

T.C.
RİZE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİS-N₂O₂ DONÖR DÜZENLENMESİ İÇEREN İKİ YENİ
MAKROASİKLİK SCHİFF BAZI LİGANDI ve
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU

Kaan KARAOĞLU

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Kerim SERBEST

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

RİZE - 2009

T.C.
RİZE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİMDALI

BİS-N₂O₂ DONÖR DÜZENLENMESİ İÇEREN İKİ YENİ MAKROASIKLIK SCHIFF
BAZI LİGANDI ve GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU

Kaan KARAOĞLU

YÜKSEK LİSANS



Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 12/06/2009

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 02/07/2009

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Kerim SERBEST

Jüri Üyesi : Doç. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Selçuk DEMİR

Enstitü Müdürü : Doç. Dr. Kerim SERBEST

RİZE, 2009

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Programında yapılmıştır.

Bu çalışmada literatürde bulunmayan yeni iki Schiff bazı ligandı ve homodinükleer Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) kompleksleri sentezlenmiştir.

Tez çalışmalarım boyunca bana her türlü imkân ve desteği veren saygıdeğer hocam, Doç. Dr. Kerim SERBEST'e saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımını esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Kimyager Talat BARAN, Kimyager Mehtap BİLİCİ, Kimyager Adem DEMİR ve Kimyager Erkan YILMAZ'a, Arş. Gör. Mustafa EMİRİK, Arş. Gör. Serdar ÜLKER, Yrd. Doç. Dr. Asu USTA'ya, Doç. Dr. Şengül Alpay KARAOĞLU, Yrd. Doç. Dr. Cemal SANDALLI ve üniversite öğrenimim boyunca bilgi ve desteklerini aldığım bütün hocalarıma ayrıca teşekkür ederim.

Çalışmalarım yürütebilmem için gereken her türlü imkanı sağlayan Rize Üniversitesi Rektörü sayın Prof. Dr. Nazmi Turan OKUMUŞOĞLU'na teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 107T383 numaralı proje olarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca benden desteklerini esirgemeyen aileme saygı ve şükranlarımı sunarım.

Kaan KARAOĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	IV
SUMMARY.....	V
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
EK ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	X
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Schiff Bazlarının Sentezi.....	7
1.2. Schiff Bazlarının Oluşumuna Etki Eden Faktörler.....	9
1.3. Makrosiklik Schiff Bazlarının Sentezi.....	10
1.4. Schiff Bazlarında Tautomeri.....	12
1.5. Schiff Bazlarının Stereokimyası.....	12
1.6. Schiff Bazı Kompleksleri.....	13
1.6.1. Schiff bazı mangan kompleksleri.....	15
1.6.2. Schiff bazı nikel kompleksleri.....	16
1.6.3. Schiff bazı bakır kompleksleri.....	17
1.6.4. Schiff bazı çinko kompleksleri.....	18
1.7. Yapı Analizinde Kullanılan Yöntemler.....	19
1.7.1. IR spektroskopisi.....	19
1.7.2. UV-vis spektroskopisi.....	20
1.7.3. NMR spektroskopisi.....	20
1.7.4. Kütle spektrometrisi.....	20
1.7.5. Elementel analiz.....	21
1.7.6. Manyetik duyarlılık.....	21
1.7.7. Molar iletkenlik ölçümleri.....	22
1.8. Schiff Bazlarının Biyolojik Önemi.....	22
1.8.1. DNA ile etkileşimler.....	22
1.8.2. Nükleazlar.....	26

2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	27
2.1.	Kimyasallar.....	27
2.2.	Cihazlar.....	27
2.3.	Deneyleer.....	27
2.3.1.	Ligandların sentezi.....	27
2.3.1.1.	Fenil{(1E)-[2-({4-({1-[(E)-(fenilimino)metil]-2-naftil}oksi)-2,3-bis[({1-[(E)-(fenilimino)metil]-2-naftil}oksi)metil]büt-2-en-1-il}oksi)-1-naftil]metilen} amin sentezi, L ¹ , (2).....	27
2.3.1.2.	Metil{(1E)-[2-({4-({1-[(E)-(metilimino)metil]2-naftil}oksi)-2,3-bis[({1-[(E)-(metilimino)metil]-2-naftil}oksi)metil]büt-2-en-1-il}oksi)-1-naftil]metilen} amin sentezi, L ² , (7).....	28
2.3.2.	Komplekslerin sentezi.....	29
2.3.2.1.	[Mn ₂ L ¹ (ClO ₄) ₄] (3) kompleksinin sentezi	29
2.3.2.2.	[Ni ₂ L ¹ (ClO ₄) ₄], (4) kompleksinin sentezi	29
2.3.2.3.	[Cu ₂ L ¹ (ClO ₄) ₄], (5) kompleksinin sentezi.....	30
2.3.2.4.	[Zn ₂ L ¹ (ClO ₄) ₄], (6) kompleksinin sentezi.....	31
2.3.2.5.	[Mn ₂ L ² (ClO ₄) ₄], (8) kompleksinin sentezi.....	31
2.3.2.6.	[Ni ₂ L ² (ClO ₄) ₄], (9) kompleksinin sentezi.....	32
2.3.2.7.	[Cu ₂ L ² (ClO ₄) ₂](ClO ₄) ₂ , (10) kompleksinin sentezi.....	33
2.3.2.8.	[Zn ₂ L ² (ClO ₄) ₂](ClO ₄) ₂ , (11) kompleksinin sentezi.....	33
3.	BULGULAR.....	35
4.	TARTIŞMA.....	41
5.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	45
	KAYNAKLAR.....	49
	EKLER.....	55
	ÖZGEÇMİŞ.....	82

ÖZET

Bu çalışmada, tetraaftaldehit türevi iki yeni Schiff bazı ligandı ve dinükleer Mn(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-visible spektroskopisi, elementel analiz, kütle spektrometrisi, manyetik moment ve molar iletkenlik verileri ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin stekiometrisi elementel analiz ve kütle spektrometrisi ile belirlenmiş ve yapıları [M₂L(ClO₄)_n](ClO₄)_{4-n}, (M: Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve L: Schiff bazı) genel formülü ile gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Schiff Bazı, Geçiş Metalleri, N₂O₂ donör düzenlenmesi, NMR, Kütle Spektrometrisi

SUMMARY

TWO NOVEL MACROACYCLIC SCHIFF BASES CONTAINING BIS-N₂O₂ DONOR SET AND THEIR BINUCLEAR COMPLEXES SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

In this work, two novel macroacyclic Schiff bases derived from tetranaphthaldehyde derivative compound and their binuclear Mn(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes were synthesized. The structures of the compounds have been proposed by elemental analyses, spectroscopic data i.e. IR, ¹H and ¹³C-NMR, UV–Vis, electrospray ionisation mass spectra, molar conductivities and magnetic susceptibility measurements. The stoichiometries of the complexes derived from mass and elemental analysis correspond to the general formula [M₂L(ClO₄)_n](ClO₄)_{4-n}, (where M is Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and L represents the Schiff base ligands).

Keywords: Schiff base, Transition Metals, N₂O₂ donor set, NMR, Mass Spectra

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Λ	: Molar iletkenlik
μ	: Mikro
μ_{eff}	: Manyetik moment
ϵ	: Molar absorpsiyon katsayısı
AM1	: Austin Model 1
ATR-IR	: Attenuated Total Reflection Infrared
DMF	: N,N-dimetil-formamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DFT	: Density Functional Theory
EkoRI	: Nükleaz sınıfı bir enzim
ICP-AES	: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy
mL	: Mililitre
MBC	: Bakteri üremesini durduran en düşük konsantrasyon (Minimum Bactericidal Concentration)
Na-TPB	: Sodyum tetrafenilborat
PLP	: Pridoksal 5'-fosfat
PVC	: Poly vinilklorür
S_{N2}	: Bimoleküler Nükleofilik Süpstitüsyon reaksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Anti-tüberküloz aktivitesi gösteren 5-nitro-1H-indol-2,3-dion-3-[(4-okso-1,3-tiazolidin-2-ilidin)hidrazon] bileşiğinin yapısı.....	1
Şekil 2. Fenolün katalizör yardımı ile katekol ve hidrokinona yükseltgenmesi.....	2
Şekil 3. N,N-bis(o-hidroksi asetofenon)etilendiamin ligandı metal kompleksleri katalizörlüğünde fenolün yükseltgenmesi.....	2
Şekil 4. Pridoksal 5'-fosfat yapısı.....	3
Şekil 5. B ₆ vitamini kofaktörlü enzimlerde iç ve dış imin yapıları.....	4
Şekil 6. pH sensörü olarak sentezlenen N ¹ ,N ² -bis{(E,2E)-3-[4-dimetilamino) fenil]-2-propenilidin}-1,2-etandiamin bileşiğinin yapısı.....	5
Şekil 7. N ¹ ,N ² -bis{(E,2E)-3-[4-dimetilamino)fenil]-2-propenilidin}-1,2-etandiamin bileşiğinin protonasyonu.....	5
Şekil 8. Metilmalonil-CoA enzimine model olarak geliştirilen kobaloksim kompleksi.....	6
Şekil 9. Nikel konsantrasyonu ölçümü için geliştirilen Schiff bazı ligandının yapısı.....	7
Şekil 10. Schiff bazı oluşumunun genel mekanizması.....	8
Şekil 11. Hidrazin ve fenilhidrazin'lerin aldehit ve ketonlar ile kondenzasyonu.....	8
Şekil 12. Semikarbazit'lerin aldehit ve ketonlar ile kondenzasyonu.....	9
Şekil 13. α-,β-doymamış ketonların primer aminlerle reaksiyonları.....	9
Şekil 14. Dikarbonil bileşiklerinin diaminlerle reaksiyonları.	10
Şekil 15. 2,6-diamidopridinpirometan ligandının sentez şeması.....	11
Şekil 16. Schiff bazlarında enol-imin keto-amin tautomerisi.....	12
Şekil 17. 5-({2-[(2-Amino-1,3,4-tiyadiazol-5-il)metoksi]-fenoksi}metil)2-amino-1,3,4-tiyadiazol bileşiğinin yapısı.....	13
Şekil 18. Karboplatin kompleksinin yapısı.....	14
Şekil 19. Anti-tümör aktiviteye sahip ksantotoksin türevi Schiff bazı bileşiğinin yapısı....	14
Şekil 20. N,N'-bis(2-hidroksiasetofenilidin)-1,2-diaminopropan mangan (III) kompleksinin yapısı.....	15
Şekil 21. Difenilmetan molekülünün katalizör eşliğinde yükseltgenme reaksiyonu.....	15
Şekil 22. DNA yapısını parçalayan 2,2'-(oksaildiimino)bis (fenilglioksalat) Schiff bazı Ni(II) kompleksinin yapısı.....	16
Şekil 23. {Di-μ-okso-(1R,2S)-N-[2-indanol]-N-3-tert bütilsalisilaldiminato}bakır(II) kompleksinin yapısı.....	17
Şekil 24. Stiren ve etil diazoasetat molekülünün katalizör eşliğinde gerçekleşen	

reaksiyonu.....	18
Şekil 25. Katalizör eşliğinde CO ₂ ve epoksitlerden polikarbonatların sentez reaksiyonu. . .	18
Şekil 26. Polikarbonat sentez katalizi için tasarlanan Schiff bazı çinko kompleksi.....	19
Şekil 27. DNA'nın örnek yapısı.....	23
Şekil 28. DNA sarmal yapısı ve oyuklar.....	24
Şekil 29. Cis-platin kompleksinin guanin azotu üzerinden koordinasyonu ve DNA sarmal yapısının bozulması.....	24
Şekil 30. SG 2000 molekülünün DNA ile oluğa yerleşme etkileşimi.....	25
Şekil 31. DNA ile interkalasyon etkileşimi.....	25
Şekil 32. L ¹ ligandı, (2) sentez şeması.....	28
Şekil 33. L ² ligandı, (7) sentez şeması.....	28
Şekil 34. [Mn ₂ L ¹ (ClO ₄) ₄], (3) kompleksinin sentez şeması ve önerilen yapısı	29
Şekil 35. [Ni ₂ L ¹ (ClO ₄) ₄], (4) kompleksinin sentez şeması ve önerilen yapısı	30
Şekil 36. [Cu ₂ L ¹ (ClO ₄) ₄], (5) kompleksinin sentez şeması ve önerilen yapısı	30
Şekil 37. [Zn ₂ L ¹ (ClO ₄) ₄], (6) kompleksinin sentez şeması ve önerilen yapısı	31
Şekil 38. [Mn ₂ L ² (ClO ₄) ₄], (8) kompleksinin sentez şeması ve önerilen yapısı	32
Şekil 39. [Ni ₂ L ² (ClO ₄) ₄], (9) kompleksinin sentez şeması ve önerilen yapısı	32
Şekil 40. [Cu ₂ L ² (ClO ₄) ₂](ClO ₄) ₂ , (10) kompleksinin sentez şeması ve önerilen yapısı	33
Şekil 41. [Zn ₂ L ² (ClO ₄) ₂](ClO ₄) ₂ , (11) kompleksinin sentez şeması ve önerilen yapısı	34
Şekil 42. [Zn ₂ L ¹ (ClO ₄) ₄] (6) kompleksinin şematik fragmentasyonu.....	43
Şekil 43. Schiff bazı ligantlarının genel sentez şeması.....	45
Şekil 44. Homo dinükleer komplekslerin önerilen yapıları.....	46

EK ŞEKİLLER DİZİNİ

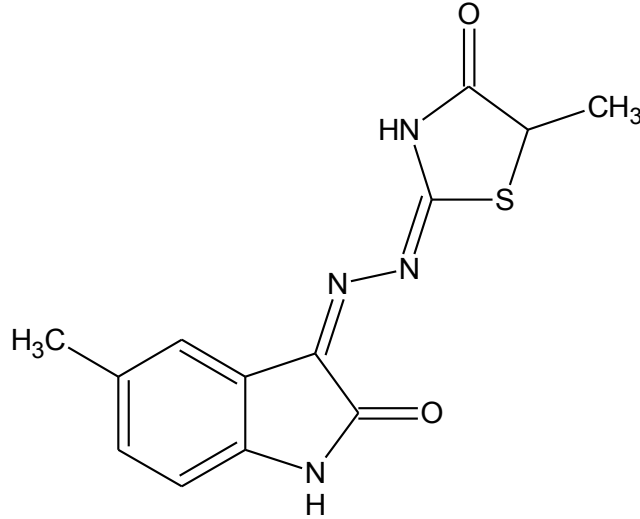
Ek Şekil 1. Tetra-naftaldehit (1) bileşiğinin ATR-IR spektrumu.....	56
Ek Şekil 2. L^1 , (2) ligandı IR (KBr) spektrumu.....	57
Ek Şekil 3. $[Mn_2L^1(ClO_4)_4]$, (3) kompleksinin IR (KBr) spektrumu.....	58
Ek Şekil 4. $[Ni_2L^1(ClO_4)_4]$, (4) kompleksinin IR (KBr) spektrumu.....	59
Ek Şekil 5. $[Cu_2L^1(ClO_4)_4]$, (5) kompleksinin IR (KBr) spektrumu.....	60
Ek Şekil 6. $[Zn_2L^1(ClO_4)_4]$, (6) kompleksinin IR (KBr) spektrumu.....	61
Ek Şekil 7. L^2 , (7) ligandının ATR-IR spektrumu.....	62
Ek Şekil 8. $[Mn_2L^2(ClO_4)_4]$, (8) kompleksinin IR (KBr) spektrumu.....	63
Ek Şekil 9. $[Ni_2L^2(ClO_4)_4]$, (9) kompleksinin IR (KBr) spektrumu.....	64
Ek Şekil 10. $[Cu_2L^2(ClO_4)_2](ClO_4)_2$, (10) kompleksinin IR (KBr) spektrumu.....	65
Ek Şekil 11. $[Zn_2L^2(ClO_4)_2](ClO_4)_2$, (11) kompleksinin IR (KBr) spektrumu.....	66
Ek Şekil 12. L^1 , (2) ligandının $(CDCl_3)$ 1H -NMR spektrumu.....	67
Ek Şekil 13. L^1 , (2) ligandının $(CDCl_3)$ ^{13}C -NMR spektrumu.....	68
Ek Şekil 14. L^1 , (2) ligandının APT spektrumu.....	69
Ek Şekil 15. L^2 , (7) ligandının $(CDCl_3)$ 1H -NMR spektrumu.....	70
Ek Şekil 16. L^2 , (7) bileşiğinin $(CDCl_3)$ ^{13}C -NMR spektrumu.....	71
Ek Şekil 17. $[Zn_2L^1(ClO_4)_4]$ (6) kompleksinin $(CDCl_3)$ 1H -NMR spektrumu.....	72
Ek Şekil 18. $[Zn_2L^2(ClO_4)_2](ClO_4)_2$ (11) kompleksinin (DMSO- d_6) 1H -NMR spektrumu.....	73
Ek Şekil 19. L^1 , (2) ligandının kütle spektrumu.....	74
Ek Şekil 20. $[Mn_2L^1(ClO_4)_4]$, (3) kompleksinin kütle spektrumu.....	75
Ek Şekil 21. $[Ni_2L^1(ClO_4)_4]$, (4) kompleksinin kütle spektrumu.....	76
Ek Şekil 22. $[Cu_2L^1(ClO_4)_4]$, (5) kompleksinin kütle spektrumu.....	77
Ek Şekil 23. $[Zn_2L^1(ClO_4)_4]$, (6) kompleksinin kütle spektrumu.....	78
Ek Şekil 24. L^2 , (7) ligandının kütle spektrumu.....	79
Ek Şekil 25. $[Mn_2L^2(ClO_4)_4]$, (8) kompleksinin kütle spektrumu.....	80
Ek Şekil 26. $[Cu_2L^2(ClO_4)_2](ClO_4)_2$, (10) kompleksinin kütle spektrumu.....	81
Ek Şekil 27. $[Zn_2L^2(ClO_4)_2](ClO_4)_2$, (11) kompleksinin kütle spektrumu.....	82

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1. N,N-bis(o-hidroksi asetofenon)etilendiamin ligandının Fe(III), Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin fenolü yükseltgeme kapasitesi.....	3
Tablo 2. Asetonitril ortamında anyonların reseptör bağlanma afinite sabitleri.....	12
Tablo 3. Difenilmetan molekülünün farklı çözücülerde yükseltgenmesi.....	16
Tablo 4. İmin gruplarının IR spektrumundaki frekansları.....	20
Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin fiziksel ve analitik özellikleri.....	36
Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR bandları (cm ⁻¹).....	37
Tablo 7. Schiff bazı ligandları ve komplekslerinin elektronik geçişleri.....	38
Tablo 8. Schiff bazı ligandlarının CDCl ₃ çözücüsündeki ¹ H-NMR verileri (ppm).....	39
Tablo 9. Schiff bazı Zn(II) komplekslerinin ¹ H-NMR spektral verileri (ppm).....	40

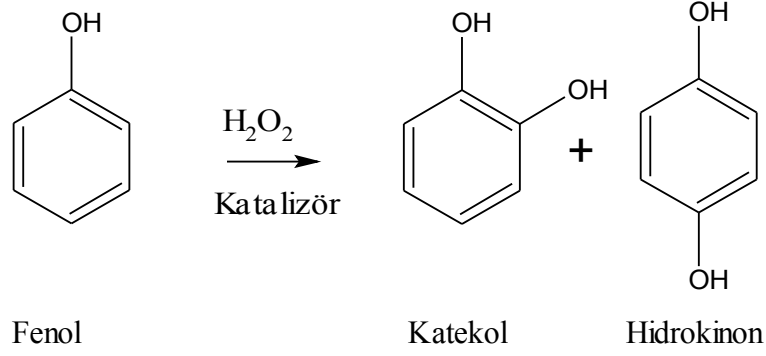
1. GENEL BİLGİLER

Biyoanorganik kimya alanının gelişimi, pek çok kompleksin biyolojik olarak önemli türlere model teşkil edebileceği düşüncesi ile birlikte Schiff bazlarına olan ilgiyi de arttırmıştır [1-3]. Schiff bazları sadece farmakolojik özellik olarak anti-bakteriel, anti-kanser, anti-viral, anti-fungal özellikleri ile değil, ayrıca biyokimyasal öneme sahip olan anyon ve metalleri içermesi bakımından çok büyük öneme sahiptirler [4-8]. Schiff bazları üzerine yapılan bir anti-tüberküloz aktivitesi çalışmasında sentezlenen 5-nitro-1H-indol-2,3-dion-3-[(4-okso-1,3-tiazolidin-2-ilidin)hidrazon] bileşiği (Şekil 1) Mycobacterium tuberculosis'e karşı etkili olduğu gözlenmiştir [9].



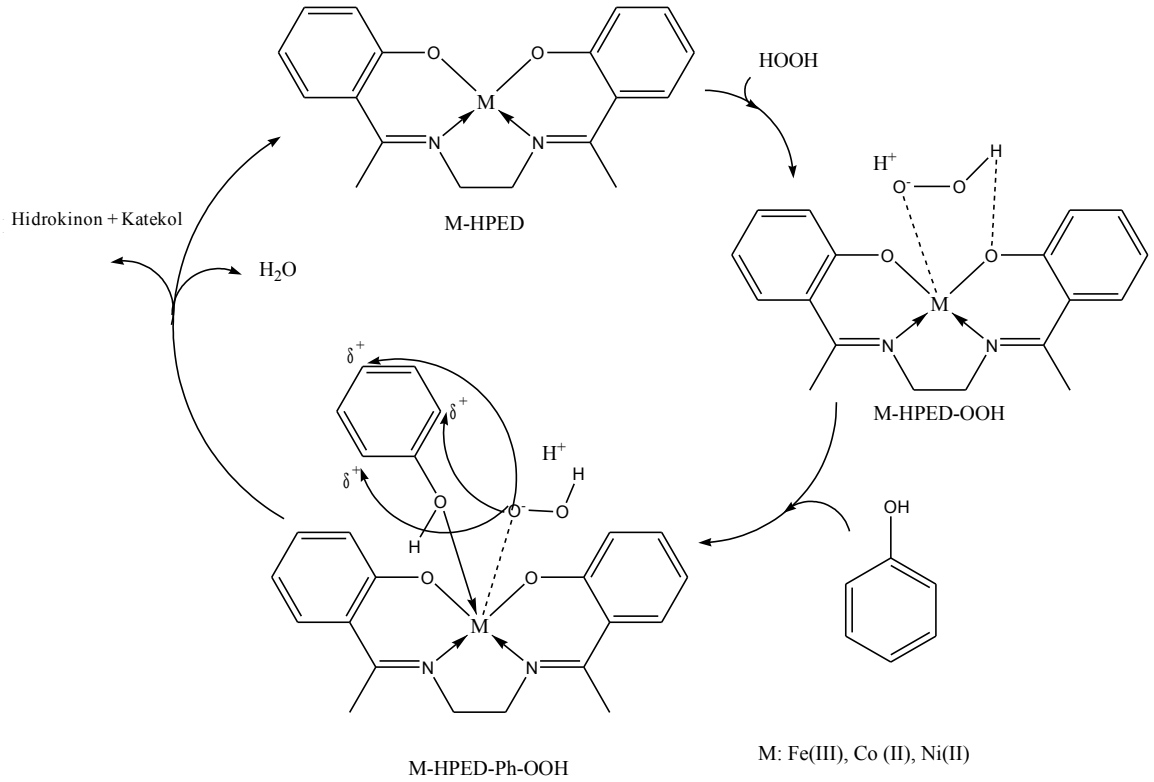
Şekil 1. Anti-tüberküloz aktivitesi gösteren 5-nitro-1H-indol-2,3-dion-3-[(4-okso-1,3-tiazolidin-2-ilidin)hidrazon] bileşiğinin yapısı

Son yirmi yılda, Schiff bazı metal kompleksleri karbonilasyon, hidroformilasyon, indirgenme-yükseltgenme, epoksidasyon ve hidroliz reaksiyonlarını katalizleme özelliklerinden ötürü ilgi çekmektedirler [10-15]. Schiff bazı kompleksleri ile fenol, katekol ve hidrokinona yükseltgenebilmektedir (Şekil 2).



Şekil 2. Fenolün katalizör yardımı ile katekol ve hidrokinona yükseltgenmesi

Bu amaçla sentezlenmiş olan N,N-bis(o-hidroksi asetofenon)etilendiamin ligandının (HPED) fenolü katekol ve hidrokinona yükseltgeme reaksiyon mekanizması Şekil 3'de, oluşan ürün oranları Tablo 1'de verilmiştir [16].

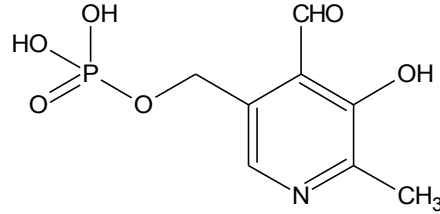


Şekil 3. N,N-bis(o-hidroksi asetofenon)etilendiamin ligandı metal kompleksleri katalizörlüğünde fenolün yükseltgenmesi

Tablo 1. N,N-bis(o-hidroksi asetofenon)etilendiamin ligandının Fe(III), Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin fenolü yükseltgeme kapasitesi

Zaman (dk)	Fenolün yüzde döznüşümü		
	HPED-Fe	HPED-Co	HPED-Ni
0	0.0	0.0	0.0
15	18.3	4.4	5.6
30	28.6	19.5	18.7
45	38.0	24.9	29.0
60	45.6	30.0	37.1
90	50.8	33.6	43.3
240	57.0	39.9	49.6
720	58.0	41.1	50.0
1440	58.2	41.5	50.4

Biyosistemlerde Schiff bazlarının önemi ayrıca ortaya çıkmaktadır. Kofaktör olarak pridoksal 5'-fosfat (Şekil 4) gerektiren doğal enzimler, α -aminoasit substratlarının pek çok reaksiyonunu katalizler.

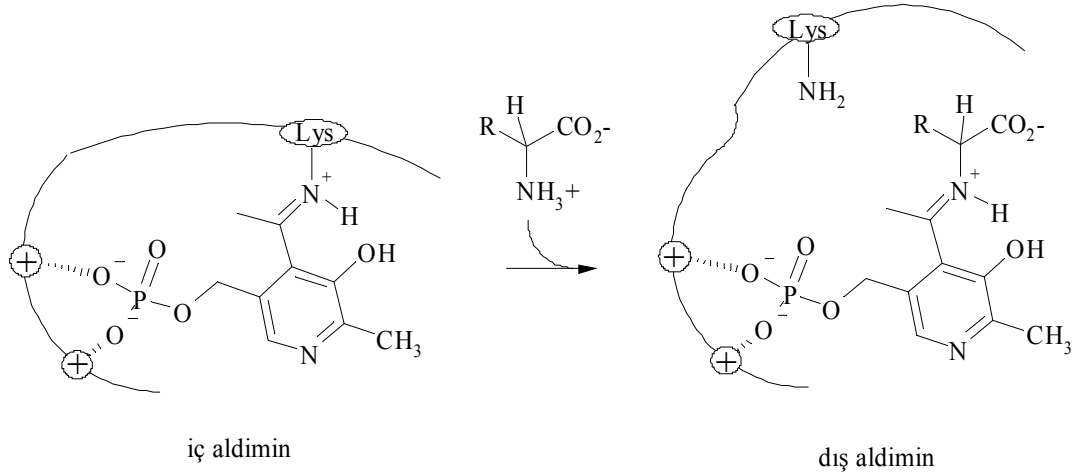


Şekil 4. Pridoksal 5'-fosfat yapısı

Bu reaksiyonlar;

- 1- α -karbon atomu üzerindeki kiral merkezin rasemizasyonu
- 2- α -amino asit ve α -keto asit arasındaki trans aminasyon
- 3- β - ya da γ - pozisyonundaki elektronegatif grubun eliminasyonu (bu reaksiyon sonucunda karşılık gelen α -keto asit ve amonyak oluşur)
- 4- β - ya da γ - pozisyonundaki bir grubun başka bir grupla yer değiştirmesi
- 5- α -karbon atomunun dekarboksilasyonu
- 6- α - ya da β - konumundaki C-C bağı ile aldolaz tipi tepkimeler şeklindedir.

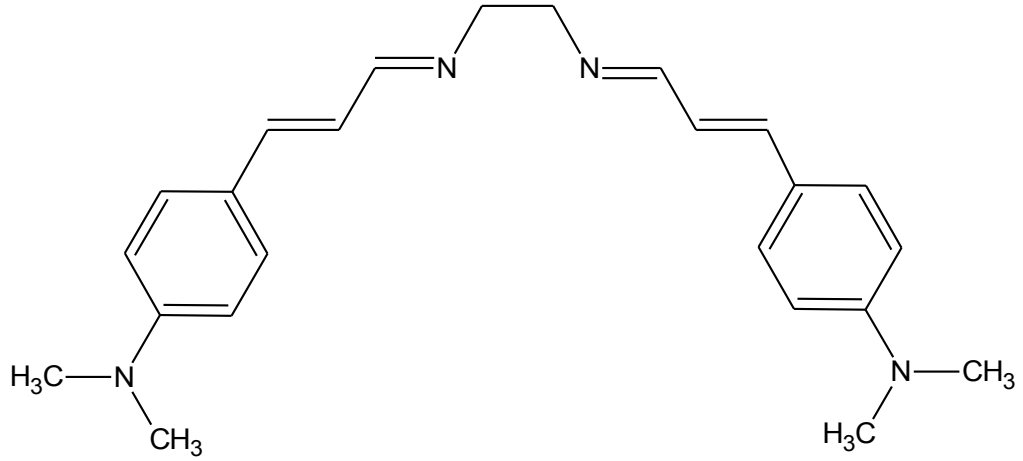
B₆ vitamini lizin birimi üzerinden iç aldimin Schiff bazı oluşumu ile apoproteine bağlanır. Koenzimin bağlanmasında pek çok kovalent olmayan etkileşim söz konusudur. İç aldiminin trans aminasyonu sonucunda dış aldimin Schiff bazı oluşur (Şekil 5) ve bu B₆ vitamini kofaktörlü enzimatik reaksiyonlar için bilinen bir ara üründür [17].



Şekil 5. B₆ vitamini kofaktörlü enzimlerde iç ve dış imin yapıları.

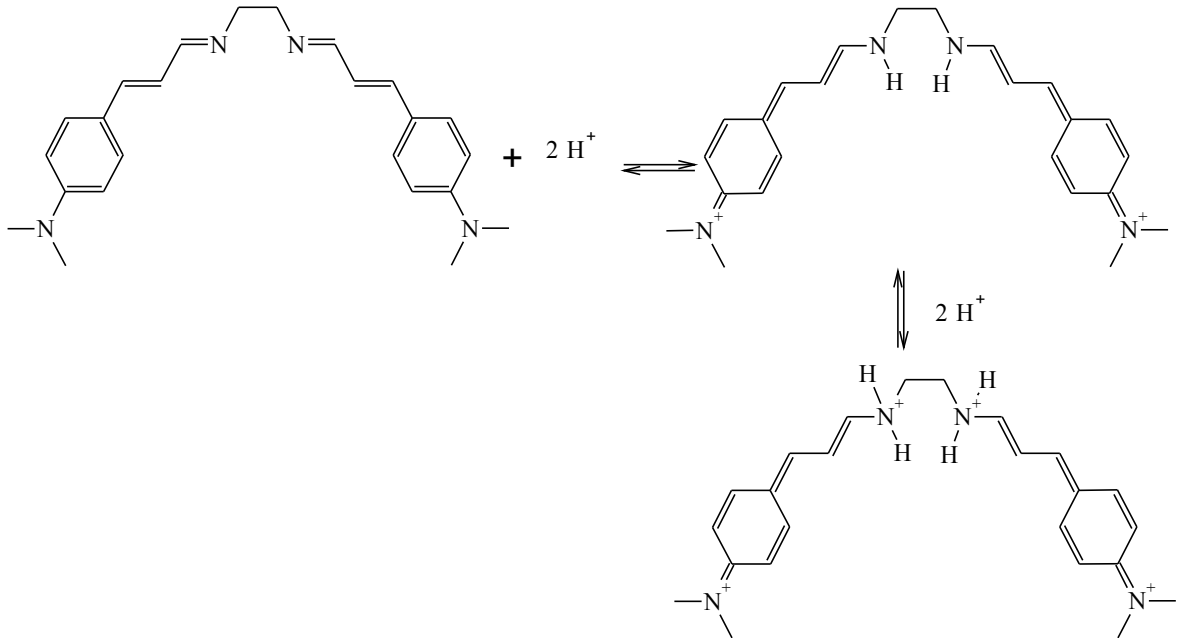
B₆ vitamini kofaktörlü enzimlere model olarak yapılan çalışmalar yaklaşık elli yıl öncesine gitmektedir ve öncü olarak Snell ve arkadaşları gösterilmektedir. Snell ve arkadaşları yaptıkları çalışmalar sonucunda metal iyonuna koordine olan amino asit türevi Schiff bazlarının bu tür reaksiyonları apoprotein olmadan katalizleme özelliğine sahip olduklarını belirlemişlerdir [17].

Schiff bazları sadece biyolojik ve katalitik özellikleri bakımından ilgi çekici değildir. Örnek olarak, kromofor gruplar içeren bileşiklerin pH'ya bağlı olarak renklerindeki değişimi araştırmalarda, biyoteknoloji, endüstri gibi pek çok teknik alanda kullanılmaktadır. Bu kapsamda pH değişimine göre optik özelliklerinde farklılık saptanan moleküller pH sensörleri olarak günümüzde kullanılmaktadır. Bu konuya örnek olarak, floresans özelliğe sahip Schiff bazlarının pH uygulamaları gösterilebilir. Burada fiber-optik prob içerisine yerleştirilen Schiff bazının (Şekil 6) pH değişimi lüminesans spektrumundaki yoğunluk değişimi ile saptanmıştır [18].



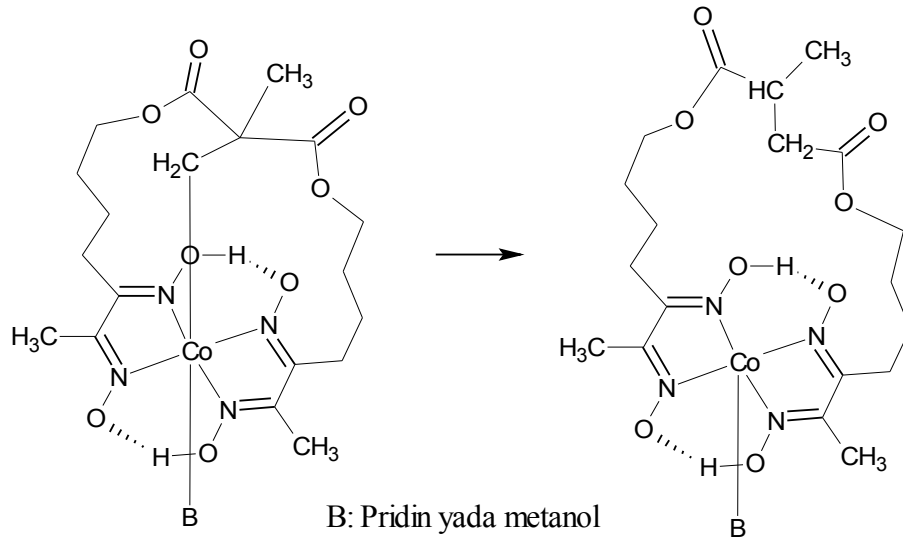
Şekil 6. pH sensörü olarak sentezlenen N¹,N²-bis{(E,2E)-3-[4-dimetilamino]fenil]-2-propenilidin}-1,2-etandiamin bileşiğinin yapısı

Schiff bazı bileşiği ortam pH'sına göre protonlanıp molekül içi yük transferi gerçekleşir. Protonlanan Schiff bazı bileşiğinin düşük pH değerlerinde lüminesans yoğunluğunda artma gözlenir. Schiff bazı bileşiğinin protonasyonu Şekil 7'de gösterilmiştir. Bu yöntem ile 2-7 ve 8-12 pH aralığında doğru ölçümler yapılabilmektedir [18].



Şekil 7. N¹,N²-bis{(E,2E)-3-[4-dimetilamino]fenil]-2-propenilidin}-1,2-etandiamin bileşiğinin protonasyonu

B₁₂ vitaminine bağımlı enzimlerde apoproteininin özellikle radikalik reaksiyonlarda çok önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Enzimlerin modelleme çalışmalarında bu özellikler göz önüne alınmaktadır. Adenozinilkobalamin aktif kısmı ilk olarak Rétey tarafından modellenmiştir [19]. Metilmalonil-CoA mutaz enziminin aktif kısmını modellemek için, pek çok molekül içi köprülü kobaloksim kompleksi sentezlenmiştir (Şekil 8). Substrat düzlemsel olan iki metilen köprüsü üzerinden komplekse bağlanır. Bu yapay enzimin istenilen ürünü %82 verimle oluşturduğu gözlenmiştir [17].

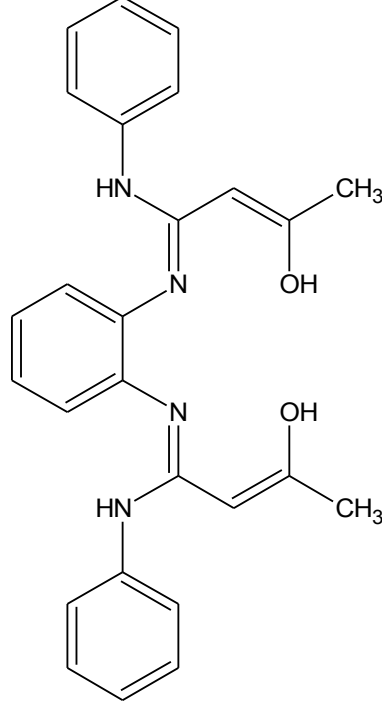


Şekil 8. Metilmalonil-CoA enzimine model olarak geliştirilen kobaloksim kompleksi

Nikel endüstriyel olarak kullanılan bir metal olduğundan çevremizde bolca bulunur ve akciğer kanseri, astım ve merkezi sinir sistemi hasarı gibi etkiler gösterebilir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), atomik absorpsiyon spektroskopisi-elektro termal atomizasyon (AAS-ETA), ICP-EAS ya da alev fotometrisi nikel miktarı belirlemede kullanılabilir. Ancak bu yöntemler ön hazırlık gerektirdiği için çok sayıda doğal numune için rutin ölçümlere uygun değildir. Bunun için seçici, taşınabilir ve ucuz analiz cihazları geliştirilmelidir [20].

Gupta ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Schiff bazı türevi olan bir lagand sentezlenip PVC bazlı bir membrana yerleştirilerek nikel iyonu tayininde kullanılacak bir prob tasarımı gerçekleştirilmiştir. Schiff bazı 3-hidroksi-N- $\{2-[(3\text{-hidroksi-N-fenilbütimidol})\text{-amino}]\text{fenil}\}$ -N-fenilbütiramidin bileşiğidir (Şekil 9). Bu şekilde hazırlanan probun bileşimi, L: PVC: NaTPB: CN ([a/a; mg] 5:150:5:150) şeklindedir ve prob, $1,6 \cdot 10^{-7}$ den $1 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyon ve 2.5 – 9.5 pH aralığında 10

saniye süre içerisinde cevap verebilmektedir. Elde edilen prob 4 ay süre ile kullanılabilir [20].

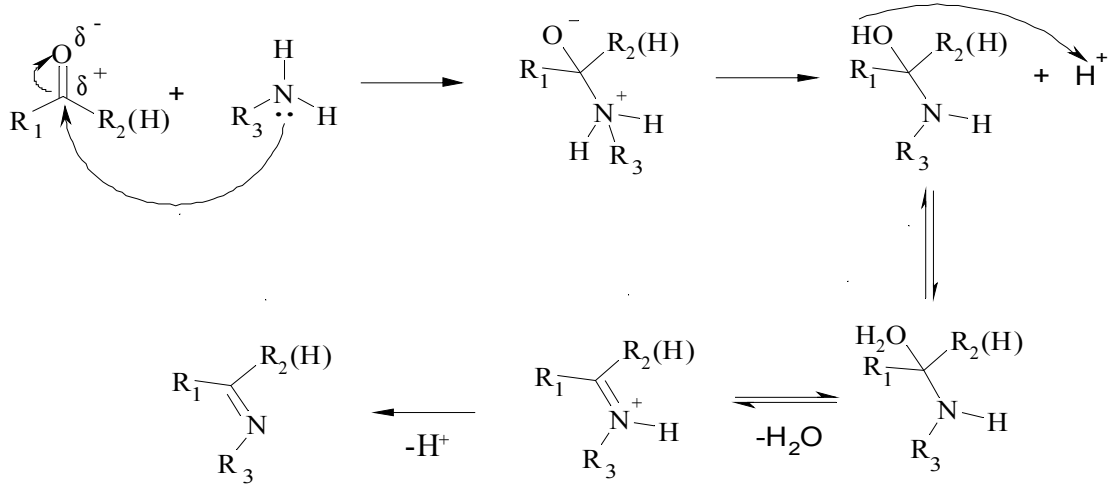


Şekil 9. Nikel konsantrasyonu ölçümü için geliştirilen Schiff bazı ligandının yapısı

1.1. Schiff Bazlarının Sentezi

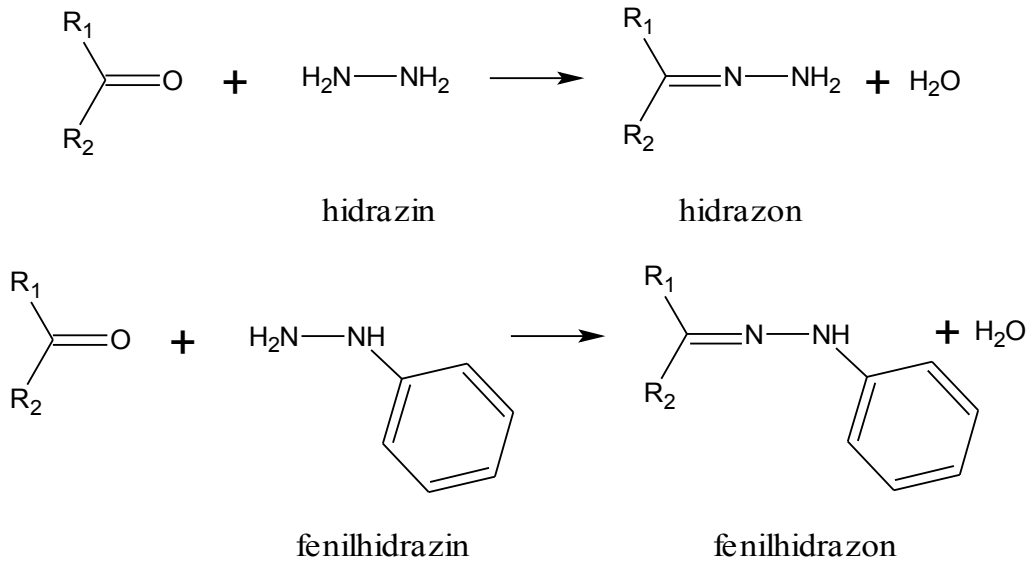
İlk olarak 1864 yılında Alman kimyacı Hugo Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazları [21], primer aminlerin aldehit veya ketonlarla kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşur ve karbon-azot çift bağıyla (HC=N) tanımlanırlar (Şekil 10).

Aldehitler primer aminlerle kolaylıkla Schiff bazı oluşumu reaksiyonu verirken, ketonlardan Schiff bazı elde etmek oldukça zordur. Özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazı elde etmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gerekmektedir.



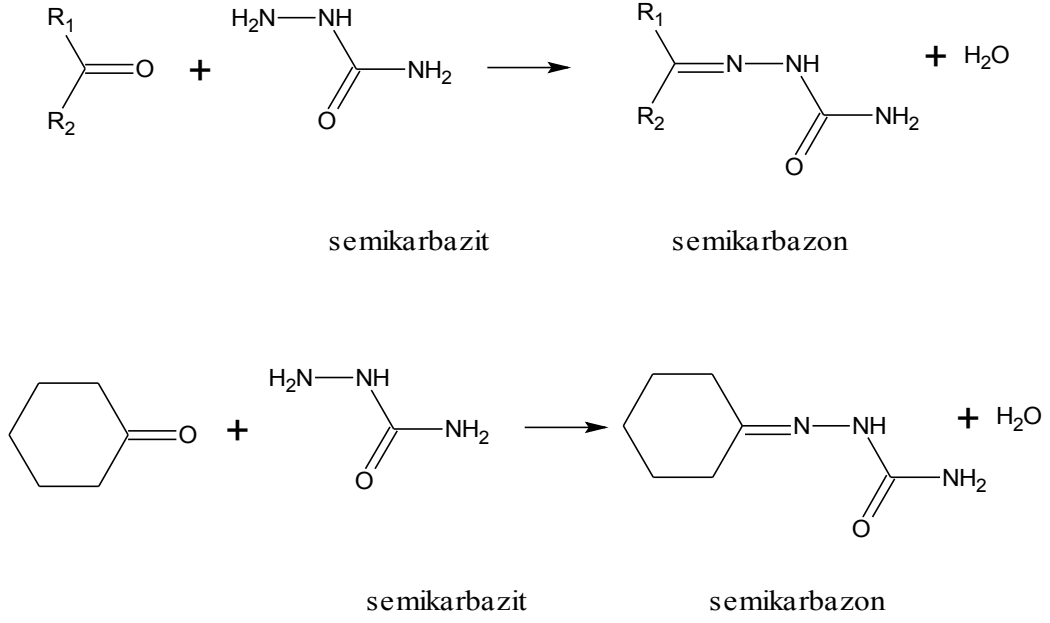
Şekil 10. Schiff bazı oluşumunun genel mekanizması.

Schiff bazlarının sentezi için farklı bir yol, aldehit ve ketonların hidrazin ya da fenilhidrazin ile reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyon sonucunda hidrazon ve fenilhidrazonlar oluşur (Şekil 11).



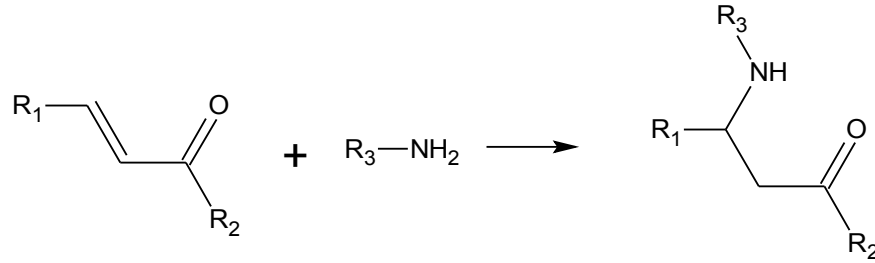
Şekil 11. Hidrazin ve fenilhidrazin'lerin aldehit ve ketonlar ile kondenzasyonu

Aldehitlerin semikarbazitlerle reaksiyonu ile semikarbazon türü Schiff bazları sentezlenebilir (Şekil 12).



Şekil 12. Semikarbazit'lerin aldehit ve ketonlar ile kondenzasyonu

α -, β -doymamış ketonlar primer aminlerle ve amonyakla azometin bileşiği vermezler. Çift bağa katılma sonucu β amino ketonlar oluşur (Şekil 13).



Şekil 13. α -, β -doymamış ketonların primer aminlerle reaksiyonları

1.2. Schiff Bazlarının Oluşumuna Etki Eden Faktörler

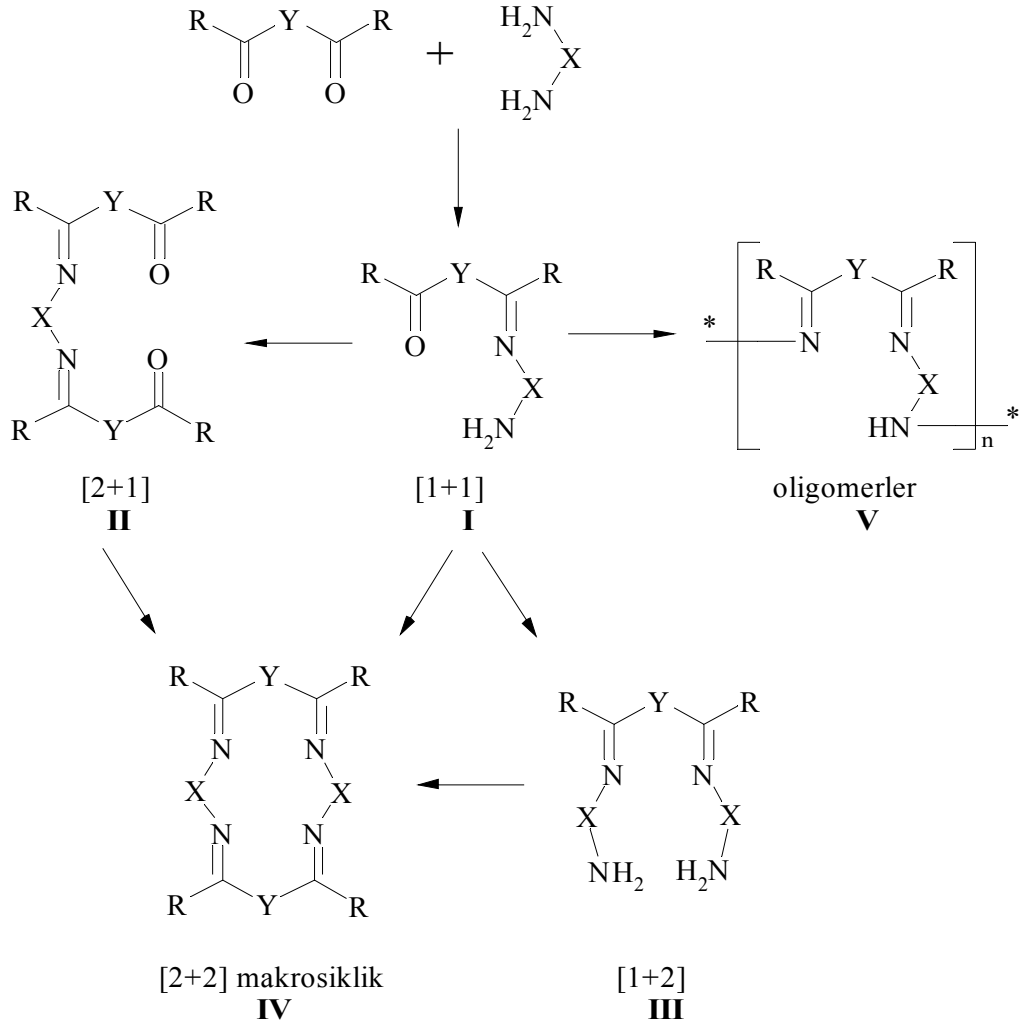
Bir Schiff bazı oluşumu reaksiyonunun gerçekleşmesi, aminin nükleofilik özelliğinin fazlalığı ile doğrudan ilişkilidir. Reaksiyonun ilk basamağında (Şekil 10) karbokatyona amin bağlanır, ikinci kısımda su ayrılması ve imin grubunun oluşumu gözlenir. Bu reaksiyon ortamın pH'sı ile yakından ilişkilidir. Reaksiyonun ilk basamağında ortam çok asidik olursa aminin nükleofilliği azalır ve reaksiyon yavaşlar. Reaksiyonun ikinci basamağında ise düşük pH hidroksil grubunun protonlanması ile su çıkışını hızlandırmakta dolayısıyla reaksiyonu hızlandırmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda, yaklaşık pH 4'ün

reaksiyon için en iyi ortam olduğu bulunmuştur [22]. Asit katalizi, reaksiyonun hızı üzerinde çok etkindir, bu amaçla formik asit [23], asetik asit vs. kullanılmaktadır.

Reaksiyon sonucunda bir mol su açığa çıkmaktadır. Reaksiyon ortamında suyun bulunması reaksiyonun tepkenler yönüne kaymasına neden olur, bu yüzden çalışılacak çözücülerin susuz olması gerekmektedir. Bunun yanısıra reaksiyon ortamında MgSO₄ gibi su çıkışını sağlayacak maddelerin eklenmesi Schiff bazı oluşumunu kolaylaştırmaktadır.

1.3. Makrosiklik Schiff Bazlarının Sentezi

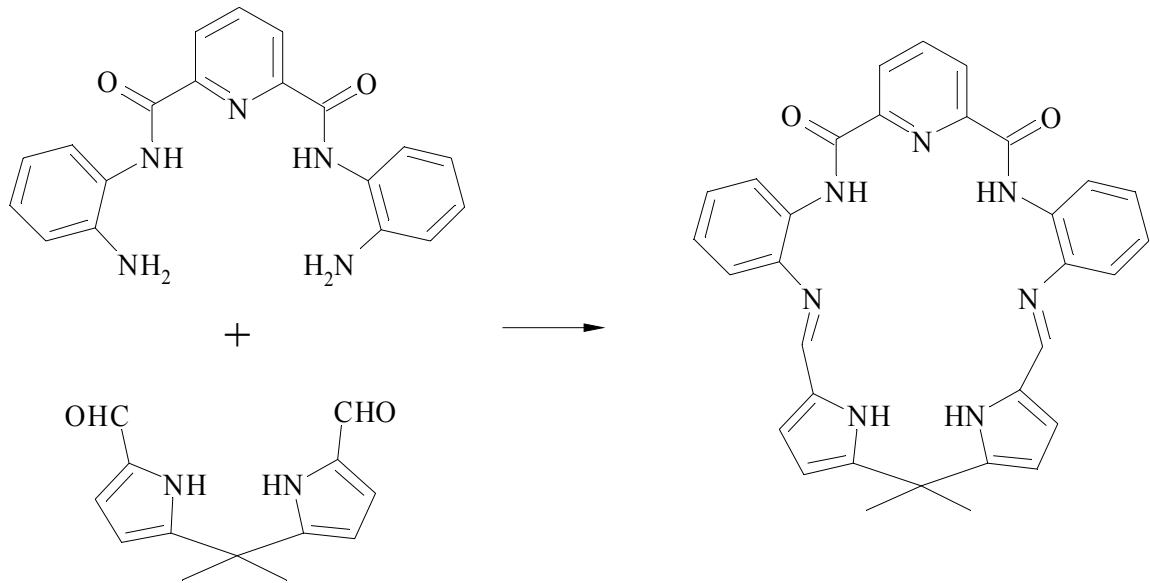
Dikarbonil bileşiklerinin diaminlerle reaksiyonları daha karmaşıktır ve geniş bir ürün yelpazesine sahiptir (Şekil 14).



Şekil 14. Dikarbonil bileşiklerinin diaminlerle reaksiyonları.

Bu reaksiyon ilk olarak [1+1] oranında asiklik (**I**) ürününü verebilir. Daha sonraki aşamada dikarbonil ya da diamin bileşiği ile reaksiyona girerek [2+1] kondenzasyon ürünü (**II**) ya da [1+2] kondenzasyon ürünü (**III**) bileşiğini verebilir. Bu bileşikler diamin ve dikarbonil bileşikleri ile reaksiyona girebilirler, sırasıyla [2+2] makrosiklik (**IV**) ve doğrusal oligomerler (**V**) oluşturabilirler.

Bu reaksiyonlar sonucunda makrosiklik Schiff bazları elde edilebilir [24]. Bu tür sistemler için hedef molekül genellikle (**I**) ve (**IV**) bileşikleridir. Ligandın çok dişli olması yüksek koordinasyon sayısına sahip büyük çaplı (örneğin lantinit ve aktinitler) metal atomlarının kaviteye yerleşmesine olanak sağlar. Ayrıca bu ligantlar iki ya da daha çok metal atomunun birbirlerine yakın mesafede yaklaşması ile bi- ya da polinükleer kompleksler oluşturabilir. Bu kompleksler alışılmamış manyetik özellikler [25] ve katalitik aktivite gösterebilir. Makrosiklik Schiff bazlarını farklı anyonlara seçici bağlanması özelliği ile yapay reseptörler elde edilmiştir [26]. Bunlara örnek olarak 2,6-diamidopridindipirometan makrosiklik halkası verilebilir.



Şekil 15. 2,6-diamidopridindipirometan ligandının sentez şeması

Bu yapı için pridin-2,6-dikarboksilamin'in iyi bir anyon bağlayıcı olduğu bilinmektedir ve bu çalışmada tetrabutil amonyum tuzları kullanılmıştır. Anyon sitokiyometrisi, asetonitril çözücü ortamında UV-visible spektrofotometresi ile Job metodu uygulanarak yapılmış ve Tablo 2'deki sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 2. Asetonitril ortamında anyonların reseptör bağlanma afinite sabitleri

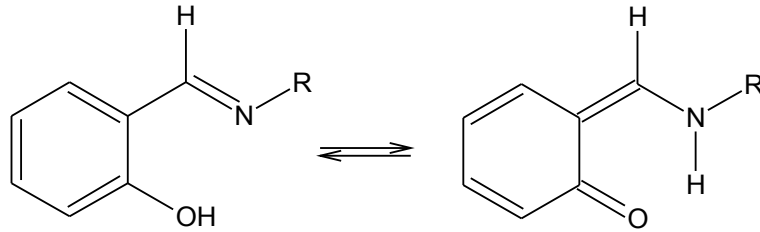
Anyon	K_a (mol dm ⁻³)
Br ⁻	a
NO ₃ ⁻	a
Cl ⁻	2,000 ± 23
CN ⁻	12,000 ± 2500
CH ₃ COO ⁻	38,000 ± 3000
HSO ₄ ⁻	64,000 ± 2600

a: anyon ilavesine karşın Uv-vis spektrumunda herhangi bir değişim gözlenememiştir.

Çalışmada makrosklik reseptöre bisülfat anyonunun etkin şekilde bağlandığını göstermektedir. Ancak nitrat anyonu sözkonusu olduğunda bir afinite gözlenmemiştir ve nitrat anyonu için makrosklik yapı reseptör özelliği göstermemektedir.

1.4. Schiff Bazlarında Tautomeri

Orto-hidroksi grubu içeren aldehytlerden sentezlenen Schiff bazları genellikle çözelti içerisinde molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yaparak tautomerik dengeleri gösterirler. Literatürde girmiş pek çok tautomerik yapı bulunmaktadır [27].



Şekil 16. Schiff bazlarında enol-imin keto-amin tautomerisi

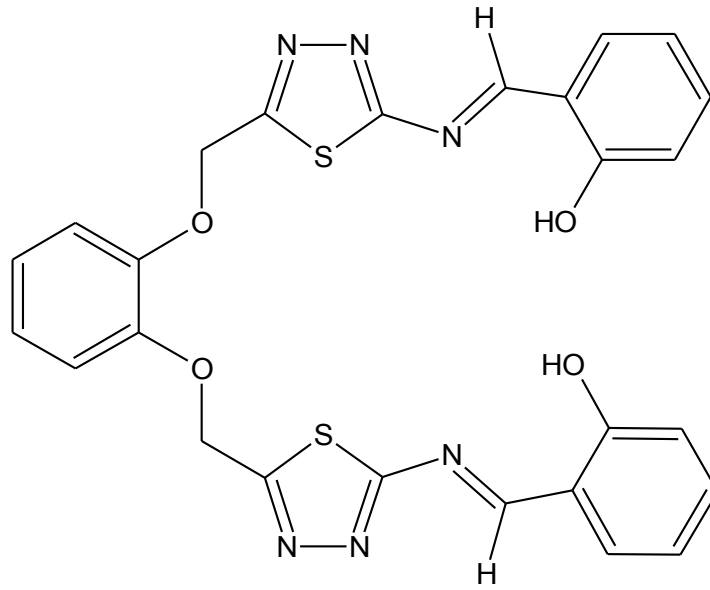
1.5. Schiff Bazlarının Stereokimyası

Schiff bazlarında C=N ikili bağı dönme yi kısıtladığı için bağlı grupların yönlenmeleri izomerik formları oluşturur. C=N bağı etrafında dönme bağın polarizlenmesinden dolayı C=C bağından daha serbest olduğu için stereoizomerlerin birbirlerine dönüşmesi mümkündür. Eğer azometin grubuna elektron salıcı bir substitüent varsa bağ polarizasyonu azalacağı için çifte bağ üzerinde dönme zorlaşır.

Schiff bazı ligandının stereokimyası incelenirken imin grubuna bağlı grupların Chan-

Ingold-Prelog kuralına göre öncelikleri belirlenir. Yapıda, eğer yüksek öncelikli gruplar aynı taraftaysa Z (zusammen), karşı taraftaysalar E (entgegen) izomer olarak adlandırılır.

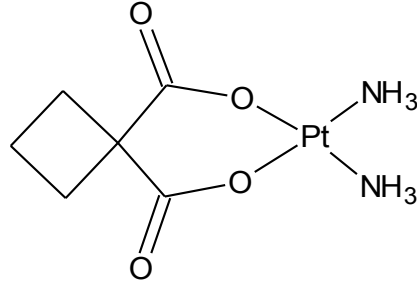
Sentezlenen bileşik E ve Z izomerlerinin bir karışımı olabilir. Karışımdaki izomerlerin oranları NMR spektroskopisi yardımı ile saptanabilir. Grupların farklı yönelmelerinden ötürü N=CH protonlarının kimyasal çevreleri değişir ve farklı manyetik alan şiddetinde rezonansa gelirler. Şekil 17'de verilen bileşik için yarı deneysel AM1 ve DFT hesaplamaları yapılmış E,Z- izomerinin E,E- izomerine oranla daha kararlı olduğu saptanmıştır. ¹H-NMR spektrumundaki integral değerleri orantılanarak E,Z- izomerinin %71.26 ve E,E- izomerinin %28.74 oranında bulunduğu saptanmıştır [28].



Şekil 17. 5-({2-[(2-Amino-1,3,4-tiyadiazol-5-il)metoksi]-fenoksi}metil)2-amino-1,3,4-tiyadiazol bileşiğinin yapısı

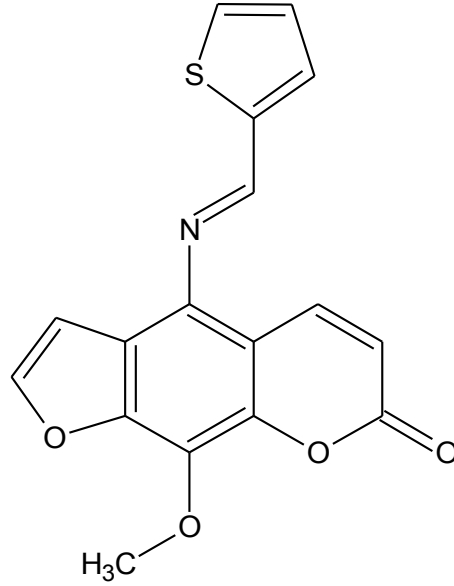
1.6. Schiff Bazı Kompleksleri

Kare düzlem yapıda, iki klorür ve iki amin ligandından oluşan platin (II) kompleksi (cis-platin) 1970'li yıllarda itibaren pek çok kanser türünün tedavisinde kullanılmış [29] daha sonraki yıllarda bu ilaca hassasiyet gösteren hastalar için karboplatin kompleksi (Şekil 18) sentezlenmiştir [30].



Şekil 18. Karboplatin kompleksinin yapısı

Bu bakış açısı ile geçiş metali kompleksleri kanser tedavisinde çok önemli bir yer tutmaktadır ve anti-kanser özelliği gösteren Schiff bazları sentezlenmiştir. Örnek olarak Şekil 19'da verilen ksantotoksin türevi Schiff bazının HeLa kanser hücrelerinin gelişimini durdurduğu saptanmıştır [31].

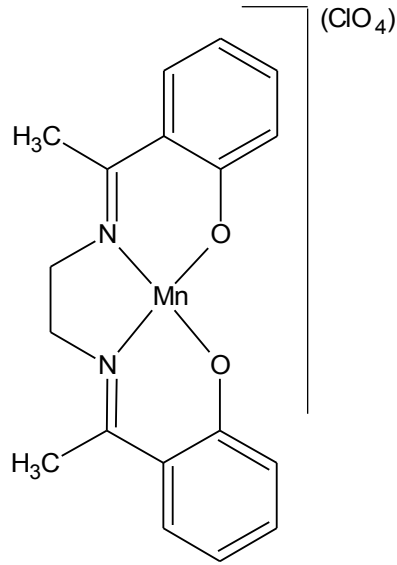


Şekil 19. Anti-tümör aktiviteye sahip ksantotoksin türevi Schiff bazı bileşiğinin yapısı

Schiff bazları kolaylıkla pek çok geçiş metali ile kararlı kompleksler oluşturmalarından ötürü anorganik kimyada önemli bir rol oynarlar [32]. Schiff bazları azot, oksijen ya da kükürt atomu üzerinde bulunan ortaklaşmamış elektronları kullanarak geçiş metalleri ile koordinasyon bileşikleri verebilir. Bis-N₂O₂ donör düzenlenmesine sahip Schiff bazları, çok metalli kompleksler oluşturma yeteneğine sahiptirler.

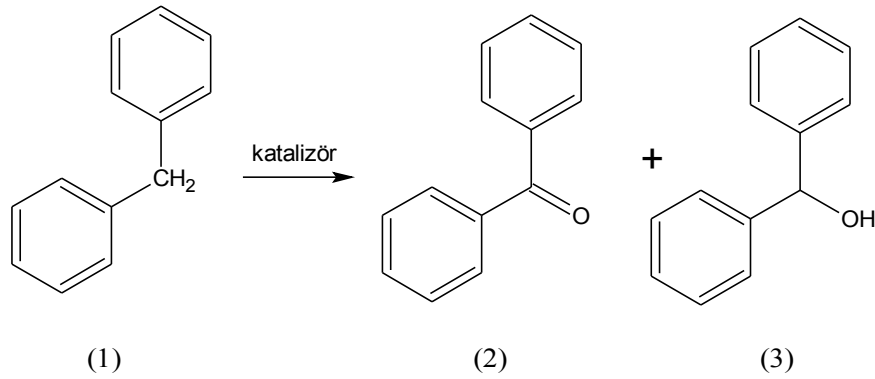
1.6.1. Schiff bazı mangan kompleksleri

Hidrokarbonları oksitlemek için pek çok Schiff bazı mangan kompleksi sentezlenmiştir. Bu tür reaksiyonlarda yükseltgeyici olarak peroksit türleri kullanılmaktadır. Mardani ve arkadaşları yaptıkları bir deneyde Schiff bazı Mn(III) kompleksi kullanarak difenilmetan'ı farklı çözücülerde %30'luk H₂O₂ ile yükseltmişlerdir [33].



Şekil 20. N,N'-bis(2-hidroksiasetofenilidin)-1,2-diaminopropan mangan (III) kompleksinin yapısı

Yükseltgeme sonucunda keton ve alkol ürünleri olan benzofenon ile difenilmetanol oranları belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 3'de verilmiştir.



Şekil 21. Difenilmetan molekülünün katalizör eşliğinde yükseltgenme reaksiyonu

Reaksiyonun %69 verimle, benzofenon molekülüne seçici olarak gerçekleştiği gözlenmiştir.

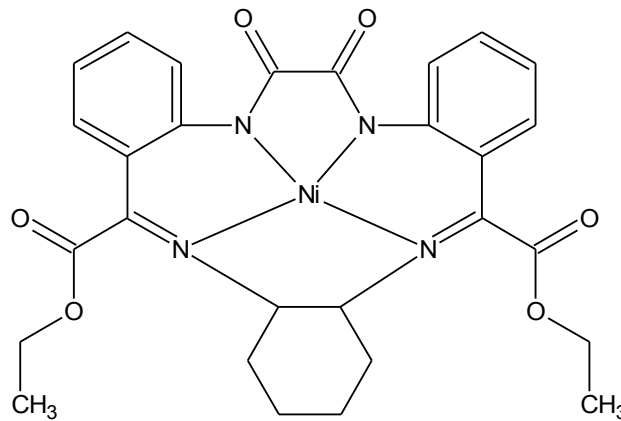
Tablo 3. Difenilmetan molekülünün farklı çözücülerde yükseltgenmesi

Çözücü	4 saat sonunda yüzde dönüşüm	Dönüşüm oranı (2:3)
Asetonitril	69	>99:0
Benzen	62	>99:0
Karbontetra klorür	51	>99:0
Diklorometan	40	>99:0

1.6.2. Schiff bazı nikel kompleksleri

Bazı Schiff bazı nikel kompleksleri toksik ve kanserojen özellikte olmasına rağmen kemoterapik etki göstermesi bakımından bilim adamlarının dikkatini çekmektedir. Bazı araştırmalar nikel iyonlarının proteinlere bağlanmasının toksik etkisini arttırdığını göstermiştir. Ancak şu ana kadar nikel iyonlarının kanserojen mekanizması tam olarak açıklığa kavuşturulamamıştır. Günümüzde tıp alanında tümör hücrelerinin gelişimini engelleme gibi potansiyel uygulamalar vardır [34].

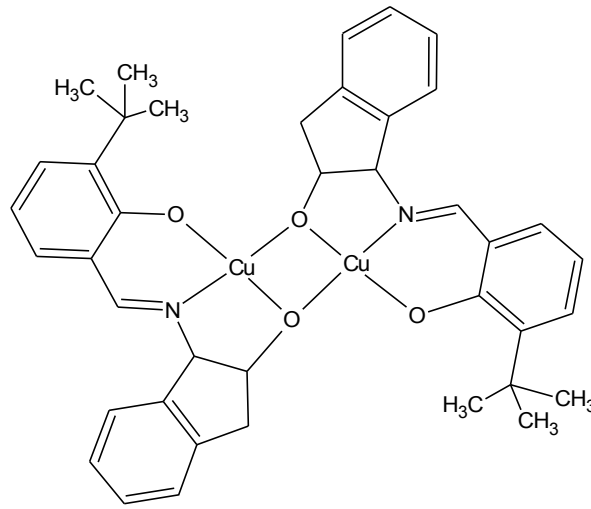
Örnek olarak dietil 2,2'-(oksaldiiimino)bis (fenilglioksalat) Schiff bazı nikel kompleksi (Şekil 22) DNA molekülünü hidrojen peroksit ortamında fizyolojik şartlar altında (pH=7, 37 °C) parçalamaktadır [34].



Şekil 22. DNA yapısını parçalayan 2,2'-(oksaldiiimino)bis (fenilglioksalat) Schiff bazı Ni(II) kompleksinin yapısı

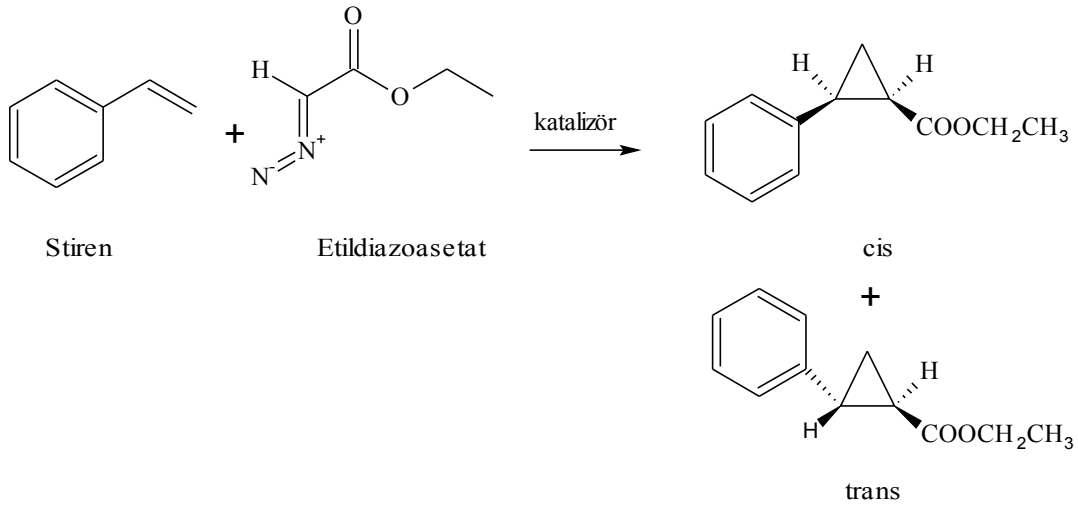
1.6.3. Schiff bazı bakır kompleksleri

Pek çok bakır kompleksi pozitif redoks potansiyeli ve şelat oluşturabilme yeteneğinden ötürü biyolojik olarak aktiftir. Bazı bakır kompleksleri antiviraller, fungusitler ve pestisitler olarak geniş bir yelpazede aktivite göstermektedirler [35,36]. Şekil 23'de sentezlenen Cu(II) Schiff bazı kompleksinin stiren bileşiğinden sikloprapan halkası oluşturabildiği rapor edilmiştir [37]. İşlemden önce stiren bileşiği diklorometan ortamında argon atmosferinde, sentezlenen katalizör bileşik eşliğinde (Şekil 23) etil diazoasetat reaktifi ile 6 saat reaksiyona sokulmuştur.



Şekil 23. {Di- μ -okso-(1R,2S)-N-[2-indanol]-N-3-tert bütilsalisilaldiminato}bakır(II) kompleksinin yapısı

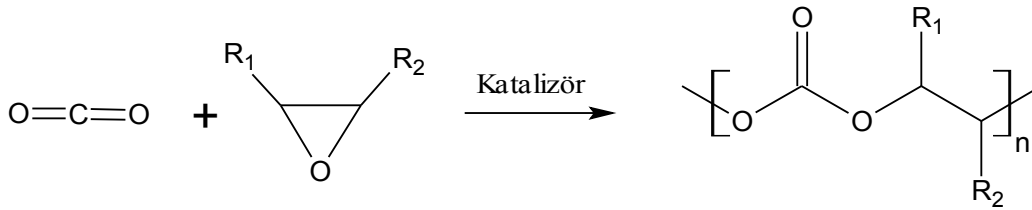
{Di- μ -okso-(1R,2S)-N-[2-indanol]-N-3-tert bütilsalisilaldiminato}bakır(II) kompleksi katalizörlüğündeki yüksek ürün ve düşük enantioseçiciliğin sebebi, karedüzlem yapıda metal atomunun çok açık bir çevrede bulunmasından dolayıdır. Reaksiyon sonucunda %60 verimle, %31 cis ve %69 trans izomer elde edilmiştir [37].



Şekil 24. Stiren ve etil diazoasetat molekülünün katalizör eşliğinde gerçekleşen reaksiyonu

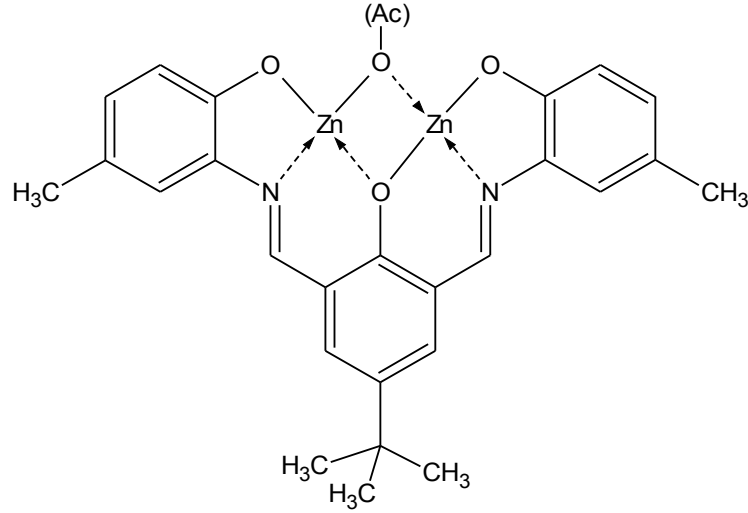
1.6.4. Schiff bazı çinko kompleksleri

Atmosferdeki karbondioksit miktarının artışı çevremiz için en önemli sorunlardan biridir. Atmosferdeki karbondioksit miktarını azaltmanın bir yolu, karbondioksiti organik sentezde başlangıç maddesi olarak kullanmak olabilir. Bu açıdan karbondioksitin epoksitlerle reaksiyona sokularak alifatik polikarbonat bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilebilir (Şekil 25).



Şekil 25. Katalizör eşliğinde CO₂ ve epoksitlerden polikarbonatların sentez reaksiyonu

Yapılan çalışmalar sonucunda sentezlenen Schiff bazı çinko kompleksi katalizörlüğünde (Şekil 26) siklik karbonatlar oluşmadan 72 saat sürede %21 verim ile karbondioksit ve 1,2-epoksisiklohegzen'den polikarbonat bileşikleri sentezlenmiştir [38].



Şekil 26. Polikarbonat sentez katalizi için tasarlanan Schiff bazı çinko kompleksi

1.7. Yapı Analizinde Kullanılan Yöntemler

1.7.1. IR spektroskopisi

Schiff bazları primer aminlerin aldehit ya da ketonlarla kondenzasyonu ile gerçekleştiğinden, reaksiyon sonunda aldehit ya da ketona ait karbonil (C=O) frekanslarının yok olup yerine imin (C=N-) gerilmelerinin gözlenmesi reaksiyonun tamamlandığının bir göstergesidir. Infrared spektrumunda karbonil (C=O) gerilmeleri 1710-1720 cm^{-1} dolaylarındadır. Ancak bu frekanslarda karbonil grubunun bağlı olduğu yapıya göre kayma gözlenir.

a. Konjugasyonun etkisi: karbonil aromatik halkaya, çift bağa ya da üçlü bağa konjuge olması frekansı 30 cm^{-1} kadar azaltır.

b. Halka büyüklüğünün etkisi: halkada atom sayısı azaldıkça karbonil grubunun frekansı yaklaşık 35 cm^{-1} kadar artar. Örneğin, siklopentanon yaklaşık 1745 cm^{-1} iken siklobütanon 1780 cm^{-1} 'dir. Halka büyüklüğü ve konjugasyon etkileri toplanabilir, örnek olarak 2-siklopentenon 1720 cm^{-1} .

c. Elektronegatif atomların etkisi: Aldehit veya ketonların α -karbonuna oksijen ya da halojen atomları frekansı 20 cm^{-1} kadar artırırlar. Yalnız bu etki, molekülün konformasyonuna bağlı olduğundan bu bileşikler, normal ya da yüksek frekansta veya her iki yerde birden band verirler.

d. Hidrojen bağının etkisi: Karbonil grubunun H-bağı yapması, karbonil frekansını 40-60 cm^{-1} kadar azaltır.

Ayrıca aromatik aminlerin kondenzasyonu gerçekleştirilirse substitüe aromatik halka

gerilmeleri spektrumda saptanabilir. Oluşan imin grubu, bağlı bulunduğu yapıya göre IR spektrumunda farklı bölgelerde gözlenir. Ayrıca C=C gerilmelerine yakın olduğu için bu bandların görülmesi zordur [39].

Tablo 4. İmin gruplarının IR spektrumundaki frekansları

İmin Grubu	Frekans, cm-1	Yorumlama
R-C=N-H	3400-3000 1590-1500	N-H gerilmesi N-H gerilmesi
R-C=N-	1670	C=N gerilmesi
Ar-C=N-	1640	C=N gerilmesi
R-C=N- (Konjuge)	1620	C=N gerilmesi

1.7.2. UV-vis spektroskopisi

Schiff bazları kromofor grup (C=N) içermelerinden ötürü UV-vis spektroskopisi yardımı ile yapı analizi yapılabilir. Ligand spekturumunda gözlenecek geçişler $\pi-\pi^*$ (K bandı) ne $n-\pi^*$ (R bandı) geçişleridir. K bandında R bandına göre daha şiddetli soğurma gözlenir. Kompleks oluşumu ile birlikte bu kromofor grubun (C=N) geçişlerinde daha yüksek dalga boyuna kayma, molar absorplama katsayısında değişme gibi değişmeler gözlenir. Ayrıca bağlı olan metalde gerçekleşen d-d geçişleri UV-vis spektrofotometresi yardımı ile gözlenebilir [39].

1.7.3. NMR spektroskopisi

Schiff bazı oluşumu ile birlikte farklı fonksiyonel gruplar farklı manyetik alan şiddetlerinde rezonansa geleceklerdir. Eğer primer amin bir aldehit ile kondenzasyon reaksiyonuna sokuluyorsa H-C=O protonun $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki kimyasal kayma değeri H-C=N protonunun kimyasal kayma değerinden farklıdır. Aldehit protonları ~9-10 ppm aralığında rezonansa gelirken imin protonları ~7-8 ppm dolaylarında rezonansa gelmektedir. Daha detaylı bilgi için $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu kullanılmalıdır. Aldehit karbonları ~200 ppm seviyelerinde rezonansa gelirken, imin karbonları ~160-180 ppm aralığında rezonansa gelmektedir.

1.7.4. Kütle spektrometrisi

Kütle spektrometrisi, molekülün buharlaştırılması, iyonlaştırılması ve oluşan iyonların kütle/yük değerlerine göre ayrılarak kaydedilmesi işlemlerini içerir. Bu yöntem

yardımları ile sentezlenen moleküllerin molekül kütlesi saptanabilir [39].

1.7.5. Elementel analiz

Elementel analiz analitin elementel kompozisyonunun belirlenmesi yöntemidir. Elementel analiz kalitatif veya kantitatif olarak yapılabilir. En yaygın analiz türü CHN analizidir ve analitin aşırı miktarda oksijen ile yakılıp yanma ürünlerinin farklı tuzaklarda tutulması temeline dayanır. Yapı analizinde, sentezlenen bileşiğin kompozisyonu hakkında çok önemli bilgiler sağlamaktadır.

1.7.6. Manyetik duyarlılık

Manyetik duyarlılık ölçümleri metal komplekslerinin yapılarının karakterizasyonunda çok büyük öneme sahiptir. Kompleksler paramanyetik ya da diyamanyetik özellik gösterebilirler. Paramanyetik maddeler farklı enerjili orbitallerdeki eşleşmemiş elektronların manyetik alan etkisi ile eş enerjili olarak manyetik alan içine çekilir. Aynı işlem diyamanyetik maddelere uygulandığında elektronlar manyetik alan dışına itilir. Paramanyetik moment sürekliyen diamanyetik moment manyetik alan uygulandığında ortaya çıkar. Yapının manyetik karakterinin bilinmesi yapının hibritleşmesi ve geometrisi hakkında bilgi sağlamaktadır [40].

Manyetik duyarlılık ölçümleri için kullanılan yaygın yöntem Gouy metodudur ve manyetik duyarlılık aşağıda verilen formül yardımı ile bulunur .

$$X_g = \frac{C_{ter} \times l \times (R - R_0)}{10^9 m}$$

Yukarıda verilen formül gram manyetik duyarlılığı verir.

X_g : Gram manyetik duyarlılık

C_{ter} : Gouy terazisinin kalibrasyon katsayısı

l : Tüpe yüklenen örneğin cm türünde yüksekliği

R : Ölçülen numunenin değeri

R_0 : Boş tüpün manyetik değeri

m : Numunenin kütlesi

Molar manyetik duyarlılık;

$$X_M = X_g \times MA$$

şeklinde formülendir ve MA sentezlenen kompleksin molekül kütesidir. Bohr magnetonu cinsinden manyetik moment μ ile gösterilir ve aşağıdaki şekilde formülendir.

$$\mu = 2.84 \sqrt{X_M \times T}$$

Burada T Kelvin cinsinden sıcaklığı ifade etmektedir.

1.7.7. Molar iletkenlik ölçümleri

Metal komplekslerinde metal tuzu anyonları ile kompleks yapıdaki metal iyonları arasındaki etkileşimin elektrostatik ya da kovalent olduğu molar iletkenlik verileri ile ortaya koyulabilir.

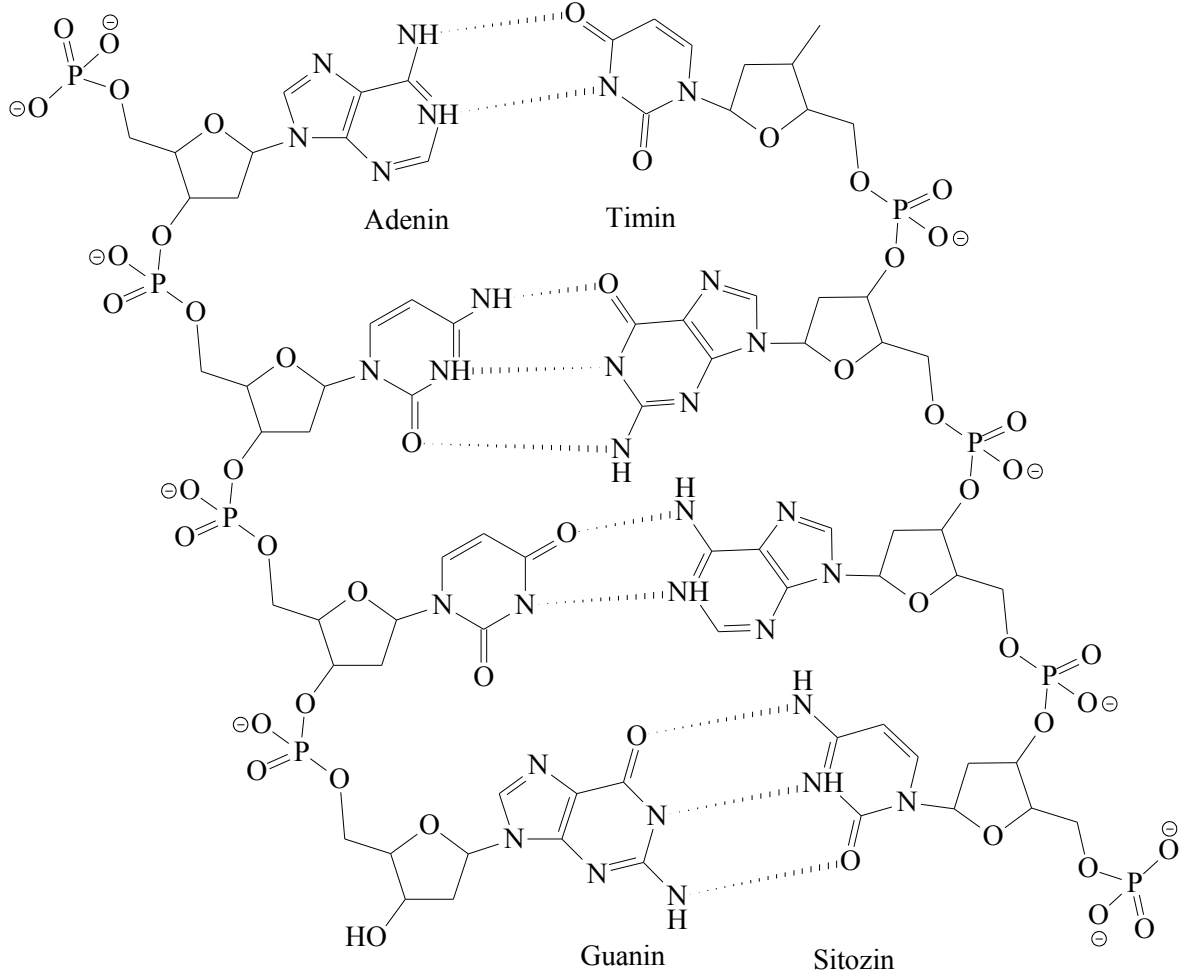
1.8. Schiff Bazlarının Biyolojik Önemi

1.8.1. DNA ile etkileşimler

Deoksiribonükleik asit, tüm organizmalar ve bazı virüslerin canlılık işlevleri ve biyolojik gelişmeleri için gerekli olan genetik talimatları taşıyan bir nükleik asittir. DNA'nın başlıca rolü bilginin uzun süreli saklanmasıdır. Protein ve RNA gibi hücrenin diğer bileşenlerinin inşası için gerekli olan bilgileri içermesinden dolayı DNA bir kalıba benzetilir. Bu genetik bilgileri içeren DNA parçaları gen olarak adlandırılır, ama bazı DNA dizilerinin yapısal işlevleri vardır. Diğer DNA dizileri ise bu genetik bilginin kullanılmasının düzenlenmesine yararlar.

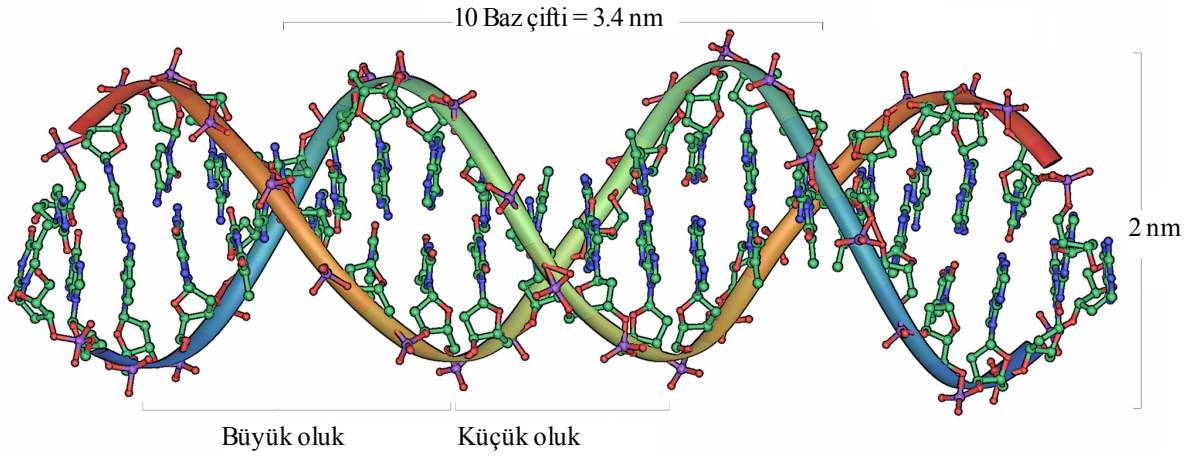
DNA ile spesifik olarak etkileşen maddeler DNA'nın replikasyonu ve ekspresyonunda rol oynadıklarından ötürü önemlidirler. Çift sarmallı DNA zincirinin tersiyer yapısındaki bir dizisinin proteinler dahil diğer moleküller tarafından tanınabilmesi sarmal boyunca yer alan büyük ve küçük oluklarda baz çiftlerinin organizasyonu ile sağlanmaktadır.

Bu maddelerden pek çoğu DNA üzerinde A, T, C ve G şeklinde dört nükleotidin özel dizileri ile tanımlanan çok özel bölgelere bağlanırlar. DNA iskeletinin örnek yapısı Şekil 27'de verilmiştir. Nükleotidler aralarında ikili ve üçlü hidrojen bağları yaparak DNA'nın sarmal yapısını oluştururlar (Şekil 28).



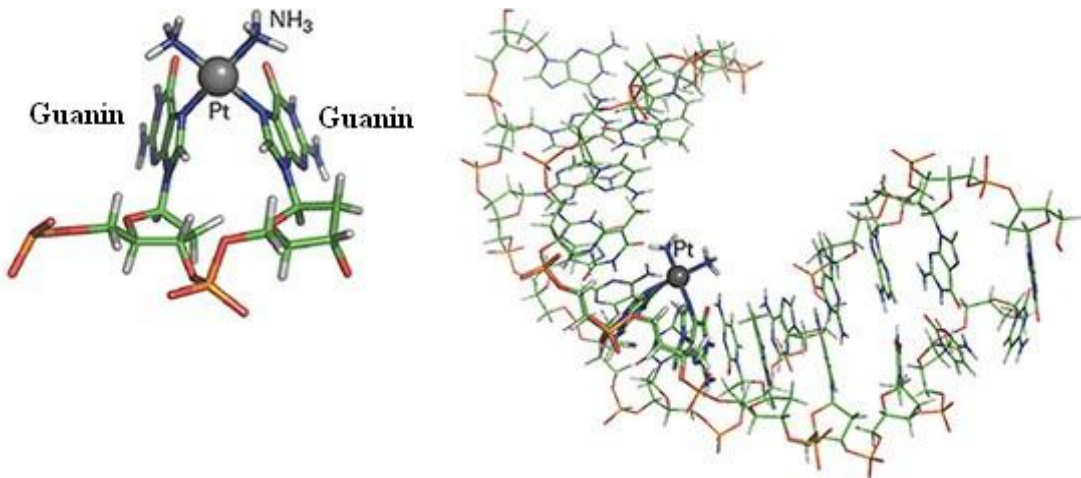
Şekil 27. DNA'nın örnek yapısı

Nükleik asitler su, metal iyonları ve bu iyonların kompleksleri, küçük organik moleküller ve proteinlerle kovalent olmayan etkileşimlerle dönüşümlü olarak etkileşir. DNA hücre fonksiyonları için gerekli olan bütün bilgiye sahip olduğundan yaşam için çok büyük bir öneme sahiptir. Ancak DNA, bazı moleküllerle etkileşim yaparak hasara uğrayabilir. Bu hasarlar organizmalarda patolojik değişikliklere yol açabilir. Geçiş metalleri komplekslerinin DNA ile etkileşimde bulunması hem tedavi hem de bilimsel açıdan ilgi çekmektedir. DNA, kanser tedavisinde kullanılan ilaçlar için bir hedef konumundadır [41].



Şekil 28. DNA sarmal yapısı ve oyuklar

Geçiş metali komplekslerinin DNA'ya kovalent ya da kovalent olmayan etkileşimlerle bağlandığı bilinmektedir. Kovalent bağlanmada kompleks DNA bazlarından birinin azotu ile (örneğin guanin N₇) koordine olur (Şekil 29) ve DNA molekülünün sarmal yapısı bozulduğu için replikasyon, transkripsiyon durur.



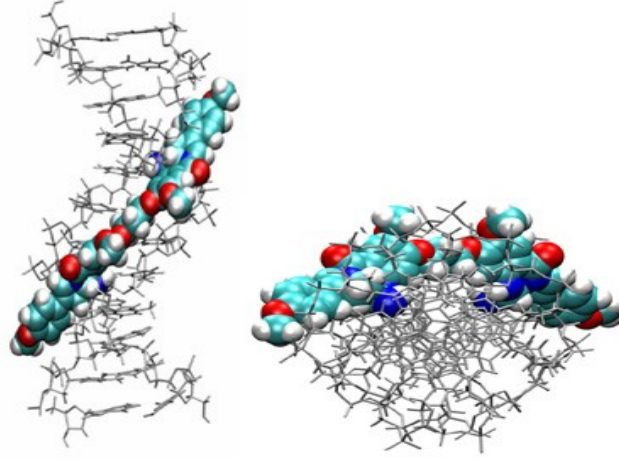
Şekil 29. Cis-platin kompleksinin guanin azotu üzerinden koordinasyonu ve DNA sarmal yapısının bozulması

Diğer taraftan, interkalatif, elektrostatik ve oluğa bağlanma gibi kovalent olmayan etkileşimlerde kationik metal kompleksleri DNA heliksinin dış yüzeyi ile etkileşir.

Nükleik asitlerle moleküllerin etkileşimi üç sınıfa ayrılır. Bunlar dış elektrostatik etkileşimler, oluğa bağlanma etkileşimleri ve interkalasyondur. Dış elektrostatik etkileşimler alkali yada toprak alkali metallerinin DNA dış iskeletindeki yüklü fosfat

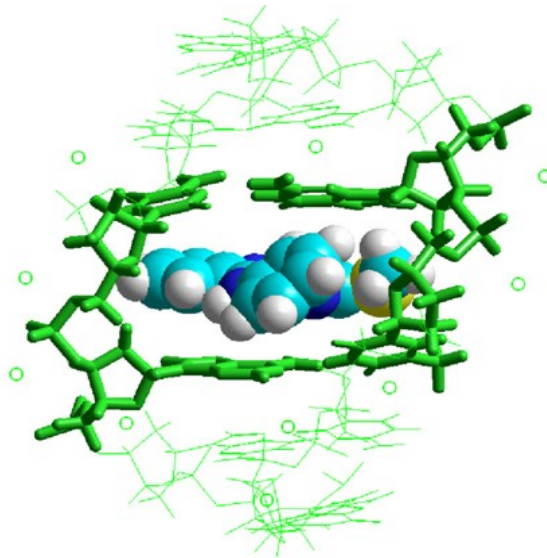
grupları ile etkileşimleri ile oluşmaktadır [42].

Oluğa bağlanma etkileşimlerinde ise, moleküller DNA heliksindeki oluklara bağlanır. DNA ile kovalent olmayan etkileşimlerde bulunan distamisin hoechst 33258 netropsin gibi bazı ilaçlar, DNA ya A/T bazlarınca zengin küçük oyuklara elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağları ve van der Waals etkileşimleri ile bağlanır (Şekil 30).



Şekil 30. SG 2000 molekülünün DNA ile oluğa yerleşme etkileşimi

İnterkalasyon etkileşimleri ise düzlemsel ya da düzleme yakın aromatik halkalı sistemlerin bazlar arasında hidrojen bağlarını kırmadan sarmalın içine girmesi ile oluşur (Şekil 31) [43].



Şekil 31. DNA ile interkalasyon etkileşimi

İnterkalasyon düzenlenmesinde DNA'nın primer ve sekonder yapısı bozulmaz ancak tersiyer yapısında bakılırsa kısmen bir uzama gözlenir. DNA'nın üç boyutlu yapısındaki bu değişim DNA'nın temel fonksiyonlarına bir sınırlama getirir [44].

1.8.2. Nükleazlar

Nükleik asitler ile etkileşip parçalayabilme özelliğine sahip enzimlere “nükleazlar” adı verilir. Deoksiribonükleik asitleri seçici olarak hidroliz eden nükleazlara “deoksiribonükleazlar” , ribonükleik asitlere seçici olarak hidroliz eden nükleazlara “ribonükleazlar” denir. Ribonükleazlar ve deoksiribonükleaz S_N2 mekanizması üzerinden kesilecek bağ üzerine nükleofilik saldırıyı katalizleyerek, RNA ve DNA'nın fosfodiester bağlarının kesilimini sağlarlar [45].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kimyasallar

Mangan(II), nikel(II), bakır(II) ve çinko(II) perklorat tuzları, anilin, etanol, metil amin, kloroform-d₁ ve dimetilsülfoksit-d₆ Merck firmasından, petrol eteri, dietileter, kloroform Fluka firmasından, aseton Carlo Erba firmasından temin edilmiştir. 2,2'-[2,3-bis(1-foril-2-naftiloksümetil)-büt-2-en-1,4-diildioksi]bis(naftalen-1-karbaldehit) bileşiği literatüre göre sentezlenmiştir [46].

2.2. Cihazlar

Erime Noktası Tayini	Barnstead/Electrothermal 9100
Infrared Spektrofotometresi	Perkin Elmer Spectrum 100
Uv-Vis Spektrofotometresi	Shimadzu 1601-PC
Kütle Spektrofotometresi (ESI-MS)	VG 7070 (Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon)
Elementel Analizör	LECO CHNSO-932 (İnönü Üniversitesi, Malatya)
Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	Unicam -929 (Çaykur Çay Araştırma Enstitüsü, Rize)
NMR Spektrofotometresi	Varian Gemini 200 (Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon) Varian Mercury 400 (Atatürk Üniversitesi, Erzurum)
Manyetik Duyarlılık	Sherwood Scientific MK1
Kondüktometre	Hanna EC-215

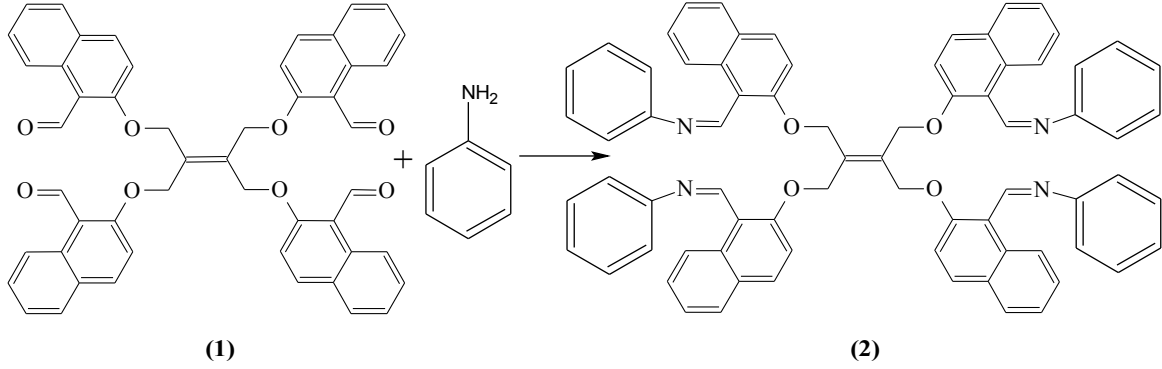
2.3. Deneyler

2.3.1. Ligandların sentezi

2.3.1.1. Fenil{1E}-[2-({4-({1-[(E)-(fenilimino)metil]-2-naftil}oksi)-2,3-bis[{1-[(E)-(fenilimino)metil]-2-naftil}oksi]metil]büt-2-en-1-il}oksi)-1-naftil]metilen}amin sentezi, L¹, (2)

Schiff bazı ligandı, ekivalent miktarda 2,2'-[2,3-bis(1-foril-2-naftiloksümetil)-büt-2-en-1,4-diildioksi]bis(naftalen-1-karbaldehit)'in, (1) (2 g; 2.6 mmol) anilin ile (10.4 mmol; 1.05 cm³) 60 saat THF çözücüsü ile geri soğutucu altında kaynatılması ile sentezlendi. Reaksiyonun ilerleyişi kloroform-etanol (40:1) sistemi ile ince tabaka kromatografisi ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü döner buharlaştırıcı ile ortamdan

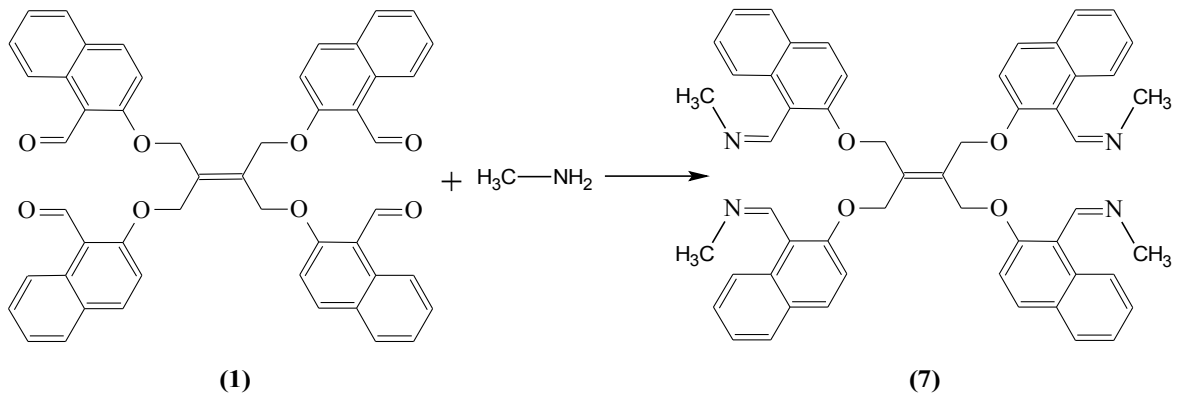
çekildi ve elde edilen sarı ürün etanol ortamında geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Daha sonra katı ürün süzülerek ortamdaki ayrılıp ve sıcak etanol ile birkaç sefer yıkandı, etüvde 60°C'de kurutuldu. E.N. 148°C, verim %83 [47].



Şekil 32. L¹ ligandı, (2) sentez şeması

2.3.1.2. Metil{(1E)-[2-({4-({1-[(E)-(metilimino)metil]2-naftil}oksi)-2,3-bis[({1-[(E)-(metilimino)metil]2-naftil}oksi)metil]büt-2-en-1-il}oksi)-1-naftil]metilen} amin sentezi, L², (7)

Schiff bazı ligandı, 2,2'-[2,3-bis(1-foril-2-naftiloksimetil)-büt-2-en-1,4-diildioksi]bis(naftalen-1-karbaldehit)'in (1) (2 g; 2.6 mmol) aşırı miktarda metil amin çözeltisi ile (5 cm³, 41%) oda sıcaklığında bir hafta karıştırılması ile elde edildi. Reaksiyonun ilerleyişi kloroform-etanol (40:1) sistemi ile ince tabaka kromatografisi ile takip edildi. Elde edilen sarı katı ürün süzüldü ve saf su, soğuk etanol ve dietileter ile birkaç kez yıkandı. E.N. 184°C, verim %62 [47].

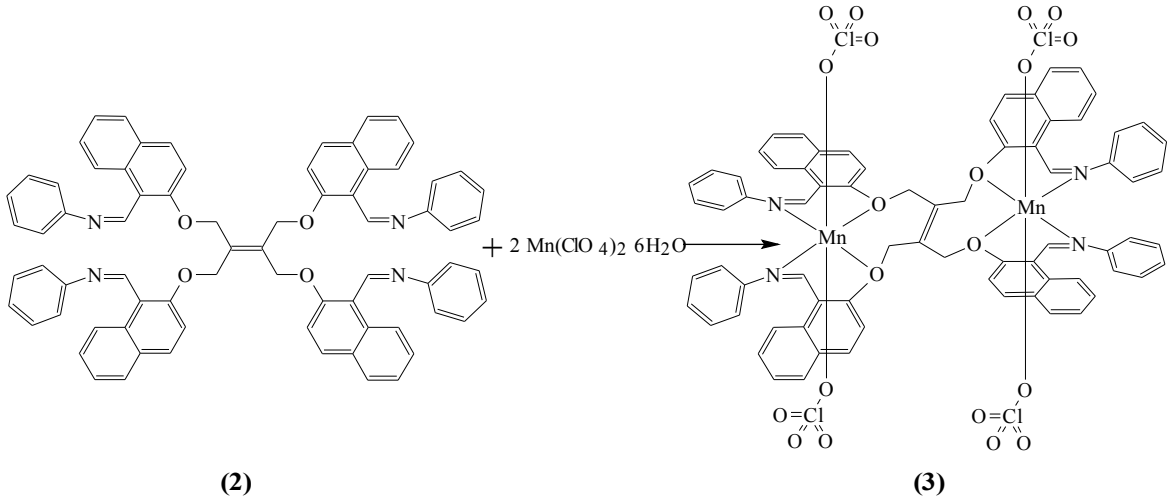


Şekil 33. L² ligandı, (7) sentez şeması

2.3.2. Komplekslerin sentezi

2.3.2.1. $[Mn_2L^1(ClO_4)_4]$ (3) kompleksinin sentezi

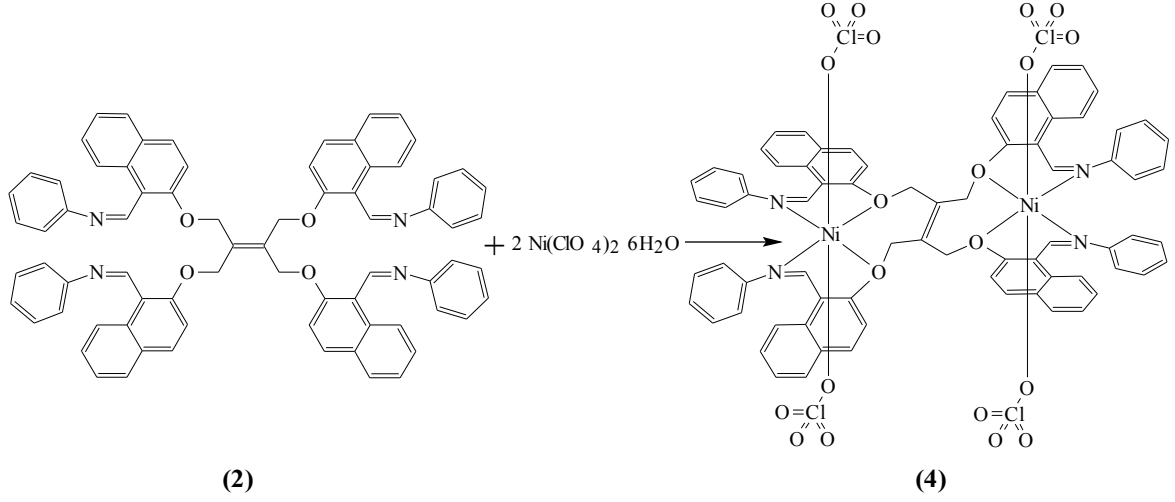
Fenil{(1E)-[2-(4-({1-[(E)-(fenilimino)metil]-2-naftil}oksi)-2,3-bis[({1-[(E)-(fenilimino)metil]-2-naftil}oksi)metil]büt-2-en-1-il}oksi)-1-naftil]metilen}amin (L^1), (2) (0.213 g; 0.2 mmol)'in 30 mL CH_2Cl_2 'daki sıcak çözeltisine $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.1448 g; 0.4 mmol)'ün 10 mL sıcak etanol çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı ve sonra oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü hacmi döner buharlaştırıcı ile 10 mL'ye düşürüldü. Saf su:etanol (1:1) karışımının 50 mL'si ortama ilave edildi ve oluşan katı ürün süzülerek ayrıldı, saf su, etanol ve dietileter ile yıkanıp ardından vakum altında silikajel üzerinde kurutuldu [47].



Şekil 34. $[Mn_2L^1(ClO_4)_4]$, (3) kompleksinin sentez şeması ve önerilen yapısı

2.3.2.2. $[Ni_2L^1(ClO_4)_4]$, (4) kompleksinin sentezi

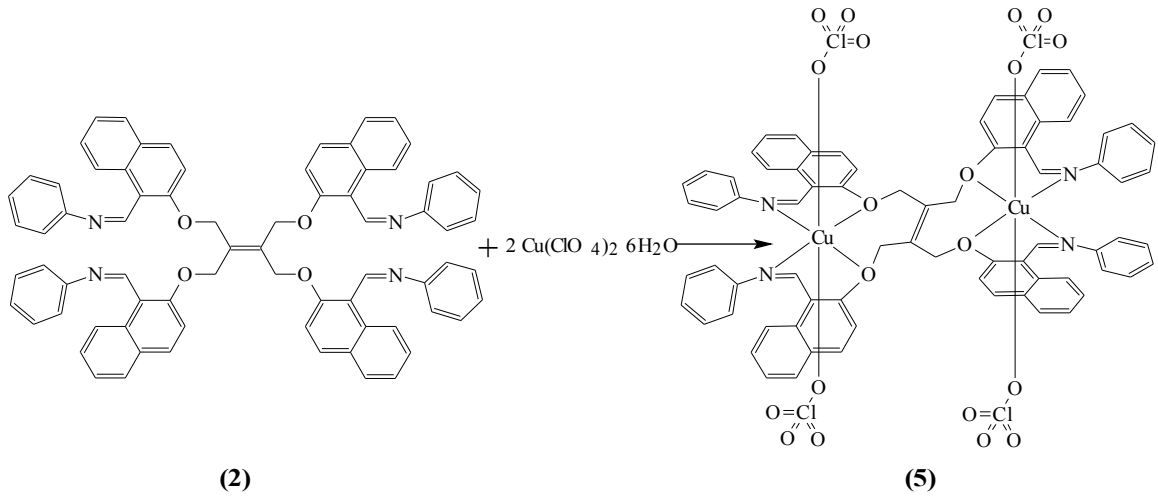
Fenil{(1E)-[2-(4-({1-[(E)-(fenilimino)metil]-2-naftil}oksi)-2,3-bis[({1-[(E)-(fenilimino)metil]-2-naftil}oksi)metil]büt-2-en-1-il}oksi)-1-naftil]metilen}amin (L^1), (2)'nin (0.213 g; 0.2 mmol) 30 mL CH_2Cl_2 'daki sıcak çözeltisine $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.1463 g; 0.4 mmol)'ün 10 mL sıcak etanol çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı ve sonra oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü hacmi döner buharlaştırıcı ile 10 mL'ye düşürüldü. Saf su:etanol (1:1) karışımının 50 mL'si ortama ilave edildi ve oluşan katı ürün süzülerek ayrıldı, saf su, etanol ve dietileter ile yıkanıp ardından vakum altında silikajel üzerinde kurutuldu [47].



Şekil 35. [Ni₂L¹(ClO₄)₄], (4) kompleksinin sentez şeması ve önerilen yapısı

2.3.2.3. [Cu₂L¹(ClO₄)₄], (5) kompleksinin sentezi

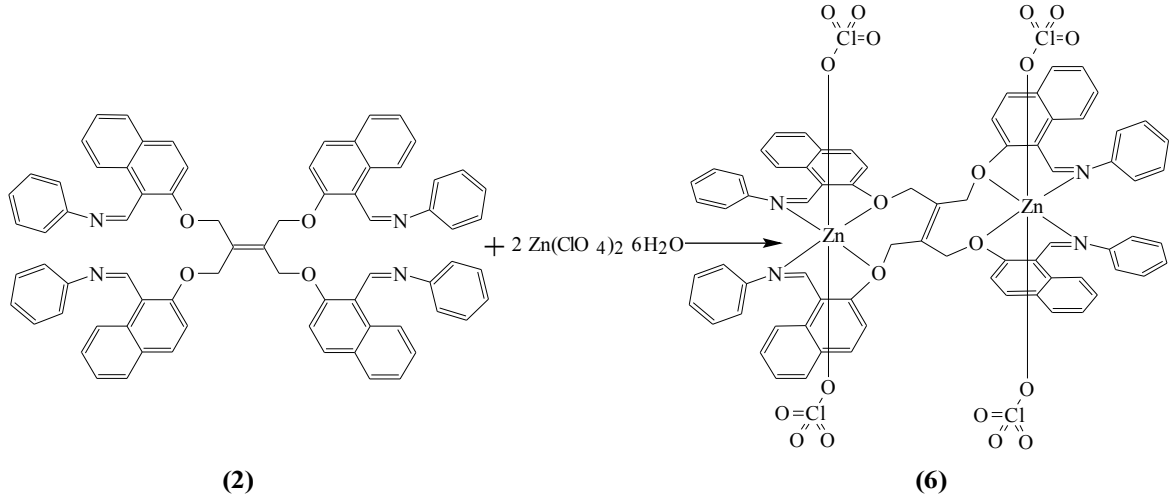
Fenil{(1E)-[2-({4-({1-[(E)-(fenilimino)metil]-2-naftil}oksi)-2,3-bis[({1-[(E)-(fenilimino)metil]-2-naftil}oksi)metil]büt-2-en-1-il}oksi)-1-naftil]metilen}amin (L¹), (2)'nin (0.213 g; 0.2 mmol) 30 mL CH₂Cl₂'daki sıcak çözeltisine Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.1482 g; 0.4 mmol)'ın 10 mL sıcak etanol çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı ve sonra oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü hacmi döner buharlaştırıcı ile 10 mL'ye düşürüldü. Saf su:etanol (1:1) karışımınının 50 mL'si ortama ilave edildi ve oluşan katı ürün süzülerek ayrıldı, saf su, etanol ve dietileter ile yıkanıp ardından vakum altında silikajel üzerinde kurutuldu [47].



Şekil 36. [Cu₂L¹(ClO₄)₄], (5) kompleksinin sentez şeması ve önerilen yapısı

2.3.2.4. $[Zn_2L^1(ClO_4)_4]$, (6) kompleksinin sentezi

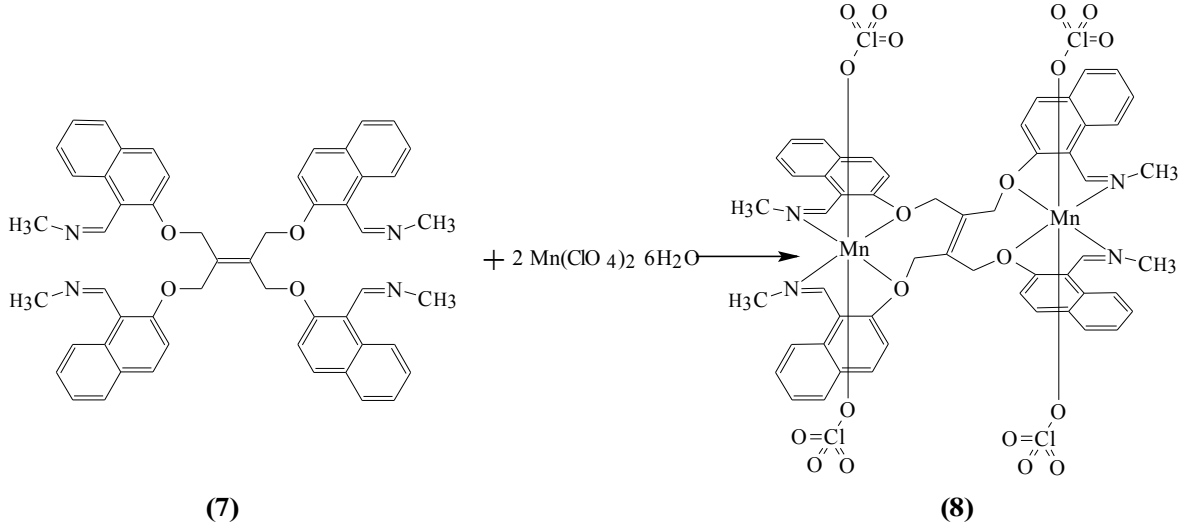
Fenil{(1E)-[2-({4-({1-[(E)-(fenilimino)metil]-2-naftil}oksi)-2,3-bis[({1-[(E)-(fenilimino)metil]-2-naftil}oksi)metil]büt-2-en-1-il}oksi)-1-naftil]metilen}amin (L^1), (2)'nin (0.213 g; 0.2 mmol) 30 mL CH_2Cl_2 'daki sıcak çözeltilisine $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.1489 g; 0.4 mmol)'ın 10 mL sıcak etanol çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı ve sonra oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü hacmi 10 mL'ye düşürüldü. Saf su:etanol (1:1) karışımının 50 mL'si ortama ilave edildi ve oluşan katı ürün süzülerek ayrıldı, saf su, etanol ve dietileter ile yıkanıp ardından vakum altında silikajel üzerinde kurutuldu [47].



Şekil 37. $[Zn_2L^1(ClO_4)_4]$, (6) kompleksinin sentez şeması ve önerilen yapısı

2.3.2.5. $[Mn_2L^2(ClO_4)_4]$, (8) kompleksinin sentezi

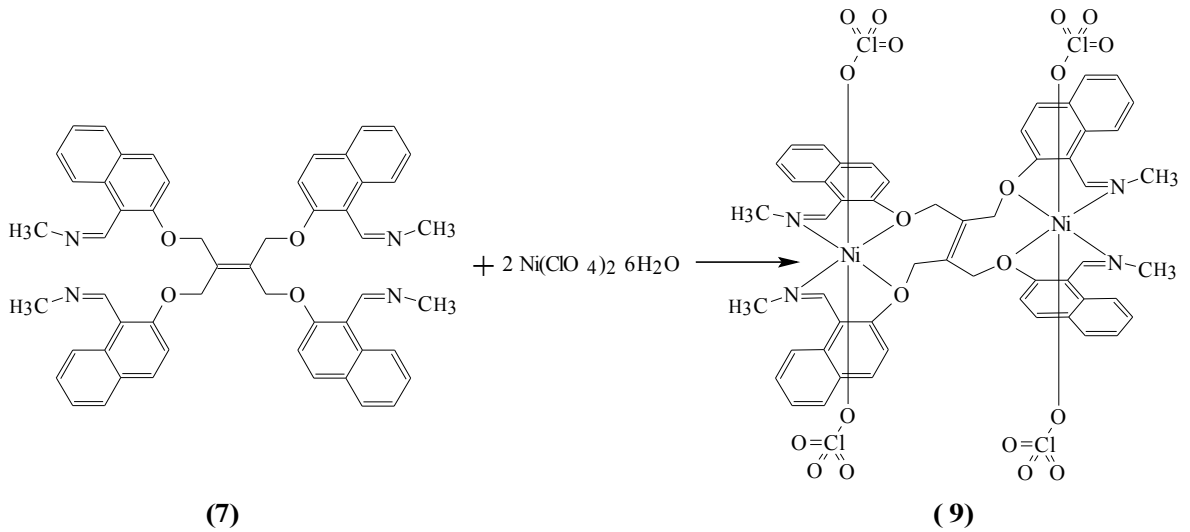
Metil{(1E)-[2-({4-({1-[(E)-(metilimino)metil]2-naftil}oksi)-2,3-bis[({1-[(E)-(metilimino)metil]-2-naftil}oksi)metil]büt-2-en-1-il}oksi)-1-naftil]metilen}amin (L^2) (7)'nin (0.163 g; 0.2 mmol) 20 mL CH_2Cl_2 'daki sıcak çözeltilisine $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.1448 g; 0.4 mmol)'ın 10 mL sıcak etanol çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı ve sonra oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü hacmi döner buharlaştırıcı ile 10 mL'ye düşürüldü. Ortama etanol ilave edildi ve oluşan katı ürün süzülerek ayrıldı, saf su, etanol ve dietileter ile yıkanıp ardından vakum altında silikajel üzerinde kurutuldu [47].



Şekil 38. $[\text{Mn}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_4]$, (8) kompleksinin sentez şeması ve önerilen yapısı

2.3.2.6. $[\text{Ni}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_4]$, (9) kompleksinin sentezi

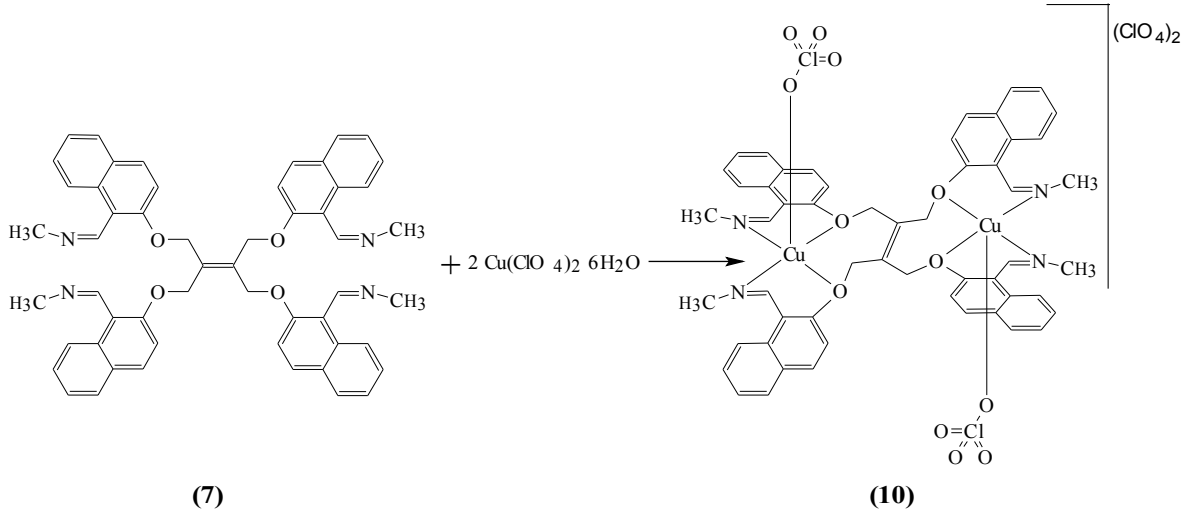
Metil{(1E)-[2-({4-(1-(E)-(metilimino)metil]2-naftil}oksi)-2,3-bis[({1-(E)-(metilimino)metil]-2-naftil}oksi)metil]büt-2-en-1-il}oksi-1-naftil]metilen}amin (L^2) (7)'nin (0.163 g; 0.2 mmol) 20 mL CH_2Cl_2 'daki sıcak çözeltisine $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1463 g; 0.4 mmol)'ın 10 mL sıcak etanol çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı ve sonra oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü hacmi döner buharlaştırıcı ile 10 mL'ye düşürüldü. Ortama etanol ilave edildi ve oluşan katı ürün süzülerek ayrıldı, saf su, etanol ve dietileter ile yıkayıp ardından vakum altında silikajel üzerinde kurutuldu [47].



Şekil 39. $[\text{Ni}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_4]$, (9) kompleksinin sentez şeması ve önerilen yapısı

2.3.2.7. $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$, (10) kompleksinin sentezi

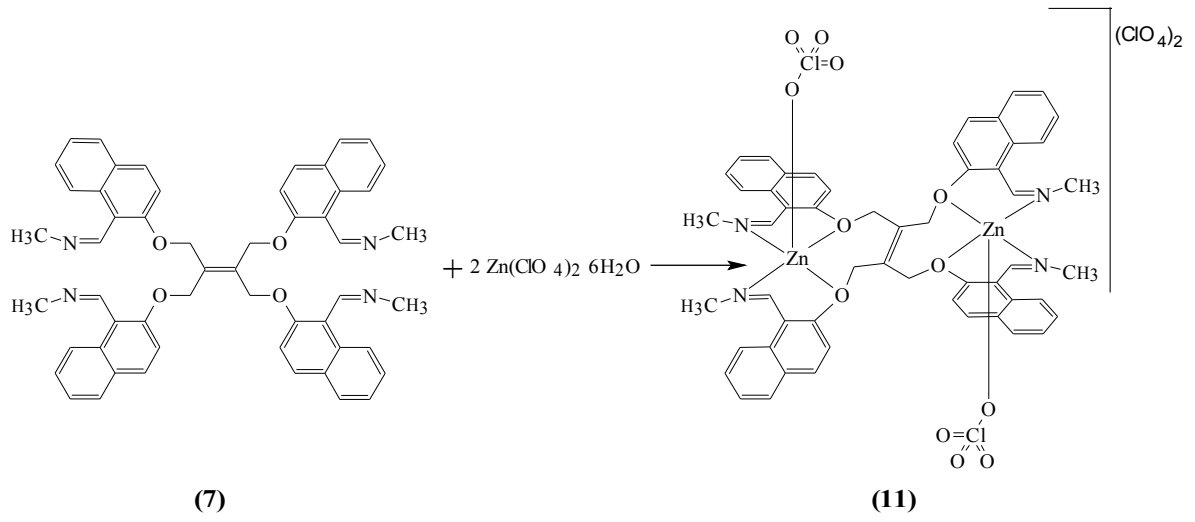
Metil{(1E)-[2-(4-({1-[(E)-(metilimino)metil]2-naftil}oksi)-2,3-bis[({1-[(E)-(metilimino)metil]-2-naftil}oksi)metil]büt-2-en-1-il}oksi)-1-naftil]metilen} amin (L^2) (7)'nin (0.163 g; 0.2 mmol) 20 mL CH_2Cl_2 'daki sıcak çözeltilisine $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1482 g; 0.4 mmol)'ın 10 mL sıcak etanol çözeltilisi yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı ve sonra oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü hacmi döner buharlaştırıcı ile 10 mL'ye düşürüldü. Ortama etanol ilave edildi ve oluşan katı ürün süzülerek ayrıldı, saf su, etanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra vakum altında silikajel üzerinde kurutuldu [47].



Şekil 40. $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$, (10) kompleksinin sentez şeması ve önerilen yapısı

2.3.2.8. $[\text{Zn}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$, (11) kompleksinin sentezi

Metil{(1E)-[2-(4-({1-[(E)-(metilimino)metil]2-naftil}oksi)-2,3-bis[({1-[(E)-(metilimino)metil]-2-naftil}oksi)metil]büt-2-en-1-il}oksi)-1-naftil]metilen} amin (L^2) (7)'nin (0.163 g; 0.2 mmol) 20 mL CH_2Cl_2 'daki sıcak çözeltilisine $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1489 g; 0.4 mmol)'ın 10 mL sıcak etanol çözeltilisi yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı ve sonra oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü hacmi döner buharlaştırıcı ile 10 mL'ye düşürüldü. Ortama etanol ilave edildi ve oluşan katı ürün süzülerek ayrıldı, saf su, etanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra vakum altında silikajel üzerinde kurutuldu [47].



Şekil 41. $[\text{Zn}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$, **(11)** kompleksinin sentez şeması ve önerilen yapısı

3.BULGULAR

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 10 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, UV-vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, elementel analiz, kütle spektroskopisi, molar iletkenlik ve manyetik duyarlılık verileri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumları CDCl₃ ve DMSO-d₆ çözücülerinde kaydedilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr disk ve ATR teknikleri ile alınmış ve analiz için karakteristik titreşim frekansları değerlendirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumları ESI (electron spray ionization) tekniği kullanılarak alınmıştır.

Sentezlenen metal kompleksleri derişik nitrik asit ile muamele edildikten sonra kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalıntı 0.1 M HCl çözeltisinde çözüldü ve siyah bant süzgeç kağıdından süzöldü. Daha sonra süzöntü hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltilerden 10'ar mL alınarak atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile metal içerikleri tayin edildi.

Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan analitik ve spektral veriler Tablo 5-9'da verilmiştir.

Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin fiziksel ve analitik özellikleri

Bileşik	Renk	% Verim	E.N. (°C)	[M ⁺]	μ_{eff}	Λ^f	Bulunan (Hesaplanan) %			
							C	H	N	M
L ¹ , (2) C ₇₄ H ₅₆ N ₄ O ₄	Sarı	83	183	1065 ^b	-	-	82.9 (83.4)	5.2 (5.3)	5.4 (5.3)	-
[Mn ₂ L ¹ (ClO ₄) ₄], (3) C ₇₄ H ₅₆ Cl ₄ Mn ₂ N ₄ O ₂₀	Kahverengi	56	190	1572.26 ^b	5.27	10	56.7 (56.5)	3.8 (3.6)	3.5 (3.6)	7.3 (7.0)
[Ni ₂ L ¹ (ClO ₄) ₄], (4) C ₇₄ H ₅₆ Cl ₄ N ₄ Ni ₂ O ₂₀	Kahverengi	66	122	1582.50 ^c	2.45	20	55.9 (56.2)	3.6 (3.6)	3.4 (3.6)	7.2 (7.4)
[Cu ₂ L ¹ (ClO ₄) ₄], (5) C ₇₄ H ₅₆ Cl ₄ Cu ₂ N ₄ O ₂₀	Koyu Yeşil	67	188	1590.14 ^b	1.88	63	56.3 (55.9)	3.7 (3.6)	3.7 (3.5)	7.9 (8.0)
[Zn ₂ L ¹ (ClO ₄) ₄], (6) C ₇₄ H ₅₆ Cl ₄ N ₄ O ₂₀ Zn ₂	Açık Sarı	65	201	1596.74 ^d	Diyamanyetik	2	56.1 (55.8)	3.6 (3.5)	3.8 (3.5)	8.1 (8.2)
L ² , (7) C ₅₄ H ₄₈ N ₄ O ₄	Açık Sarı	62	184	817.42 ^b	-	-	80.0 (79.4)	6.0 (5.9)	6.9 (6.9)	-
[Mn ₂ L ² (ClO ₄) ₄], (8) C ₅₄ H ₄₈ Cl ₄ Mn ₂ N ₄ O ₂₀	Açık Kahverengi	34	200	1324.68 ^b	3.79	42	48.4 (49.0)	3.8 (3.6)	4.4 (4.2)	8.2 (8.3)
[Ni ₂ L ² (ClO ₄) ₄], (9) C ₅₄ H ₄₈ Cl ₄ N ₄ Ni ₂ O ₂₀	Açık Yeşil	58	249 ^a	1334.18 ^c	2.96	9	49.0 (48.7)	3.7 (3.6)	4.0 (4.2)	9.0 (8.8)
[Cu ₂ L ² (ClO ₄) ₂](ClO ₄) ₂ , (10) C ₅₄ H ₄₈ Cl ₄ Cu ₂ N ₄ O ₂₀	Yeşil	52	255 ^a	1179.4 ^e	1.90	120	47.9 (48.3)	3.4 (3.6)	4.1 (4.2)	9.8 (9.5)
[Zn ₂ L ² (ClO ₄) ₂](ClO ₄) ₂ , (11) C ₅₄ H ₄₈ Cl ₄ N ₄ Zn ₂ O ₂₀	Açık Sarı	62	215	1146.5 ^f	Diyamanyetik	172	48.1 (48.2)	3.7 (3.6)	4.2 (4.2)	9.9 (9.7)

a, Bozunma; b, [M]⁺; c, [M+2]⁺; d, [M+3]⁺; e, [M+2H₂O-2ClO₄+1]⁺, f, [M-2ClO₄+1]⁺,

f, Molar iletkenlik ölçümleri DMF çözücüsünde yaklaşık 10⁻³ M konsantrasyondaki çözeltilerde kaydedilmiştir. Değerler (Ω⁻¹mol⁻¹cm²) birimindedir.

Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR bandları (cm⁻¹)

Bileşik	ν (C=O)	ν (C=C)	ν (C=N)	ν (C-O)	ν (ClO ₄) ⁻	Mono substitüe fenil	ν M-O	ν M-N
Tetraaldehit (1)	1673	1619, 1591	-	1238, 1208	-	-	-	-
L ¹ (2)	-	1624, 1586	1608	1239, 1208	-	694, 766	-	-
[Mn ₂ L ¹ (ClO ₄) ₄], (3)	-	1622, 1588	1673	1236, 1211	1069, 621	694, 749	574	506
[Ni ₂ L ¹ (ClO ₄) ₄], (4) C ₇₄ H ₅₆ Cl ₄ N ₄ Ni ₂ O ₂₀	-	1622, 1587	1674	1239	1050, 1075, 1118, 622	694, 748	571	507
[Cu ₂ L ¹ (ClO ₄) ₄], (5) C ₇₄ H ₅₆ Cl ₄ Cu ₂ N ₄ O ₂₀	-	1618, 1590	1674	1239	1089, 1102, 1121, 621	709, 751	570	501
[Zn ₂ L ¹ (ClO ₄) ₄], (6) C ₇₄ H ₅₆ Cl ₄ N ₄ O ₂₀ Zn ₂	-	1619, 1590	1674	1239	1088	708, 752	570	506
L ² , (7) C ₅₄ H ₄₈ N ₄ O ₄	-	1615, 1588	1639	1211, 1234	-	-	-	-
[Mn ₂ L ² (ClO ₄) ₄], (8) C ₅₄ H ₄₈ Cl ₄ Mn ₂ N ₄ O ₂₀	-	1619, 1519	1672	1239, 1230	1093, 623	-	570	520
[Ni ₂ L ² (ClO ₄) ₄], (9) C ₅₄ H ₄₈ Cl ₄ N ₄ Ni ₂ O ₂₀	-	1619, 1591	1674	1239, 1231	1067, 627	-	570	504
[Cu ₂ L ² (ClO ₄) ₂](ClO ₄) ₂ , (10) C ₅₄ H ₄₈ Cl ₄ Cu ₂ N ₄ O ₂₀	-	1619, 1590	1671	1238	1086, 624	-	567	503
[Zn ₂ L ² (ClO ₄) ₂](ClO ₄) ₂ , (11) C ₅₄ H ₄₈ Cl ₄ N ₄ Zn ₂ O ₂₀	-	1620, 1590	1663	1206, 1238	1089, 1105, 1147, 625	-	-	-

Tablo 7. Schiff bazı ligandları ve komplekslerinin elektronik geçişleri

Bileşik	λ_{\max} , nm ($\sim M^{-1}cm^{-1}$) DMF de	Geçiş	Geometri
L^1 , (2)	376 (25492) 358 (30328), 321 (29907), 275 (28706)	$\pi \rightarrow \pi^*$	-
$[Mn_2L^1(ClO_4)_4]$, (3)	977 (14), 462 (1645) 413 (1904) 360 (2300), 316 (2210), 292 (2056)	d-d LMCT ($n \rightarrow \pi^*$) $\pi \rightarrow \pi^*$	Oktahedral
$[Ni_2L^1(ClO_4)_4]$, (4)	982 (3), 471 (167) 411 (1983) 358 (2411), 312 (2314), 242 (147)	d-d LMCT ($n \rightarrow \pi^*$) $\pi \rightarrow \pi^*$	Oktahedral
$[Cu_2L^1(ClO_4)_4]$, (5)	512 (4112) 411 (3704) 352 (4194), 301 (4095), 242 (660)	d-d LMCT ($n \rightarrow \pi^*$) $\pi \rightarrow \pi^*$	Oktahedral
$[Zn_2L^1(ClO_4)_4]$, (6)	405 (2036) 358 (2610), 316 (2573), 251 (197)	LMCT ($n \rightarrow \pi^*$) $\pi \rightarrow \pi^*$	Oktahedral
L^2 , (7)	379 (2665) 358 (4018), 334 (3790), 321 (3848) 310 (3754)	$\pi \rightarrow \pi^*$	-
$[Mn_2L^2(ClO_4)_4]$, (8)	564 (287), 531 (302), 500 (307), 445 (300), 410 (288) 352 (36168), 312 (40370), 272 (28004)	d-d LMCT ($n \rightarrow \pi^*$) $\pi \rightarrow \pi^*$	Oktahedral
$[Ni_2L^2(ClO_4)_4]$, (9)	981 (3) 465 (162) 403 (289) 358 (32444), 330 (40595), 312 (4000), 271 (24443), 241 (3560)	d-d LMCT ($n \rightarrow \pi^*$) $\pi \rightarrow \pi^*$	Oktahedral

Tablo 7'nin devamı

[Cu ₂ L ² (ClO ₄) ₂](ClO ₄) ₂ , (10)	596 (282)	d-d	Kare Piramit
	490 (870)	LMCT (n → π*)	
	411 (361)	π → π*	
	358 (37729), 334 (36819), 274 (30854)		
	245 (4540)		
[Zn ₂ L ² (ClO ₄) ₂](ClO ₄) ₂ , (11)	463 (3261),	LMCT (n → π*)	Kare Piramit
	411 (3222)	π → π*	
	349 (29611), 322 (30265), 272 (23312)		
	242 (3640)		

Tablo 8. Schiff bazı ligandlarının CDCl₃ çözücüsündeki ¹H-NMR verileri (ppm)

L ¹ (2) ¹ H-NMR	L ¹ (2) ¹³ C-NMR	L ² (7) ¹ H-NMR	L ² (7) ¹³ C-NMR
5.05 s.(-OCH ₂ -, 8H),	C-1 135.484	3.407-3.404 s.(CH ₃ -,	C-1 136.069
7.212-6.994 m.(Ar, 24H)	C-2 66.627	12H),	C-2 66.983
7.442, 7.404, 7.368 t.(Ar,	C-3 157.584	5.115 s.(-OCH ₂ -, 8H),	C-3 156.449
4H)	C-4 118.156	7.278* (Ar, 4H)	C-4 119.128
7.716, 7.523 m. (Ar, 12H)	C-5 133.761	7.409,7.390,7.371 t (Ar,	C-5 132.289
9.072 s. .(-HC=N, 4H)	C-6 129.543	4H)	C-6 129.853
9.327-9.286 d. (Ar, 4H	C-7 128.549	7.539,7.521, 7.501 t (Ar,	C-7 128.312
	C-8 124.673	4H)	C-8 124.714
	C-9 125.659	7.754,7.734 d (Ar, 4H)	C-9 125.837
	C-10 125.826	7.809,7.786 d (Ar, 4H,	C-10 128.259
	C-11 131.857	J=9.16)	C-11 132.547
	C-12 113.550	8.877 s. (-HC=N, 4H,)	C-12 114.187
	C-13 157.637	9.004, 8.982 d. (Ar, 4H,	C-13 159.674
	C-14 152.766	J=8.8)	C-14 49.761
	C-15 120.758		
	C-16 129.050		
	C-17 128.299		

Tablo 9. Schiff bazı Zn(II) komplekslerinin ¹H-NMR spektral verileri (ppm)

[Zn₂L¹(ClO₄)₄], (6) CDCl₃	[Zn₂L²(ClO₄)₂](ClO₄)₂, (11) DMSO-d₆
¹H-NMR	¹H-NMR
10.833 s. (-C=N, 4H)	10.651 s. (-C=N, 2H) ve 8.766 bs (-C=N, 2H)
9.084, 9.105 d. (H ¹⁰ , 4H, J = 8.4 Hz)	9.098, 9.077 d. (H ¹⁰ , 2H, J = 8.4 Hz) ve 8.978,
8.034, 8.012 d. (H ⁵ , 4H, J = 8.8 Hz)	8.957 d. (H ¹⁰ , 2H, J = 8.4 Hz)
7.755, 7.734 d. (H ⁷ , 4H, J = 8.4 Hz)	8.238, 8.215 d. (H ⁵ , 2H, J = 9.2 Hz) 7.994, 7.971 d.
7.605, 7.602, 7.584 t. (H ⁹ , 4H)	(H ⁵ , 2H, J = 9.2 Hz)
7.567, 7.563, 7.520 t. (H ⁸ , 4H)	7.915, 7.895 d. (H ⁷ , 2H, J = 8.0), 7.876, 7.856 d.
7.433–7.261 m. (H ^{15, 17} , 8H)	(H ⁷ , 2H, J = 8.0 Hz),
7.177, 7.158, 7.137 t. (H ¹⁶ , 4H)	7.745, 7.719 d. (H ⁴ , 2H, J = 10.4 Hz),
6.681, 6.700 d. (H ⁴ , 4H, J = 7.6 Hz)	7.645–7.565 m. (H ^{8, 9} , 4H), ve 7.513–7.387 m.
5.219 s. (H ² , 8H)	(H ^{4, 8, 9} , 6H)
	5, 414 ve 5.280 s. (H ² , 8H)
	3.100* s. (H ¹⁴ , 6H)

* Çözücü suyu tarafından gizlenmiş.

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada tetraaftaldehit türevi bir ligandan yola çıkılarak bis-N₂O₂ donör düzenlenmesine sahip iki yeni makroasiklik Schiff bazı ligandı ve bu ligandların Mn(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenmiş, yapıları IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-visible, elementel analiz, kütle spektrometrisi, manyetik moment ve molar iletkenlik verileri ile karakterize edilmiştir.

Schiff bazı ligandlarının ¹H NMR spektrumları CDCl₃ çözücüsü ile kaydedildi. Tetraaldehit (1) protonlarına ait olan 10.67 ppm deki pikin tetraaftaldehitin metil amin ve anilinle reaksiyonunun sonucunda kaybolduğu ve L¹ için 9.072 ve L² için 8.877 ppm değerlerinde N=CH rezonansları gözlemlendi. Schiff bazı ligandlarının yapıları ile ilgili daha detaylı bilgi ¹³C NMR spektrumu ile elde edilmektedir. Schiff bazlarının spektrumlarında tetraaldehit karbonil karbonuna ait olan 190.72 ppm deki sinyallerin kaybolmuş, L¹ için 157.637 ppm ve L² için 159.674 ppm de imin karbonuna (C=N) ait yeni sinyaller ve ayrıca O-Ar karbonuna ait olan 162.84 ppm deki sinyalin L¹ için 157.584 ve L² için 156.449 ppm değerlerine kaydığı gözlemlenmiştir. Bu gözlemler Schiff bazı oluşumunu kanıtlamaktadır (Tablo 8).

Zn(II) komplekslerinin ¹H NMR spektrumları CDCl₃ (6) ve DMSO-d₆ (11) çözücülerinde kaydedilmiştir. Zn(II) komplekslerinin ¹H NMR spektrumları karşılık gelen Schiff bazıları ile karşılaştırılmıştır. (11) bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda H² ve H¹³ protonları iki farklı singlet ve H⁴, H⁵, H⁷, H¹⁴ protonları ise iki farklı dublet göstermektedir. (11) bileşiğinin düşük moleküler simetrisinden dolayı H⁸, H⁹ protonları iki farklı triplet göstermektedir. Fakat, H⁸, H⁹ protonlarına ait tripletler ve H⁴ protonunun dubletlerinin biri birbirleri ile çakışarak iki farklı multipleret olarak gözlenmektedir. Komplekslerdeki azometin protonlarının rezonansları (6) bileşiği için 10.833 ppm'de, (11) bileşiği için 10.651 ve 8.766 ppm'de iki ayrı singletler şeklinde gözlenmektedir. O-CH₂ protonlarına ait rezonanslar (6) bileşiği için 5.219 ppm'de ve (11) bileşiği için 5.414 ve 5.280 ppm'de iki farklı singlet olarak gözlenmektedir. Çinko(II) komplekslerinin ¹H-NMR spektrumundaki aşağı alan/yukarı alan kaymaları imin azotu ve eterik oksijen üzerinden koordinasyonu göstermektedir (Tablo 9).

IR spektrumları metal iyonlarının liganda bağlanması konusunda yeterli bilgi vermektedir. Schiff bazı ligandı ve komplekslerinin başlıca titreşim frekansları Tablo 6'da

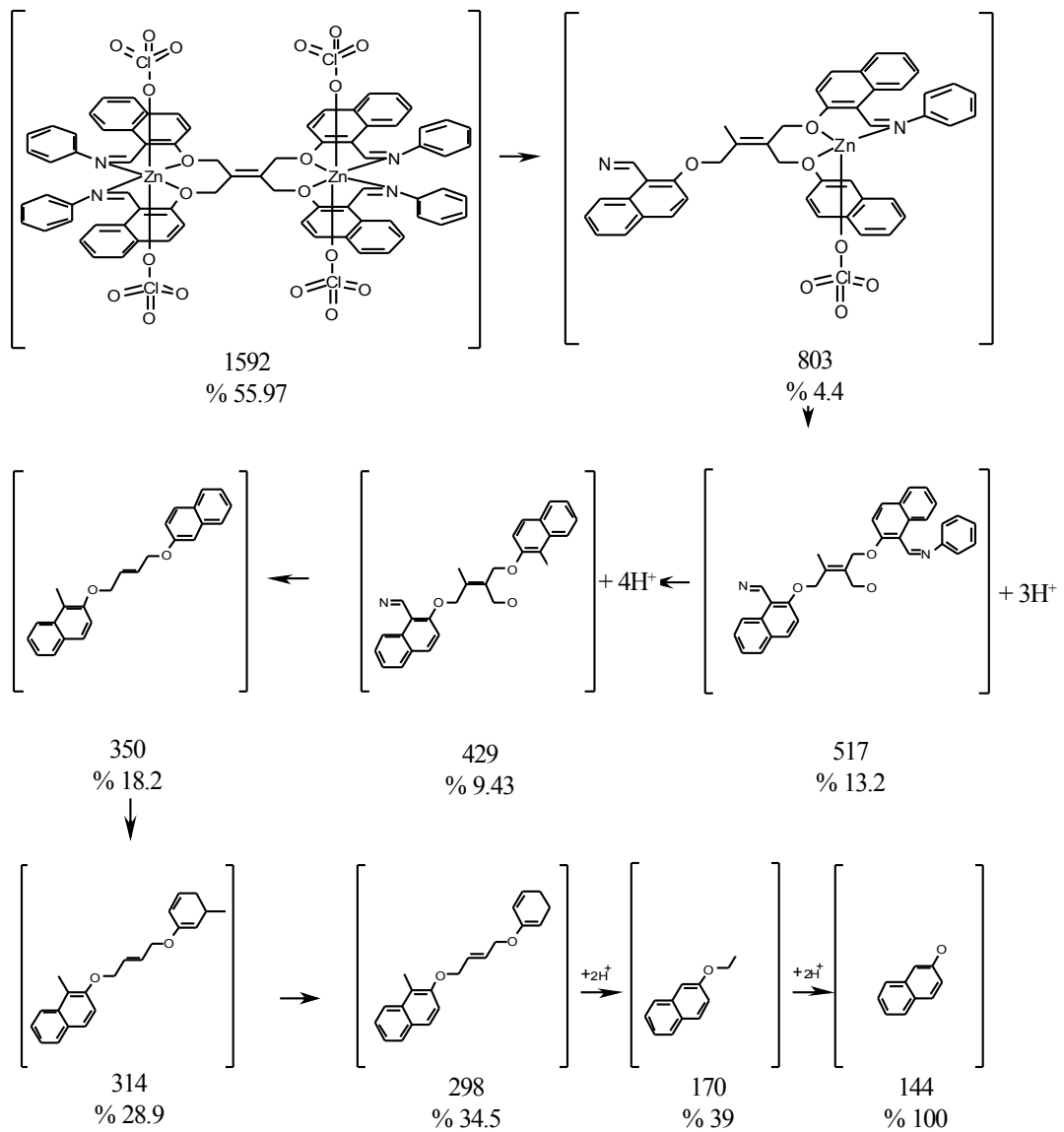
verilmiştir. Ligand ve komplekslerin karşılaştırılmasında en karakteristik titreşimler seçilmiştir. 1608 ve 1639 cm^{-1} 'deki kuvvetli bantlar ligandın azometin ($\text{C}=\text{N}$) titreşim modlarıdır. Bu bantların L^1 için 1672-1674 cm^{-1} , L^2 için 1663-1674 cm^{-1} aralığında daha yüksek frekanslara kayması, bu ligandların azometin azotu üzerinden metale koordinasyonunu göstermektedir [48]. Schiff bazı komplekslerinde yüksek frekanslara kayma daha önce de gözlenmiştir [49]. Ligandlar; L^1 için 1239-1208 cm^{-1} ve L^2 için 1234-1211 cm^{-1} 'de keskin dubletler göstermekte ve bunlar eterik C-O titreşim modlarına karşılık gelmektedir. Bu bantlar, L^1 kompleksleri için 1239-1232 cm^{-1} ve L^2 kompleksleri için 1239-1206 cm^{-1} aralığında yüksek/düşük frekanslara kaymalar göstermektedir ve bu durum metalin eterik oksijenler üzerinden metal atomuna koordinasyonunu göstermektedir. Perklorat tuzlarının (**3-6**, **8** ve **9**) kompleksleri, antisimetrik gerilmelerden ötürü 1100 cm^{-1} dolaylarında triplet (ν_3 modu) ya da geniş bir bant göstermektedirler ve bu durum zayıf koordine/iyonik perklorat iyonlarını göstermektedir. 625 cm^{-1} dolaylarındaki düşük enerji bandı koordine perklorat iyonunu göstermektedir [50]. (**10**) kompleksi için 1086 cm^{-1} 'deki yayvan band koordine ve (**11**) kompleksi için ν_3 (Cl-O) modunda atfedilen 1089, 1105, 1147 cm^{-1} 'deki bantlar koordine ve koordine olmayan perklorat iyonlarına aittir. Bu kompleksler için sırasıyla 624 ve 625 cm^{-1} deki keskin bantlar, perklorat iyonlarının iyonik karakterini desteklenmektedir.

Ligand titreşimlerinin düşük frekans bölgesinde oluşturduğu karışıklıktan ötürü M-N ve M-O titreşim bantlarının belirlenmesinde zorluklara neden olmaktadır. Bu yüzden bu bölgede gözlenen sinyallere yapılan atıflar öneri niteliğindedir. Daha önce yapılan gözlemlerin ışığında [33] 501-522 ve 567-574 cm^{-1} gerilme frekansları sırasıyla (M-N) ve (M-O) modlarına karşılık gelmektedir. Zayıf gözlenen bu bantlar kompleks oluşumunu desteklemektedir.

Molar iletkenlik verileri (Λ_m) 25°C de komplekslerin 10^{-3} M DMF çözeltileri kullanılarak ölçülmüştür ve değerler Tablo 5'de gösterilmiştir ve literatür ile desteklenmiştir [51]. (**10**) ve (**11**) kompleksleri için birinci koordinasyon küresinde iki perklorat iyonunun varlığı görülürken, (**3-6**, **8** ve **9**) komplekslerinde perklorat iyonlarının metale koordine olduğu gözlenmiştir. Bu durum IR çalışmaları ile uyum içerisindedir.

ESI kütle spektrum analizleri; L^1 için m/z 1065.41 (3.8%) $[\text{M}]^+$, m/z 990.46 (6.3%) $[\text{M-fenil}+2]^+$ ve m/z 104.97 (100%) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{HC}=\text{N}]^+$ temel piki, L^2 için m/z 817.42 (14.6%) $[\text{M}]^+$, m/z 818.36 (8.9%) $[\text{M}+1]^+$, m/z 632.40 (5%) $[\text{M}-(\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_6\text{HC}=\text{N}-\text{CH}_3)]^+$ ve m/z 153.07 (100%) $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{HC}=\text{N}]^+$ temel piki gözlenmiştir. L^1 kompleksleri için ESI kütle

spektrumu analiz edildiğinde (3) için m/z 1572.26 (%41.1) $[M]^+$, (4) için m/z 1582.50 (%15.19) $[M+2]^+$, (5) için m/z 1590.14 (%3.16) M^+ ve (6) için m/z 1596.14 (%5.28) M^+ gözlenmiştir (Ek Şekil 23). L^2 komplekslerinde ise, (8) için m/z 1324.68 (%7.1) $[M]^+$, (9) için m/z 1334.18 (%9.4) $[M + 2]^+$, (10) için m/z 1179.4 (%5.5) $[M + 2H_2O - 2ClO_4 + 1]^+$ ve (11) için m/z 1146.5 (<%1) $[M - 2ClO_4 + 1]^+$ gözlenmiştir. $[Zn_2L^1(ClO_4)_4]$ (6) kompleksinin şematik fragmentasyonu Şekil 42'de verilmiştir. Bütün kütle spektrumları Schiff bazı ligandı ve komplekslerinin önerilen yapılarını desteklemektedir.



Şekil 42. $[Zn_2L^1(ClO_4)_4]$ (6) kompleksinin şematik fragmentasyonu

Ligandlar ve komplekslerin UV-vis spektrumları DMF çözücüsü içerisinde

kaydedilmiştir ve değerler Tablo 7'de verilmiştir.

L¹ ligandının DMF çözücüsünde alınan elektronik spektrumunda 275 nm ($\epsilon=28,706 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 321nm ($\epsilon=29,907 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 358 nm ($\epsilon=30,328 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 376 nm ($\epsilon=25,492 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve L² ligandı ise 310 nm ($\epsilon=3,754 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 321 nm ($\epsilon=3,848 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 334 nm ($\epsilon=3,790 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 358 nm ($\epsilon=4,018 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 379 nm ($\epsilon=2,665 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) dalga boylarında absorpsiyon göstermektedir. Düşük enerji seviyelerinde gözlenen geçişler azometin grubunun n- π^* geçişlerine yorumlanmıştır. Daha yüksek enerji seviyelerindeki bantlar fenil ve naftil gruplarının π - π^* geçişleridir [52]. Absorpsiyon bantlarının kompleks oluşumları ile birlikte daha yüksek dalga boylarına kaydıkları gözlenmiştir [53]. L¹ ligandı için 405-413 ve L² ligandı için 403-490 nm bölgesindeki kısmen şiddetli bantlar n- π^* geçişlerine atfedildi. Bu kayma Schiff bazı ligandının imin azotu üzerinden metale koordinasyonunu (M \leftarrow N) göstermektedir.

Dinükleer Cu(II) komplekslerinin elektronik spektrumları DMF çözeltileri halinde kaydedildi. (5) kompleksi için elektronik spektrum 512 nm'de bir absorpsiyon göstermektedir. Bandın yeri tipik oktahedral düzenlenmedeki Cu(II) d-d geçişlerini göstermektedir [54]. (10) kompleksinin spektrumunda 596 nm'de gözlenen yayvan pik kare pramidal Cu(II) kompleksini göstermektedir [54-56]. Düşük manyetik moment değerleri (1.88 ve 1.90 BM) Cu(II) komplekslerindeki ferromanyetik etkileşimleri desteklemektedir. Bu veriler önerilen yapılar ile uyum içerisindedir.

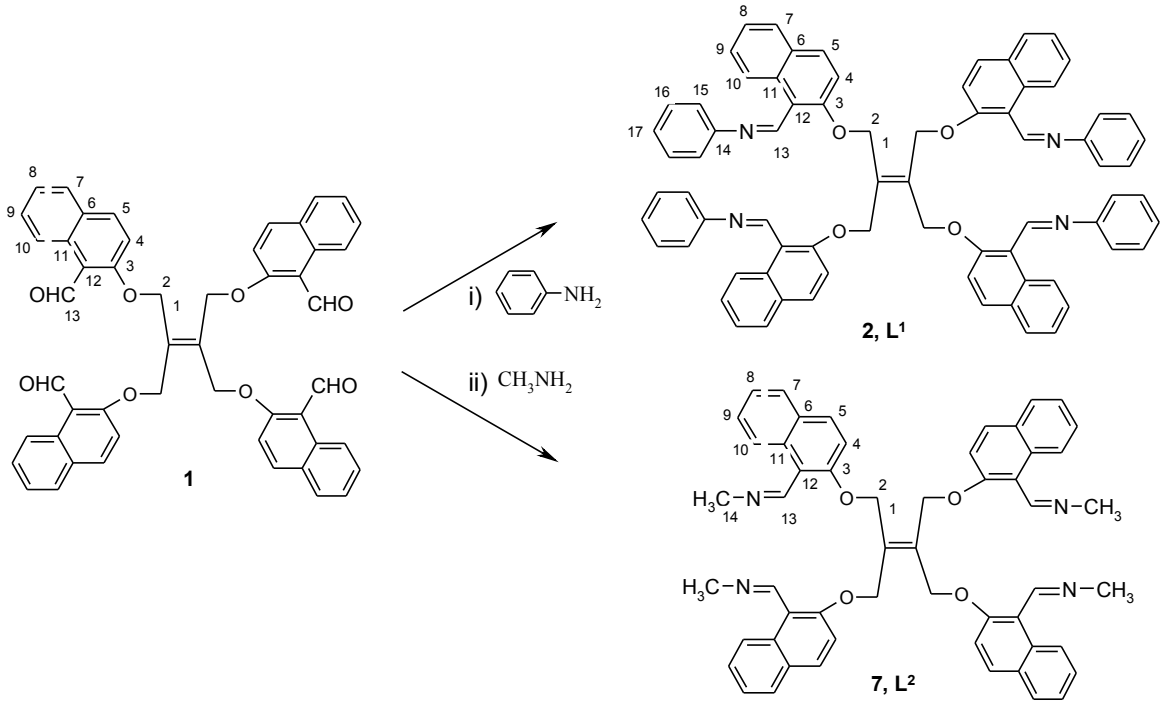
Dinükleer Mn(II) komplekslerinin elektronik spektrumlarında; (3) kompleksi için 462 nm ve 977 nm'de iki absorpsiyon bandı, (8) kompleksi için 500 nm, 531 nm ve 564 nm'de gözlenen bantlar oktahedral geometriyi desteklemektedir. (3) ve (8) kompleksleri için gözlenen 5.27 ve 3.79 BM değerleri yüksek spinli oktahedral mangan geometrisi ile uyum içerisindedir [57]. (8) kompleksinin düşük manyetik momenti Mn(II) iyonları arasında anti-ferromanyetizma ile açıklanmaktadır.

Tipik oktahedral Ni(II) komplekslerinin UV-vis spektrumlarında üç band gözlenir. Bu çalışmadaki Ni(II) kompleksleri; (4) için 471 nm ve 982 nm ve (9) için 465 nm ve 981 nm'de iki absorpsiyon bandı göstermektedir. Üçüncü band yoğun n- π^* geçişlerinin altında kalmıştır. (4) ve (9) kompleksleri için manyetik moment değerleri (2.45 ve 2.96 BM) yüksek spin oktahedral geometriyi desteklemektedir [58].

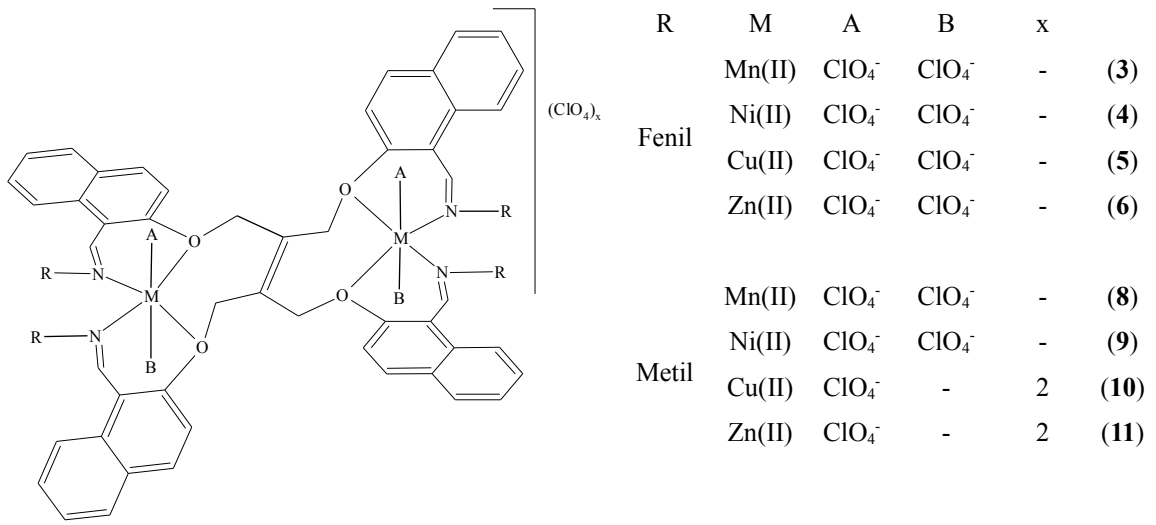
Zn(II) komplekslerinin (6) ve (11) Uv/vis spektrumları DMF çözeltileri halinde alınmıştır ve 405, 358–241 ve 411, 358–245 nm de iki temel pik gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla Zn-L yük transfer geçişleri ve ligand içi geçişlere atfedilmişlerdir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada tetra-naftaldehit (**1**) ile anilin ve metil aminin reaksiyonlarından makroasiklik yapıda iki yeni Schiff bazı ligandı (**2** ve **7**) ve Schiff bazı ligantları ile Mn(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) perklorat tuzlarının reaksiyonları sonucu (**3-6**, **8-11**) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Visible, elementel analiz, kütle spektrometrisi, manyetik moment ve molar iletkenlik verileri ile karakterize edilmiştir. Ligandların sentezine ait reaksiyon şeması ve komplekslerin önerilen yapıları Şekil 43-44 'de topluca verilmiştir.



Şekil 43. Schiff bazı ligantlarının genel sentez şeması



Şekil 44. Homo dinükleer komplekslerin önerilen yapıları

Sentezlenen bileşiklerin biyolojik aktiviteleri üniversitemiz Biyoloji Bölümü, Mikrobiyoloji Araştırma Laboratuvarlarında incelenmiş ve test edilen maddelerin tümünün antimikrobiyal aktivite gösterdiği, spesifik etkinlik göstermediği gözlenmiştir. Sentezlenen maddelerin test edilen mikroorganizmalara karşı olan etkinliklerinin üremeyi durdurucu (bakteriyostatik) olduğu yapılan MBC testiyle belirlendi. L^1 ve L^2 ligantlarının kendi başlarına etkili oldukları ancak metal komplekslerinde etkinlikleri biraz daha arttığı görülmektedir. L^2 ligandı ve kompleksleri bir birine benzer şekilde ve L^1 ligandı ve komplekslerinden daha az seçici etkinlik göstermekte olup 38-81 $\mu\text{g}/100 \mu\text{L}$ 'de test edilen tüm mikroorganizmalara karşı üremeyi durdurucu etkinliğe sahip olduğu belirlendi. Maddelerin minimal etkinlik konsantrasyonlarına bakıldığında en düşük konsantrasyonlarda (16 $\mu\text{g}/100 \mu\text{L}$) etkinliğin (5)'de Gram pozitif kok olan *S. aureus* ve *E. faecalis* karşı olduğu görülmektedir.

Küf mantarı olan *A. niger* suşuna karşı yapılan antimikrobiyal aktivite testinde maddelerin tümünün etkili olduğu, (5), (9) ve (10) numaralı maddelerin 500 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 'de, diğer maddelerin ise 1000 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 'de küf gelişimini tamamen engellediği gözlendi. (5), (9) ve (10) numaralı maddelerin dışındakiler de ise 500 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ konsantrasyonda 13-25 mm çap aralığında koloni gelişebildiği dolayısıyla küf gelişimin kısmen engellediği belirlendi.

(8) kompleksi dışındaki tüm bileşiklerde yüksek madde konsantrasyonlarında antitüberküloz aktivite tespit edilmiştir. En iyi anti tüberküloz aktivite (4), (5), (9) ve (10) bileşiklerinde gözlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin DNA kesme aktiviteleri üniversitemiz Biyoloji Bölümü, Mikrobiyoloji Araştırma Laboratuvarlarında incelenmiş ve (5) ve (10) komplekslerinin büyük oranda aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir. Nükleolitik aktivite deneyleri sonucunda oluşan, süpersarmal DNA, kırık DNA, lineer DNA şekilleri agaroz jelde farklı hızlarda ilerlemeleri temeline göre gözlendi. Kontrol deneyinde plazmid DNA, *EcoRI* enzimi tarafından lineer DNA formu oluşturacak şekilde kesilmiştir.

Çalışmalar sonucunda (5) ve (10) komplekslerinin aynı etkileşimlere sahip olduğunu ve (10) kompleksinin daha aktif olduğu bulundu. Komplekslerin doğrudan fosfodiester bağlarını kestiği bulundu. Çalışmada ayrıca sıcaklığın, ortam pH'sının ve kompleks konsantrasyonunun etkisi araştırıldı. Nükleolitik aktivite üzerine pH etkisi incelendiğinde (5) numaralı kompleksin pH 7.0-7.5 seviyesinde aktif olduğu ancak (10) kompleksi için geniş bir pH aralığında aktivite gözlenmektedir. Yapılan deneyler sonucunda (5) ve (10) komplekslerini konsantrasyonu arttıkça kırık DNA ürünü

oluşumunun arttığı gözlenmiştir.

Yeni tip ligandların ve metal komplekslerinin sentezlenmesi bu bileşiklerin belirli alanlarda kullanım potansiyeli nedeni ile oldukça önem arz eder. Bu nedenle bu tür yeni bileşikler, belirli özelliklerinin incelenmesi ile farmakoloji, tıp, elektronik, optik, kataliz gibi pek çok alanda kullanılabilmesi ile ülke ekonomisi ve insanlığa fayda sağlayacağı aşıkardır.

KAYNAKLAR

- [1] Chohan, Z.H., Sherazi, S.K.A., Synthesis and Characterisation of Some Co(II), Cu(II) and Ni(II) Complexes with Nicotinoylhydrazine Derivatives and the Biological Role of Metals and Anions (SO₄²⁻, NO₃⁻, C₂O₄²⁻ and CH₃CO₂⁻) on the Antibacterial Properties, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 25 (1999) 105-118.
- [2] Jayabalakrishnan, C., Natarajan, K., Synthesis, characterization, and biological activities of ruthenium(II) carbonyl complexes containing bifunctional tridentate Schiff bases, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 31 (2001) 983-995.
- [3] Dharmaraj, N., Viswanathamurthi, P., and Natarajan, K., Ruthenium(II) complexes containing bidentate Schiff bases and their antifungal activity, *Trans. Met. Chem.*, 26 (2001) 105-109.
- [4] Wang, M, Wang, L.F., Li, Y.Z., Li, Q.X., Xu, Z.D., and Qu, D.M., Antitumour activity of transition metal complexes with the thiosemicarbazone derived from 3-acetylbumbelliferone, *Trans. Met. Chem.*, 26 (2001) 307-310.
- [5] Yadav, L.D.S., Singh, S., Synthesis of antiviral acyclic C-nucleosides incorporating thiazolo-1,3,4-oxa(thia) diazole or thiazolo-1,2,4-triazole structure as a nucleobase, *Indian J. Chem.*, (2001) 440-442.
- [6] Labisbal, E., Sousa, A., Castineiras, A., Gracia-Vazquez, A., Romero, J., and West, D.X., Spectral and structural studies of metal complexes of isatin 3-hexamethyleneiminylthiosemicarbazone prepared electrochemically, *Polyhedron*, 19 (2000) 1255-1262.
- [7] Srivastava, M.K., Mishra, B., and Nizamuddin, M., Pharmacological studies of some 2-methyl-3-(arylthio-carbamido) quinazol-4-ones and 2-methyl-3-(arylidencarboxamido) quinazol-4-ones, *Indian J. Chem.*, 40 (2001) 342-344.
- [8] Demertzi, D.K., Kourkoumelis, N., Demertzis, M.A., Miller, J.R., Frampton, C.S., Swearingen, J.K., and West, D.X, Trinuclear Palladium(II) Complexes with 2-Hydroxy-4-methoxyacetophenone N₄ Dimethylthiosemicarbazone: Synthesis, Spectral Studies and Crystal Structure of a Tripalladium Complex, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2000) 727-734.
- [9] Karalı, N., Gürsoy, A., Kandemirli, F., Shvets, N., Kaynak, F.B., Özbey, S., Kovalishyn, V., Dimoglo, A., Synthesis and structure-antituberculosis activity relationship of 1H-indole-2,3-dione derivatives, *Bioorg. Med. Chem.*, 15 (2007) 5888-5904.

- [10] Khan, M.M.T., Halligudi, S.B., Shukla, S., and Shaik, Z.A. , Reductive carbonylation of nitrobenzene to phenylurethane catalyzed by Ru(III)-schiff base complexes, *J. Mol.Catal.*, 57 (1990) 301-305.
- [11] Khan, M.M.T., Halligudi, S.B., and Rao, N.S, Hydroformylation of olefins catalysed by dichlorobis(salicylaldehyde) -o-phenylenediimmatoruthenate(III), *J. Mol. Catal.*, 63 (1990) 137-146.
- [12] Aoyama, Y., Fujisawa, T., Walanav, T. , Toi, H., and Ogashi, H, Catalytic Reactions of Metalloporphyrins. 1. Catalytic Modification of Borane Reduction of Ketone with Rhodium(III) Porphyrin as Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 943-947.
- [13] Bhattacharya, P.K., Homogenous catalysis of epoxidation of olefins by mononuclear and binuclear Schiff-base complexes, *Proc. Ind. Acad. Sci., (Chem. Sci.)*, 102 (1990) 247-254.
- [14] Silva, A.R., Budarin, V., Clark, J.H., Castro, B., Freire, C., Chiral manganese (III) Schiff base complexes anchored onto activated carbon as enantioselective hetetogeneous catalysts for alkene epoxidation, *Carbon*, 43 (2005) 2096-2105.
- [15] Brown, R. S., Zamkanei, M., and Cocho, J. L., Tris(imidazole)-Containing Phosphine: M₂⁺ Complexes as Biomimetic Catalysts. Importance of a L:M₂⁺-OH- in the Catalyzed Bimolecular Hydrolysis of p-Nitrophenyl Picolinate, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5222-5228.
- [16] Gupta, K.C., Sutar, A.K., Polymer anchored Schiff base complexes of transition metal ions and their catalytic activities in oxidation of phenol, *J. Mol. Catal.A Chem.*, 272 (2007) 64-74.
- [17] Murakami, Y., Kikuchi, J., Hisaedav,Y., Hayashida, O., Artificial Enzymes, *Chem. Rev.*, 96 (1996) 721-758.
- [18] Derinkuyu, S., Ertekin, K., Oter, O., Denizalti S., Cetinkaya E., Emission based fiber optic pH sensing with Schiff bases bearing dimethylamino groups, *Dyes and Pigments*, 76 (2008) 133-141.
- [19] Rétey, Die Synthese von überbrückten Cobaloximen, *Helv. Chim. Acta.*, 54 (1971) 2747-2752.
- [20] Gupta, V.K., Singh, A.K., Pal, M.K., Ni(II) selective sensors based on Schiff bases membranes in poly(vinyl chloride), *Anal. Chim.Acta*, 634 (2008) 223-231.

- [21] Schiff, H., Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine neue Reihe organischer Basen, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 112 (1864) 118-119.
- [22] Erdemir, S., Schiff Bazları ve Polimerlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana 2007.
- [23] Tas, E., Kilic, A., Konak, N., Yilmaz, I., The sterically hindered salicylaldehyde ligands with their copper (II) metal complexes: Synthesis, spectroscopy, electrochemical and thin-layer spectroelectrochemical features, *Polyhedron*, 27 (2008) 1024-1032.
- [24] Borisova, N.E., Reshetova, M.D., Ustynyuk, Y.A., Metal-free methods in the synthesis of macrocyclic Schiff base, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 46-79.
- [25] Brooker, S., Some copper and cobalt complexes of Schiff-base macrocycles containing pyridazine head units, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 10 (2002) 2535-2547.
- [26] Sessler, J.L., Katayev, E., Pantos, G.D., Ustynyuk, Yu A., Synthesis and study of a new diamidodipyrromethane macrocycle. An anion receptor with a high sulfate-to-nitrate binding selectivity, *Chem. Commun.*, (2004) 1276-1277.
- [27] Başoğlu, A., Parlaman, S., Ocak, M., Alp, H., Kantekin, H., Özdemir, M., Ocak, Ü., Complexation of metal ions with the novel 2-hydroxy-1-naphthaldehyde-derived diamine Schiff base carrying a macrobicyclic moiety with N2O2S2 mixed donor in acetonitrile-dichloromethane, *Polyhedron*, 28 (2009) 1115-1120.
- [28] Serbest, K., Kayi, H., Er, M., Sancak, K., Değirmencioğlu, İ., Ni(II), Cu(II), and Zn(II) Complexes of Tetradentate Schiff Base Containing Two Thiadiazoles Units: Structural, Spectroscopic, Magnetic Properties, and Molecular Modeling Studies, *Heteroatom Chemistry*, 19 (2008) 700-712.
- [29] Rosenberg, B., Van Camp, L., Krigas, T., Inhibition of Cell Division in Escherichia coli by Electrolysis Products from a Platinum Electrode, *Nature*, 205 (1965) 698-699.
- [30] Collins, J. G., Wheate, N. J., Potential adenine and minor groove binding platinum complexes, *J. Inorg. Biochem.*, 98 (2004) 1578-1584.
- [31] Hafez, O.M.A, Amin, K.M., Abdel-Latif, N.A., Mohamed, T.K., Ahmed, E.Y., Maher, T., Synthesis and antitumor activity of some new xanthotoxin derivatives, *Eur. J. Med. Chem.*, 44 (2009) 2967-2974.

- [32] Jeewoth, T., Wah, H.L.K., Bhowon, M.G., Ghoorhoo, D., Babooram, K, Synthesis and anti-bacterial/catalytic properties of Schiff bases and Schiff base metal complexes derived from 2,3-diaminopyridine, *Synt. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 30 (2000) 1023-1038.
- [33] Mardani, H.R., Golchoubian, H., Selective and efficient C–H oxidation of alkanes with hydrogen peroxide catalyzed by a manganese(III) Schiff base complex, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 259 (2006) 197-200.
- [34] Kong, De-M., Wang, J., Zhu, Li-N., Jin, Ya-W., Li, Xiao-Z., Shen, Han-X., Mi, Huai-F. , Oxidative DNA cleavage by Schiff base tetraazamacrocyclic oxamido nickel(II) complexes, *J. Inorg. Biochem.*, 102 (2008) 824-832.
- [35] West, D.X., Liberta, A.E., Padhye, S.B., Chikate, S.B., Sonawane, P.B., Kumbhar, A.S., and Yerande, R.G., Thiosemicarbazone complexes of copper(II): structural and biological studies, *Coord. Chem. Rev.*, 123 (1993) 49-71.
- [36] Padhye, S., Kauffman, G.B., Transition metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones, *Coord. Chem. Rev.*, 63 (1985) 127-160.
- [37] Iglesias, A.L., Aguirre, G., Somanathan, R., Parra-Hake, M., New chiral Schiff base–Cu(II) complexes as cyclopropanation catalysts, *Polyhedron*, 23 (2004) 3051-3062.
- [38] Sugimoto, H., Ogawa, A., Alternating copolymerization of carbon dioxide and epoxide by dinuclear zinc Schiff base complex, *React. Funct. Polym.*, 67 (2007) 1277-1283.
- [39] Erdik, E., Organik kimyada spektroskopik yöntemler, 4, 2007, Gazi Kitabev, Ankara, Türkiye.
- [40] Işıklan, M., 2-Hidroksi-1-naftaldehitin Primer Aminlerle Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması , Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale 1997.
- [41] Kelland, L.R., Overcoming the immortality of tumour cells by telomere and telomerase based cancer therapeutics – current status and future prospects, *Eur. J. Cancer*, 41 (2005) 971-979.
- [42] Wilson, R. W., Rau, D. C. , and Bloomfield, V. A., Comparison of polyelectrolyte theories of the binding of cations to DNA, *Biophysical J.*, 30 (1980) 317-326.
- [43] Marco, A., Meji', L., Castillo, R., Lira-Rocha, A., Molecular modeling of tricyclic

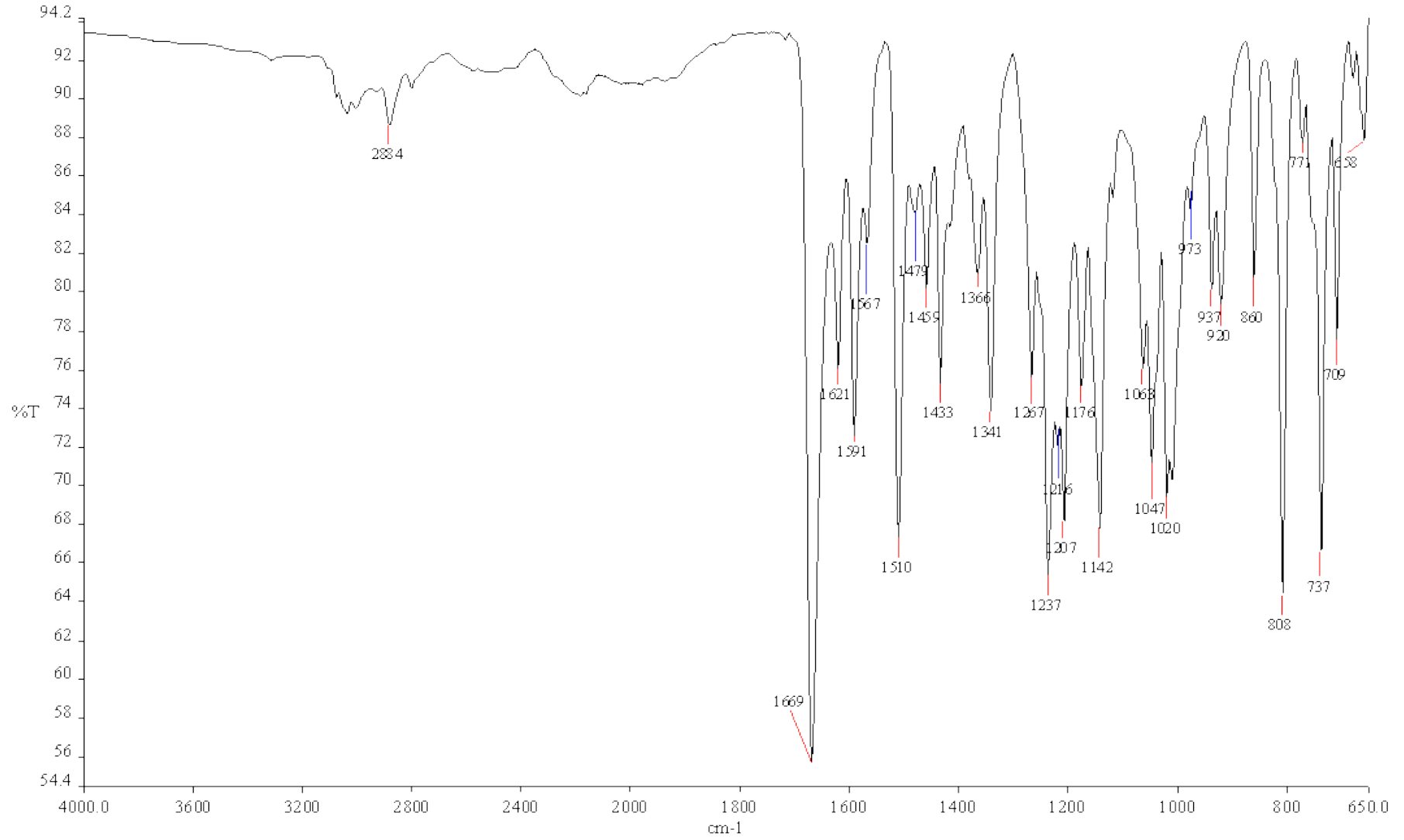
compounds with anilino substituents and their intercalation complexes with DNA sequences., *J. Mol. Graph. Model.*, doi:10.1016/j.jmglm.2009.02.001 (2009) .

- [44] Blackburn, G. M., Gait, M. J., *Nucleic acids in chemistry an biology.*, , 1990, , .
- [45] Sağlam, N., Nükleotik Senzim Dizaynı ve Nükleotitlerle Etkileşimi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon 2000.
- [46] Ustabas, R., Çoruh, U., Er, M., Serbest, K., and Vázquez-López, E.M., 2,2'-[2,3-Bis(1-formyl-2-naphthyloxymethyl)but-2-ene-1,4-diyldioxy]bis(naphthalene-1-carbaldehyde), *Acta. Cryst. Sec: E*, 62 (2006) 5006-5007.
- [47] Karaoglu, K., Baran, T., Serbest, K., Er, M., Degirmencioglu, I., Two novel macroacyclic schiff bases containing bis-N₂O₂ donor set and their binuclear complexes: synthesis, spectroscopic and magnetic properties, *J. Mol. Struct.*, 922 (2009) 39-45.
- [48] Karaböcek, N., Karaböcek, S., Mazlum, H., Değirmencioglu, İ., Serbest, K., Synthesis and Characterization of Cu(II) Complexes of Two Ligands Derived from Malonyl Dichloride, *Turk. J. Chem.*, 28 (2004) 87-94.
- [49] El-Sayed, B. A., Abo Aly, M. M., Emar, A. A. A., and Khalil, S. M. E., Synthesis and structural study of the ligand o-OH acetophenone azine and its Cu(II), Ni(II), Co(II) and Zn(II) complexes, *Vib. Spectrosc.*, 30 (2002) 93-100.
- [50] Lodeiro, C., Bastida, R., de Blas, A., Fenton, D.E., Macías, A., Rodríguez, A., and Rodríguez-Blas, T., Complexes of lead(II) and lanthanide(III) ions with two novel 26-membered-imine and -amine macrocycles derived from 2,6-bis(2-formylphenoxy)methyl)pyridine, *Inorg. Chim. Acta*, 267 (1998) 55-62.
- [51] Geary, W.J., The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds, *Coord. Chem. Rev.*, 7 (1971) 81-122.
- [52] Holman, T.R., Hendrich, M.P., Que, L., EPR studies of a dinickel complex in its (II,II) and (II,III) oxidation states, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 937-939.
- [53] Manonmani, J., Kandaswamy, M., Narayanan, V., Thirumurugan, R., Raj, S.S.S., Shanmugam, G., Ponnuswamy, M.N., Fun, H.K., Synthesis of copper(II) and nickel(II) complexes using compartmental ligands: X-ray, electrochemical and magnetic studies, *Polyhedron*, 20 (2001) 3039-3048.
- [54] Sallam, S.A., Orabi, A.S., El-Shetary, B.A., and Lentz, A. , Copper, nickel and

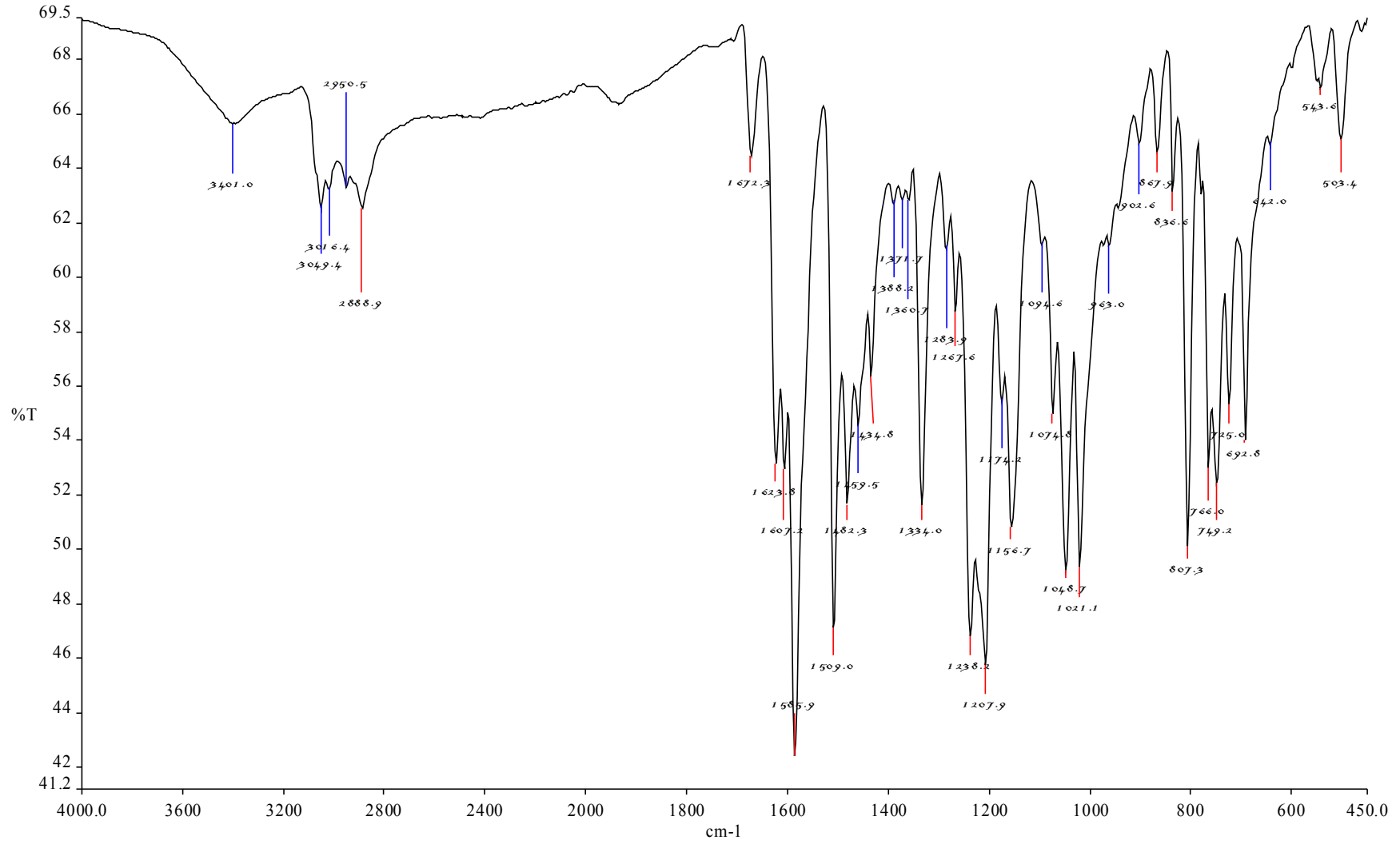
cobalt complexes of Schiff-bases derived from β -diketones , *Trans. Met. Chem.*, 27 (2002) 447-453.

- [55] Yang, C.T., Vetrichelvan, M., Yang, X., Moubaraki, B., Murray, K.S., and Vittal, J.J., Syntheses, structural properties and catecholase activity of copper(II) complexes with reduced Schiff base N-(2-hydroxybenzyl)-amino acids, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1 (2004) 113-121.
- [56] Philip, V., Suni, V., Kurup, M.R.P., Nethaji, M., Copper(II) complexes derived from di-2-pyridyl ketone N(4),N(4)-(butane-1,4-diyl)thiosemicarbazone: Crystal structure and spectral studies, *Polyhedron*, 25 (2006) 1931-1938.
- [57] EL-Tabl, A.S., EL-Saied, F.A., and AL-Hakimi, A.N. , Synthesis, spectroscopic investigation and biological activity of metal complexes with ONO trifunctionalized hydrazone ligand, *Trans. Met. Chem.*, 32 (2007) 689-701.
- [58] Saydam, S., Yilmaz, E., Synthesis, characterization and thermal behavior of 4-chloromethyl-2-(2-hydroxybenzilidenehydrazino) thiazole and its complexes with Cr(III), Co(II), Ni(II) and Cu(II), *Spectrochim. Acta A*, 63 (2006) 506-510.

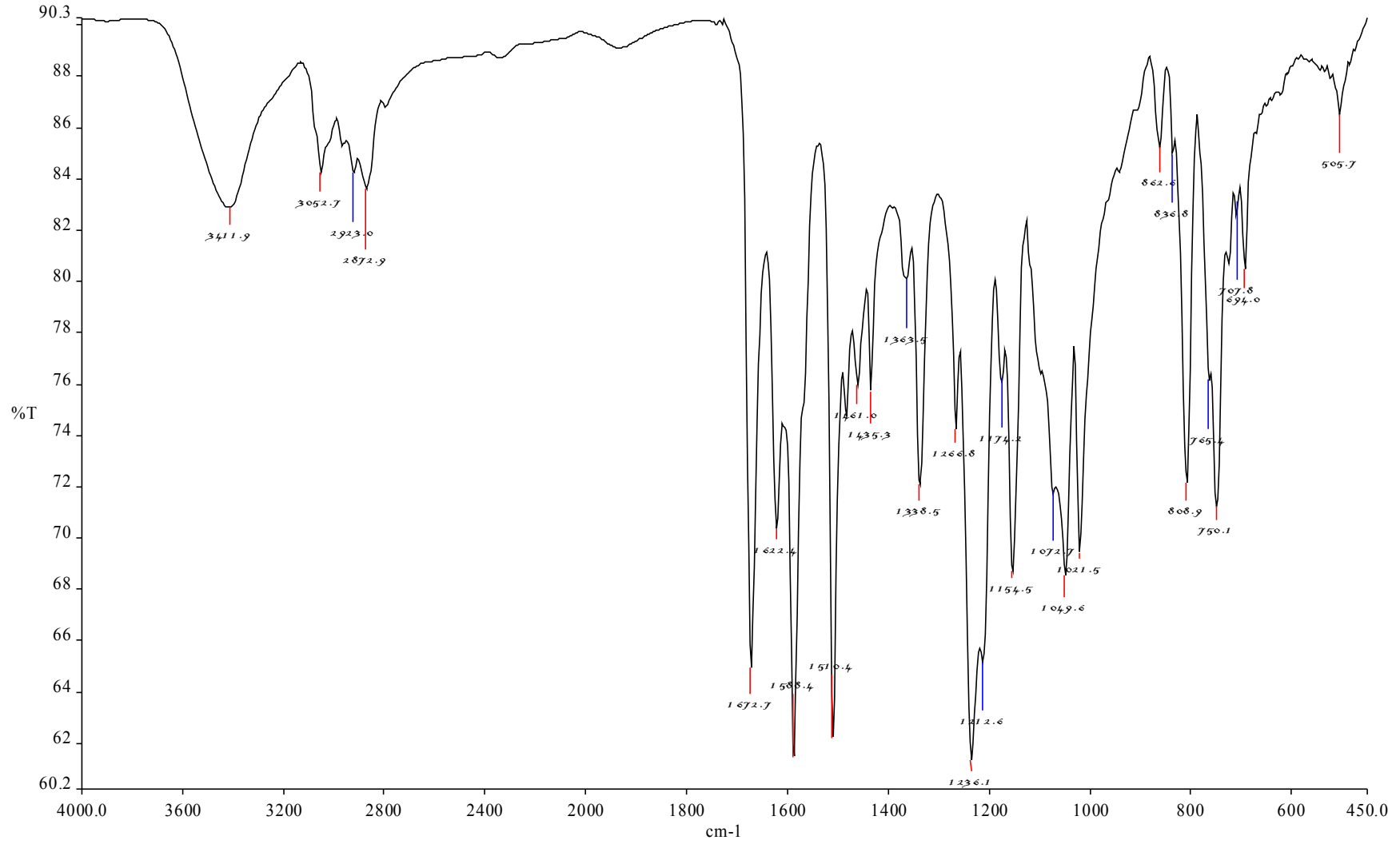
EKLER



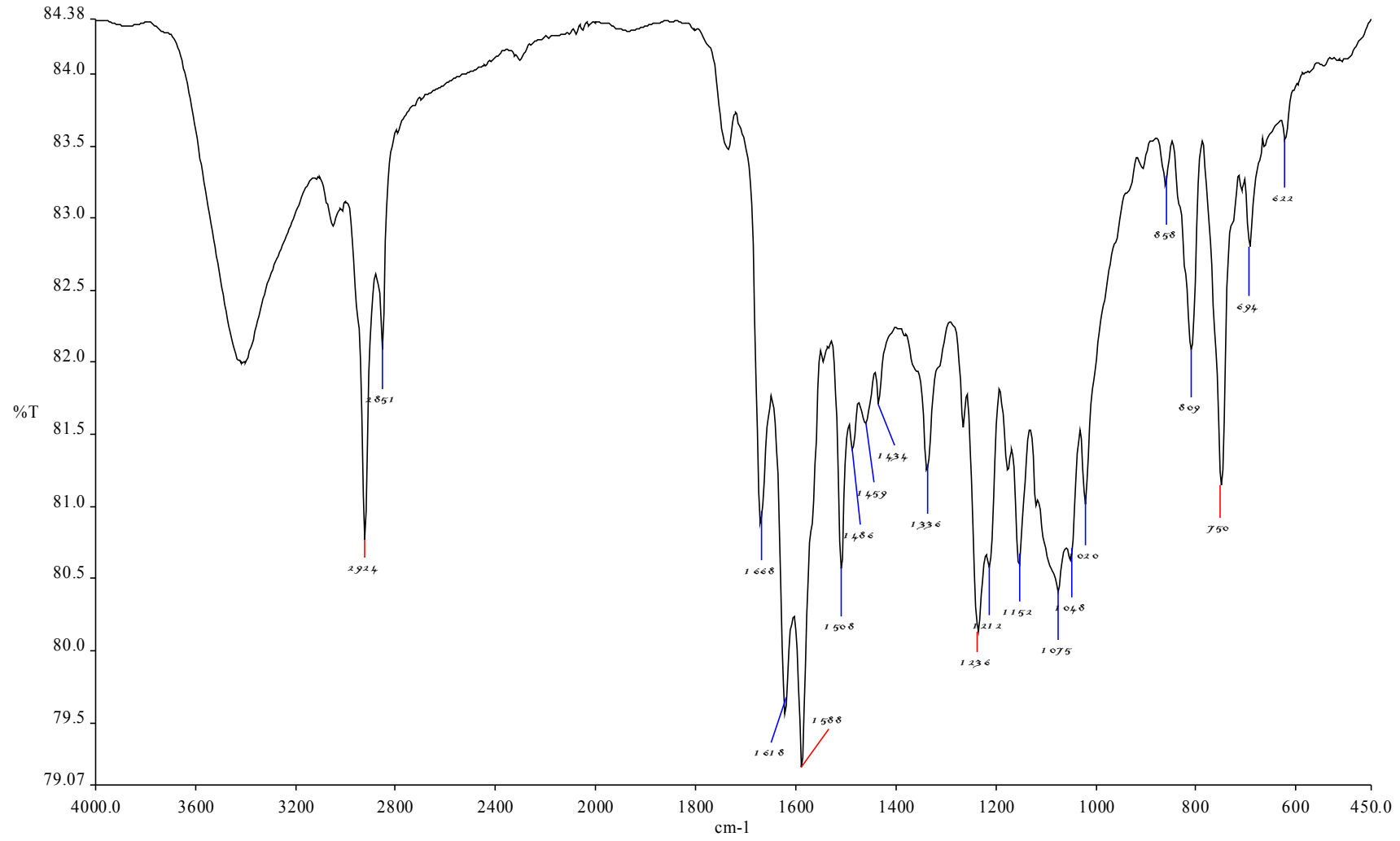
Ek Şekil 1. Tetrahydrofuran (1) bileşiminin ATR-IR spektrumu



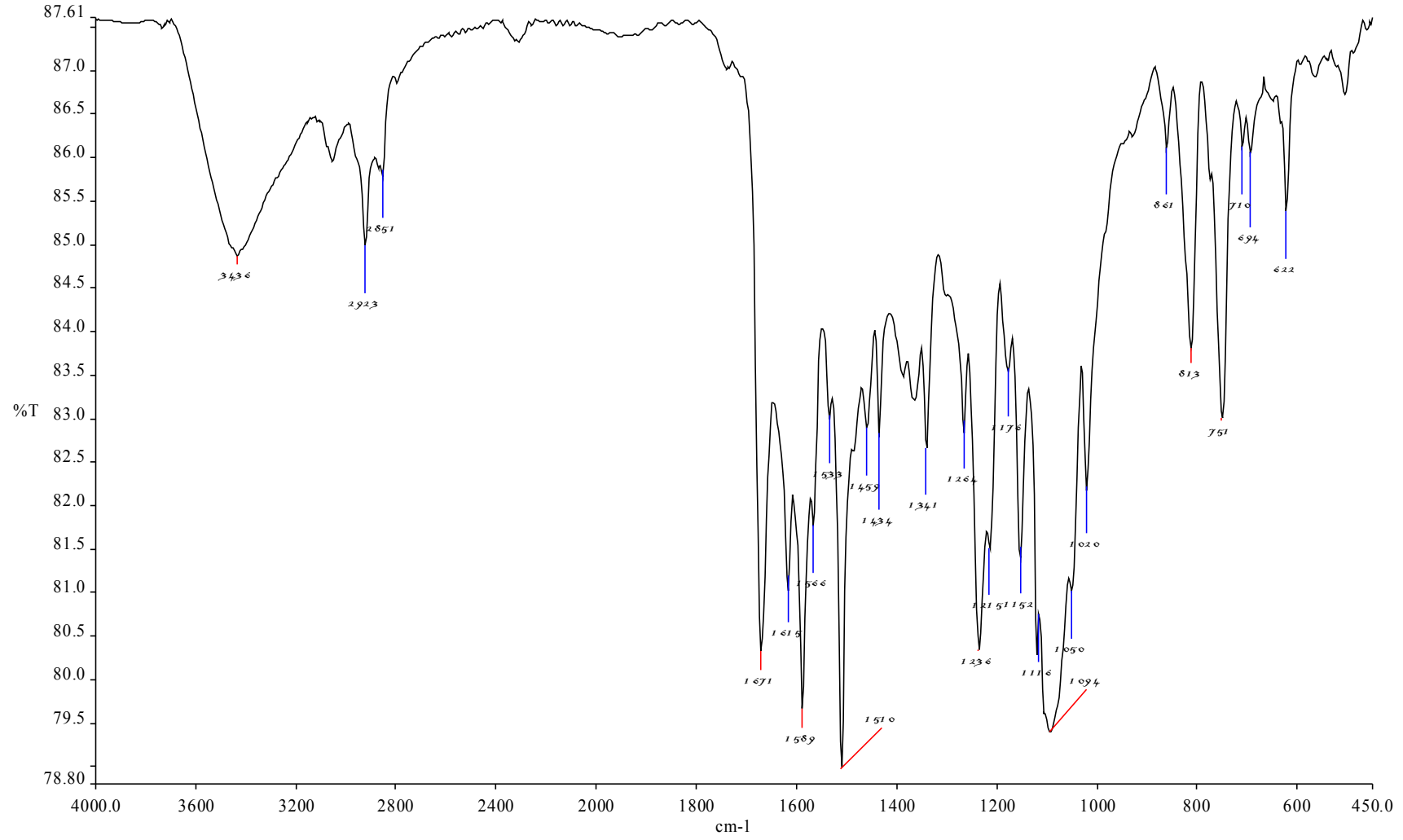
Ek Şekil 2. L¹, (2) ligandı IR (KBr) spektrumu



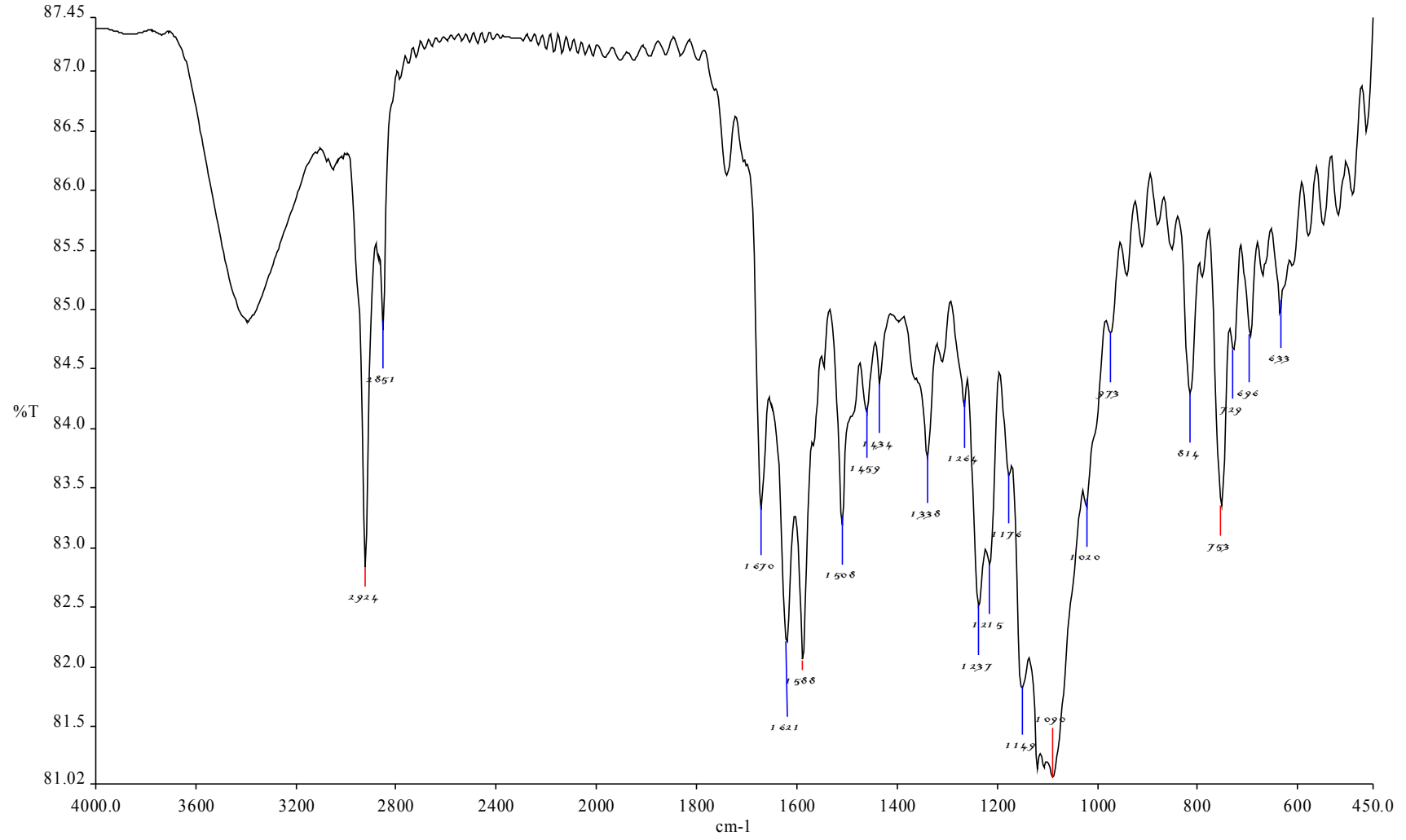
Ek Şekil 3. [Mn₂L¹(ClO₄)₄], (3) kompleksinin IR (KBr) spektrumu



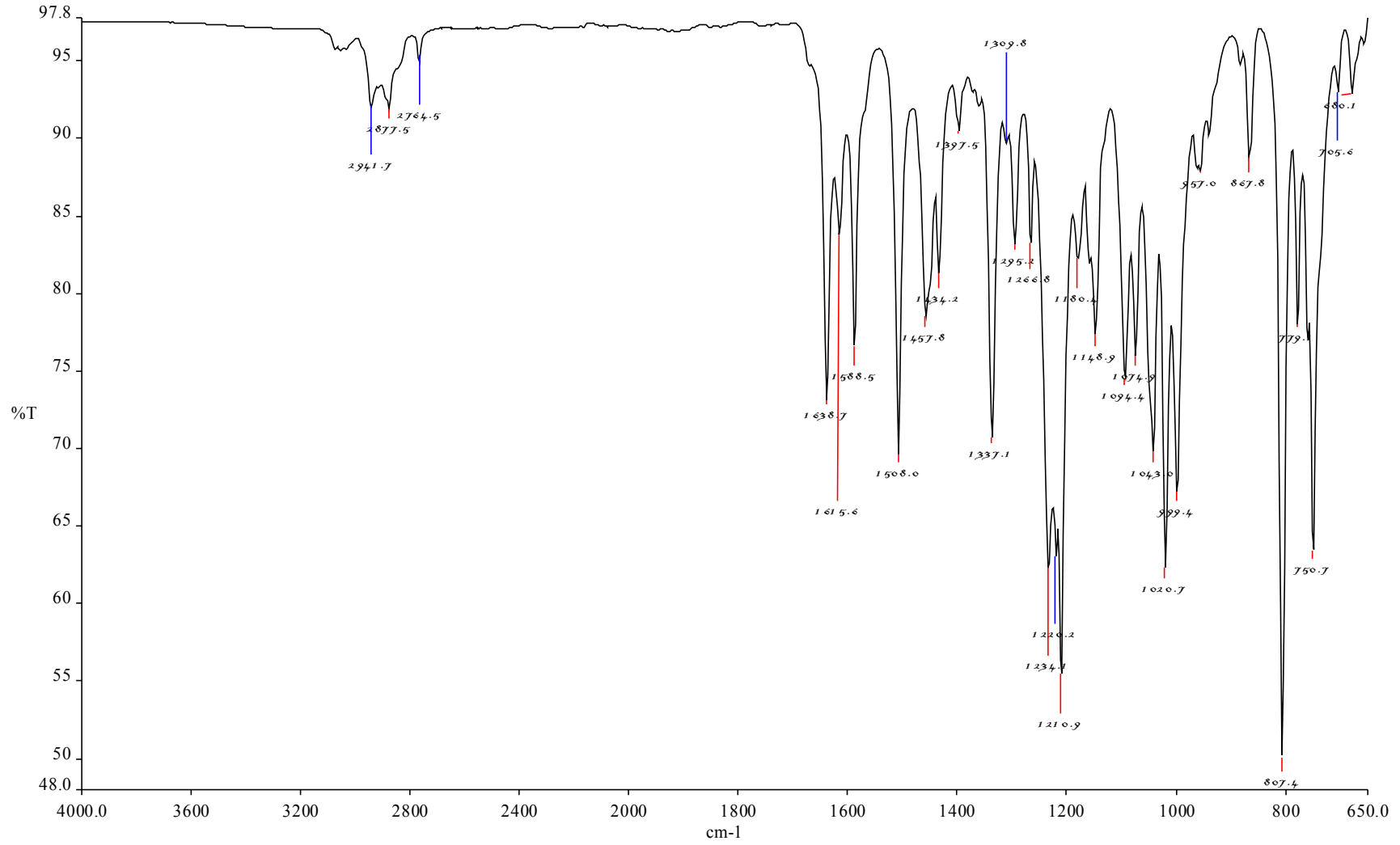
Ek Şekil 4. [Ni₂L¹(ClO₄)₄], (4) kompleksinin IR (KBr) spektrumu



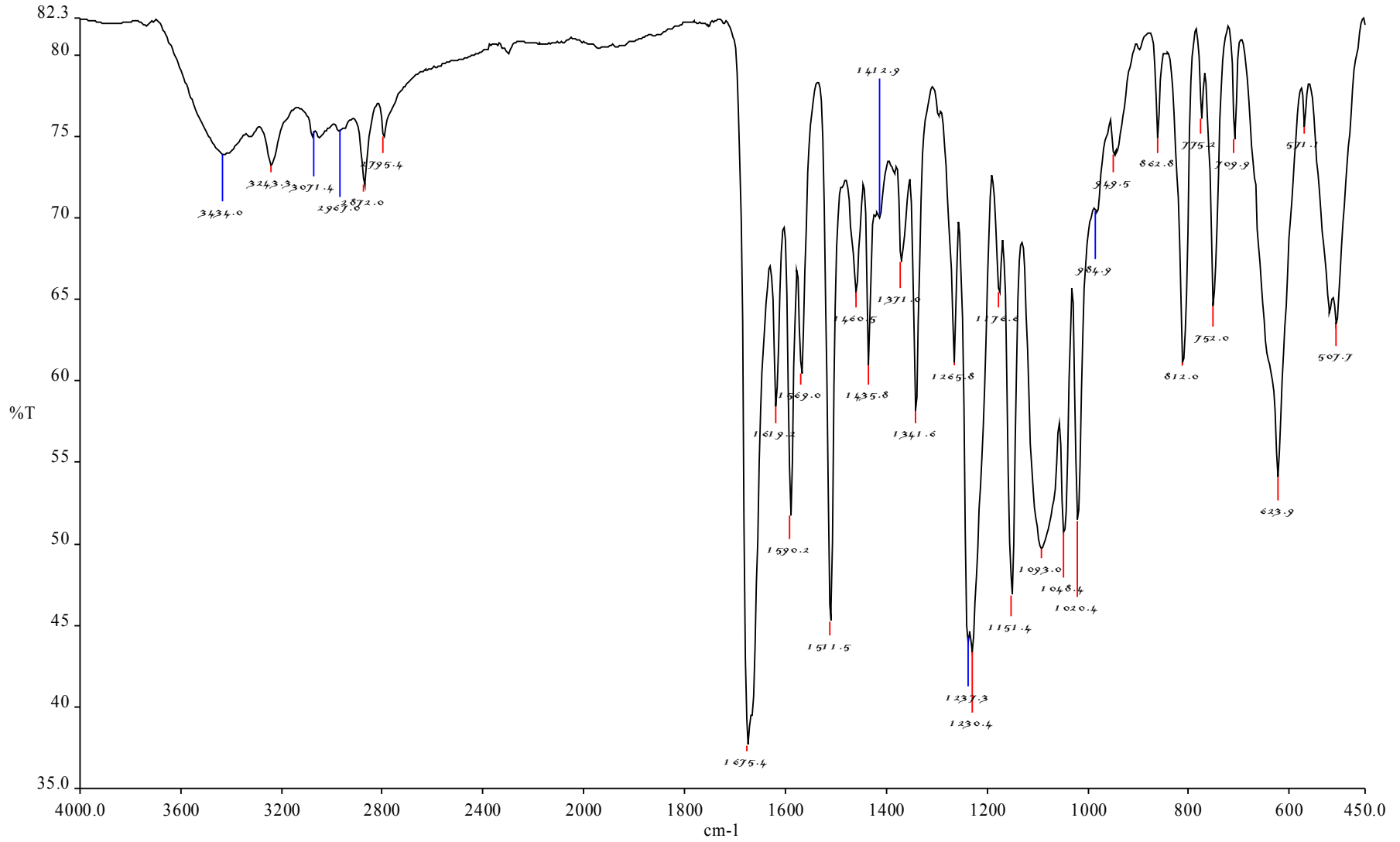
Ek Şekil 5. [Cu₂L¹(ClO₄)₄], (5) kompleksinin IR (KBr) spektrumu



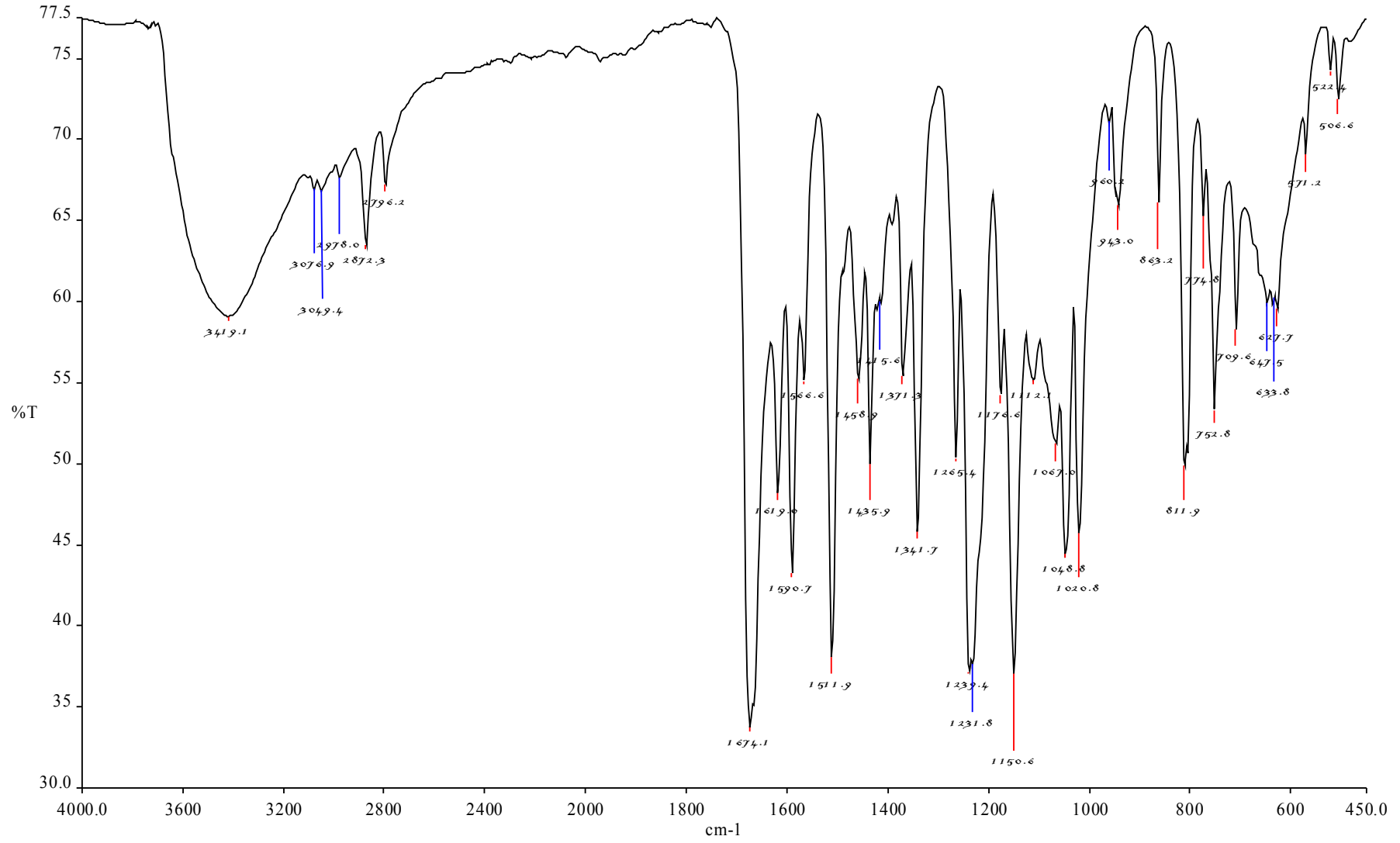
Ek Şekil 6. $[\text{Zn}_2\text{L}^1(\text{ClO}_4)_4]$, (6) kompleksinin IR (KBr) spektrumu



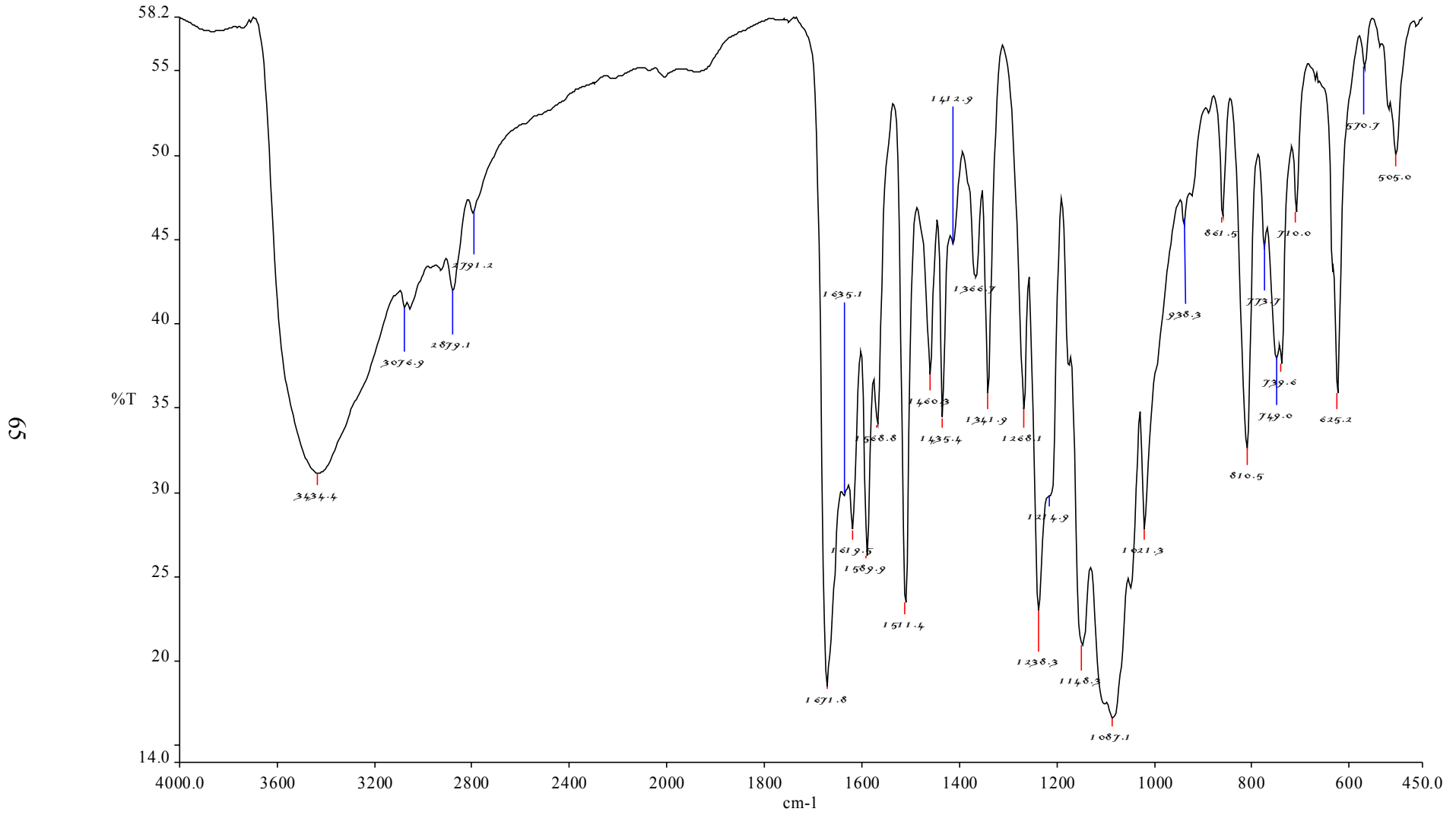
Ek Şekil 7. L², (7) ligandının ATR-IR spektrumu



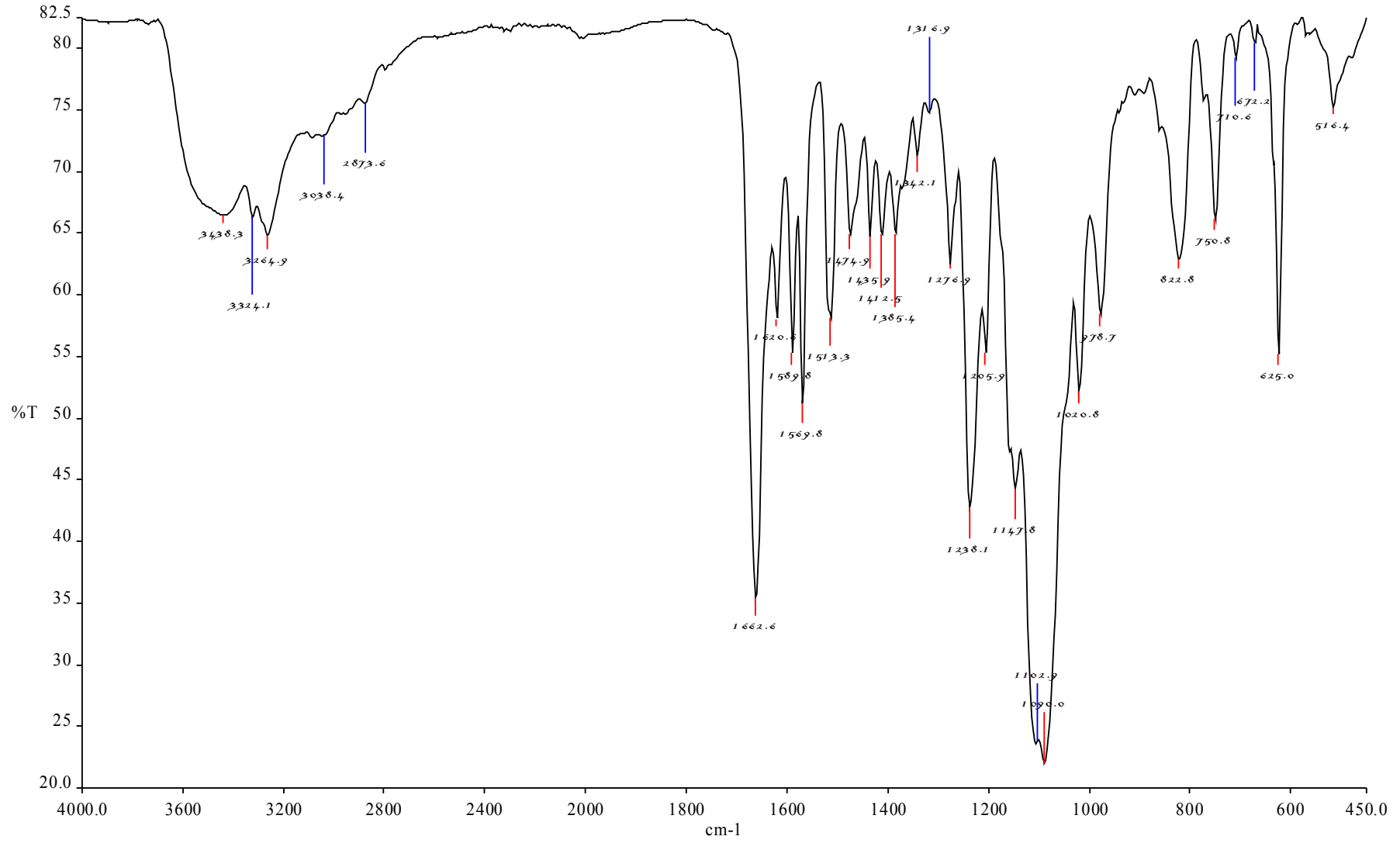
Ek Şekil 8. $[\text{Mn}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_4]$, (**8**) kompleksinin IR (KBr) spektrumu



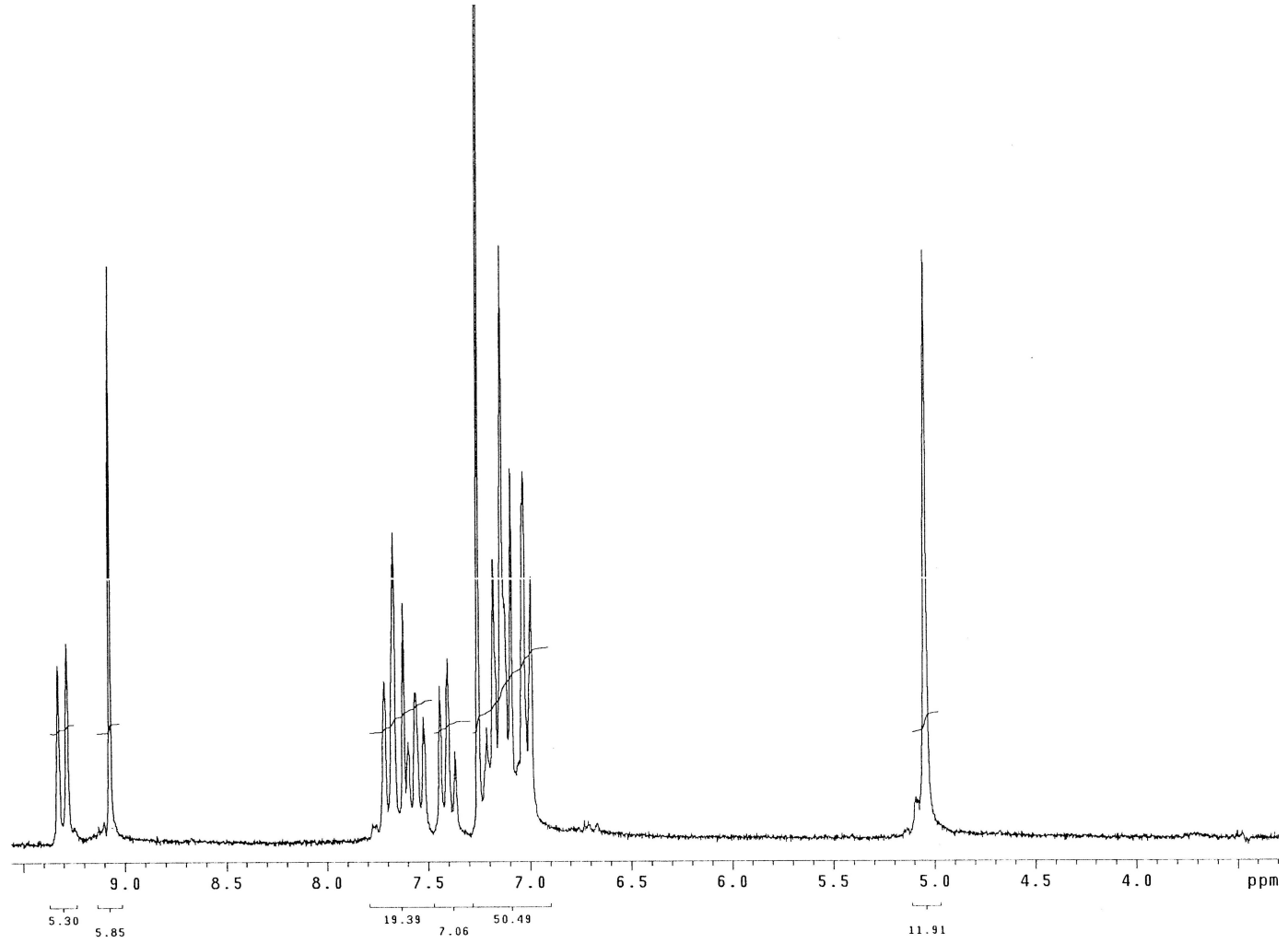
Ek Şekil 9. $[\text{Ni}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_4]$, (9) kompleksinin IR (KBr) spektrumu



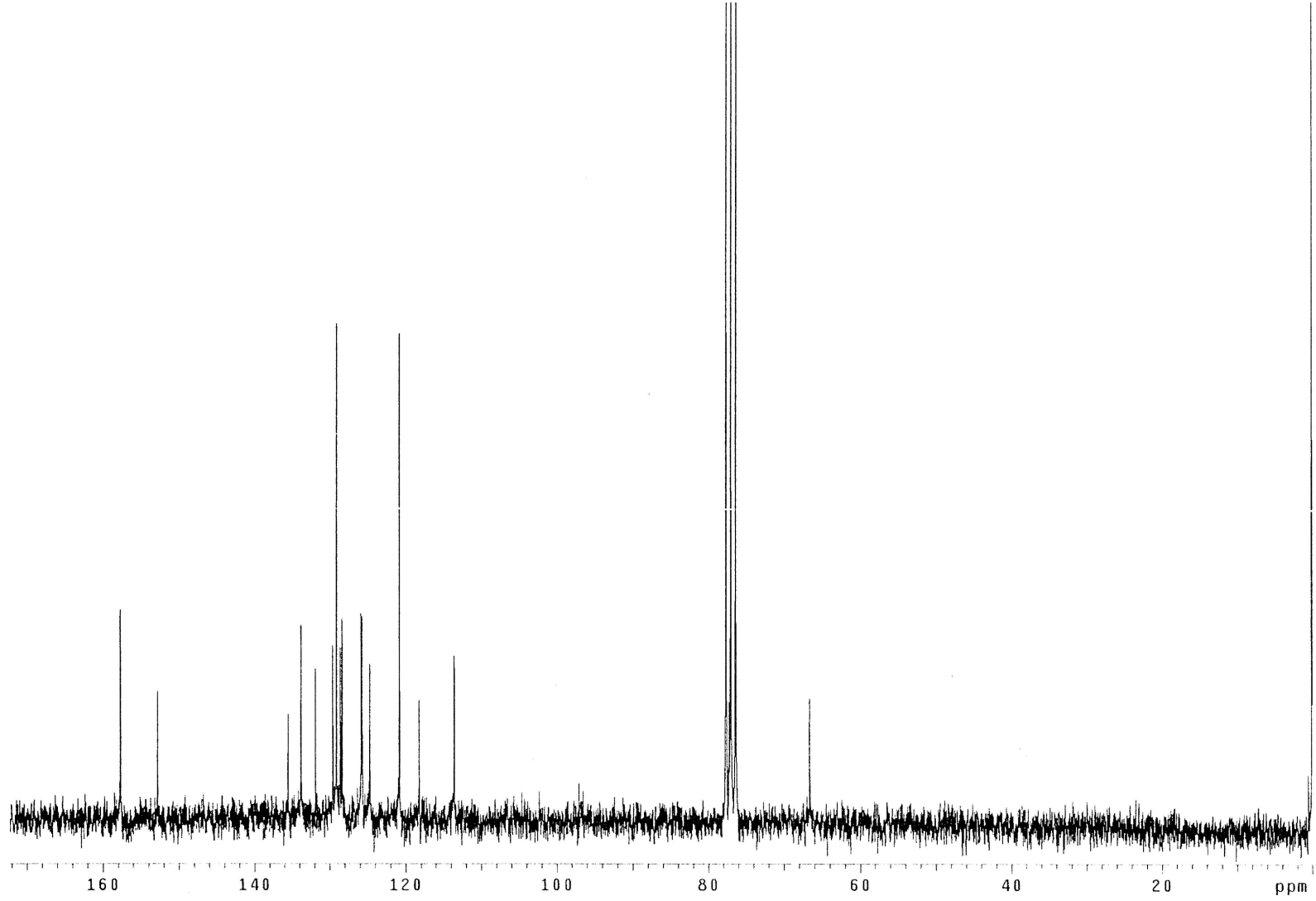
Ek Şekil 10. $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$ (10) kompleksinin IR (KBr) spektrumu



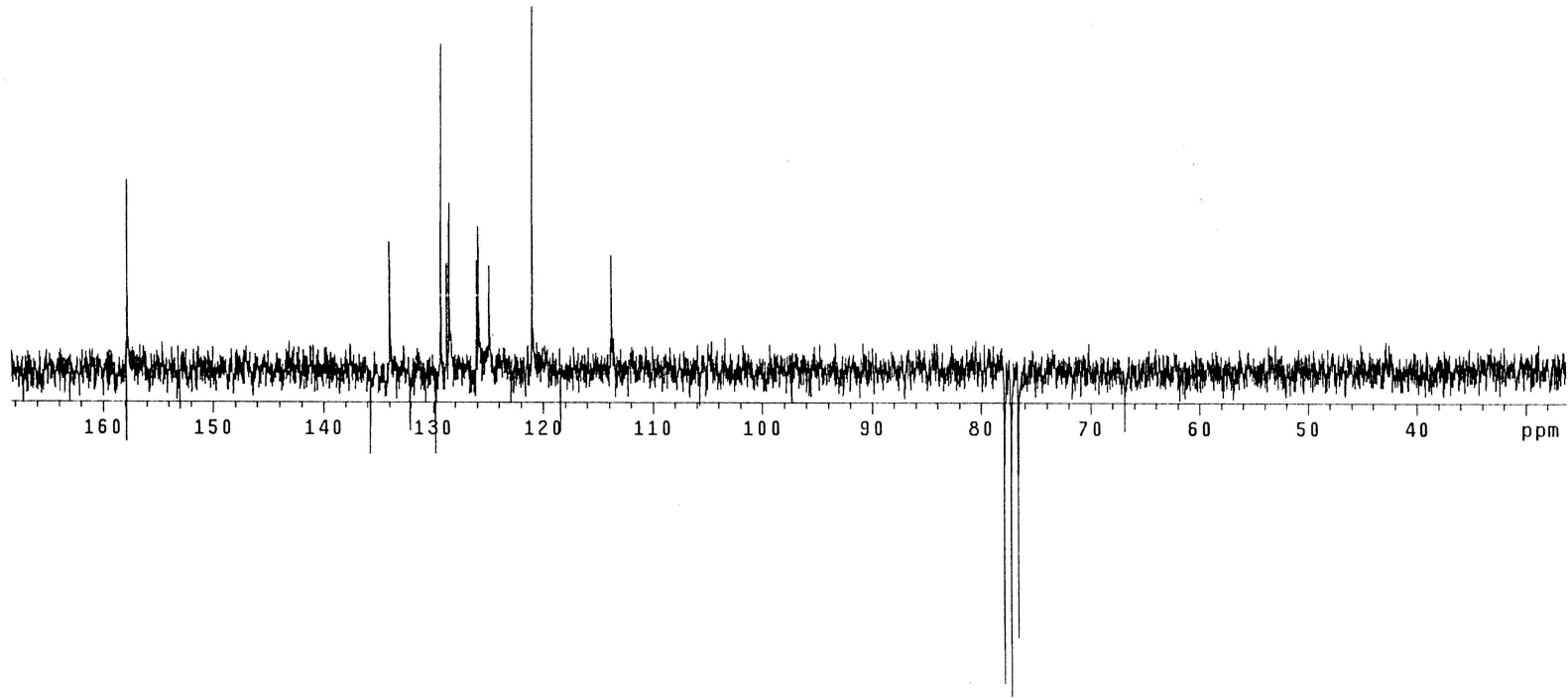
Ek Şekil 11. [Zn₂L²(ClO₄)₂](ClO₄)₂, (11) kompleksinin IR (KBr) spektrumu



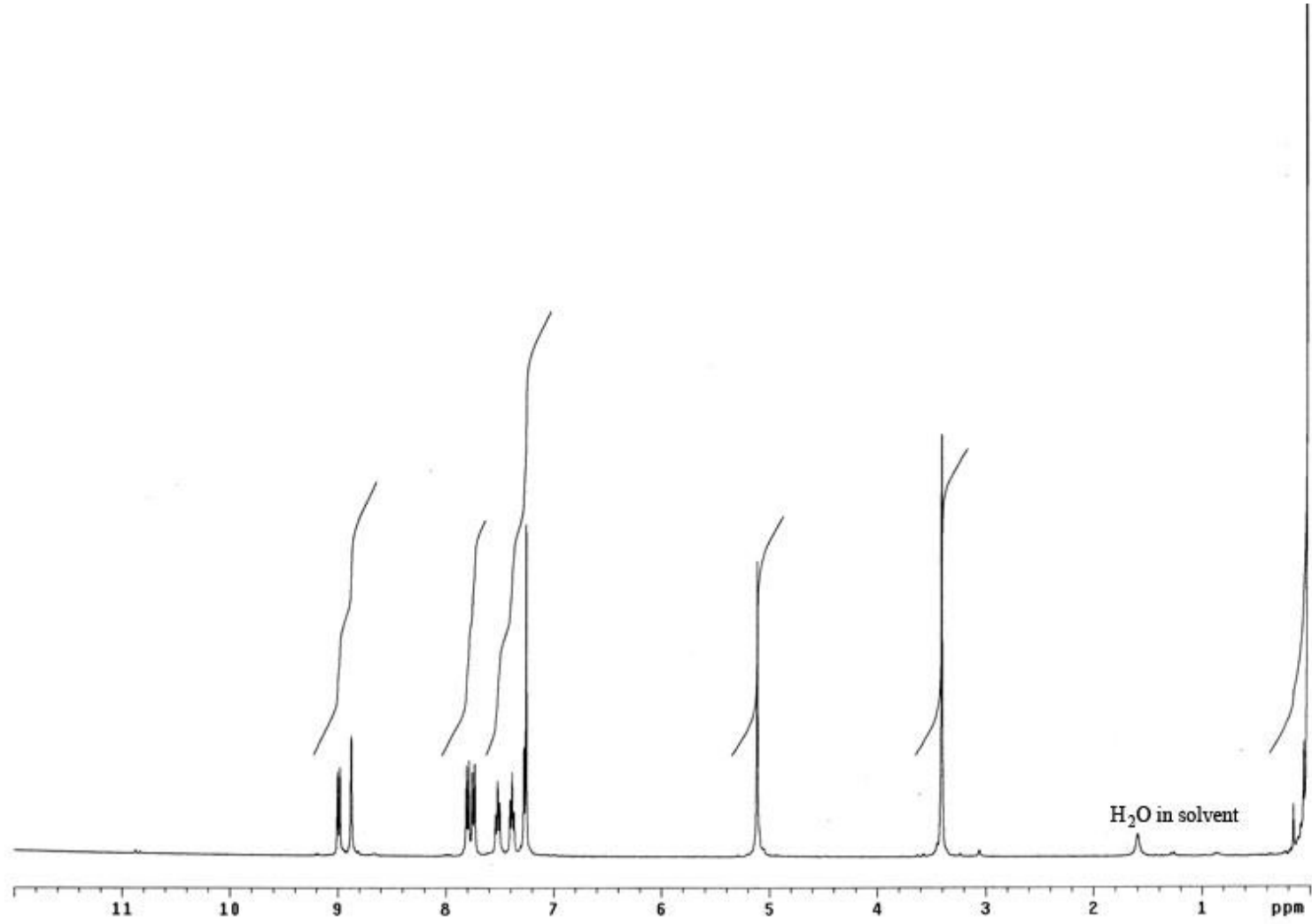
Ek Şekil 12. L^1 , (2) ligandının (CDCl_3) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



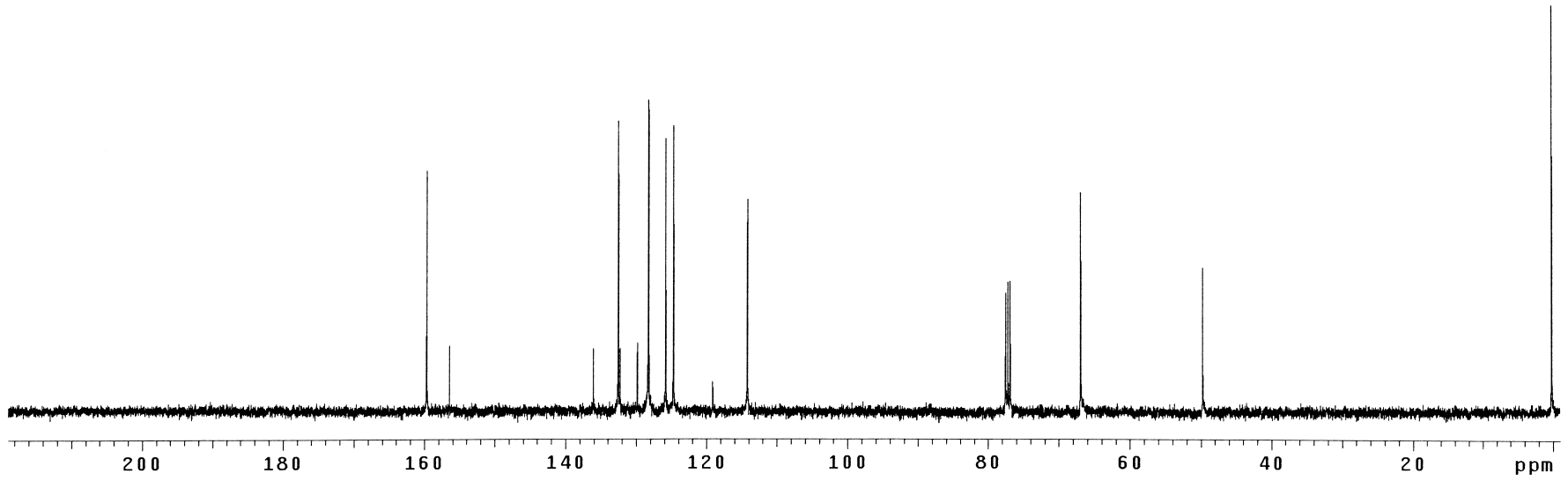
Ek Şekil 13.L¹, (2) ligandının (CDCl_3) ^{13}C -NMR spektrumu



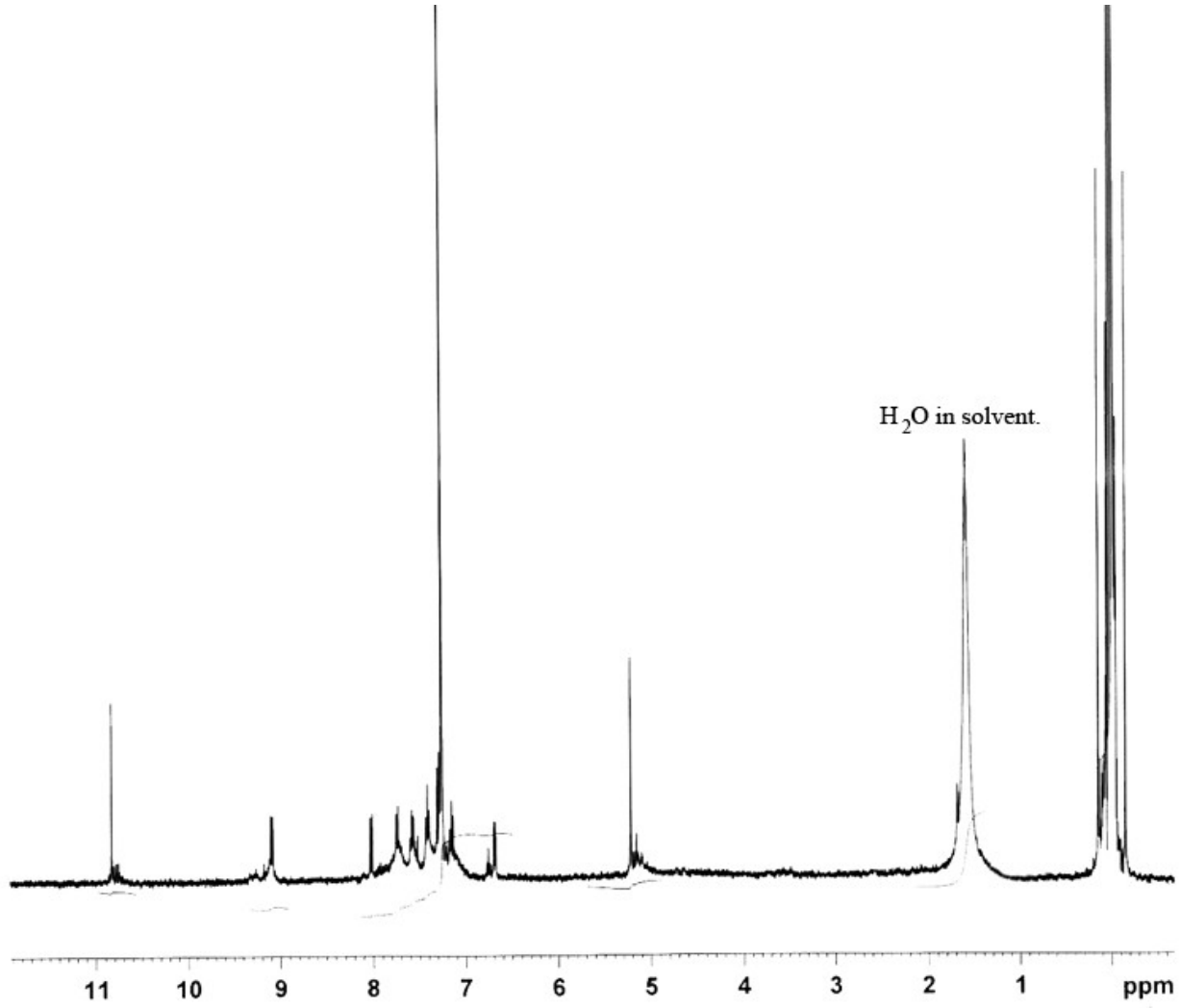
Ek Şekil 14. L1, (2) ligandının APT spektrumu



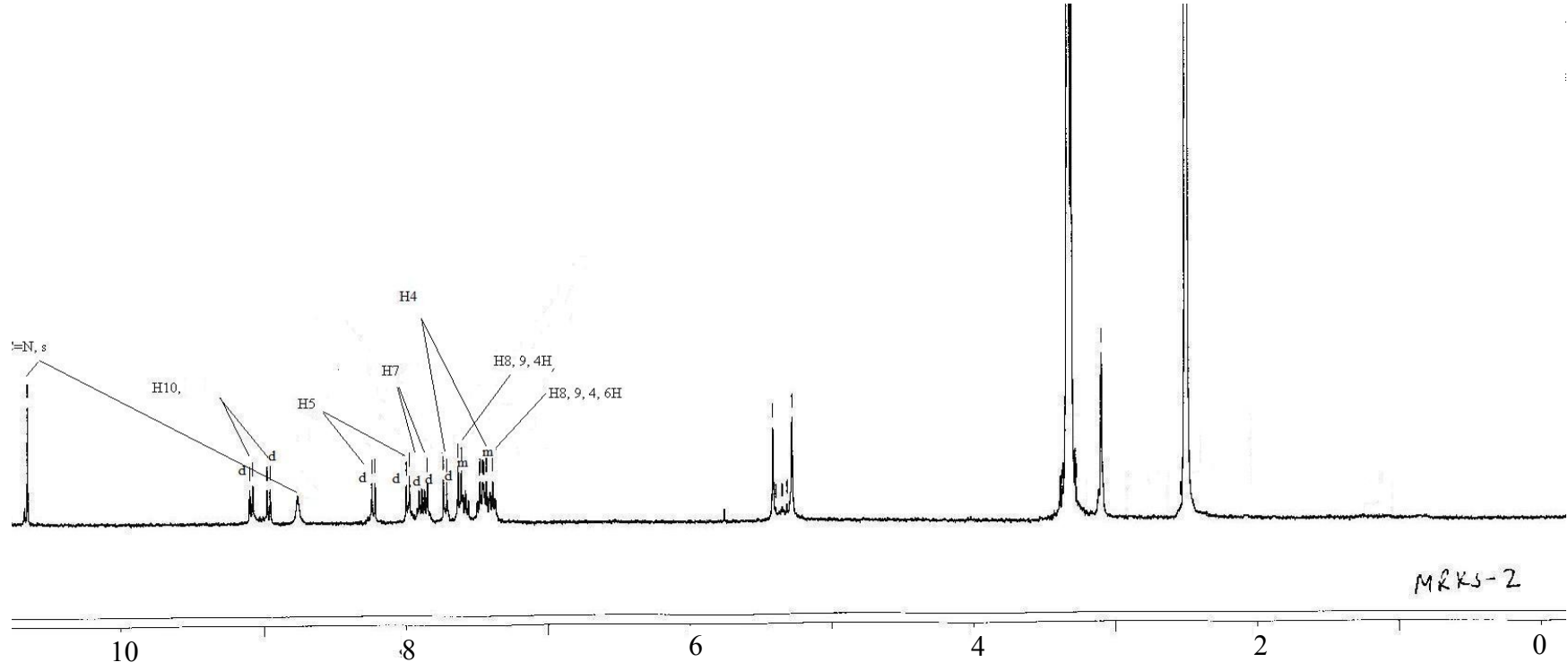
Ek Şekil 15. L2, (7) ligandının (CDCl_3) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



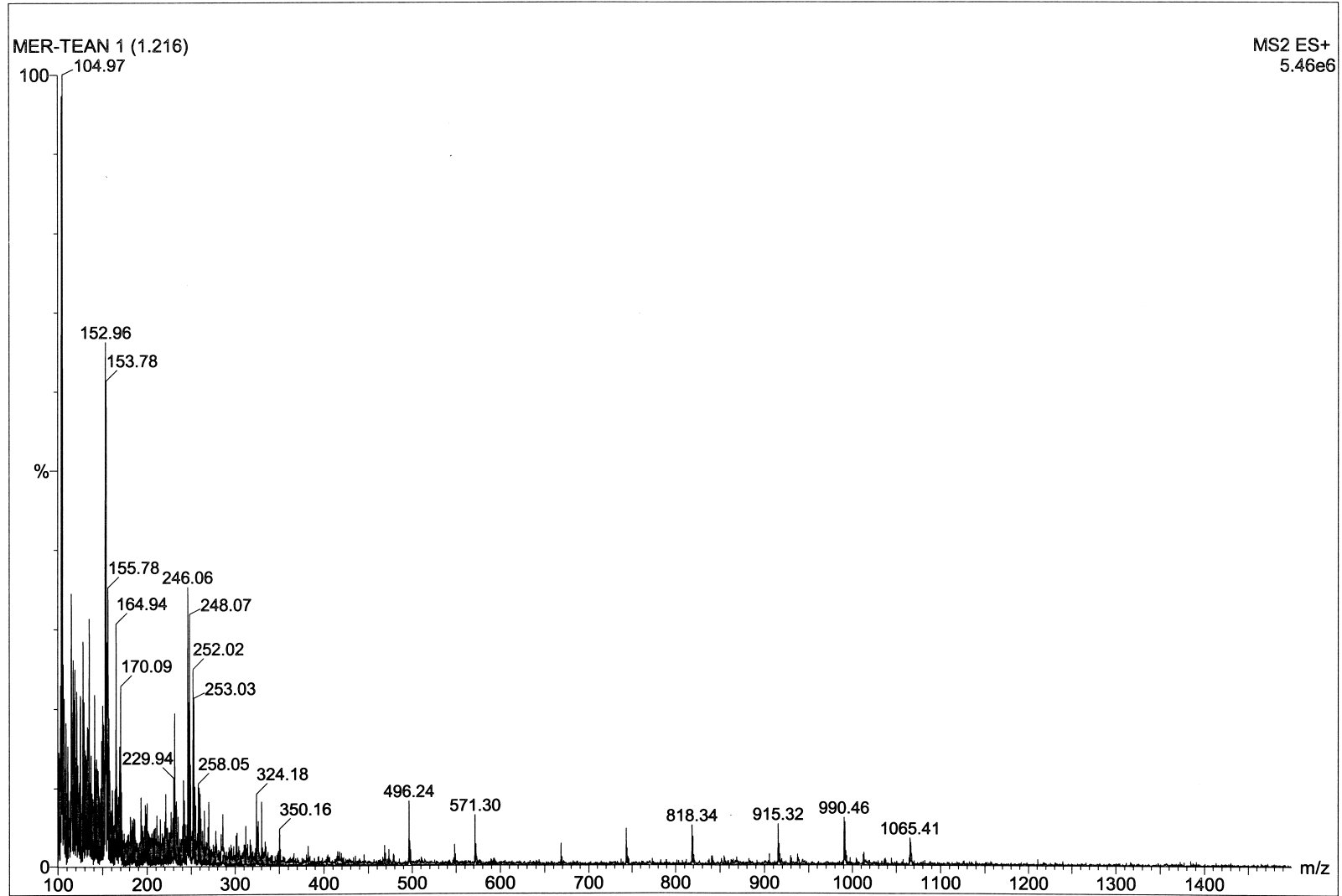
Ek Şekil 16. L^2 , (7) bileşiğinin (CDCl_3) ^{13}C -NMR spektrumu



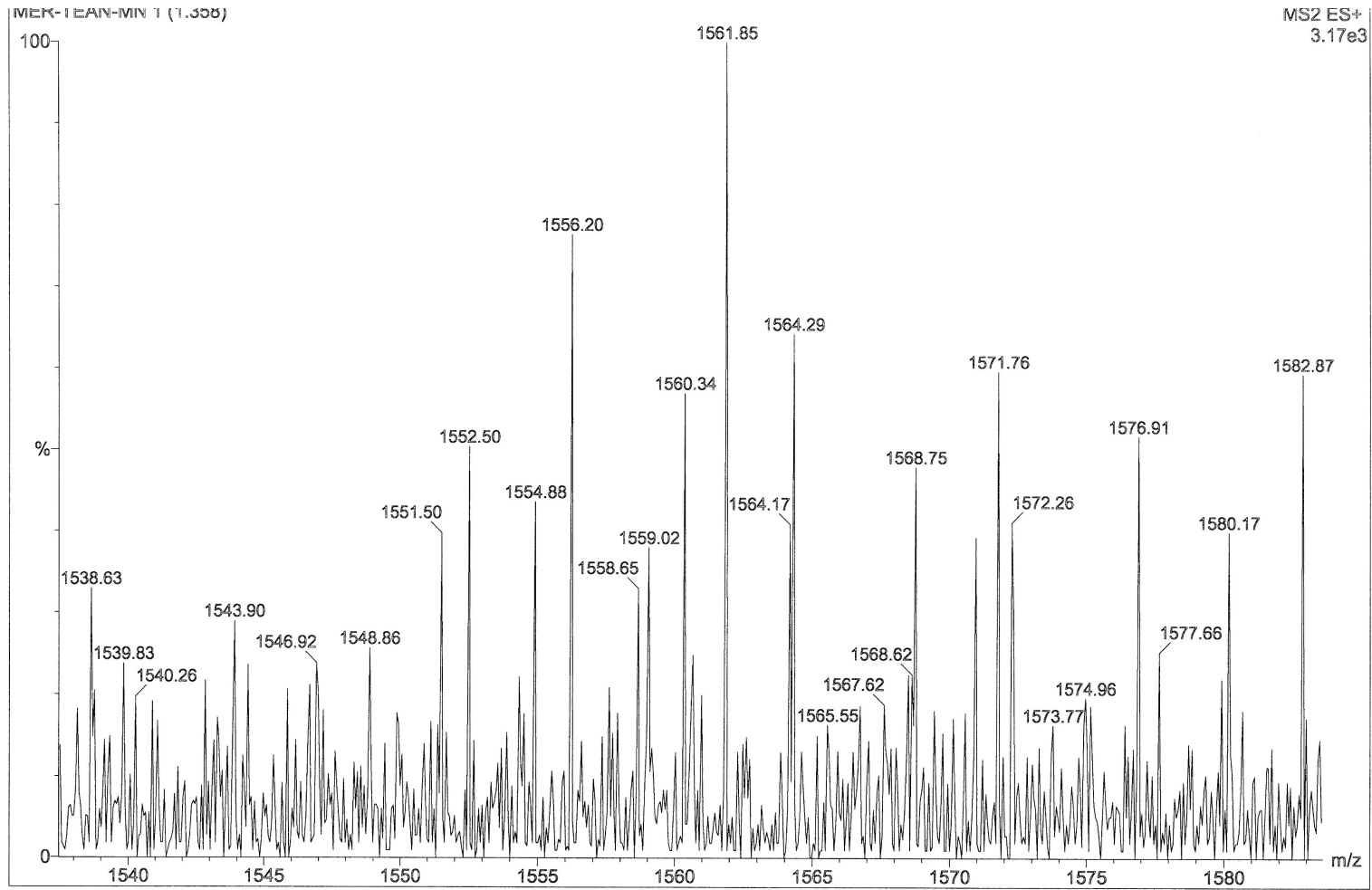
Ek Şekil 17. $[\text{Zn}_2\text{L}^1(\text{ClO}_4)_4]$ (6) kompleksinin (CDCl_3) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



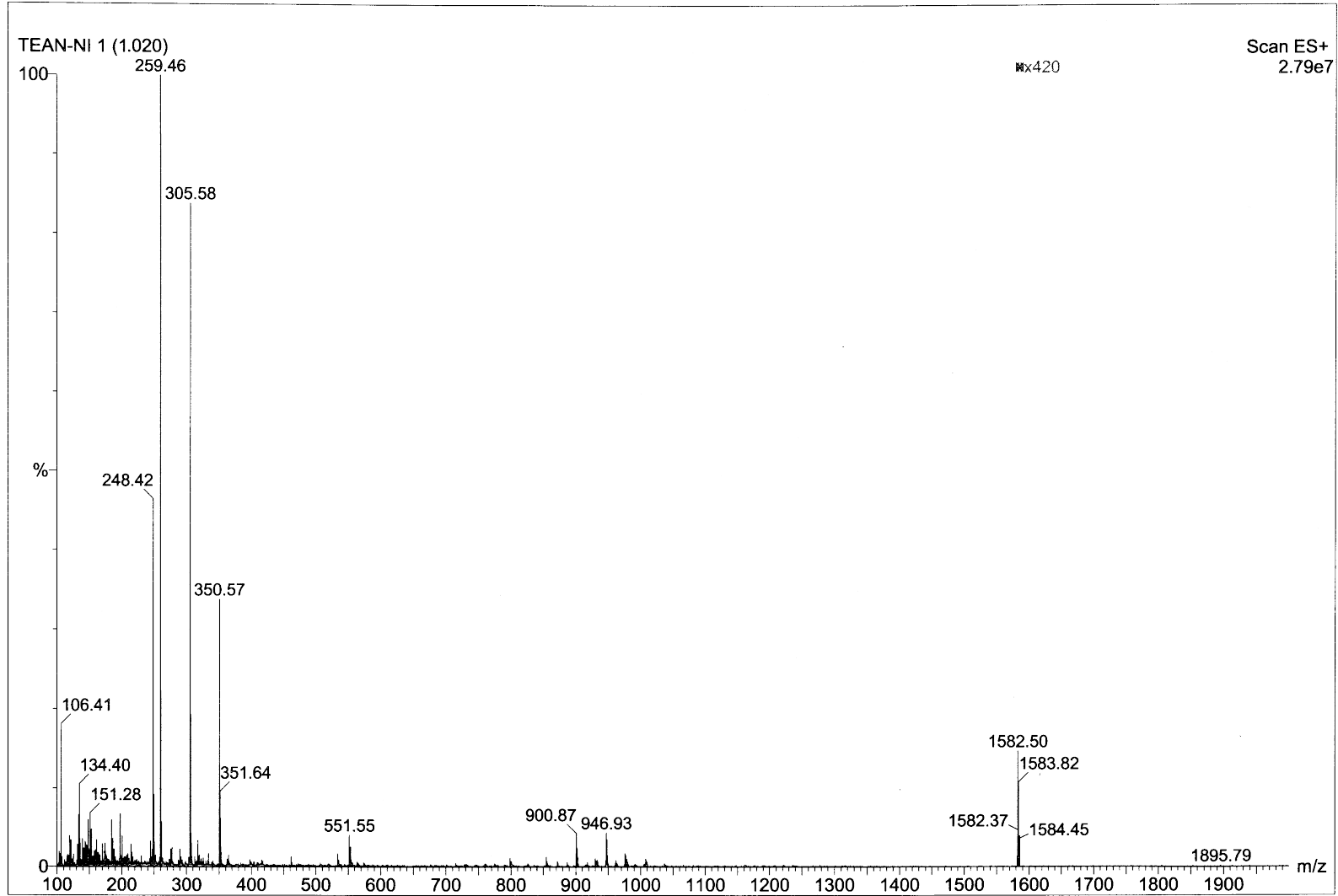
Ek Şekil 18. $[\text{Zn}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**11**) kompleksinin (DMSO- d_6) ^1H -NMR spektrumu



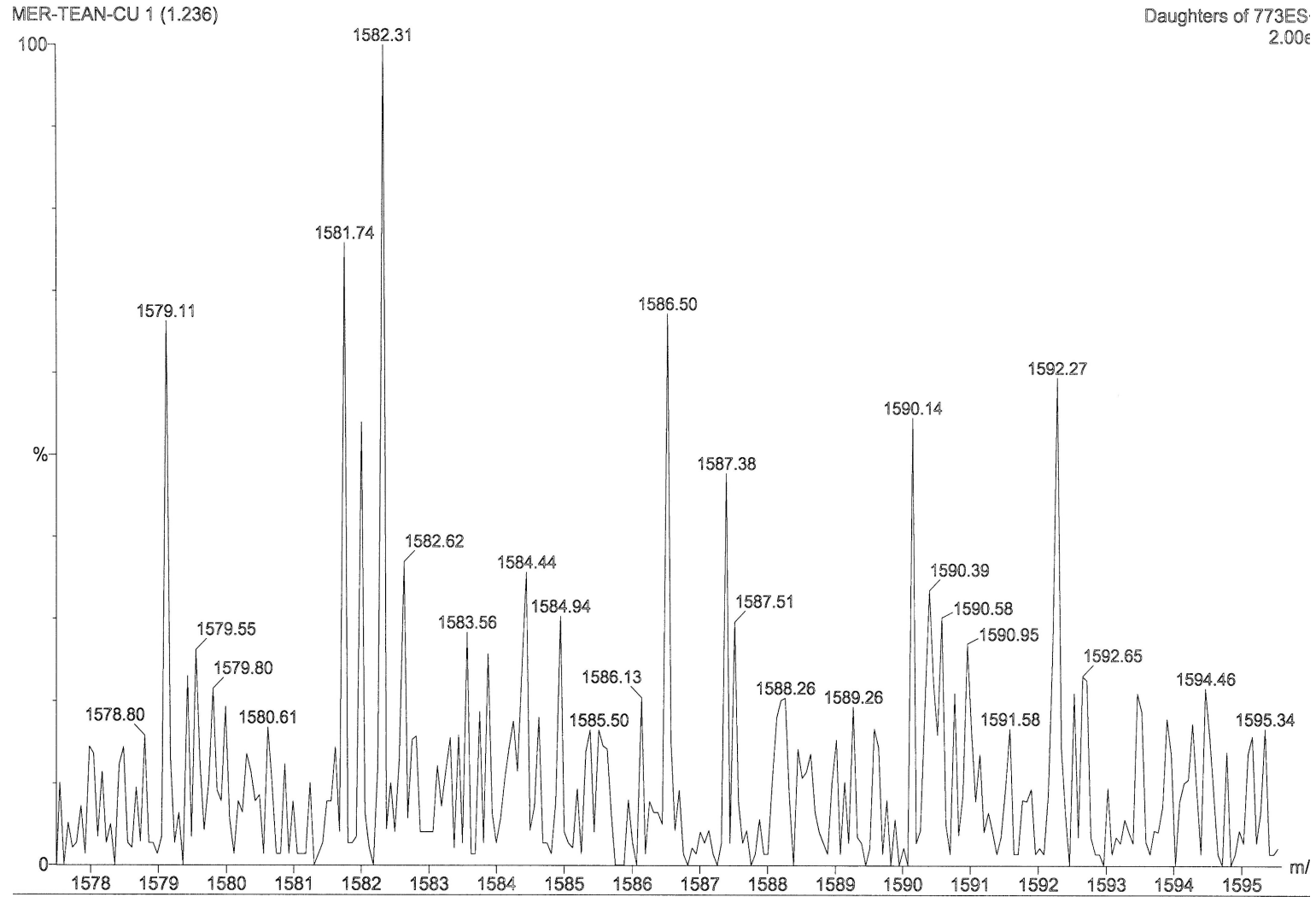
Ek Şekil 19. L^1 , (2) ligandının kütle spektrumu



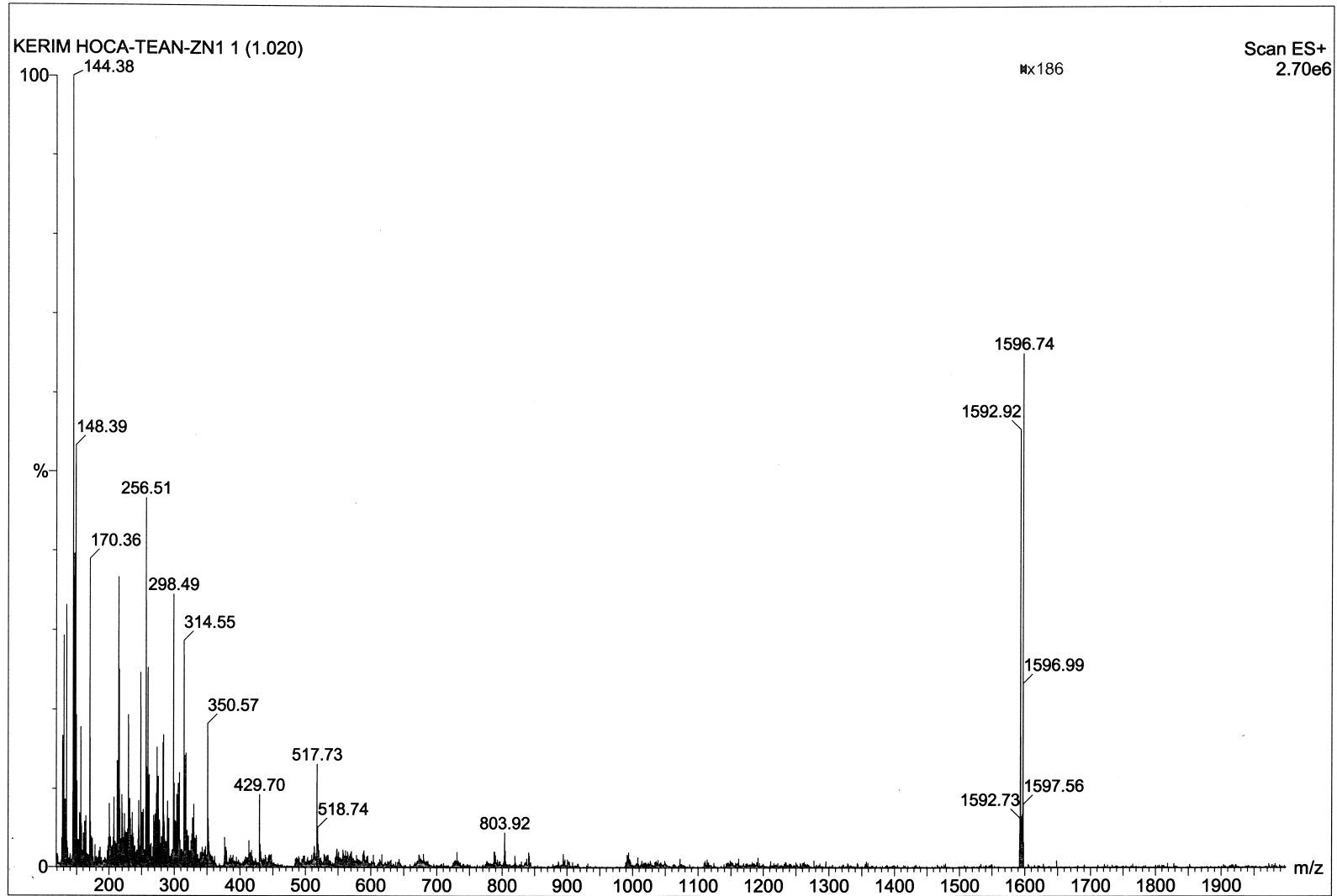
Ek Şekil 20. $[\text{Mn}_2\text{L}^1(\text{ClO}_4)_4]$, (3) kompleksinin kütle spektrumu



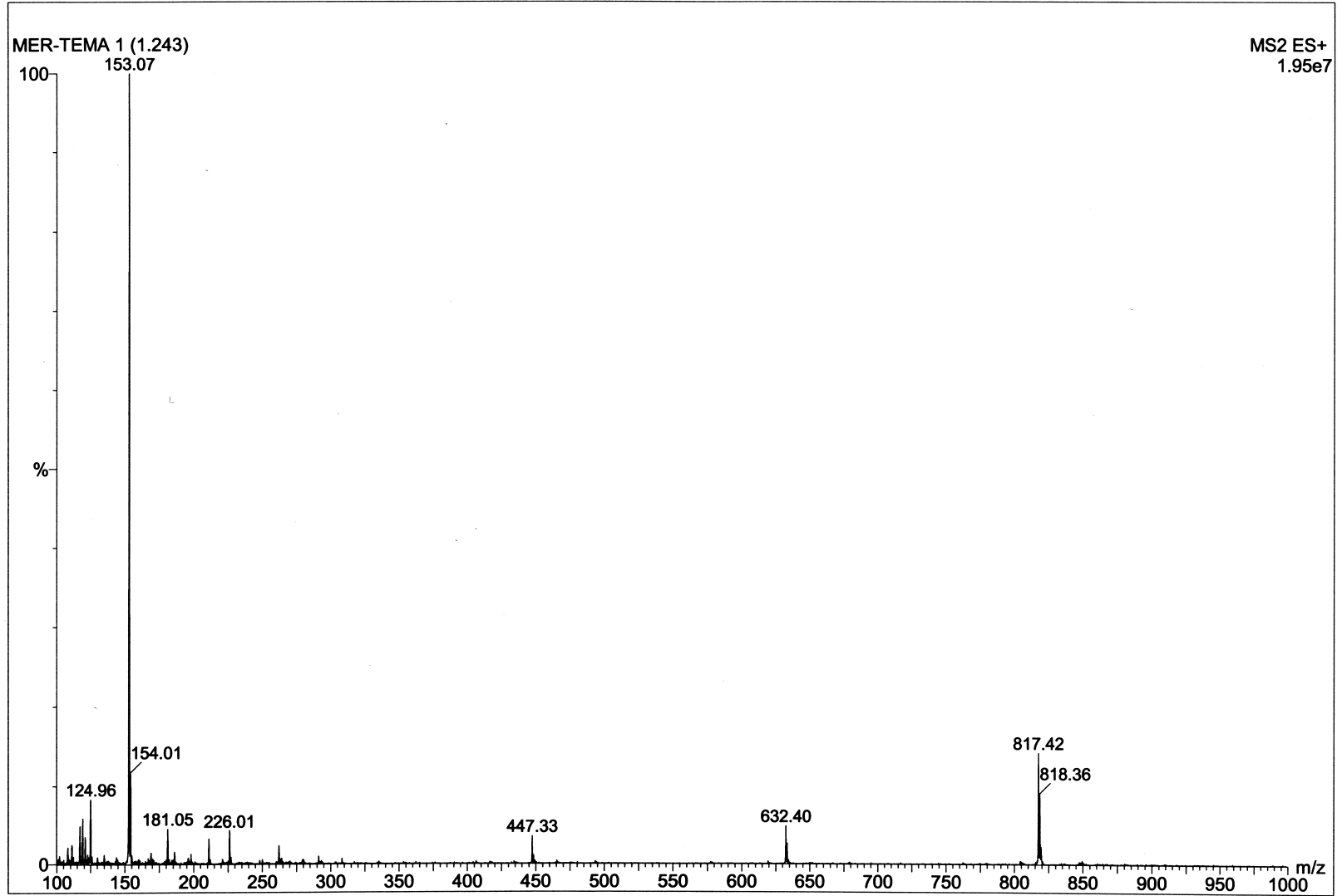
Ek Şekil 21. $[\text{Ni}_2\text{L}^1(\text{ClO}_4)_4]$, (4) kompleksinin kütle spektrumu



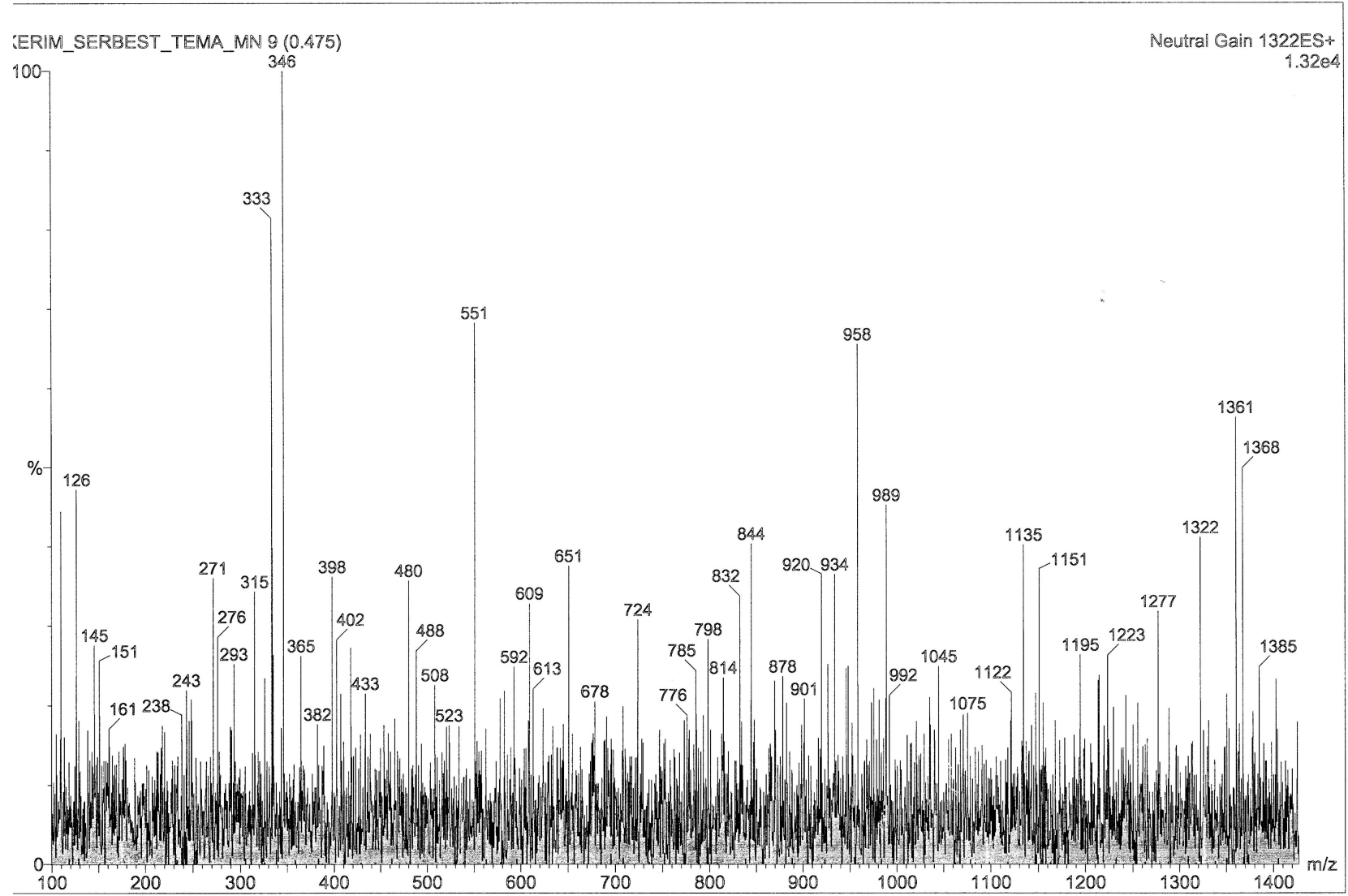
Ek Şekil 22. $[\text{Cu}_2\text{L}^1(\text{ClO}_4)_4]$, (5) kompleksinin kütle spektrumu



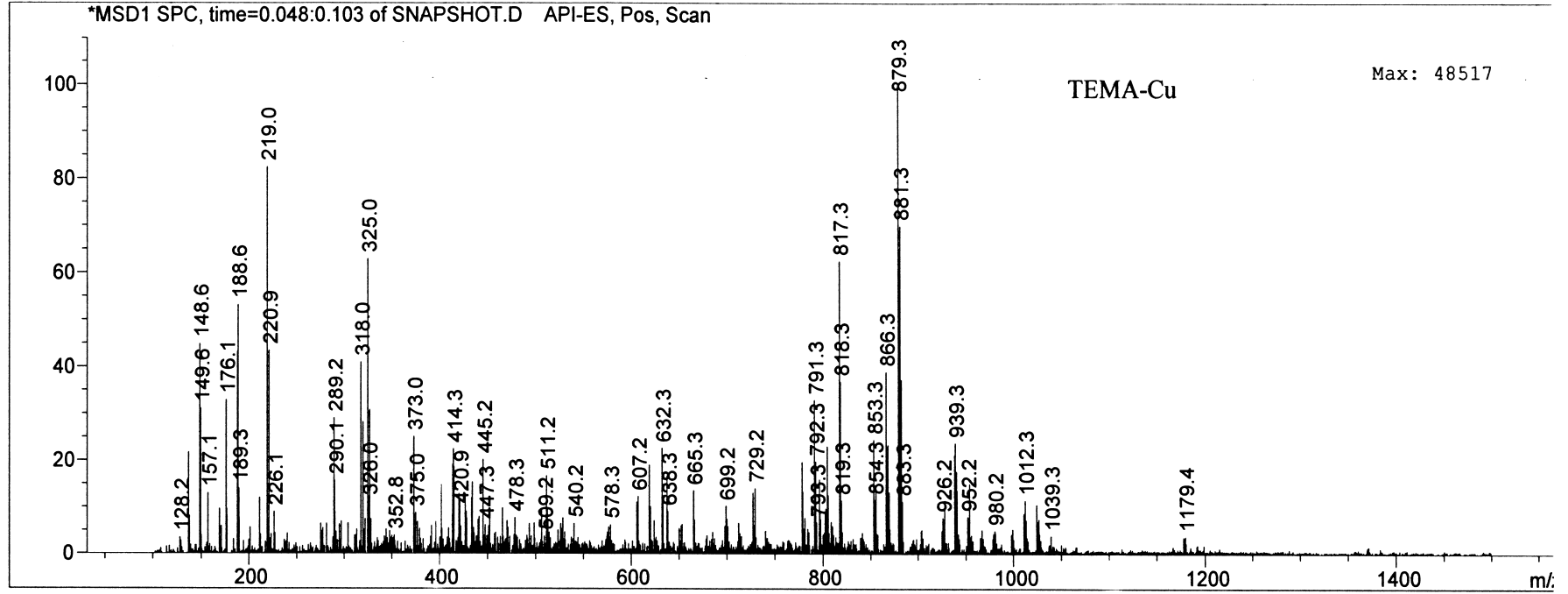
Ek Şekil 23. $[\text{Zn}_2\text{L}^1(\text{ClO}_4)_4]$, (6) kompleksinin kütle spektrumu



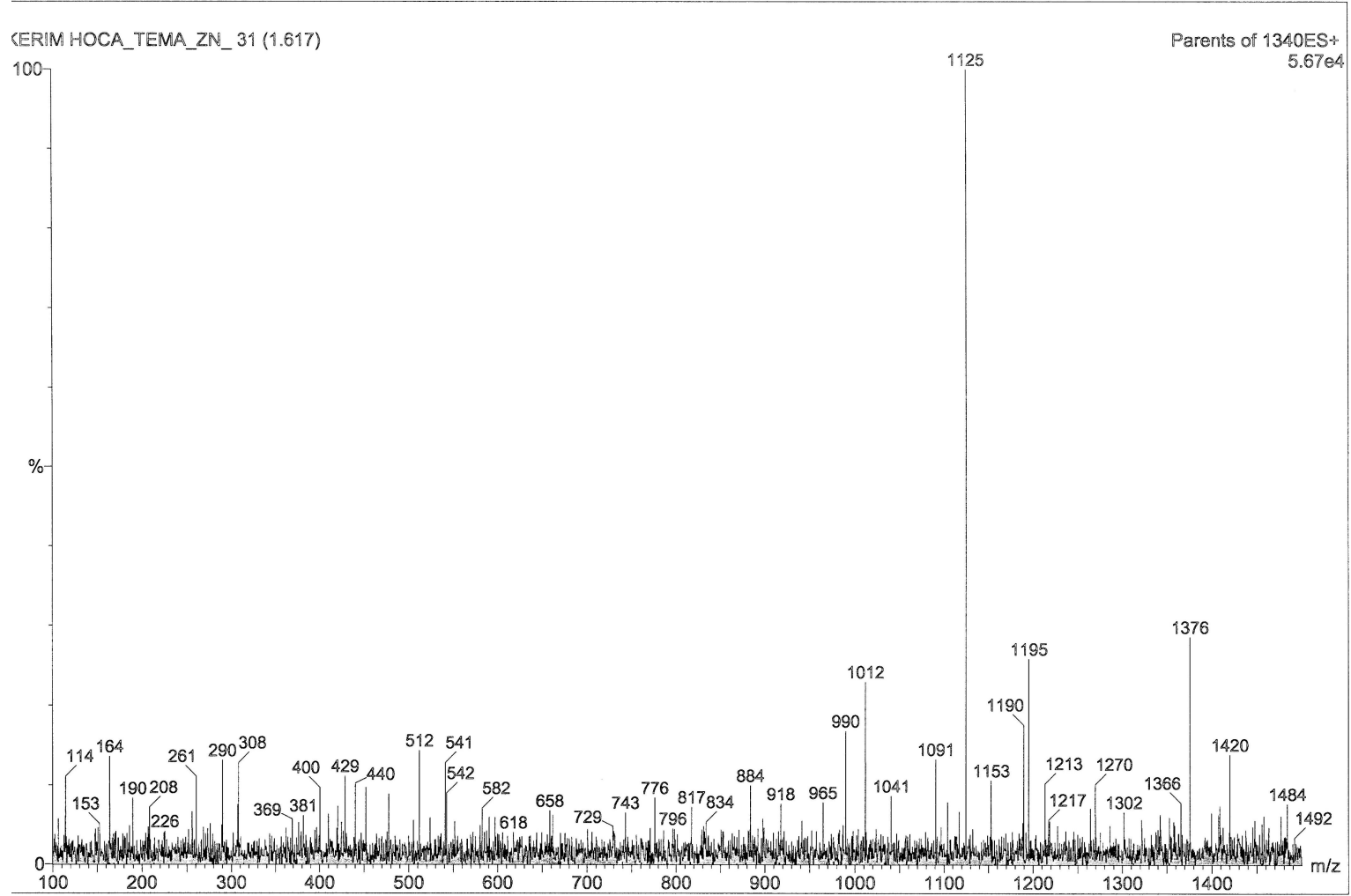
Ek Şekil 24. L^2 , (7) ligandının kütle spektrumu



Ek Şekil 25. $[\text{Mn}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_4]$, (**8**) kompleksinin kütle spektrumu



Ek Şekil 26. $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$, (10) kompleksinin kütle spektrumu



Ek Şekil 27. $[\text{Zn}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$, (**11**) kompleksinin kütle spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında İstanbul Sarıyer'de doğdu. İlköğrenimini Ortaköy Kılıç Ali Paşa İlköğretim Okulunda, lise öğrenimini Sarıyer Vehbi Koç Vakfı Lisesinde tamamladı. 2002 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Rize Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde başladığı lisans öğrenimini 2006 yılında bölüm birincisi olarak tamamladı. 2007 yılında Rize Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'ne araştırma görevlisi olarak atandı ve hala görevine devam etmektedir.