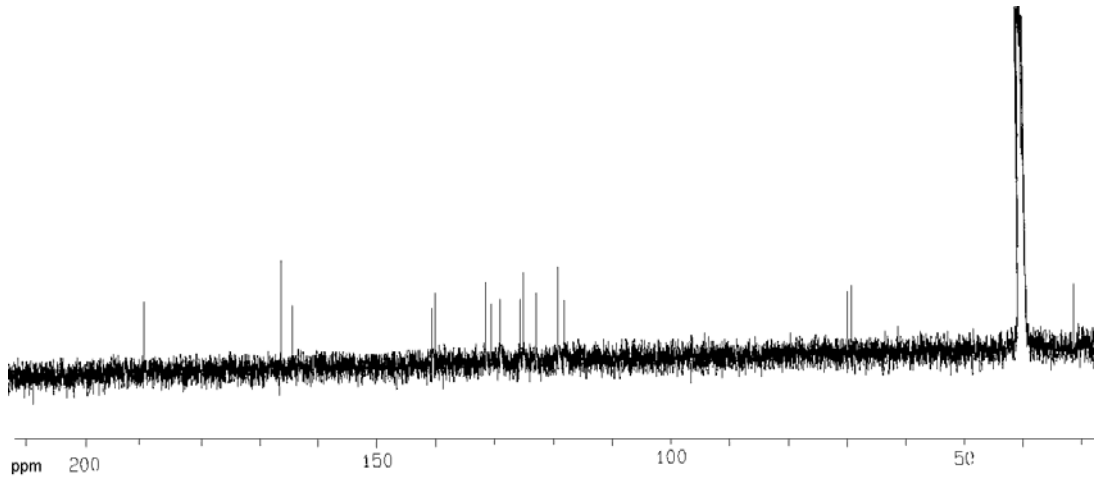
Bileşik (9)'un ^{13}C NMR spektrumu



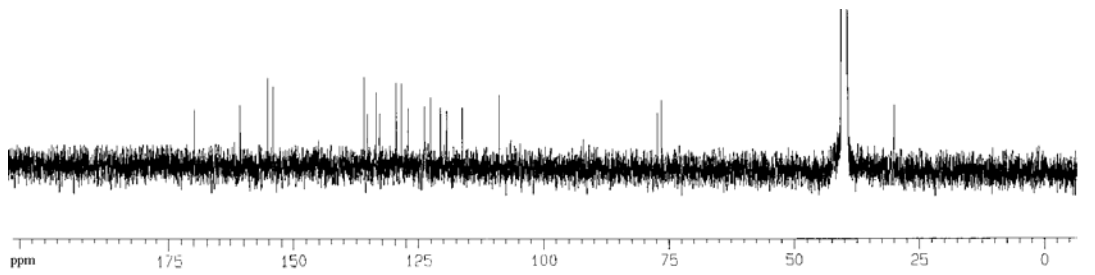
Bileşik (10)'un ^{13}C NMR spektrumu



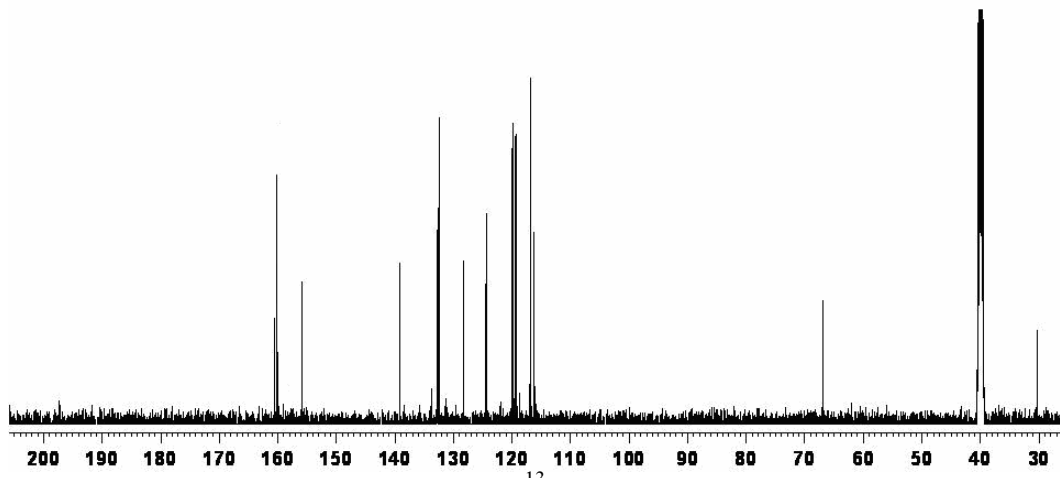
Bileşik (11)'in ^{13}C NMR spektrumu



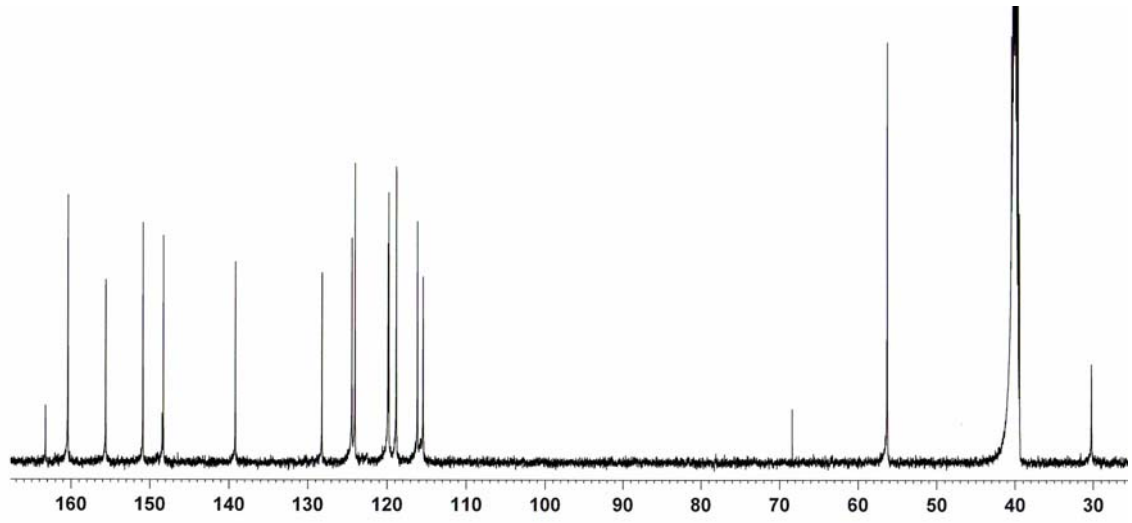
Bileşik (12)'nin ^{13}C NMR spektrumu



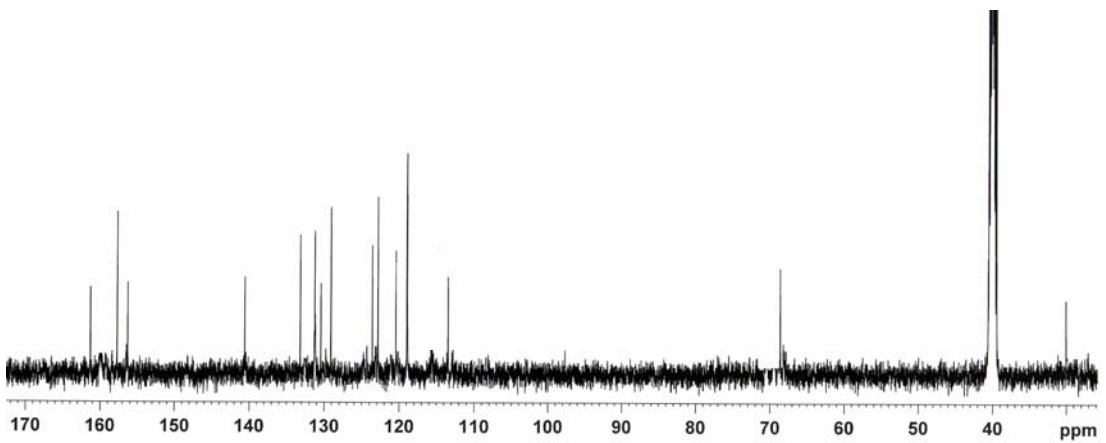
Bileşik (13)'ün ^{13}C NMR spektrumu



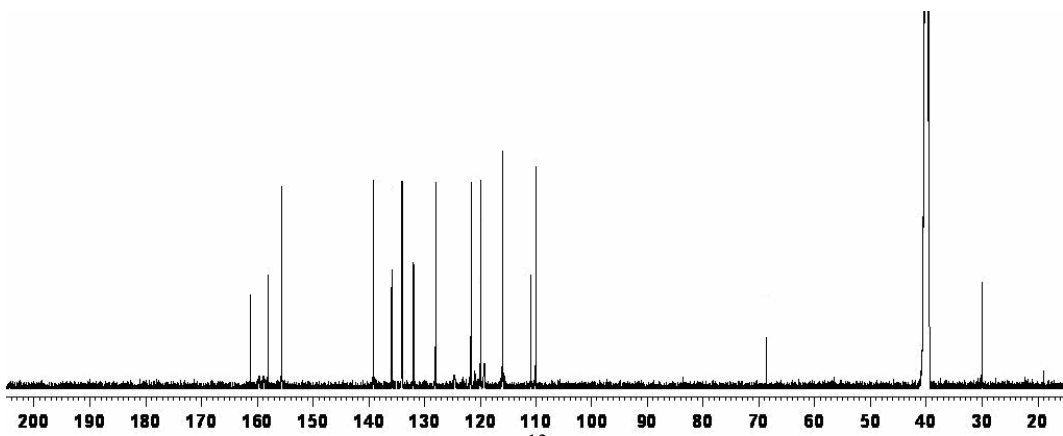
Bileşik (14)'ün ^{13}C NMR spektrumu



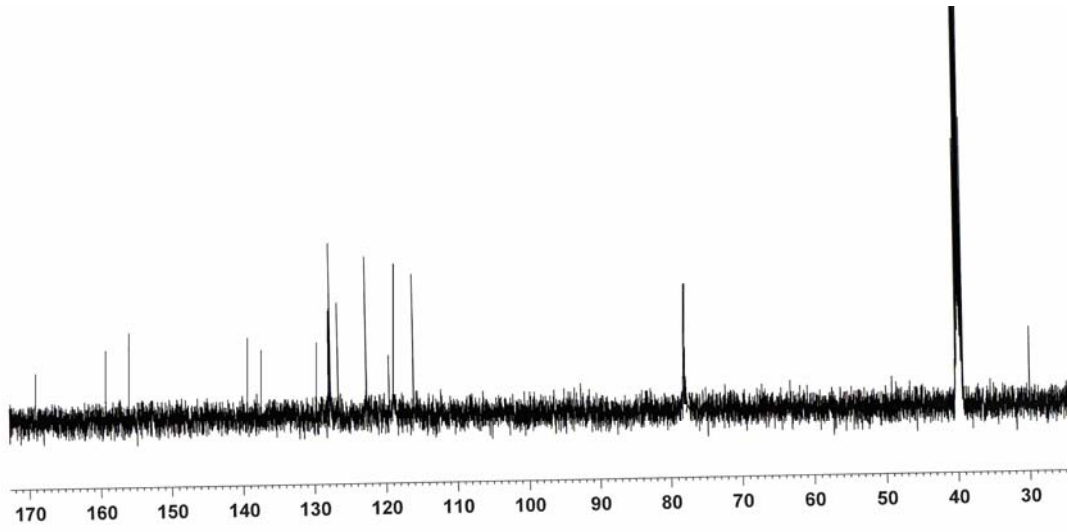
Bileşik (15)'in ^{13}C NMR spektrumu



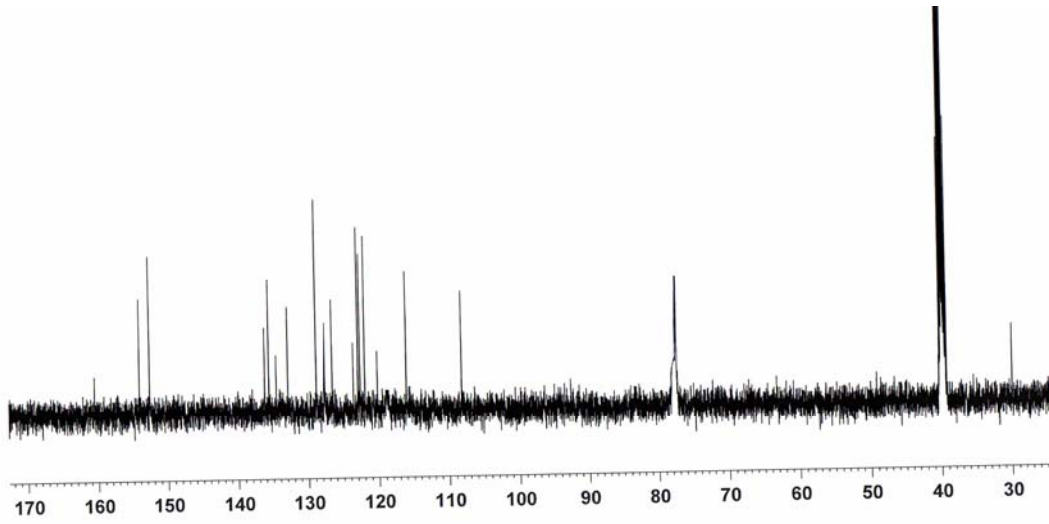
Bileşik (16)'nin ^{13}C NMR spektrumu



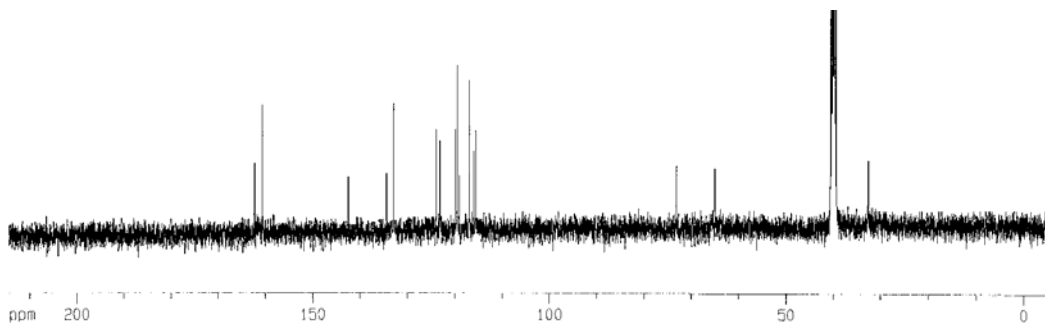
Bileşik (17)'nin ^{13}C NMR spektrumu



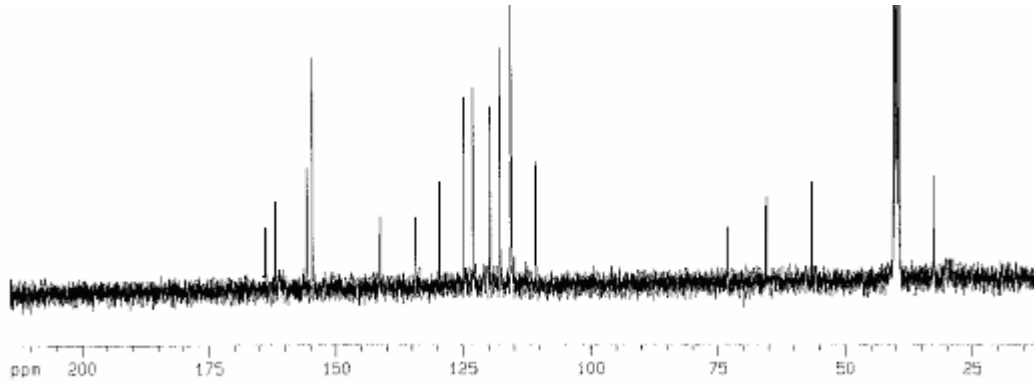
Bileşik (18)'in ^{13}C NMR spektrumu



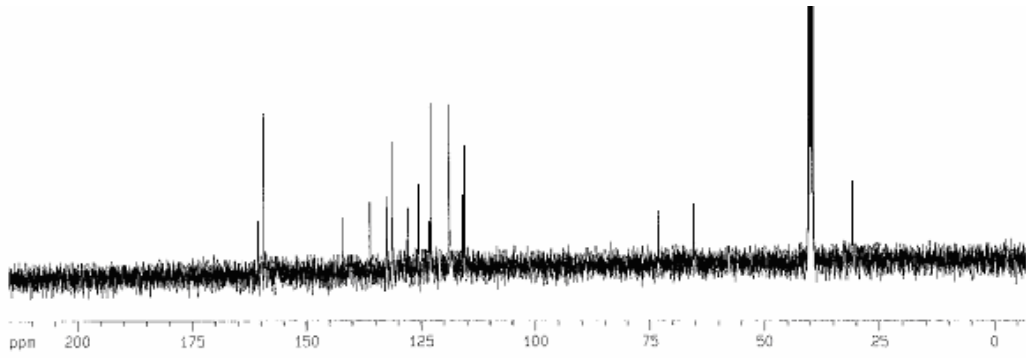
Bileşik (19)'un ^{13}C NMR spektrumu



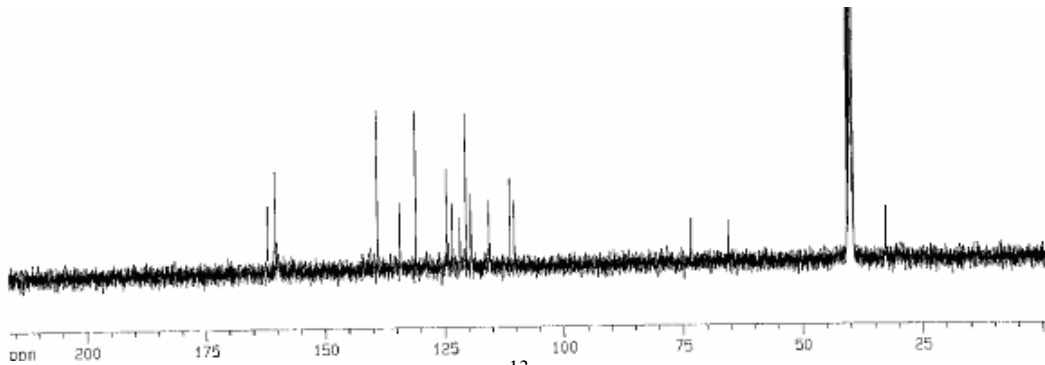
Bileşik (20)'nin ^{13}C NMR spektrumu



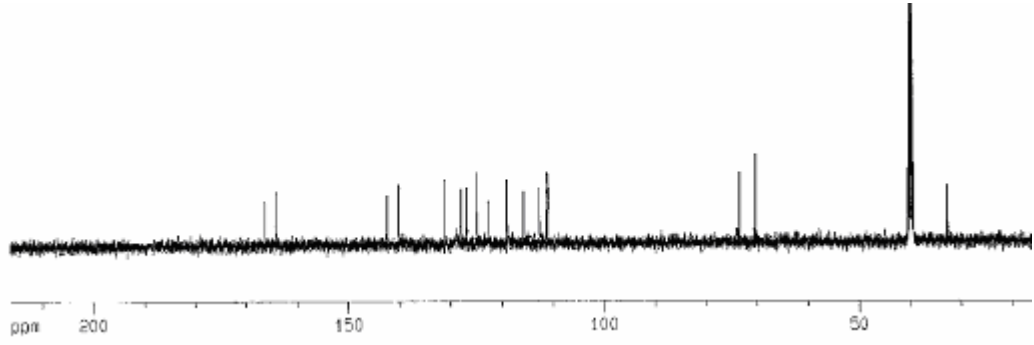
Bileşik (21)'in ^{13}C NMR spektrumu



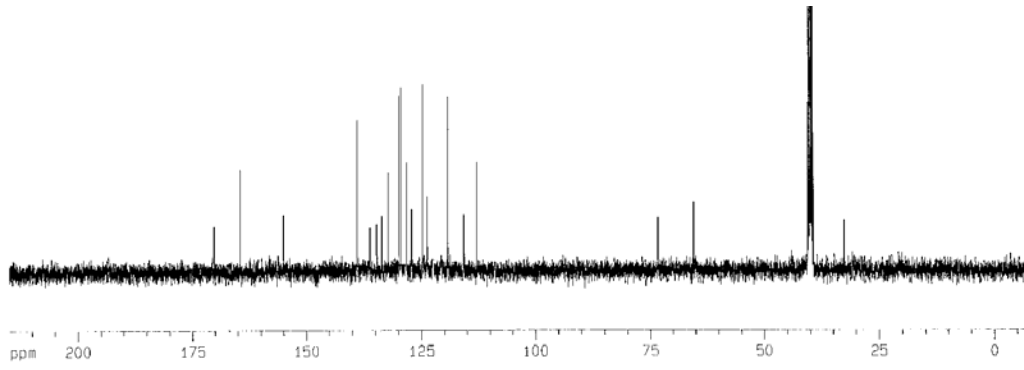
Bileşik (22)'nin ^{13}C NMR spektrumu



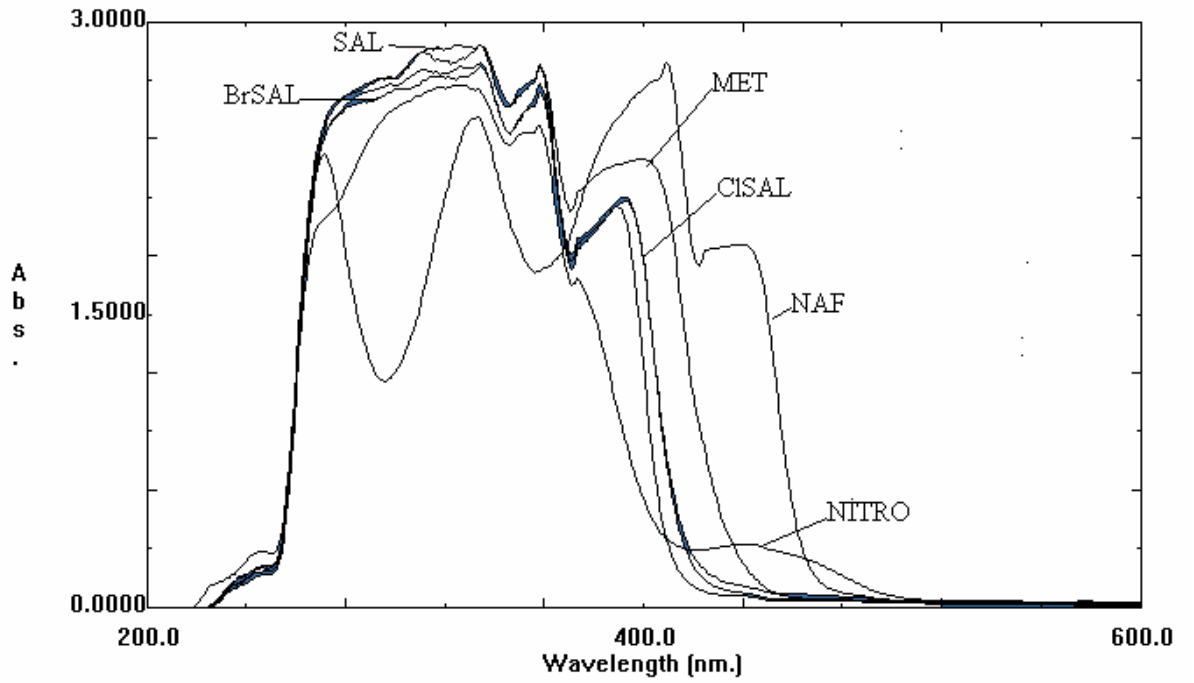
Bileşik (23)'ün ^{13}C NMR spektrumu



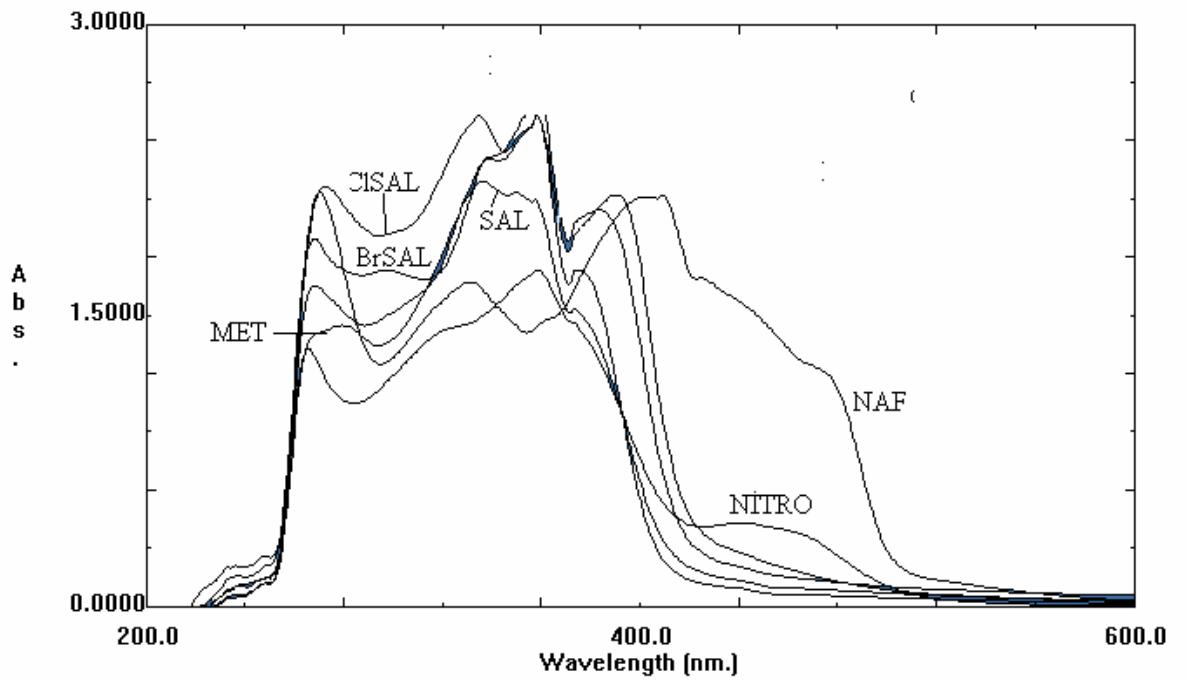
Bileşik (24)'ün ^{13}C NMR spektrumu



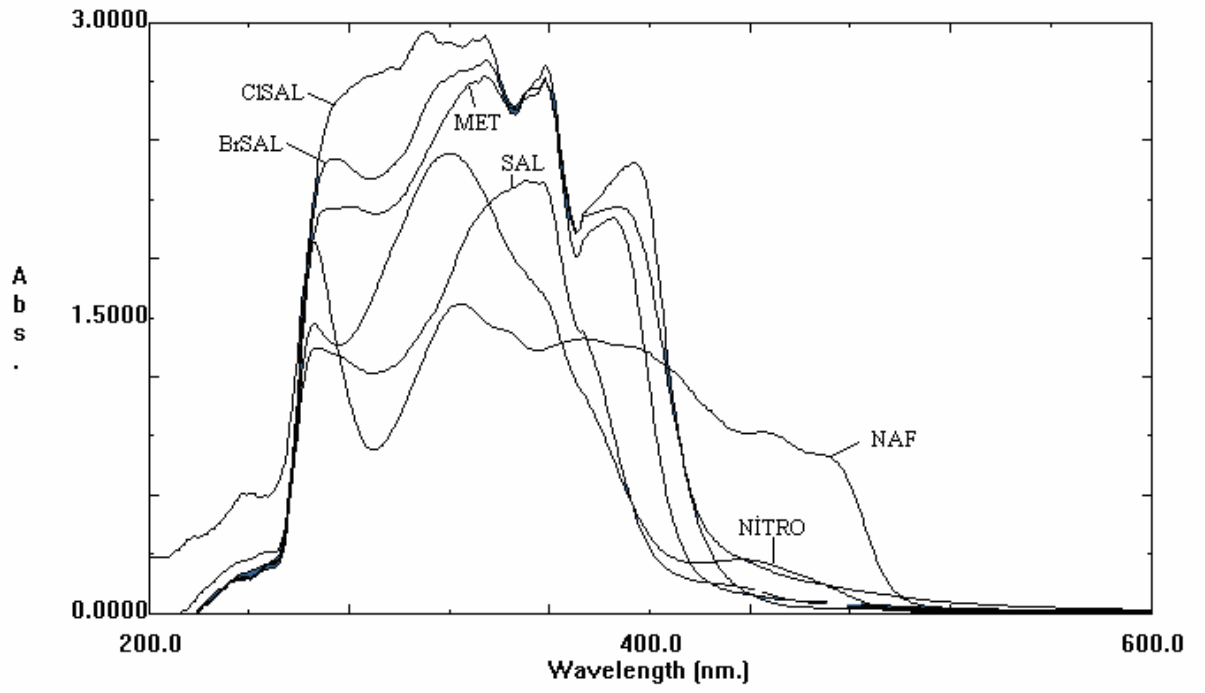
Bileşik (25)'in ^{13}C NMR spektrumu



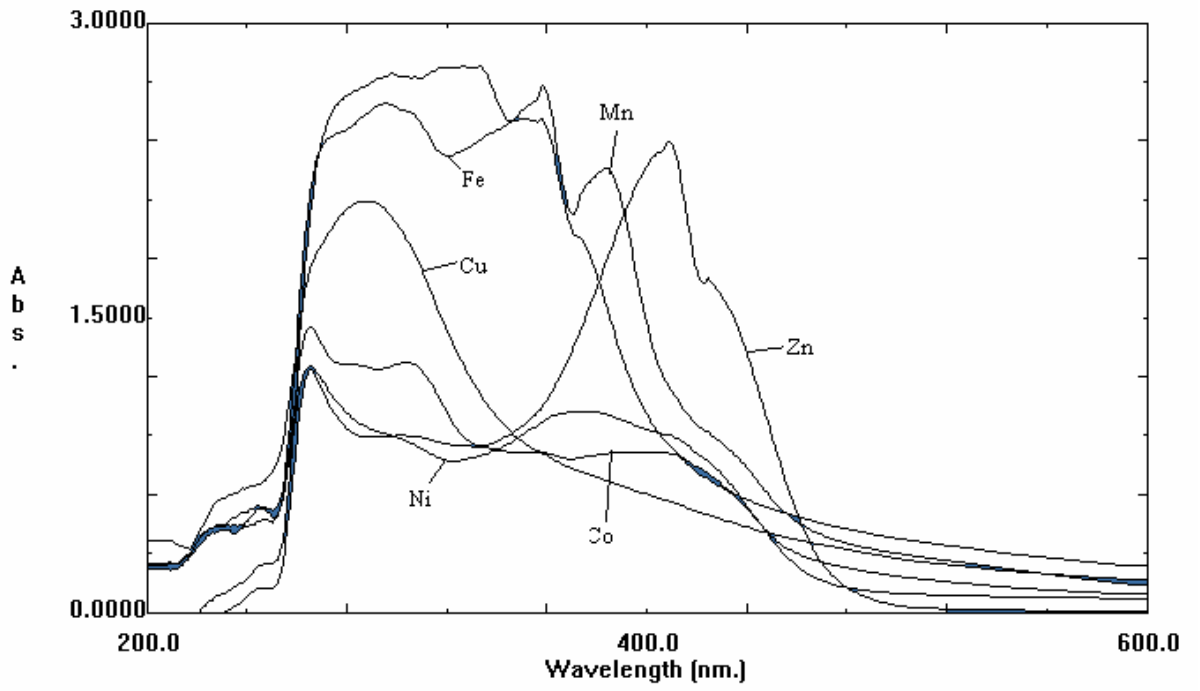
Bileşik (8-13)'ün UV-VIS. spektrumu



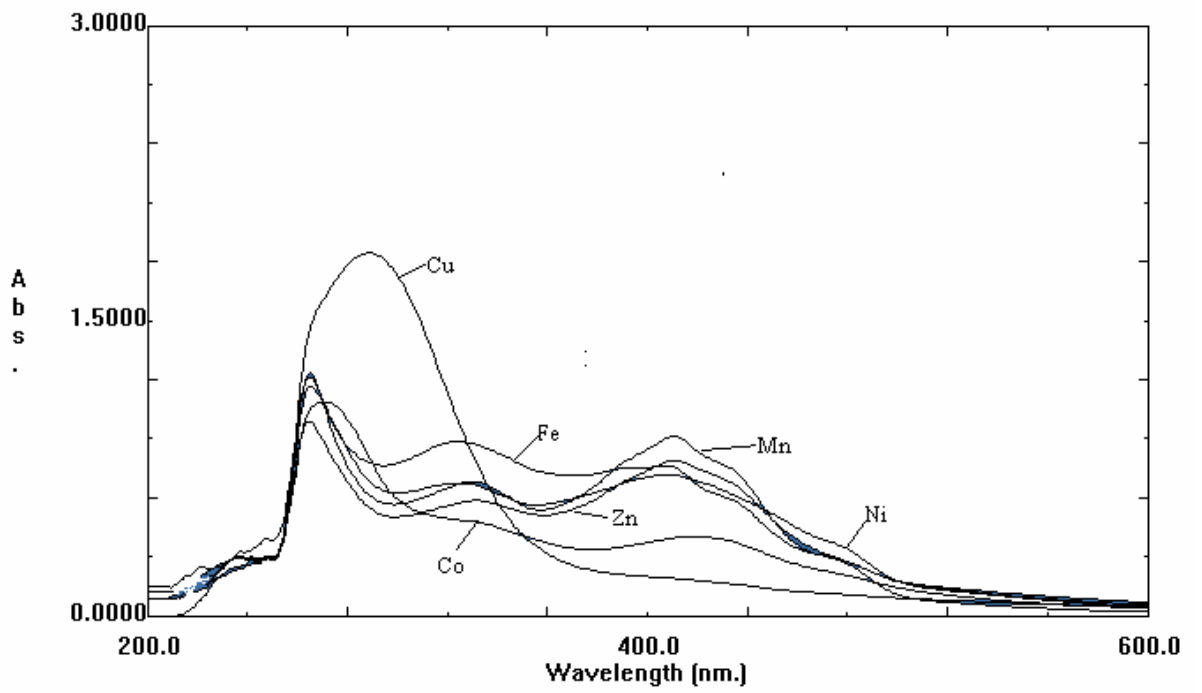
Bileşik (14-19)'un UV-VIS. spektrumu



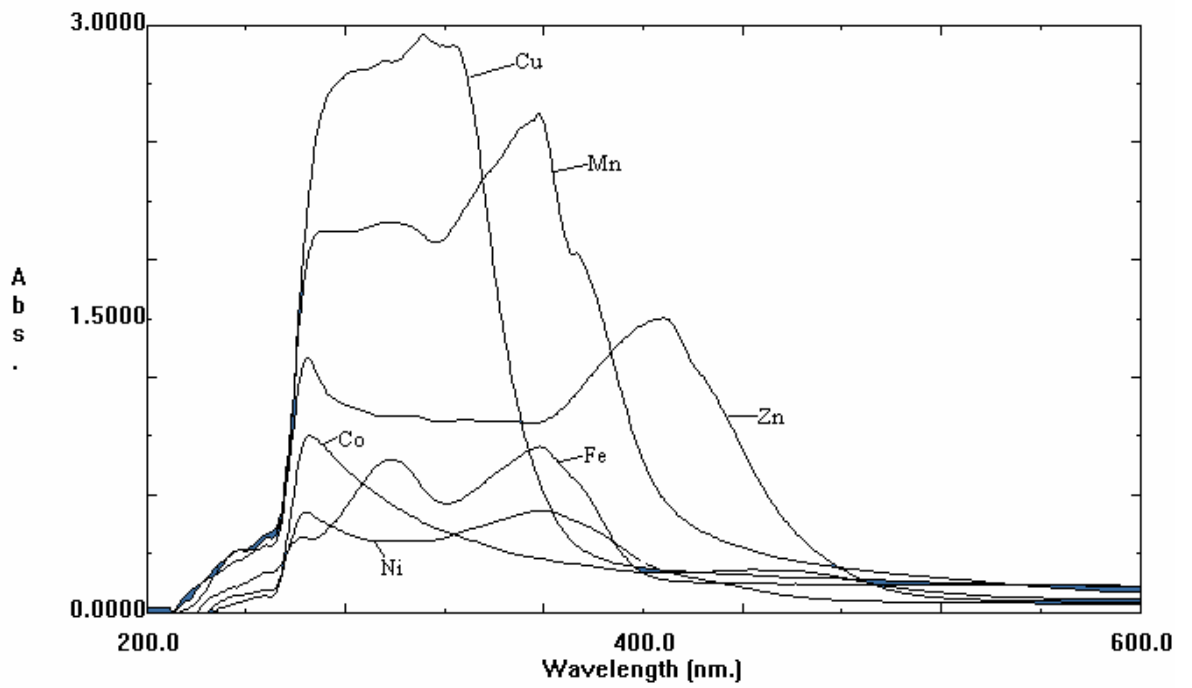
Bileşik (20-25)'in UV-VIS. spektrumu



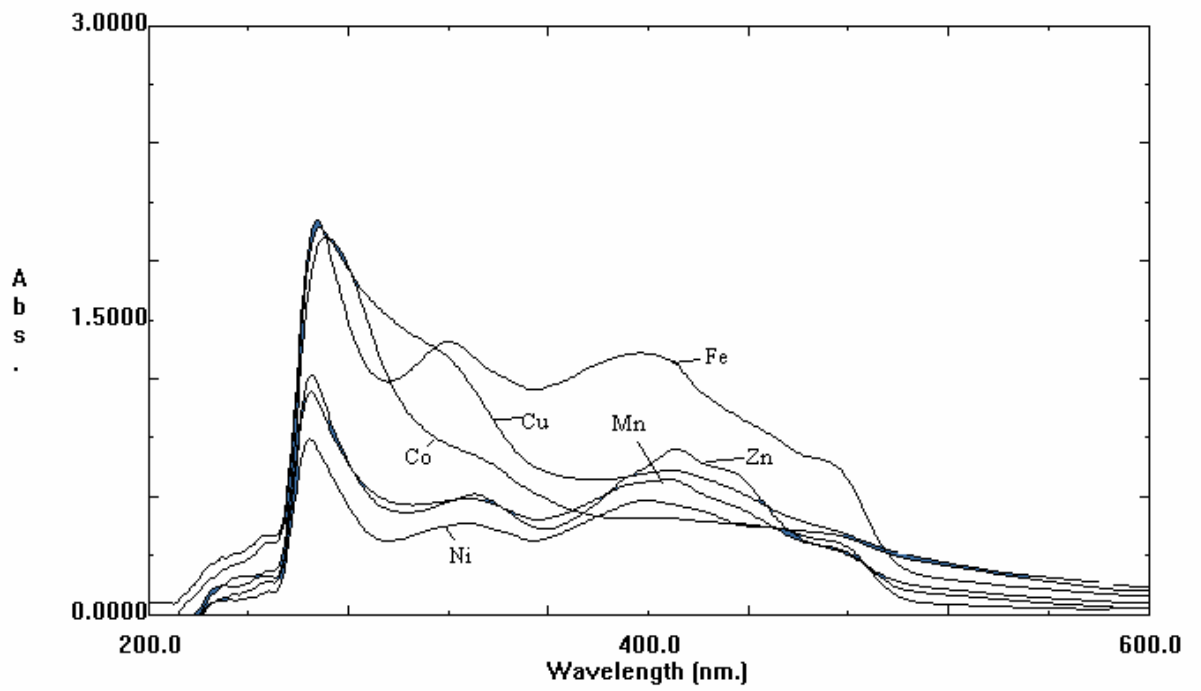
Bileşik (8a-8f)'nin UV-VIS. spektrumu



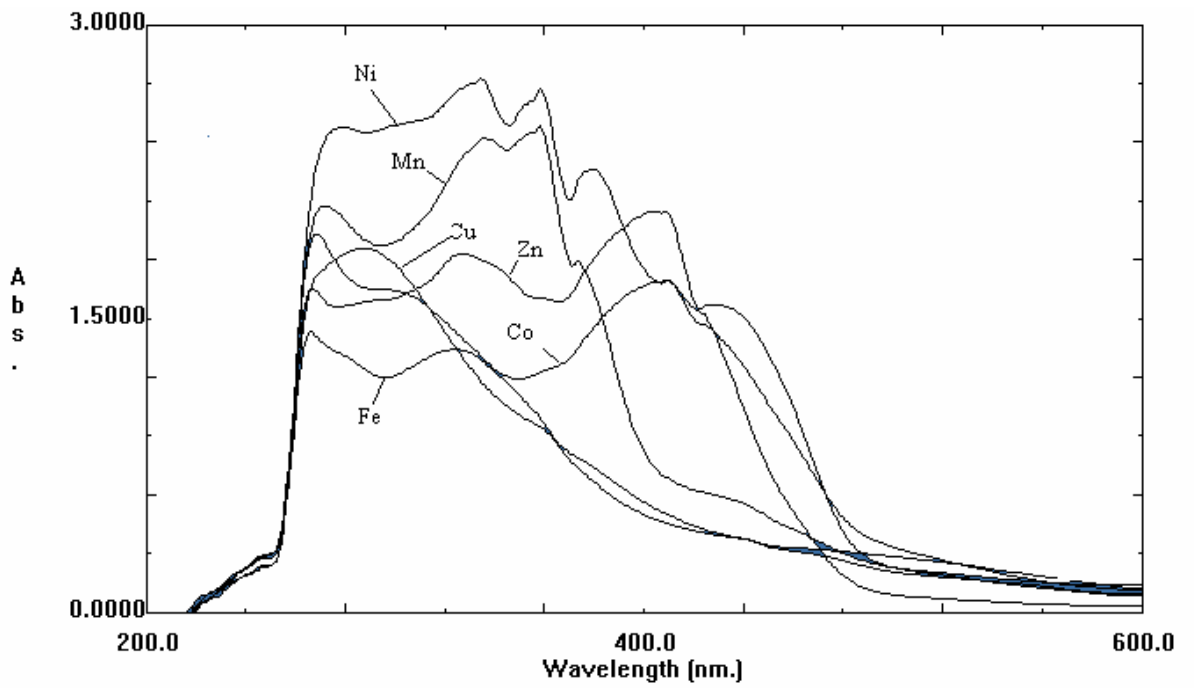
Bileşik (13a-13f)'nin UV-VIS. spektrumu



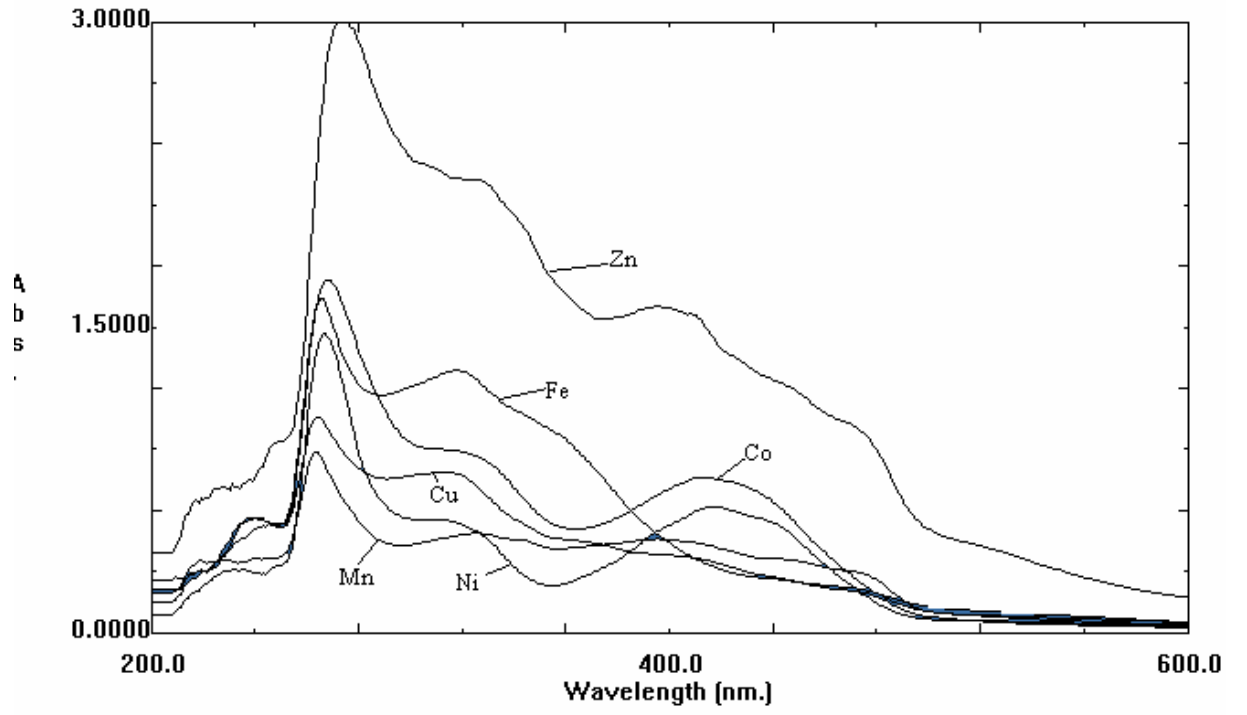
Bileşik (14a-14f)'nin UV-VIS. spektrumu



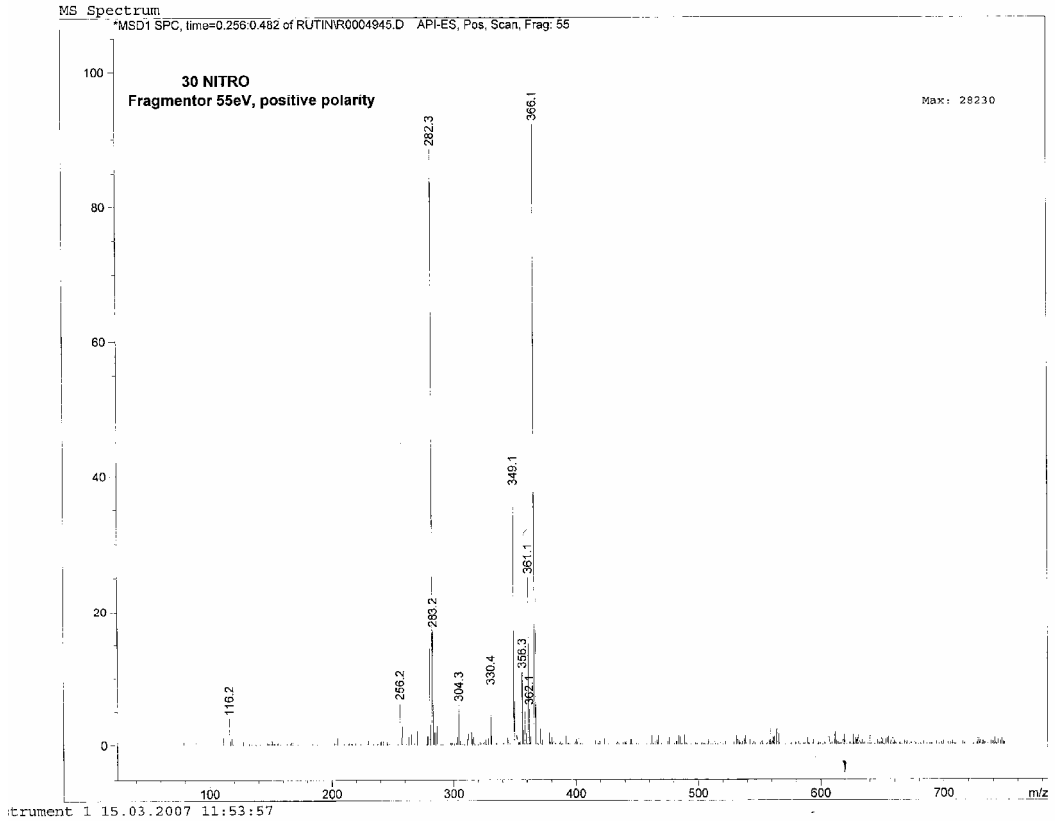
Bileşik (19a-19f)'nin UV-VIS. spektrumu



Bileşik (20a-20f)'nin UV-VIS. spektrumu

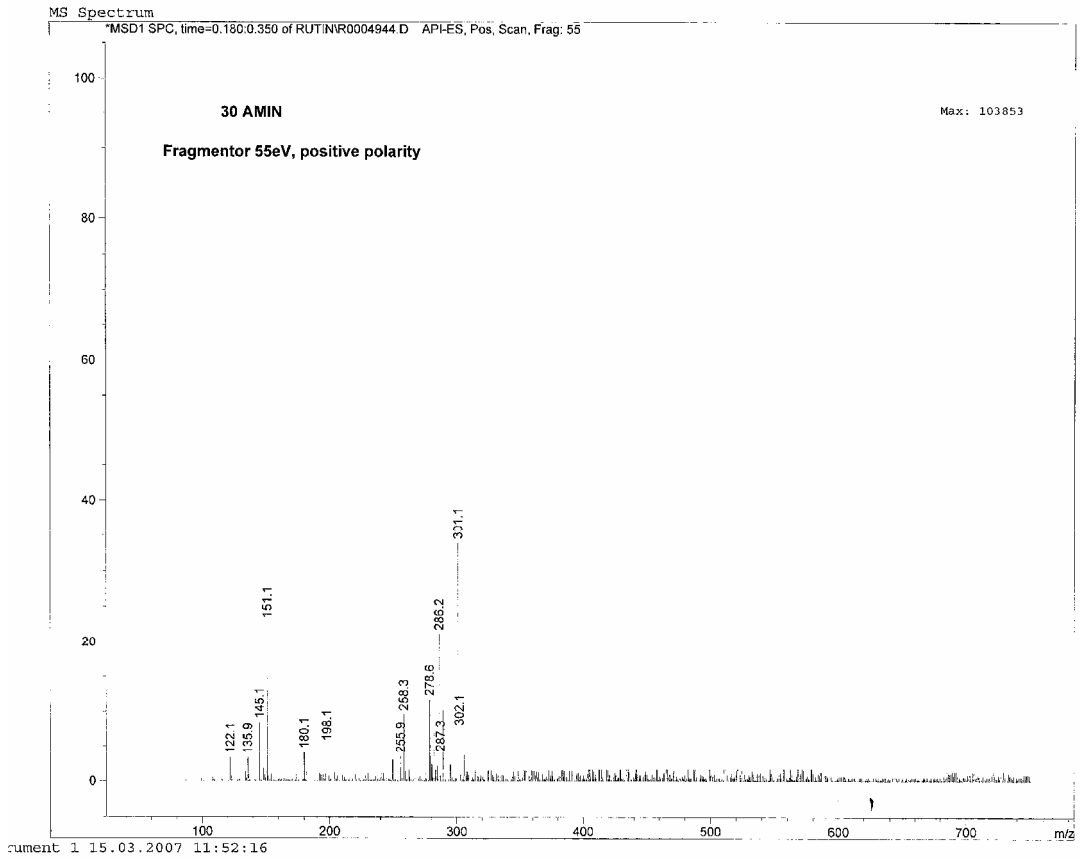


Bileşik (25a-25f)'nin UV-VIS. spektrumu



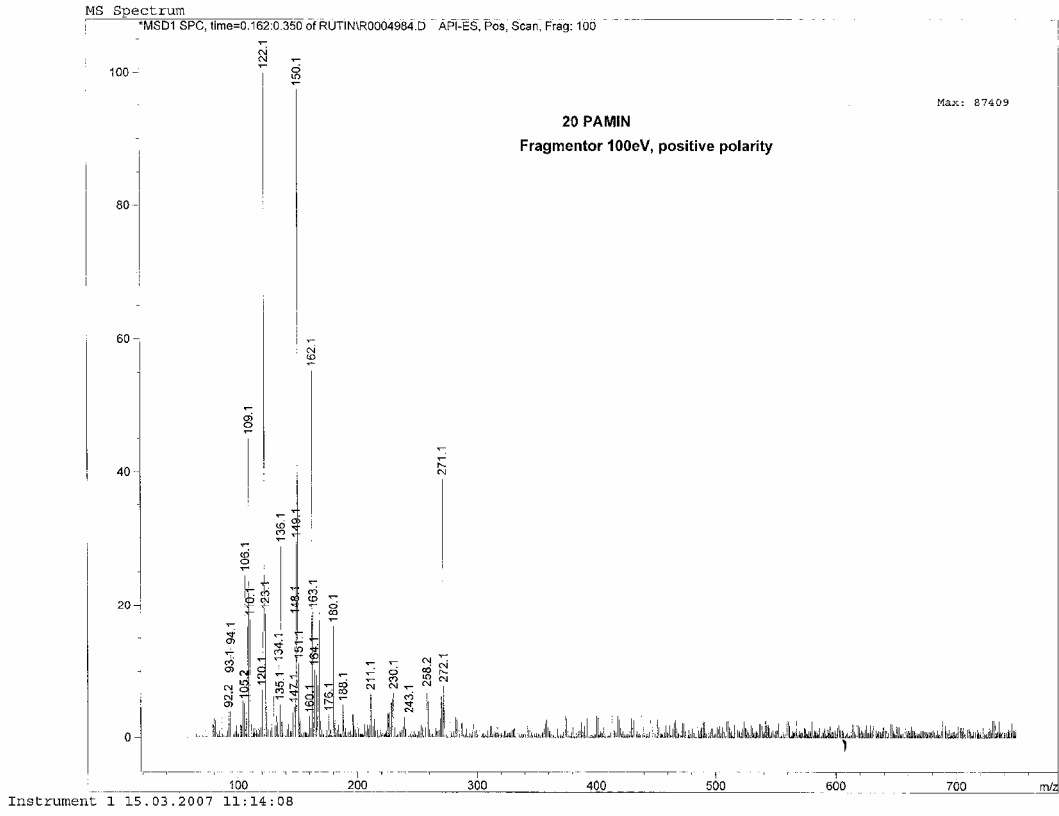
Page 1 of 1

Bileşik (2)'nin kütle spektrumu



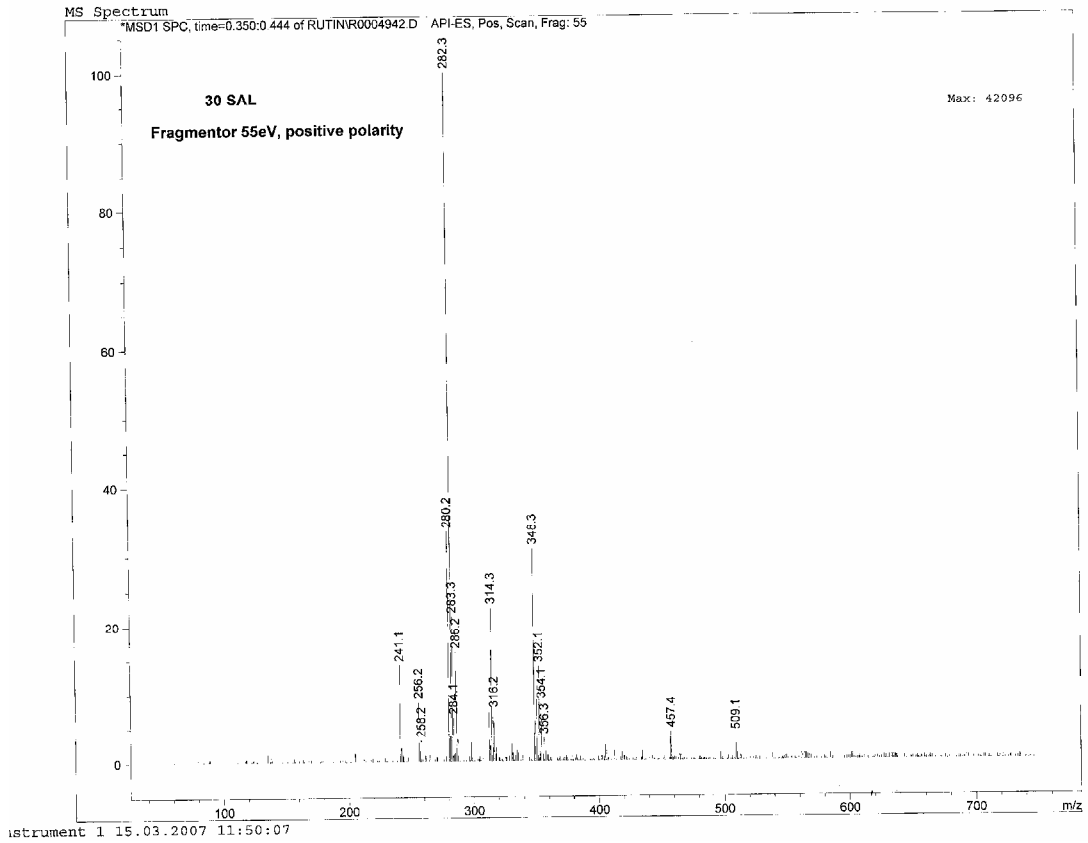
Page 1 of 1

Bileşik (5)'in kütle spektrumu



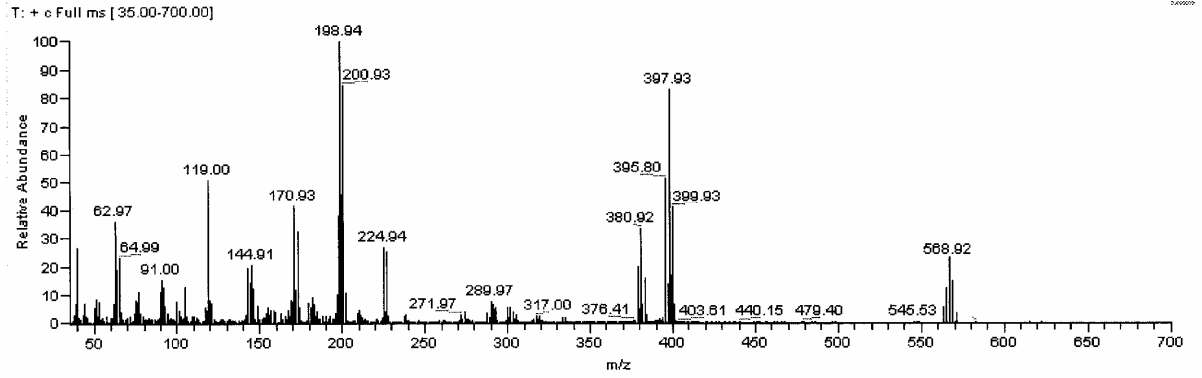
Page 1 of 1

Bileşik (7)'nin kütle spektrumu

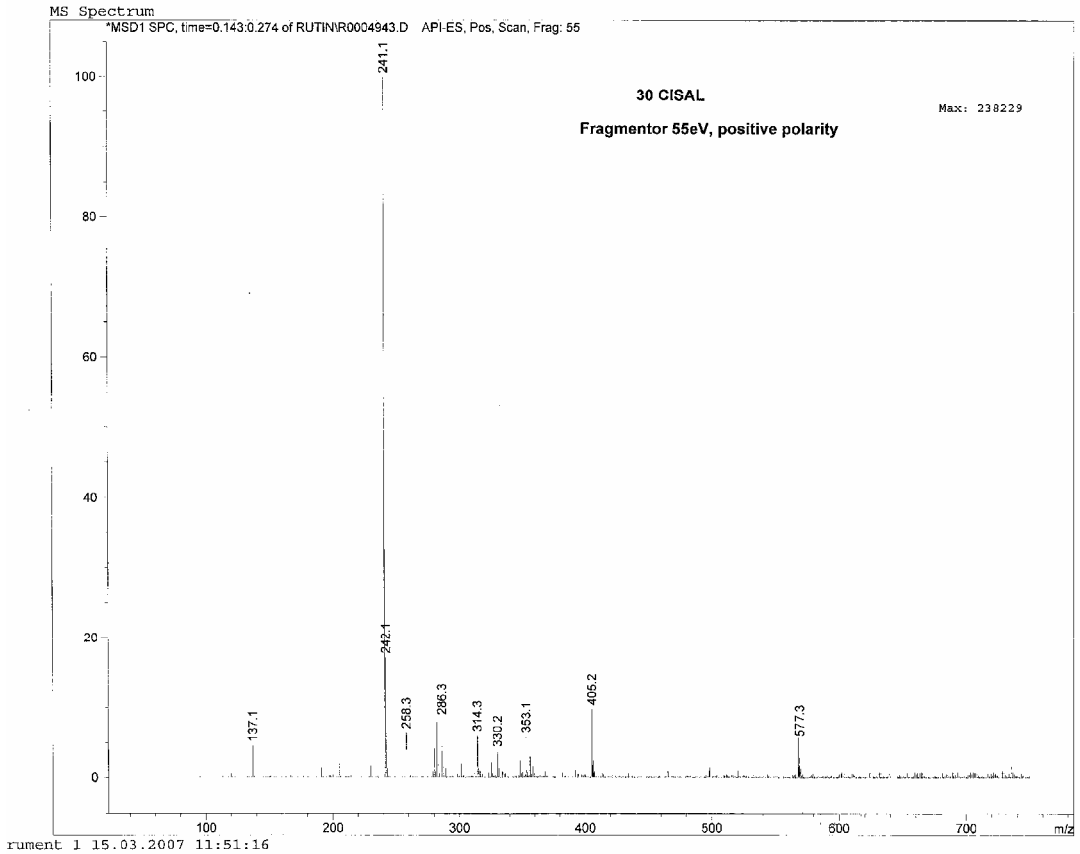


Page 1 of 1

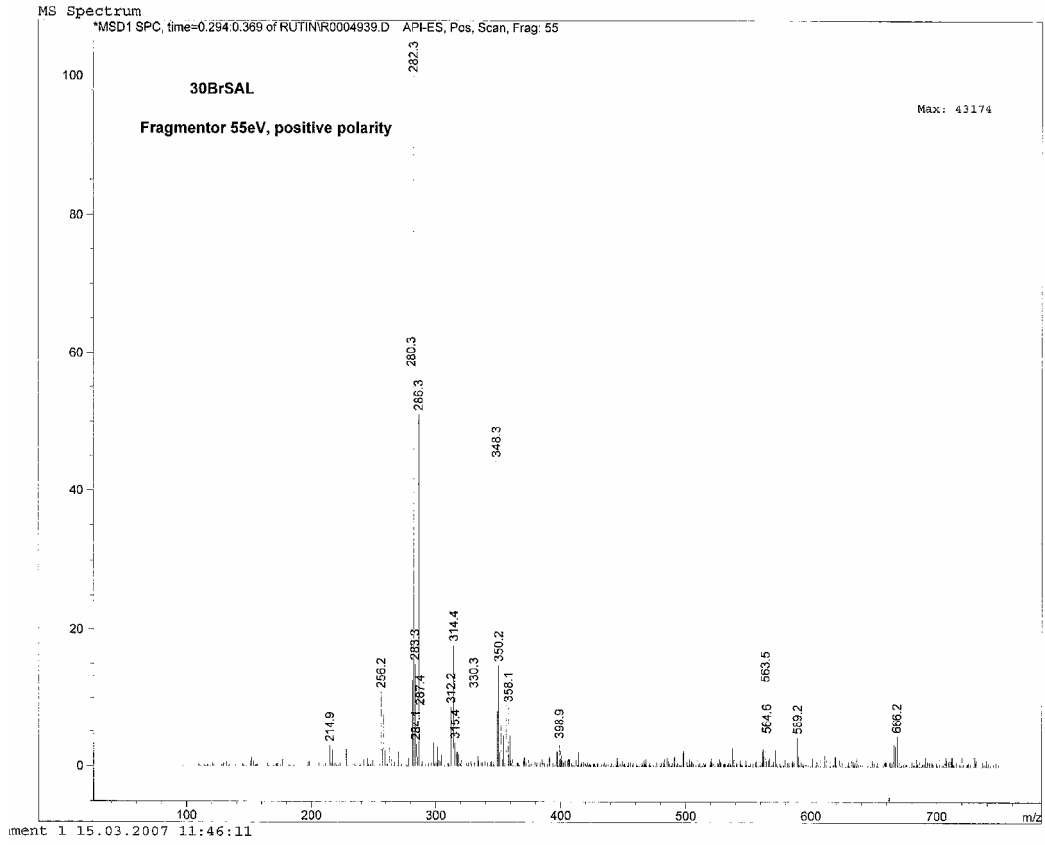
Bileşik (8)'in kütle spektrumu



Bileşik (9)'un kütle spektrumu

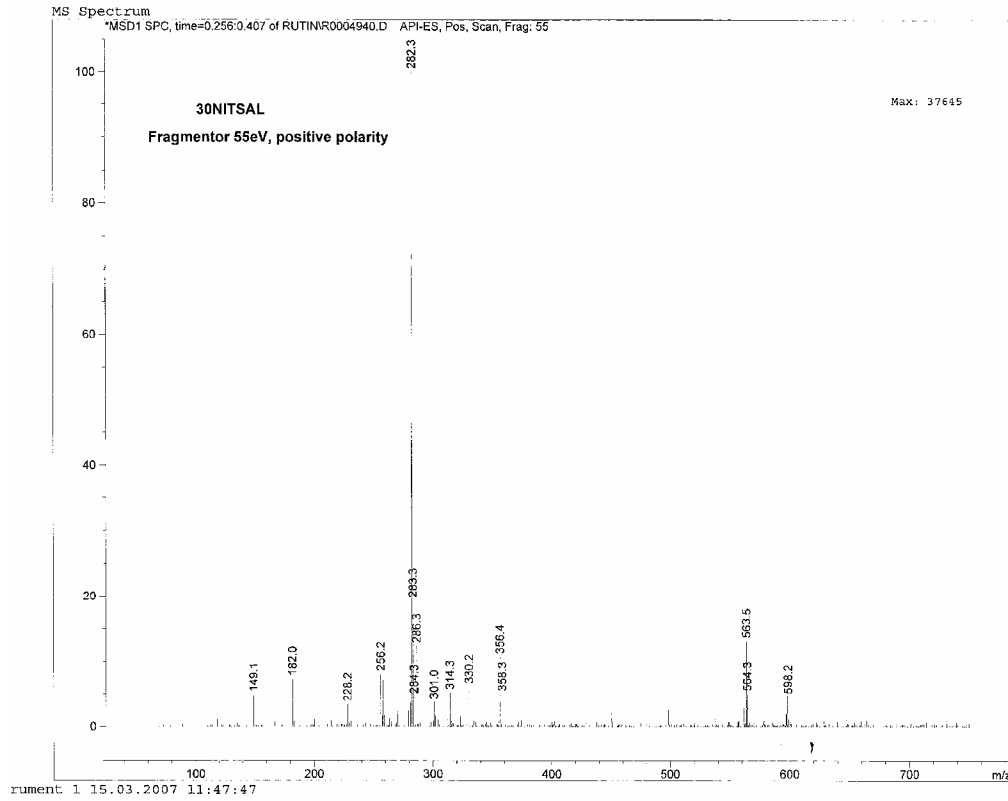


Bileşik (10)'un kütle spektrumu



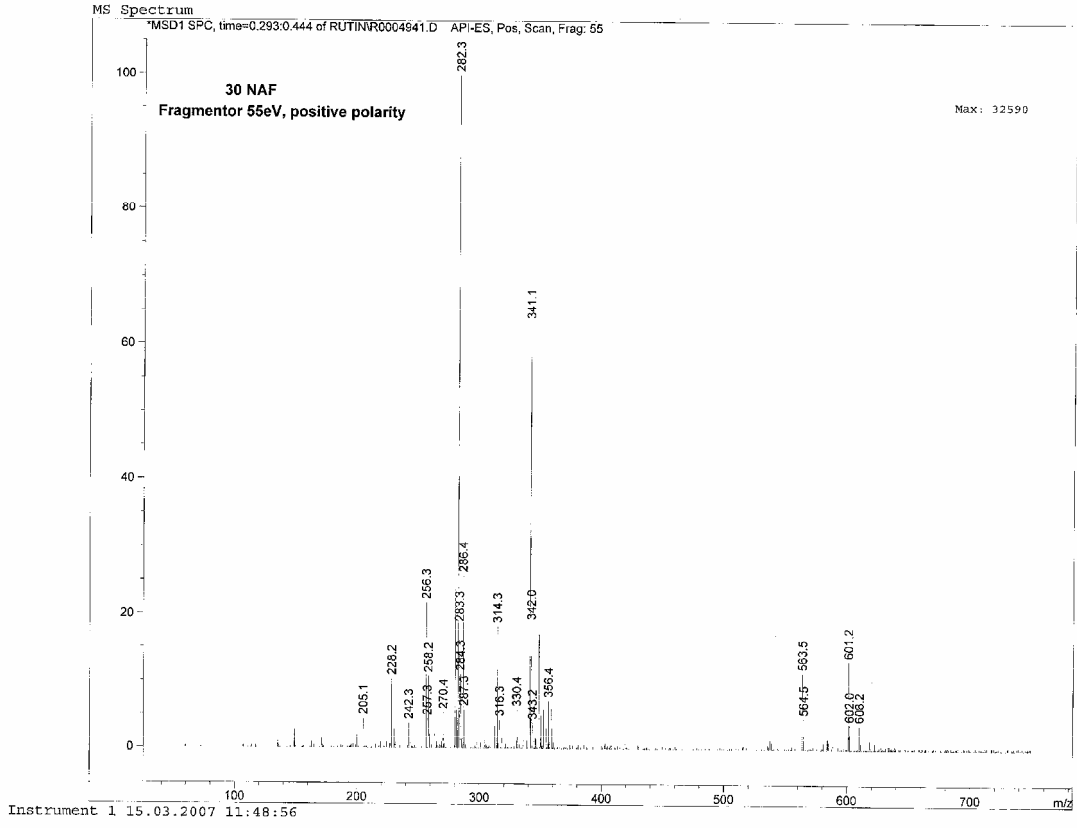
Page 1 of 1

Bileşik (11)'in kütle spektrumu



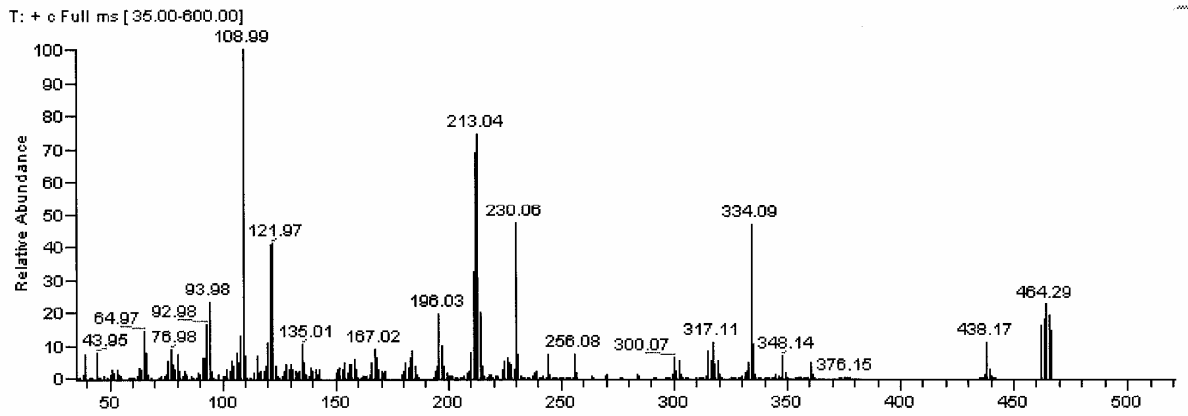
Page 1 of 1

Bileşik (12)'nin kütle spektrumu

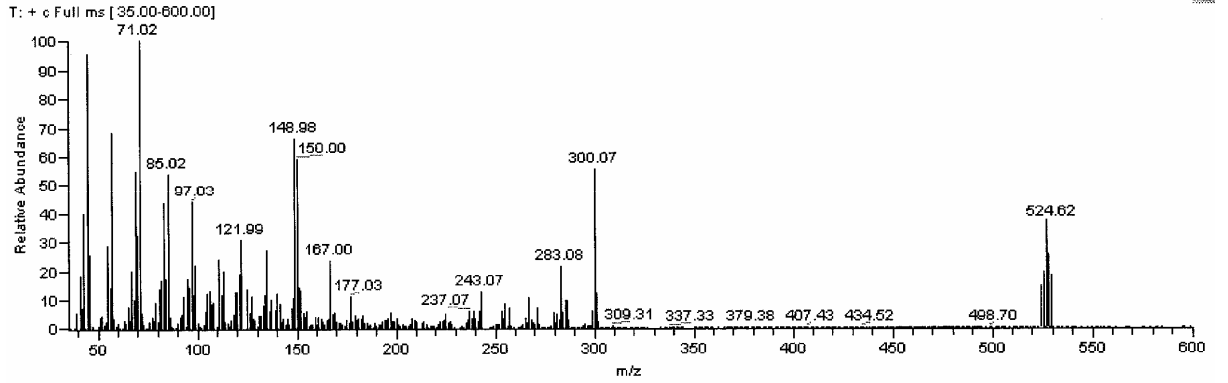


Page 1 of 1

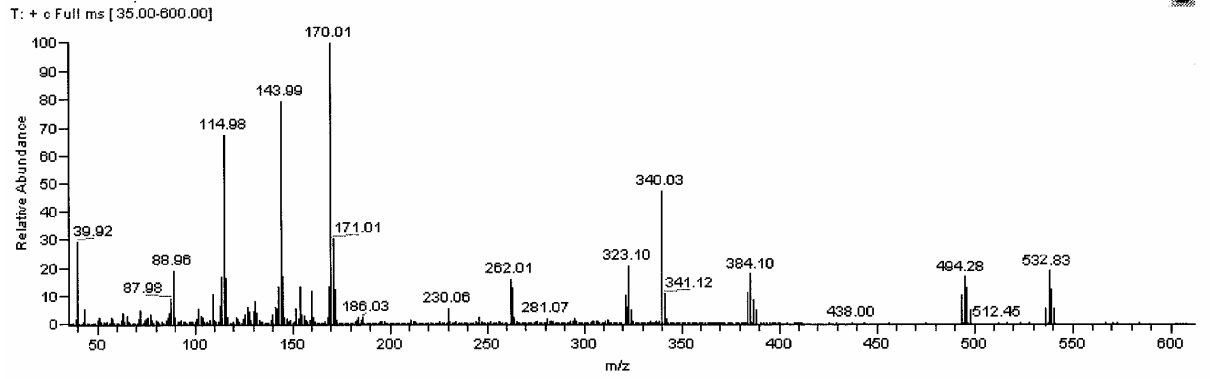
Bileşik (13)'ün kütle spektrumu



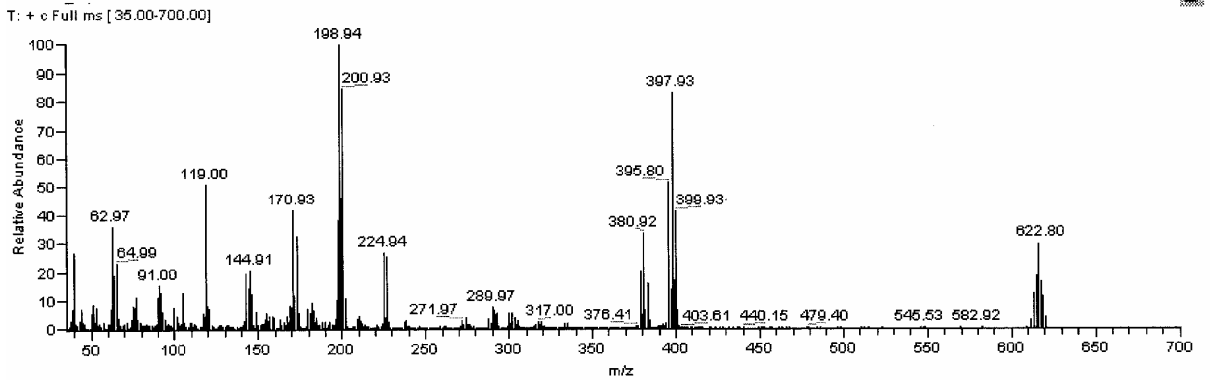
Bileşik (14)'ün kütle spektrumu



Bileşik (15)'in kütle spektrumu

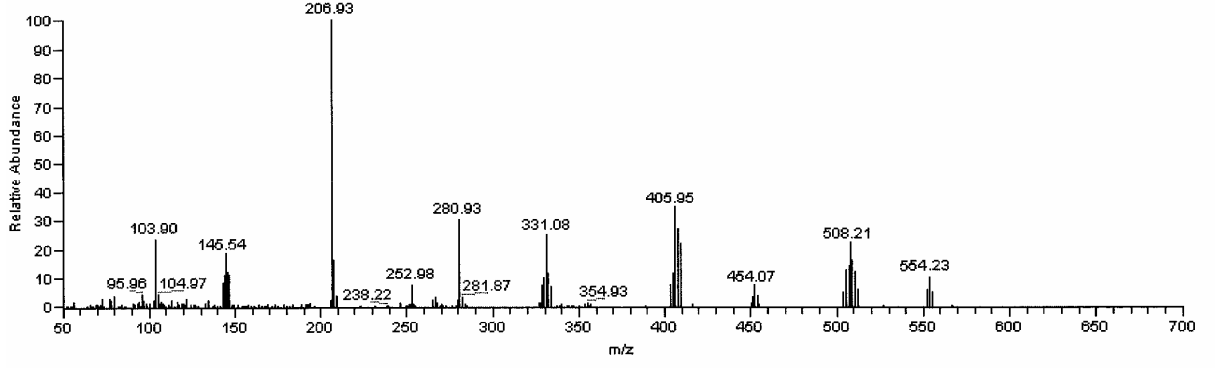


Bileşik (16)'nın kütle spektrumu



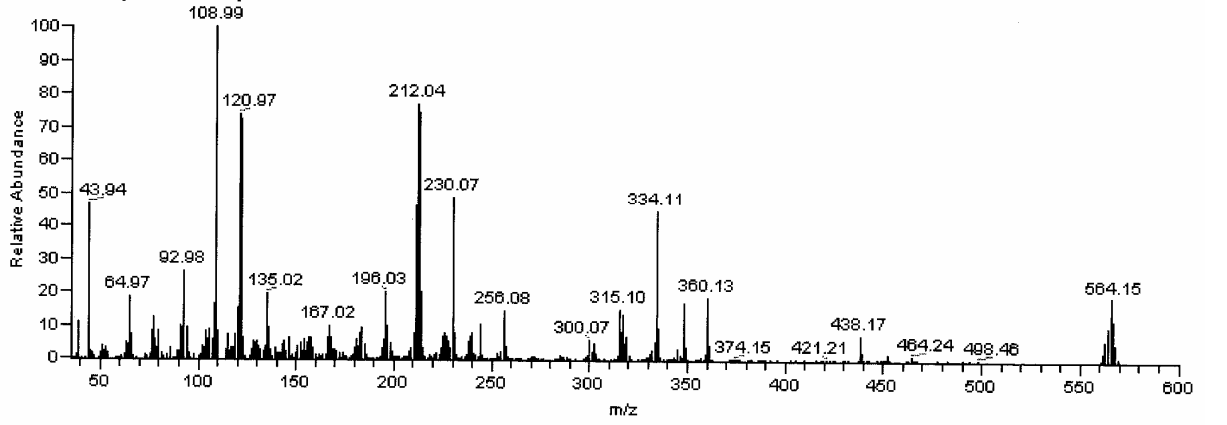
Bileşik (17)'nin kütle spektrumu

T: + e Full ms [50.00-700.00]

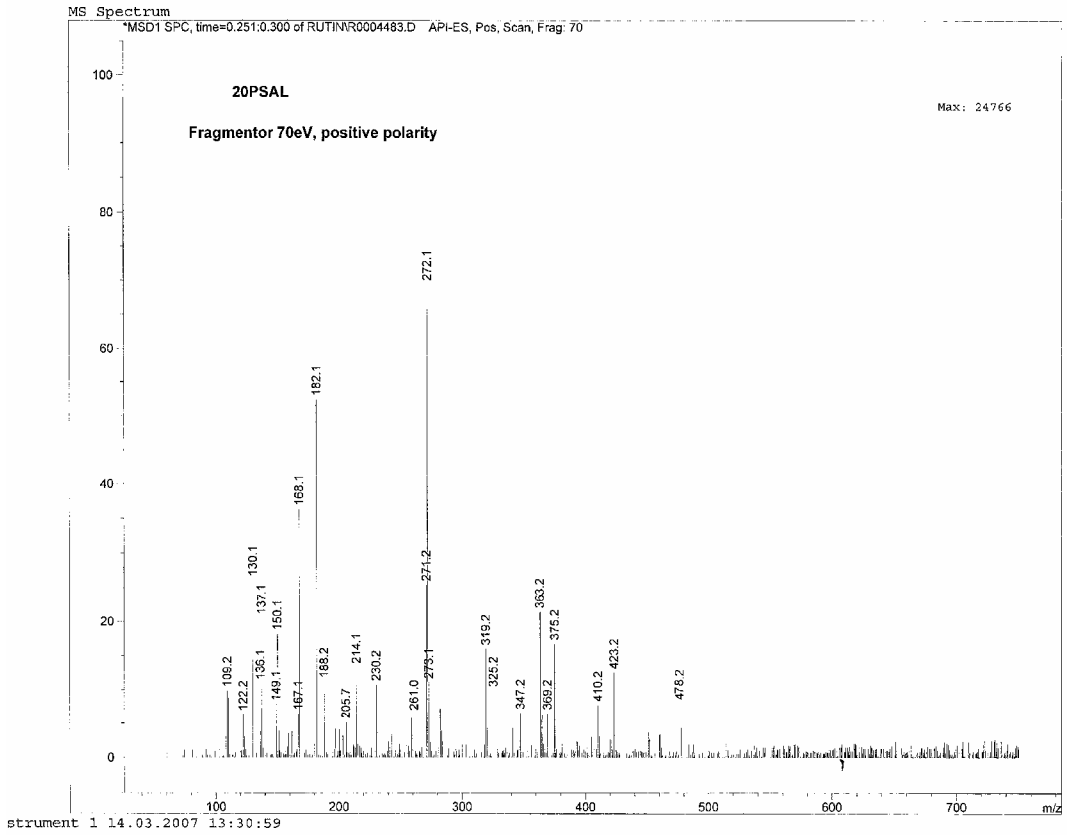


Bileşik (18)'in kütle spektrumu

T: + e Full ms [35.00-600.00]

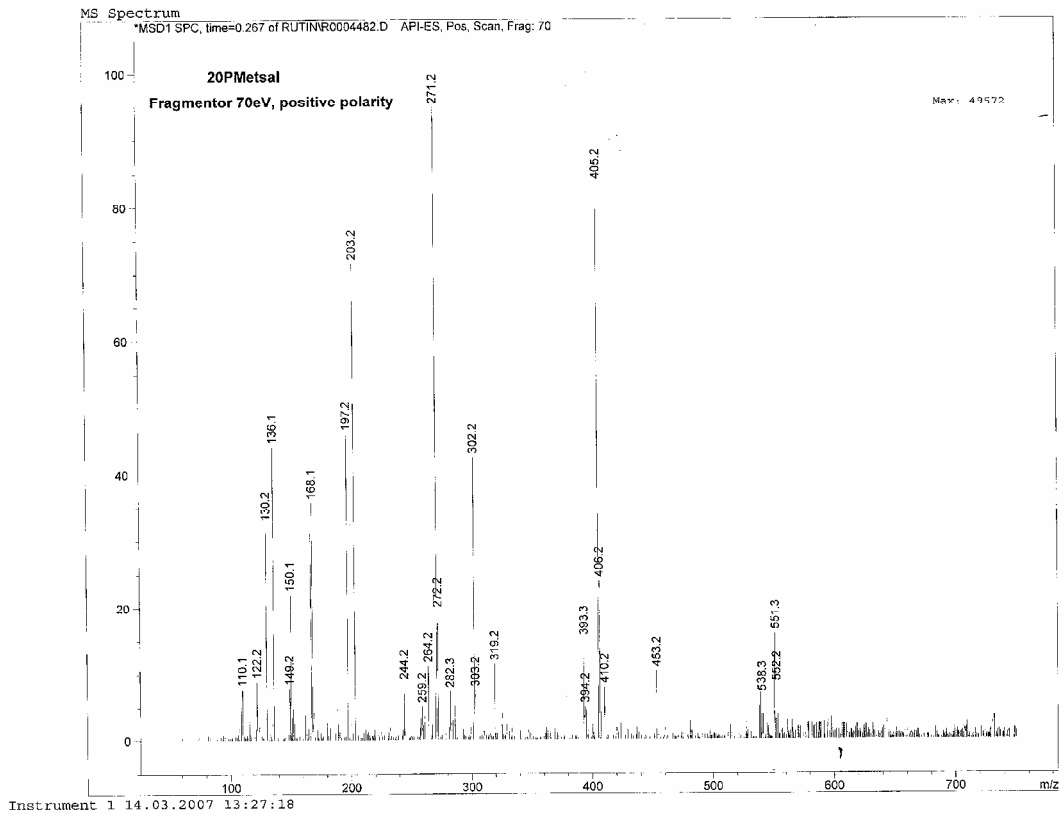


Bileşik (19)'un kütle spektrumu



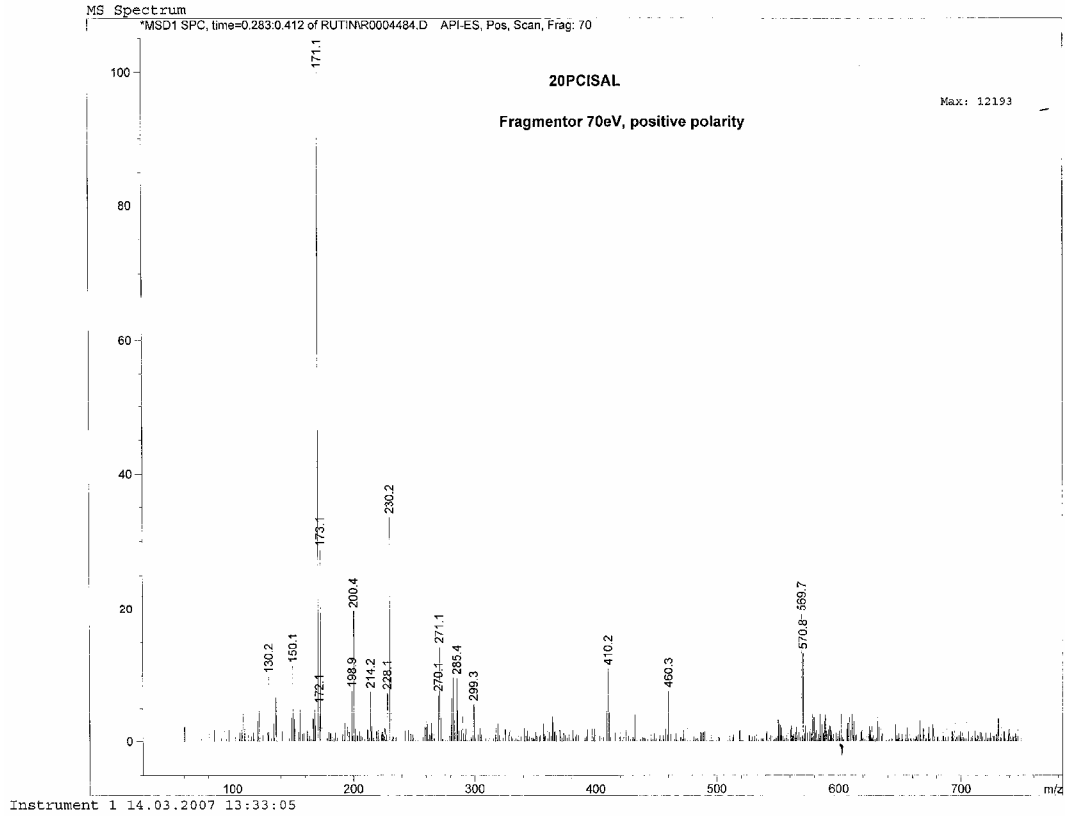
Page 1 of

Bileşik (20)'nin kütle spektrumu



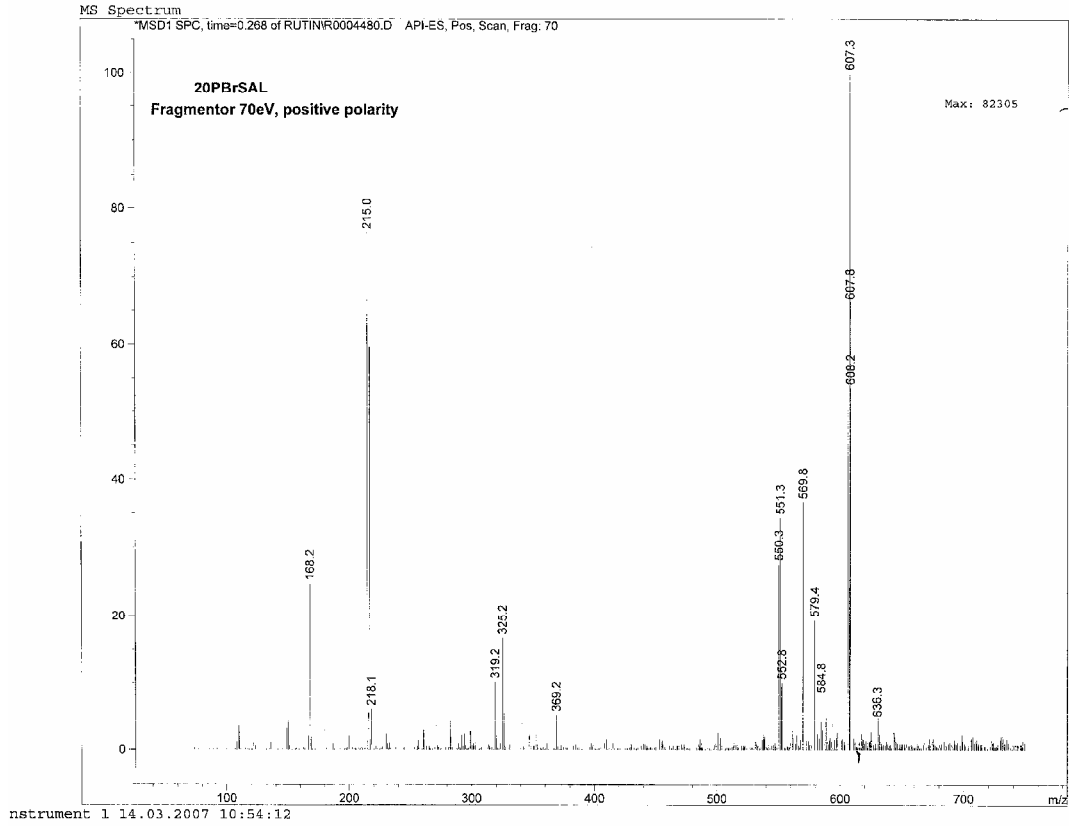
Page 1 of

Bileşik (21)'in kütle spektrumu



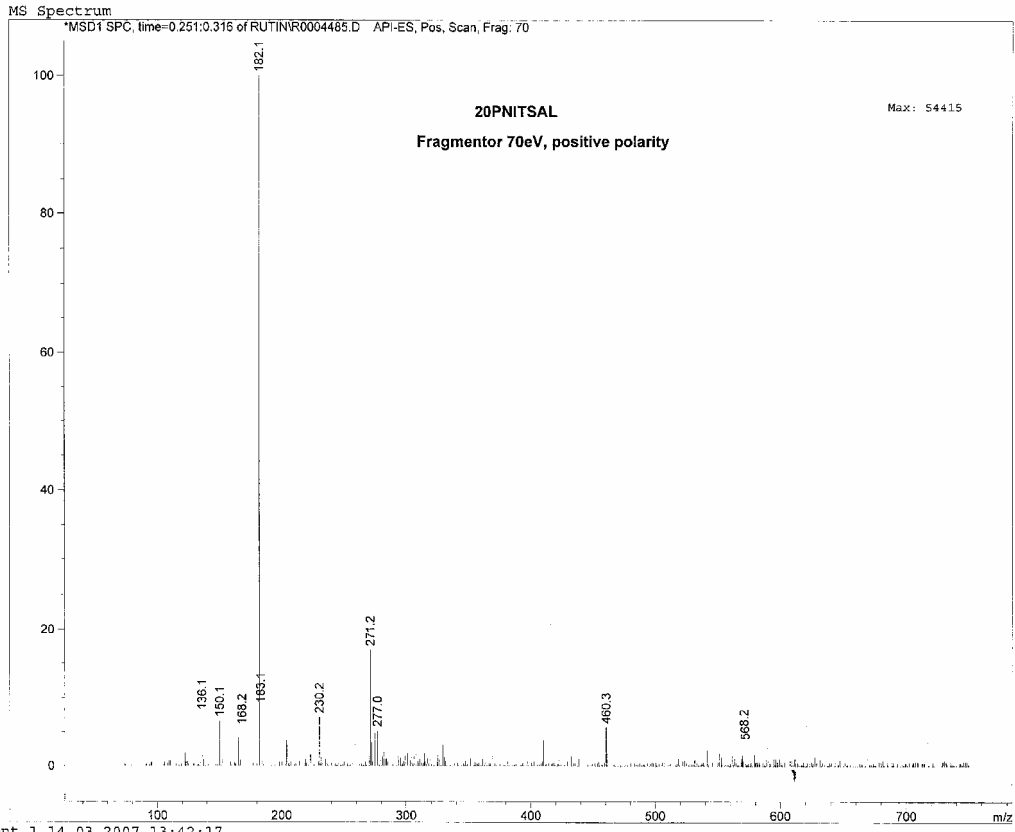
Page 1 of

Bileşik (22)'nin kütle spektrumu

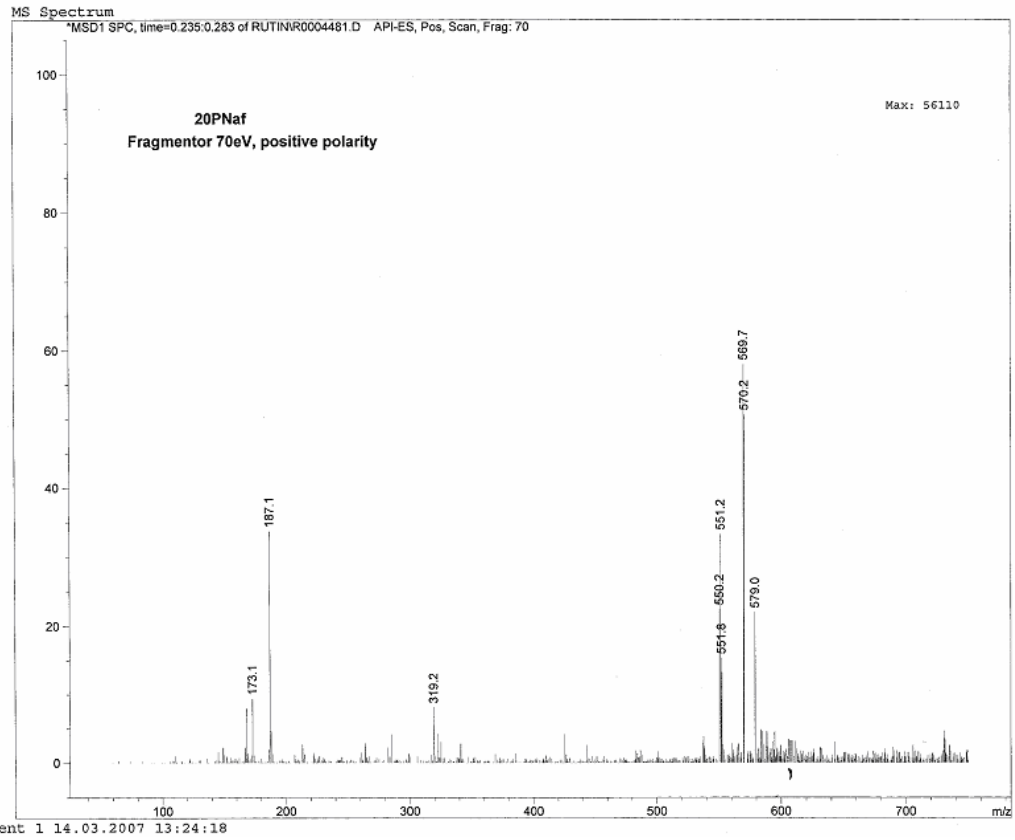


Page 1 of

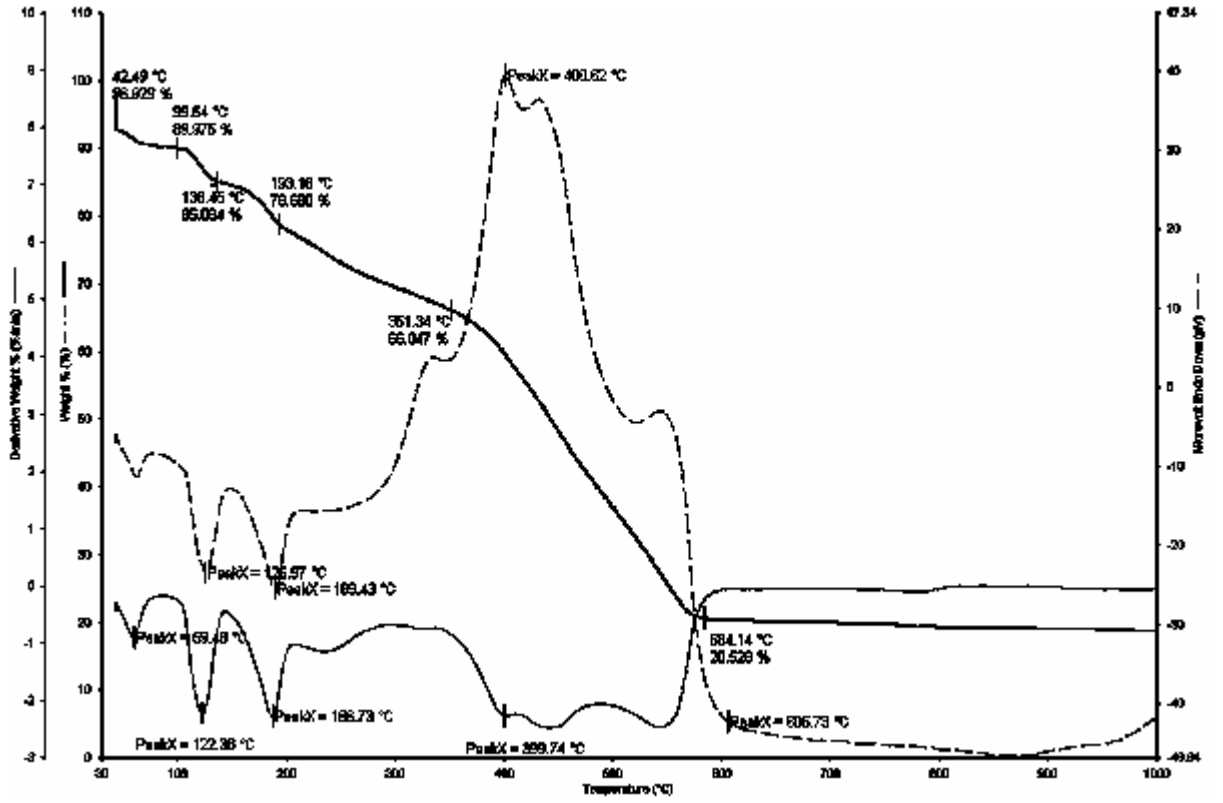
Bileşik (23)'ün kütle spektrumu



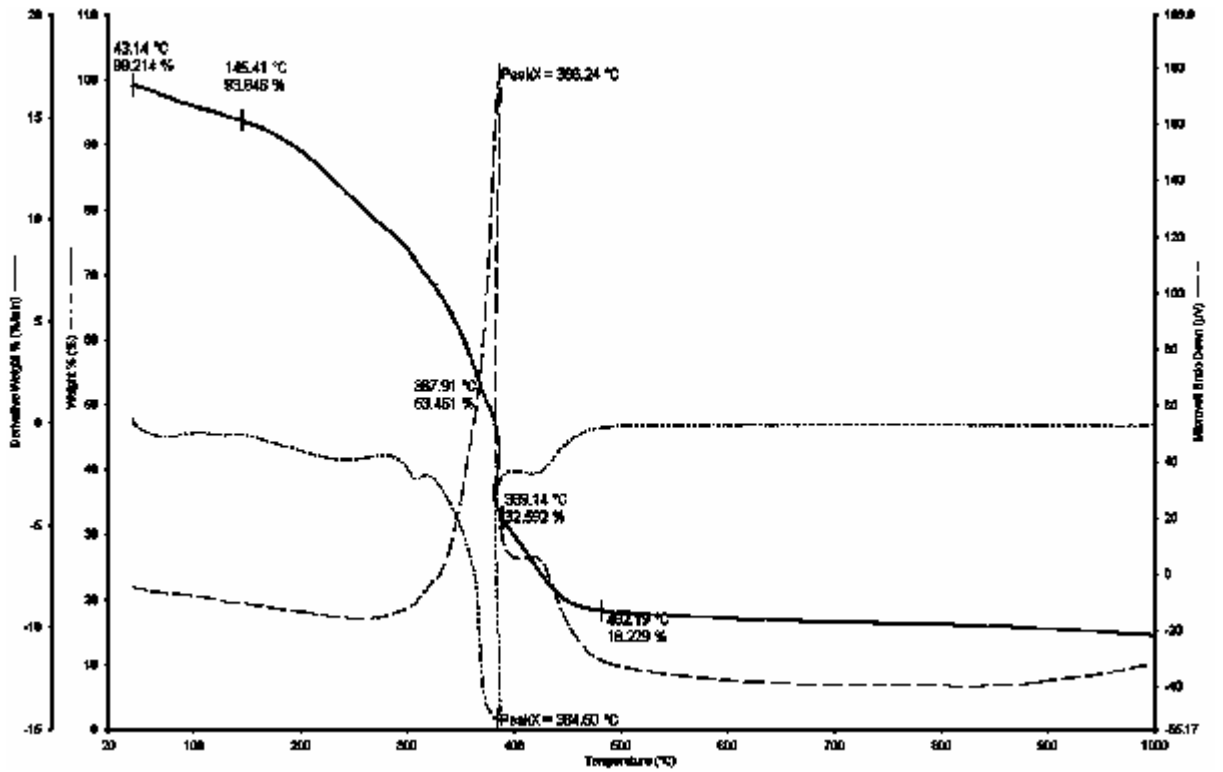
Bileşik (24)'ün kütle spektrumu



Bileşik (25)'in kütle spektrumu



Bileşik (25a)'nin DTA-TG spektrumu



Bileşik (25d)'nin DTA-TG spektrumu

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1.	Schiff Bazı Taç Eterlerin FT-IR Spektrum Verileri	55
Çizelge 5.2.	Komplekslerin FT-IR Spektrum Verileri	56
Çizelge 5.3.	Bileşik 2, 5 ve 7-24 'ün ¹ H-NMR Spektrum Verileri	59
Çizelge 5.4.	Bileşik 2, 5 ve 7-12 'nin ¹³ C-NMR Spektrum Verileri	61
Çizelge 5.5.	Bileşik 14-18 ve 20-24 'ün ¹³ C-NMR Spektrum Verileri.....	62
Çizelge 5.6.	Bileşiklerin Element Analizi Verileri.....	64
Çizelge 5.7.	Bileşik 8-13 'ün Antimikrobiyal Aktiviteleri.....	67
Çizelge 5.8.	Bileşik 14-19 'un Antimikrobiyal Aktiviteleri.....	68
Çizelge 5.9.	Bileşik 20-25 'in Antimikrobiyal Aktiviteleri.....	69
Çizelge 5.10.	Bileşik 8a-8f ve 13a-13f 'nin Antimikrobiyal Aktiviteleri	70
Çizelge 5.11.	Bileşik 14a-14f ve 19a-19f 'nin Antimikrobiyal Aktiviteleri	71
Çizelge 5.12.	Bileşik 20a-20f ve 25a-25f 'nin Antimikrobiyal Aktiviteleri	72

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

Bileşik (2)'nin IR spektrumu	I
Bileşik (3)'ün IR spektrumu	I
Bileşik (4)'ün IR spektrumu	II
Bileşik (5)'in IR spektrumu	II
Bileşik (6)'nın IR spektrumu	III
Bileşik (7)'nin IR spektrumu	III
Bileşik (8)'in IR spektrumu	IV
Bileşik (9)'un IR spektrumu	IV
Bileşik (10)'un IR spektrumu	V
Bileşik (11)'in IR spektrumu	V
Bileşik (12)'nin IR spektrumu	VI
Bileşik (13)'ün IR spektrumu	VI
Bileşik (14)'ün IR spektrumu	VII
Bileşik (15)'in IR spektrumu	VII
Bileşik (16)'nın IR spektrumu	VIII
Bileşik (17)'nin IR spektrumu	VIII
Bileşik (18)'in IR spektrumu	IX
Bileşik (19)'un IR spektrumu	IX
Bileşik (20)'nin IR spektrumu	X
Bileşik (21)'in IR spektrumu	X
Bileşik (22)'nin IR spektrumu	XI
Bileşik (23)'ün IR spektrumu	XI
Bileşik (24)'ün IR spektrumu	XII
Bileşik (25)'in IR spektrumu	XII
Bileşik (7)'nin ¹ H NMR spektrumu	XIII
Bileşik (14)'ün ¹ H NMR spektrumu	XIII
Bileşik (15)'in ¹ H NMR spektrumu	XIV
Bileşik (16)'nın ¹ H NMR spektrumu	XIV
Bileşik (17)'nin ¹ H NMR spektrumu	XV
Bileşik (19)'un ¹ H NMR spektrumu	XV

Bileşik (20)'nin ¹ H NMR spektrumu	XVI
Bileşik (21)'in ¹ H NMR spektrumu	XVI
Bileşik (22)'nin ¹ H NMR spektrumu	XVII
Bileşik (23)'ün ¹ H NMR spektrumu	XVII
Bileşik (24)'ün ¹ H NMR spektrumu	XVIII
Bileşik (25)'in ¹ H NMR spektrumu	XVIII
Bileşik (5)'in ¹³ C NMR spektrumu	XIX
Bileşik (7)'nin ¹³ C NMR spektrumu	XIX
Bileşik (8)'in ¹³ C NMR spektrumu	XIX
Bileşik (9)'un ¹³ C NMR spektrumu	XX
Bileşik (10)'un ¹³ C NMR spektrumu	XX
Bileşik (11)'in ¹³ C NMR spektrumu	XX
Bileşik (12)'nin ¹³ C NMR spektrumu	XXI
Bileşik (13)'ün ¹³ C NMR spektrumu	XXI
Bileşik (14)'ün ¹³ C NMR spektrumu	XXI
Bileşik (15)'in ¹³ C NMR spektrumu	XXII
Bileşik (16)'nin ¹³ C NMR spektrumu	XXII
Bileşik (17)'nin ¹³ C NMR spektrumu	XXII
Bileşik (18)'in ¹³ C NMR spektrumu	XXIII
Bileşik (19)'un ¹³ C NMR spektrumu	XXIII
Bileşik (20)'nin ¹³ C NMR spektrumu	XXIII
Bileşik (21)'in ¹³ C NMR spektrumu	XXIV
Bileşik (22)'nin ¹³ C NMR spektrumu	XXIV
Bileşik (23)'ün ¹³ C NMR spektrumu	XXIV
Bileşik (24)'ün ¹³ C NMR spektrumu	XXV
Bileşik (25)'in ¹³ C NMR spektrumu	XXV
Bileşik (8-13)'ün UV-VIS. spektrumu	XXVI
Bileşik (14-19)'un UV-VIS. spektrumu	XXVI
Bileşik (20-25)'in UV-VIS. spektrumu	XXVII
Bileşik (8a-8f)'nin UV-VIS. spektrumu	XXVII
Bileşik (13a-13f)'nin UV-VIS. spektrumu	XXVIII
Bileşik (14a-14f)'nin UV-VIS. spektrumu	XXVIII

Bileşik (19a-19f)'nin UV-VIS. spektrumu	XXIX
Bileşik (20a-20f)'nin UV-VIS. spektrumu	XXIX
Bileşik (25a-25f)'nin UV-VIS. spektrumu	XXX
Bileşik (2)'nin kütle spektrumu	XXXI
Bileşik (5)'in kütle spektrumu	XXXI
Bileşik (7)'nin kütle spektrumu	XXXII
Bileşik (8)'in kütle spektrumu	XXXII
Bileşik (9)'un kütle spektrumu.....	XXXIII
Bileşik (10)'un kütle spektrumu.....	XXXIII
Bileşik (11)'in kütle spektrumu	XXXIV
Bileşik (12)'nin kütle spektrumu	XXXIV
Bileşik (13)'ün kütle spektrumu.....	XXXV
Bileşik (14)'ün kütle spektrumu.....	XXXV
Bileşik (15)'in kütle spektrumu	XXXVI
Bileşik (16)'nın kütle spektrumu	XXXVI
Bileşik (17)'nin kütle spektrumu	XXXVI
Bileşik (18)'in kütle spektrumu	XXXVII
Bileşik (19)'un kütle spektrumu.....	XXXVII
Bileşik (20)'nin kütle spektrumu	XXXVIII
Bileşik (21)'in kütle spektrumu	XXXVIII
Bileşik (22)'nin kütle spektrumu	XXXIX
Bileşik (23)'ün kütle spektrumu.....	XXXIX
Bileşik (24)'ün kütle spektrumu.....	XL
Bileşik (25)'in kütle spektrumu	XL
Bileşik (25a)'nın DTA-TG spektrumu.....	XLI
Bileşik (25d)'nin DTA-TG spektrumu	XLI

YAŞAM ÖYKÜŐÜ

1975 yılında Sinop'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Sinop'ta tamamladı.1993 yılında girdiği Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği (Almanca) Bölümü'nden 1999 yılında mezun olarak Kimya Öğretmeni unvanını aldı. 2000–2003 yılları arasında Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimini tamamladı. 2003 yılında Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda doktora öğrenimine başladı. 2003 yılından beri Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Eğitim Fakültesi'nde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.