

**YENİ 1,4-BİS[3-(2-HİDROKSİ-1-NAFTALDİMİN)PROPİL]PİPERAZİN
VE 1,8-BİS(2-HİDROKSİ-1-NAFTALDİMİN)-*p*-MENTAN SCHİFF
BAZLARININ VE Cr(III), Fe(III), Co(III) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI**

Eren KESKİOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2006
ANKARA**

EREN KESKİOĞLU tarafından hazırlanan “YENİ 1,4-BİS[3-(2-HİDROKSİ-1-NAFTALDİMİN)PROPİL]PİPERAZİN VE 1,8-BİS(2-HİDROKSİ-1-NAFTALDİMİN)-*p*-MENTAN SCHİFF BAZLARININ VE Cr(III), Fe(III), Co(III) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI” adlı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Birgül ERK

Tez Yöneticisi

Bu çalışma jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :

Üye :

Üye :

Üye :

Üye :

Üye :

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

**YENİ 1,4-BİS[3-(2-HİDROKSİ-1-NAFTALDİMİN)PROPİL]PİPERAZİN VE
1,8-BİS(2-HİDROKSİ-1-NAFTALDİMİN)-*p*-MENTAN SCHİFF
BAZLARININ VE Cr(III),Fe(III),Co(III) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
YAPILARININ AYDINLATILMASI
(Yüksek Lisans Tezi)**

Eren KESKİOĞLU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Şubat 2005**

ÖZET

Bu çalışmada 1,4 – bis (3-aminopropil) piperazin (bapp) , 1,8 – diamino -*p*-mentan(dam) ile 2-hidroksi-1-naftaldehit (naf) ‘in iki yeni Schiff bazı : 1,4-bis[3-(2-hidroksi-1-naftaldimin) propil] piperazin(bappnaf) ve 1,8-bis(2-hidroksi-1-naftaldimin)-*p*-mentan(damnaf) bileşikleri elde edilmiştir. bappnaf ve damnaf bileşiklerinin yapısı element analizi ve spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Ayrıca bu Schiff bazlarının genel formülü $[ML(H_2O)_x]Cl_yH_2O$ ($M=Cr(III),Fe(III)$ ve $Co(III)$, $x=0-2$, $y=0-3$) olan kompleksleri sentezlenmiş, yapıları element analizi, spektrometrik yöntemler, manyetik duyarlık, iletkenlik ve TG/DTA yöntemleriyle belirlenmiştir. Kompleksler monomerik yapıdadır. Fe(III) komplekslerinde koordinasyon sayısı altı iken diğer komplekslerde koordinasyon sayısı dördür.

Bilim Kodu : 201. 1.005
Anahtar Kelimeler : 1,4-bis(3-aminopropil)piperazin, 1,8-diamino-*p*-mentan, Schiff bazı, metal kompleksleri
Sayfa Adedi : 66
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Birgül ERK

**SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF
Cr(III),Fe(III),Co(III) COMPLEXES WITH NEW 1,4-BİS[3-(2-HYDROXY-1-
NAPHTALDİMİNE)PROPYL]PIPERAZİNE AND 1,8-BİS(2-HYDROXY-1-
NAPHTALDİMİNE)-*p*-MENTHANE SCHİFF BASES
(M.Sc. Thesis)**

Eren KESKİOĞLU

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
February 2005**

ABSTRACT

In this study, two new Schiff bases: 1,4-bis[3-(2-hydroxy-1-naphtaldimine) propyl] piperazine(bappnaf) and 1,8-bis(2-hydroxy-1-naphtaldimine)-*p*-menthane (damnaf) were obtained using 1,4 –bis (3 –aminopropyl) piperazine (bapp) , 1,8 - diamino- *p* - menthane (dam) and 2-hydroxy-1-naphtaldehyde. The structure of bappnaf and damnaf Schiff bases have been determined with element analysis and spectroscopic methods. In addition complexes having general formula, as $[ML(H_2O)_x]Cl_yH_2O$ ($M=Cr(III),Fe(III)$ and $Co(III)$, $x=0-2$, $y=0-3$), of these Schiff bases were synthesized and their structures were determined element analysis , spectrometric methods , magnetic susceptibility, molar conductivity and TGA / DTA methods. These complexes are monomeric. The coordination number of other complexes is four while the coordination number of Fe(III) complexes is six.

Science Code	: 201. 1.005
Key Words	:1,4-bis(3-aminopropyl)piperazine,1,8-diamino- <i>p</i> -menthane Schiff base, metal complexes
Page Number	: 66
Adviser	: Prof. Dr. Birgül ERK

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardımını ve desteğini esirgemeyen sevgili hocam Prof. Dr. Birgül ERK' e ,deneysel çalışmalar ve tezimi hazırlama aşamasında yardımlarını esirgemeyen Araş.Gör. Dr. Ayla Balaban GÜNDÜZALP'e teşekkür ederim.

Beni büyüten ve emek veren çok sevdiğim aileme, tahsil hayatım boyunca bana evlerini açan teyzemlere ve her zaman desteğini arkamda hissettiğim sevgili ANNEM'e teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan , iyi ve kötü günlerimi paylaştığım tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	ix
RESİMLERİN LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	6
2.1 Schiff Bazlarının Özellikleri	6
2.2. Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri	8
2.3. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması	8
3. MATERYAL VE METOTLAR	10
3.1 Kimyasal Maddeler	10
3.2 Yapı Analizlerinde Kullanılan Cihazlar	10
3.3 Yöntem	11
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	13
4.1. Ligantlar ve Komplekslerinin Sentezi	13
4.1.1. 1,4-bis[3-(2-hidroksi-1-naftaldimin)propil]piperazin (bappnaf) ligantı	13
4.1.2. 1,8-bis(2-hidroksi-1-naftaldimin)- <i>p</i> -mentan (damnaf) ligantı	14
5. SONUÇLAR	18

Sayfa

5.1. 1,4-bis[3-(2-hidroksi-1-naftaldimin)propil]piperazin (bappnaf) ligantı	18
5.1.1. Bappnaf Kompleksleri	21
5.2. 1,4-bis[3-(2-furankarboksamido)propil]piperazin (furbapp) ligantı	24
5.2.1. Damnaf Kompleksleri	26
6. YORUM VE ÖNERİLER.....	30
KAYNAKLAR	34
EKLER.....	38
EK-1 Bappnaf in ¹ H NMR Spektrumu	39
EK-2 Bappnaf in ¹³ C NMR Spektrumu	40
EK-3 Bappnaf in Kütle Spektrumu	41
EK-4 Bappnaf in FTIR Spektrumu	42
EK-5 BappnafCr un Kütle Spektrumu	43
EK-6 BappnafCr un FTIR Spektrumu	44
EK-7 BappnafCr un Termogramı	45
EK-8 BappnafFe in Kütle Spektrumu	46
EK-9 BappnafFe nin FTIR Spektrumu	47
EK-10 BappnafFe nin Termogramı	48
EK-11 BappnafCo in Kütle Spektrumu	49
EK-12 BappnafCo in FTIR Spektrumu	50
EK-13 BappnafCo in Termogramı	51
EK-14 Bamnaf in ¹ H NMR Spektrumu	52
EK-15 Damnaf in ¹³ C NMR Spektrumu	53
EK-16 Damnaf in Kütle Spektrumu.....	54
EK-17 Damnaf in FTIR Spektrumu	55
EK-18 DamnafCr un Kütle Spektrumu	56
EK-19 DamnafCr un FTIR Spektrumu.....	57
EK-20 DamnafCr un Termogramı	58
EK-21 DamnafFe in Kütle Spektrumu	59
EK-22 DamnafFe in FTIR Spektrumu.....	60
EK-23 DamnafFe in Termogramı	61
EK-24 DamnafCo in Kütle Spektrumu.....	62
EK-25 DamnafCo in FTIR Spektrumu	63
EK-26 DamnafCo in Termogramı	64
EK-27 Bappnaf ve damnaf ligantları ile komplekslerinin absorbanza karşı dalga boyu olarak belirlenen UV-GB Spektrumları.....	65
ÖZGEÇMİŞ	66

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Bileşiklerin element analiz sonuçları ve fiziksel özellikleri	17
Çizelge 5.1. Bappnaf bileşiğinin ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri $\delta(\text{ppm})$	19
Çizelge 5.2. Bappnaf bileşiğinin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri $\delta(\text{ppm})$	20
Çizelge 5.3. Bappnaf ve komplekslerinin FT-IR titreşim frekansları (cm^{-1})	21
Çizelge 5.4. Damnaf bileşiğinin ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm)	25
Çizelge 5.5. Damnaf bileşiğinin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm)	25
Çizelge 5.6. Damnaf ve komplekslerinin FT-IR titreşim frekansları (cm^{-1})	26

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Bappnaf ligandının açık yapısı.....	3
Şekil 1.2. BappnafCr kompleksinin açık yapısı.....	3
Şekil 1.3. BappnafFe kompleksinin açık yapısı.....	3
Şekil 1.4. BappnafCo kompleksinin açık yapısı	4
Şekil 1.5. Damnaf ligandının açık yapısı	4
Şekil 1.6. DamnafCr kompleksinin açık yapısı.....	4
Şekil 1.7. DamnafFe kompleksinin açık yapısı.....	5
Şekil 1.8. DamnafCo kompleksinin açık yapısı.....	5
Şekil 2.1. Schiff bazlarının oluşum mekanizması.....	9
Şekil 3.1. 2-hidroksi-1-naftaldehit ve primer aminin katılma tepkime mekanizması.....	12
Şekil 5.1. Bappnaf bileşiğinin açık yapısı.....	18
Şekil 5.2. $[M(bappnaf)]Cl \cdot nH_2O$ (M = Cr, Co ; n=2,3) komplekslerinin açık yapısı	23
Şekil 5.3. $[Fe(bappnaf)(H_2O)_2]Cl$ kompleksinin açık yapısı	23
Şekil 5.4. Damnaf bileşiğinin açık yapısı	24
Şekil 5.5. $[M(damnaf)]Cl \cdot nH_2O$ (M = Cr, Co; n=2,3) komplekslerinin açık yapısı	25
Şekil 5.6. $[Fe(damnaf)(H_2O)_2]Cl$ kompleksinin açık yapısı	25

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 6.1. Bappnaf ve komplekslerinin <i>Bacillus cereus</i> bakterisine karşı biyolojik aktif bölge oluşumu.....	32
Resim 6.2. Damnaf ve komplekslerinin <i>Bacillus cereus</i> bakterisine karşı biyolojik aktif bölge oluşumu.....	33

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
μ	Manyetik moment
ν	Gerilme Titreşimi
δ	Düzlem içi bükülme
γ	Düzlem dışı bükülme
Ω	İletkenlik birimi(ohm)
$\wedge_M$	Molar iletkenlik
s	Tekli(singlet) pik
d	İkili (dublet) pik
t	Üçlü(triplet) pik
m	Çoklu(multiplet) pik
d_6 -DMSO	Dötörodimetilsülfoksit
$CDCl_3$	Dötörokloroform
ΔH	Entalpi

Kısaltmalar	Açıklama
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
LC-MS	Sıvı Kromatografi Kütle Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz

1.GİRİŞ

Schiff bazları biyolojik ve yapısal özelliklerinden dolayı koordinasyon kimyasında önemli bir yere sahiptir. Bu bileşikler, aldehit veya ketonların primer aminlerle kondensasyon tepkimesi sonucu oluşur. Schiff bazları ile yapılan çalışmalar 1869 yılından beri süre gelmektedir. Bu bileşiklerin esas önemi, metal iyonları ile seçici ve özel reaksiyonlar vermesidir. İçerdiği aktif uçlardan metale elektron transfer etmekte ve kompleks oluşturmaktadır. Schiff bazlarının yapısal karakterizasyonu, elektronik özellikleri ve komplekslerinin kararlılığı geniş ölçüde çalışılmaktadır (1).

Oksijen ve azot gibi elektron verici atom içeren çok dişli Schiff bazlarının kompleksleri biyolojik sistemlerde önemli rol oynar. Katalitik ve enzimatik reaksiyonlarda kullanılan bu bileşiklerin manyetik özelliklerinin ve moleküler yapılarının belirlenmesi koordinasyon kimyasında gelişmeler sağlamıştır. Azot ve oksijen indirgenmesini katalizleyen metaloenzimler için modeller oluşturmaktadır (2,3).

Yapılan çalışmalar Schiff bazlarının ilaç sanayinde önemli bir yere sahip olduğunu göstermiştir. Bu bileşiklerin geçiş metali komplekslerinin biyolojik aktiviteleri oldukça yüksektir(DNA sentezi için gerekli enzimlerin tutulması vb.). Fe komplekslerinin antitümör özelliği olduğu bilinmektedir (3). Sıtma, mantar ve böcekler üzerinde büyük etkileri vardır (4). Ayrıca geniş analitik uygulamalara sahiptirler, bunlardan biri de AAS 'de arsenik tayininde; bakır, nikel, platin vb. metalleri maskeleyici olarak kullanılmasıdır (5).

Yapılan çalışmalar piperazin sübstitüentleri taşıyan bileşiklerin antimikrobiyal aktifliği arttırdığını göstermiştir. Piperazin ve türevleri HIV virüsü enfeksiyonuna karşı insan vücudunun savunma sistemini güçlendirmektedir (6-9).

Schiff bazları endüstride korozyon inhibitörleri olarak da kullanılmaktadır. Birçok etkin inhibitör azot, fosfor ve kükürt içeren organik bileşiklerdir. Hetero atomlu bir bileşik olan $RC=NR'$ genel formülüne sahip Schiff bazları serbest elektron çiftleri ile metale π bağı ile bağlanır. Metal yüzeyi ile π orbitalleri arasındaki etkileşim iyi bir inhibisyon sağlar. Schiff bazlarının yapısal özellikleri inhibisyon etkisini artırır. Bazı Schiff bazlarının asidik ortamda yumuşak çelik, alüminyum alaşım ve bakır için etkin korozyon inhibitörü oldukları son yıllarda rapor edilmiştir (10,11).

Bu çalışmada amaç yeni antimikrobiyal aktivitesi yüksek bileşikler elde etmektir. Bu nedenle 2-hidroksi-1-naftaldehitin 1,4-bis(3-aminopropil)piperazin ve 1,8-diamino-*p*-mentan ile yeni Schiff bazı bileşikler, bunların Cr(III), Fe(III) ve Co(III) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Schiff bazlarının yapısı elementel analiz, $^{13}C - ^1H$ NMR, LC-MS ve FT-IR spektrumları ile belirlenmiştir. Komplekslerin yapı tayininde spektroskopik yöntemlerin yanı sıra termal (TGA/DTA eğrileri), iletken ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin adları ve açık yapısı aşağıda verilmektedir:

Bappnaf: 1,4-bis[3-(2-hidroksi-1-naftaldimin)propil]piperazin

bappnafCr: [1,4-bis[3-(2-hidroksi-1-naftaldimin)propil]piperazin]krom(III)
klorür•trihidrat

bappnafFe: [1,4-bis[3-(2-hidroksi-1-naftaldimin)propil]piperazin•diaqua]demir(III)
klorür

bappnafCo: [1,4-bis[3-(2-hidroksi-1-naftaldimin) propil] piperazin] kobalt(III)
klorür•dihidrat

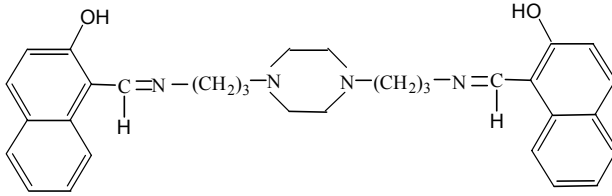
damnaf: 1,8-bis(2-hidroksi-1-naftaldimin)-*p*-mentan

damnafCr: [1,8-bis(2-hidroksi-1-naftaldimin)-*p*-mentan]krom(III) klorür•trihidrat

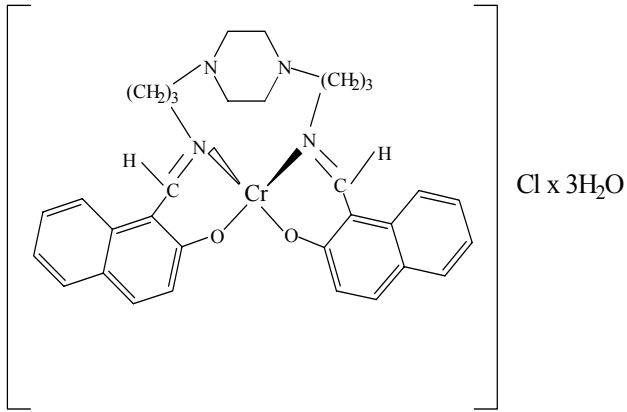
damnafFe: [1,8-bis(2-hidroksi-1-naftaldimin)-*p*-mentan•diaqua] demir(III) klorür

damnafCo: [1,8-bis(2-hidroksi-1-naftaldimin)-*p*-mentan]kobalt(III)klorür•dihidrat

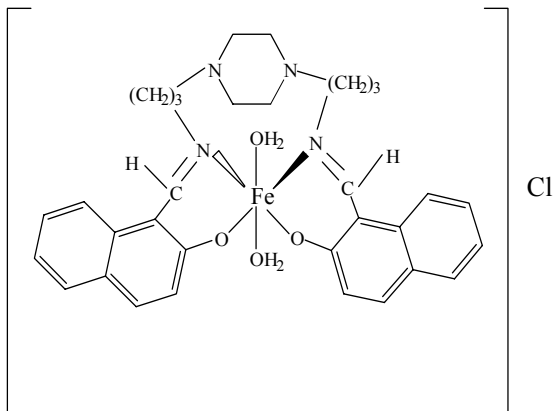
Bappnaf ve komplekslerinin tahmini açık yapısı aşağıda gösterilmiştir:



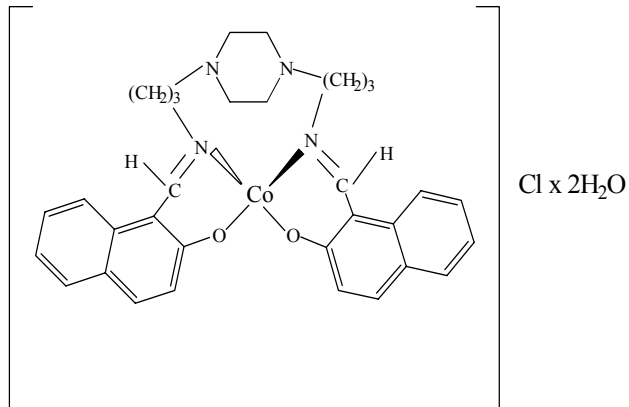
Şekil 1.1. Bappnaf ligandının tahmini açık yapısı



Şekil 1.2. BappnafCr kompleksinin tahmini açık yapısı

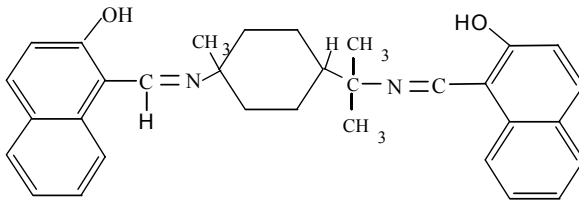


Şekil 1.3. BappnafFe kompleksinin tahmini açık yapısı

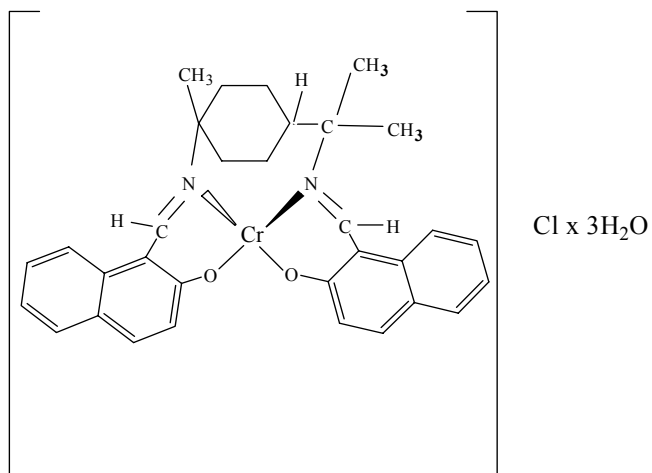


Şekil 1.4. BappnafCo kompleksinin tahmini açık yapısı

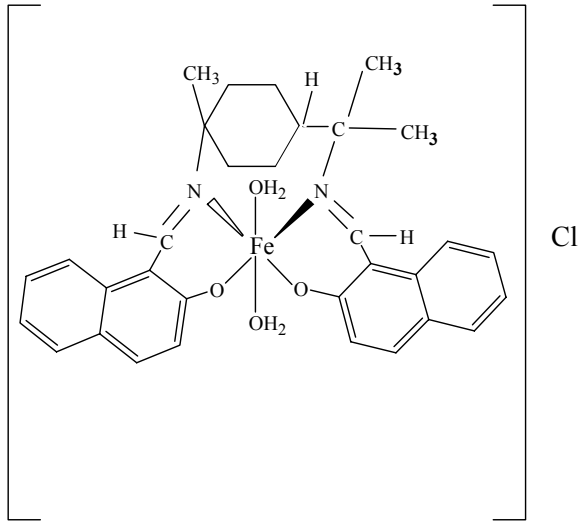
Damnaf ve komplekslerinin tahmini açık yapısı aşağıda gösterilmiştir:



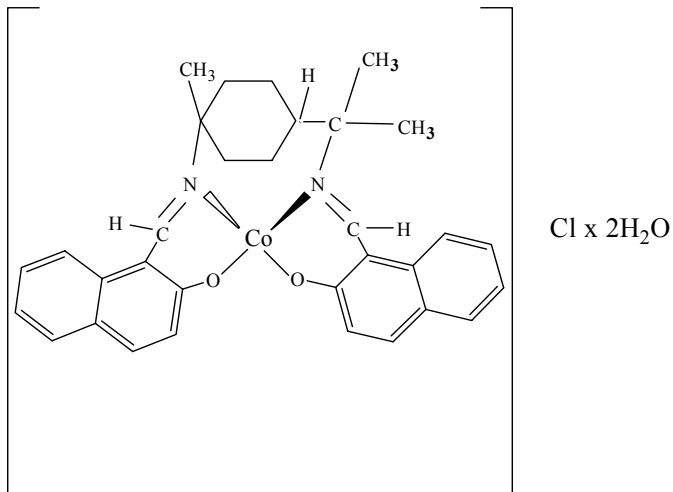
Şekil 1.5. Damnaf ligandının tahmini açık yapısı



Şekil 1.6. DamnafCr kompleksinin tahmini açık yapısı



Şekil 1.7. DamnafFe kompleksinin tahmini açık yapısı

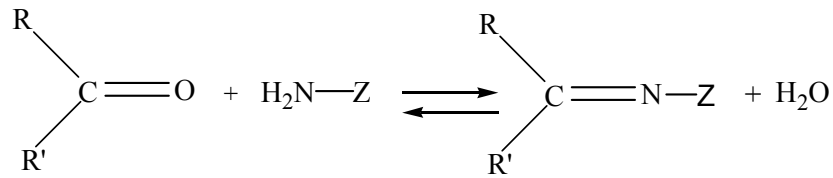


Şekil 1.8. DamnafCo kompleksinin tahmini açık yapısı

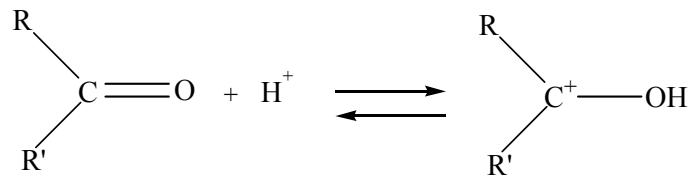
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Schiff Bazların Özellikleri

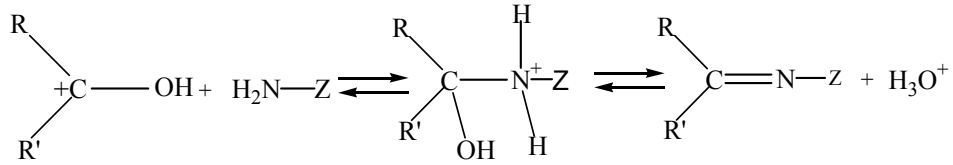
Schiff bazları , primer aminler ile aldehit veya ketonların kondensasyon tepkimesi sonucunda oluşan bileşiklerdir. Kondensasyon tepkimeleri karbonil bileşiklerinin kalitatif ve kantitatif tayinlerine imkan vermektedir. Karbonil grupları ile amino grupları arasındaki katılma tepkimesi sonucu karbon ve azot çifte bağı meydana gelir. Bu bağa azometin (imin) bağı adı verilir. Karbonil grubu aldehite ait ise oluşan ürün aldimin olarak adlandırılır, karbonil grubu ketona ait ise elde edilen ürün ketimin olarak adlandırılır (12). Katılma tepkimesi aşağıdaki gibidir:



R,R' ve Z ne kadar elektron çekici ve rezonansa iştirak edebilen gruplar ise azometin bileşiği de o kadar kararlıdır. Katılma tepkimesinde azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH sı ile yakından ilgilidir. Reaksiyonun pH ya bağımlılığını gösteren mekanizma şöyledir:



Bu reaksiyonlarda H^+ önemli rol oynar ancak aşırısından da kaçınmak gerektiği aşağıdaki reaksiyonda görülmektedir.



Schiff bazlarının ligand olarak kullanılması koordinasyon kimyasındaki önemli olaylardan birisidir. Bu tarihten sonra koordinasyon kimyasını geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalarda elde edilen komplekslerden bir çoğu analitik amaçlarla da kullanılmaya başlamıştır. Bazı metal katyonları kalitatif veya kantitatif olarak bu tip ligandlarla tayin edilmiştir. Uzun zamandır nikel tayininde kullanılan dimetilglioksim, bakır tayininde kullanılan salisilaldoksim gibi organik çöktürücüler buna en iyi örnektir. Bu nedenle koordinasyon kimyası çalışmalarıyla analitik kimya çalışmaları çoğu kez iç içedir (13).

Metal komplekslerinin hazırlanmasında ligand olarak kullanılan Schiff Bazlarının genel özellikleri ise şu şekilde özetlenebilir (14).

Schiff bazları 1930-1940 yılları arasında koordinasyon kimyasına sokulmuştur ve spektrokimyasal seride güçlü ligandlar arasına yer alırlar.

Schiff bazlarının koordinatif özellikleri dolayısıyla redoks potansiyellerine etkisi vardır.

Bazı Schiff bazı molekülleri üzerinde yer alan ---O-H...N-H hidrojen bağı bugüne kadar rastlanan en kısa hidrojen bağıdır.

Schiff bazı metal komplekslerinin iki çekirdekli, üç çekirdekli, dört çekirdekli ve polimerik kompleksleri manyetik özellikleri açısından ilginçtir. Schiff bazları genellikle aminlerin ve aldehitlerin sahip olduğu toksik etkilere sahip değildir.

2.2. Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri

Schiff bazlarının spektroskopik özelliklerinin ilgi çekmesi onların biyokimya ve aynı zamanda analitik uygulamalardaki öneminden dolayıdır.

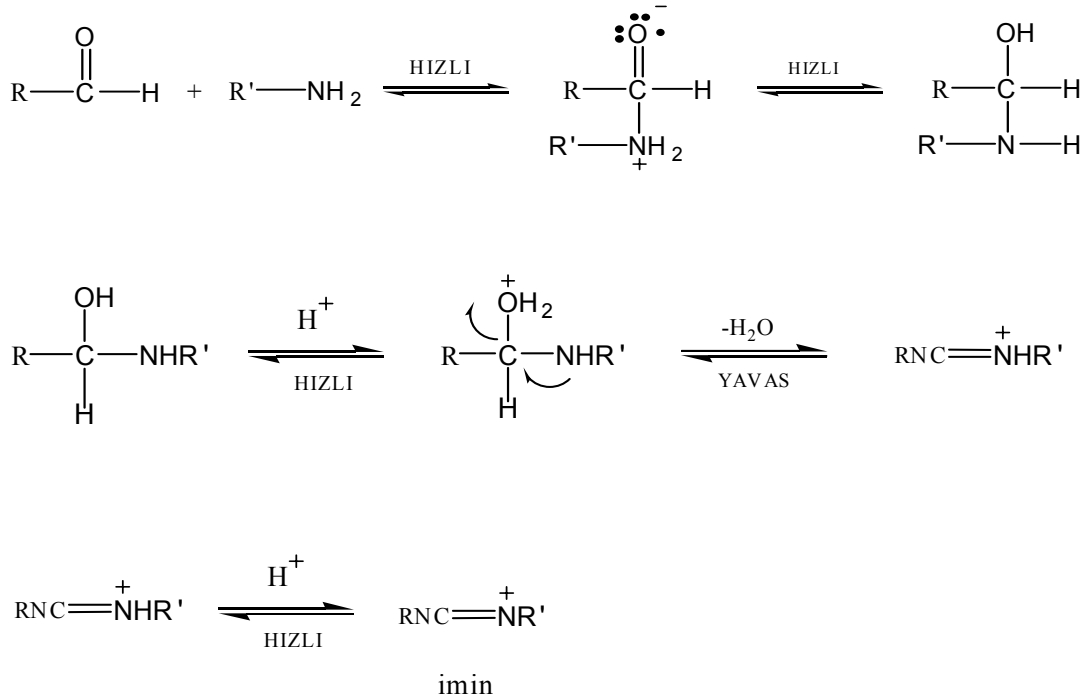
Aromatik azometinlerin NMR çalışmaları, azot ve hidroksi grubu arasındaki hidrojen bağına yöneliktir. Ancak Hammett, σ_p sabiti ile azometin protonunun kimyasal kaymasına substituent etkilerini ilişkilendirmiştir ve aldehit halkasındaki para substituentlerle bir ilişkisinin varlığı gösterilmiştir. Azometinlerin NMR spektrumları, aromatik aldehit halkasında para substitusyonunun, substituentlerin konjugatif etkisi ile aynı doğrultuda azometin protonunun kimyasal kaymasında değişiklik oluşturduğunu göstermektedir. Jeong ve arkadaşları sentezledikleri 1,2-bis(naphthylideneimino)ethane” isimli Schiff bazına ait ^1H - ^{13}C NMR spektrumlarında azometin protonunu 9,16 ppm , karbonunu ise 177,6 ppm de tespit etmişlerdir (14) .

Hidroksil grubu içeren Schiff bazlarının IR spektrumları, karakteristik $\nu(\text{C}=\text{N})$ ve $\nu(\text{OH})$ frekanslarının gözlemlenmesi amacıyla alınır. Ayrıca, orto-hidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki muhtemel hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanan $\nu(\text{OH})$ frekansındaki kaymalar incelenir. Azometin azotu ile yapılan H bağından dolayı oluşan konjuge-kelat halka sisteminin yaklaşık $2700\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ aralığında bandı gözlenir ve 3500 cm^{-1} in üzerinde π bağında OH grubuna ait geniş bir band gözlenir. Kompleks oluşumu ile OH bandı kaybolur. Schiff bazlarının yapısındaki $-\text{N}=\text{C}-$ grubunun düzlem içi titreşimlerinden ileri gelen absorpsiyonlar çevresindeki elektronik değişikliklere karşı çok duyarlı olup iminlerde yaklaşık $1640\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmektedir (15,16).

2.3. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamaklı olup, birinci basamakta nükleofilik özelliğe sahip olan amin, karbonil grubuna katılır. Daha sonra azot bir proton kaybederken oksijene bir proton bağlanır. İkinci basamakta ise protonlanmış

-OH grubu su olarak ayrılır.



Şekil 2.1. Schiff bazlarının oluşum mekanizması

İmin oluşumu pH' ya bağımlı bir tepkimedir. pH <3 olduğunda aminin tuzu oluşacağından serbest amin derişimi ihmal edilecek kadar düşer. Bu durumda normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve bu basamak tepkime mekanizmasında hızı blurleyen basamak olur.

Asitliğin azalmasına karşılık 1. basamak daha hızlı ikinci basamak ise daha yavaş yürür. En uygun pH bu iki aşırı ucun arasındaki pH dır. (pH=3-4 arası) Bu pH nükleofilik katılma tepkimesini başlatmak ve yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşmesi için yeterlidir (17).

3. MATERYAL VE METOTLAR

3.1. Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada , 1,4 bis (3-aminopropil) piperazin (bapp) , 1,8 – diamino – p - mentan (dam), 2-hidroksi-1-naftaldehit(naf) , krom(III) klorür, demir(III) klorür ve kobalt(II) klorür Aldrich firmasından çözücüler ise Merck firmasından temin edilmiştir.

3.2 Yapı Analizlerinde Kullanılan Cihazlar

Element analizleri ve metal analizleri TÜBİTAK Analiz Laboratuvarlarında LECO–CHSNO - 9320 Model element analiz cihazı ve AT UNİCAM 929 Model Atomik Absorbsiyon cihazı ile , ^1H - ^{13}C NMR spektrumları 400 MHz lik Bruker - Spectrospin Avance DPX - 400 Ultra - Shield cihazı ile alınmıştır. FT-IR spektrumları bölümümüzdeki Mattson-1000 Model FT-IR spektrofotometresi ile $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında, UV-GB spektrumları UNİCAM-UV 2-100 model spektrofotometresi ile $800\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ aralığında alınmıştır. Komplekslerin erime noktası Gallen Kamp modeli erime noktası cihazı ile tayin edilmiştir.

UV ölçümleri için Unicam UV 2-100 model spektrofotometre ile 200-800 nm aralığında alınmıştır. Metal tuzlarının, ligandların ve komplekslerinin 1×10^{-4} M lık metanoldeki çözeltilerinin UV spektrumları alınarak komplekslerin ligand ve metalden farklı yerlerde maksimum absorpsiyon yaptığı pikler belirlenmiştir. Bu piklere ait dalga dalga boyu değerlerinde mol oranı yöntemine göre kompleksteki metal ve ligandın bileşim oranının M/L: 1/1 olduğu tespit edilmiştir.

Komplekslerin yapısında klorür olduğu kalitatif olarak tayin edilir. 2 mL derişik HNO_3 ile çözünen komplekslerin sulu çözeltisine AgNO_3 in sulu çözeltisi eklenerek beyaz AgCl çöktürülür. Böylece kompleksin yapısında Cl olduğu belirlenmiş olur.

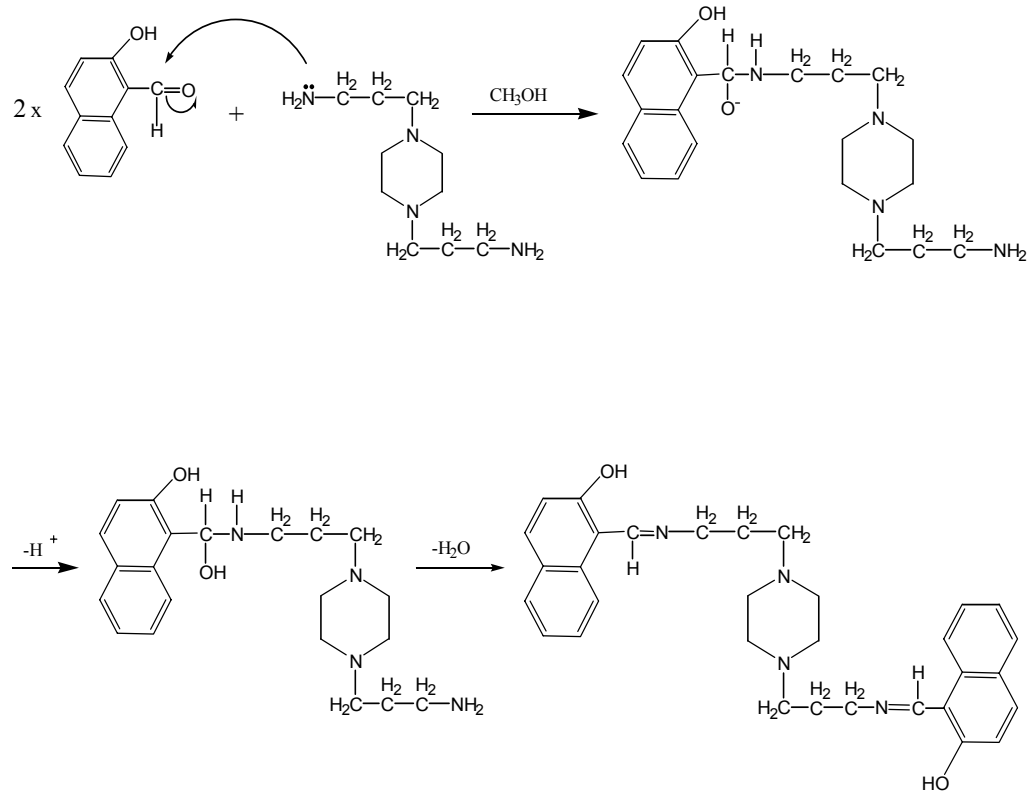
Komplekslerin iletkenlikleri Siemens WPA CM 35 Kondüktometri cihazı ile 20 °C de metanol ortamında 1×10^{-3} M lık çözeltiler kullanılarak yapılmıştır. Ölçülen öziletkenlik (k) değerleri kullanılarak molar iletkenlik ($\wedge_M$) değerleri hesaplanmıştır. Referans olarak KI kullanılmıştır. ($\wedge_M$ 55 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$) Yapılan hesaplamalar komplekslerin 1:1 elektrolit (iyonik) olduğunu göstermiştir. Buda bir klor atomunun komplekse karşıt iyon olarak bağlandığını göstermektedir.

Komplekslerin manyetik duyarlılık ölçümlerinin alınmasında bölümümüzdeki Sherwood Scientific MKI model Evans terazisi kullanılmıştır. Kompleksler paramanyetiktir ve etkin manyetik moment değerleri Çizelge 4.1. de verilmiştir.

Komplekslerin TGA Analizleri Du Pont Instrument 951 cihazı ile 10 °C /dak. ısıtma hızı ve azot atmosferinde 30 - 400 °C sıcaklık aralığında Ankara Üniversitesinde yaptırılmıştır. Komplekslere ait TGA / DTA eğrileri EKLER kısmında verilmiştir.

3.3 Yöntem

Bu çalışmada primer diaminlerle 2-hidroksi-1-naftaldehit(naf) nükleofilik katılma tepkimesi (kondensasyonu) ile yeni Schiff bazı bileşikleri sentezlenmiştir. Bu tepkimede aldehitin karbonil grubu ile diaminin amino grupları arasında azometin (imin) bağı meydana gelir.Tepkime mekanizması aşağıdaki gibidir:



Şekil 3.1. 2-hidroksi-1-naftaldehit(naf) ve 1,4 bis (3-aminopropil) piperazin (bapp)’ın katılma tepkime mekanizması

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Ligantlar ve Komplekslerinin Sentezi

4.1.1. 1,4-bis[3-(2-hidroksi-1-naftaldimin)propil]piperazin (bappnaf) ligantı

100 mL' lik tek boyunlu balon içerisine, 30 mL metil alkolde çözünmüş 3.00 g (14.98 mmol) 1,4-bis(3-aminopropil)piperazin (bapp) konur. Çözelti ısıtarak karıştırılırken 20 mL metil alkolde çözünmüş 5.15 g (29.96 mol) 2-hidroksi-1-naftaldehit(naf) çözeltisi damla damla ilave edilir. Geri soğutucu altında oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılmaya devam edilir. Çöken sarı renkli ligant süzülür, kurutulur ve metanolden kristallendirilir. Desikatörde A4 moleküler elek üzerinde kurutulur (18). e.n.:162 °C, verim: %86.

[1,4-bis[3-(2-hidroksi-1-naftaldimin)propil]piperazin]krom(III)klorür•trihidrat,
[Cr(bappnaf)]Cl.3H₂O

100 mL'lik bir balonda 30 mL metanol içerisinde 0.30g (0.59 mmol) 1,4-bis[3-(2-hidroksi-1-naftaldimin)propil]piperazin (bappnaf) ısıtılarak çözülür. Üzerine 10 mL metanolde çözünmüş yeşil renkli 0.15 g (0.59 mmol) CrCl₃.6H₂O çözeltisi damla damla ilave edilirken çözeltinin rengi sarıdan kahverengiye dönüşür. Balonun ağzı kapatılarak 5 saat boyunca karıştırmaya devam edilir ve sıcaklığın yaklaşık 40 °C de kalması sağlanır. Çözelti oda koşullarında kristallenmeye bırakılır. Bir hafta içerisinde oluşan kahverengi kristaller süzülür, metil alkolde yıkanır ve desikatörde kurutulur(18). e.n.:256 °C, verim: %65.

[1,4-bis[3-(2-hidroksi-1-naftaldimin) propil]piperazindiaqua]demir(III) klorür,
[Fe(bappnaf)(H₂O)₂]Cl

100 mL'lik bir balonda 30 mL metanol içerisinde 0.30g (0.59 mmol) 1,4-bis[3-(2-hidroksi-1-naftaldimin) propil]piperazin(bappnaf) ısıtılarak çözülür. Üzerine 10 mL

metanolde çözülmüş koyu sarı renkli 0.16 g (0.59 mmol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi damla damla ilave edilirken çözeltinin rengi sarıdan siyaha dönüşür. Balonun ağzı kapatılarak 5 saat boyunca karıştırmaya devam edilir ve sıcaklığın yaklaşık 40°C de kalması sağlanır. Çözelti oda koşullarında kristallenmeye bırakılır. Bir hafta içerisinde oluşan siyah kristaller süzülür, metil alkolde yıkanır ve desikatörde kurutulur e.n.: 130°C , verim: %78.

[1,4-bis[3-(2-hidroksi-1-naftaldimin) propil] piperazin]kobalt(III) klorür• dihidrat, [Co(bappnaf)]Cl.2H₂O

100 mL'lik bir balonda 30 mL metanol içerisinde 0.30g (0.59 mmol) 1,4-bis[3-(2-hidroksi-1-naftaldimin) propil]piperazin(bappnaf) ısıtılarak çözülür. Üzerine 10 mL metanolde çözülmüş pembe renkli 0.14 g (0.59 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi damla damla ilave edilirken çözeltinin rengi sarıdan kahverengiye dönüşür. Geri soğutucu altında 48 saat boyunca karıştırılmaya devam edilir ve sıcaklığın yaklaşık 40°C de kalması sağlanır. Bu süre boyunca kobaltın atmosferik koşullarda +2 den +3 e yükseltgenmesi sağlanır. Çözelti oda koşullarında kristallenmeye bırakılır. Bir hafta içerisinde oluşan kahverengi kristaller süzülür, metil alkolde yıkanır ve desikatörde kurutulur . e.n.: 225°C , verim: %75.

4.1.2. 1,8-bis(2-hidroksi-1-naftaldimin)-p-mentan (damnaf) ligantı

100 mL' lik tek boyunlu balon içerisine, 30 mL metil alkolde çözülmüş 3.00 g (17.62 mmol) 1,8-diamino-p-mentan (dam) konur. Çözelti ısıtarak karıştırılırken 20 mL metil alkolde çözülmüş 6.05 g (35.20 mmol) 2-hidroksi-1-naftaldehit (naf) çözeltisi damla damla ilave edilir. Geri soğutucu altında oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılmaya devam edilir. Çöken turuncu renkli ligant süzülür, kurutulur ve metanolden kristallendirilir. Desikatörde A4 moleküler elek üzerinde kurutulur (26). e.n.: 90°C , verim: %73.

[1,8-bis(2-hidroksi-1-naftaldimin)-p-mentan]krom(III)klorür•trihidrat,
[Cr(damnaf)]Cl.3H₂O

100 mL'lik bir balonda 30 mL metanol içerisinde 0.30g (0.63 mmol) 1,8-bis(2-hidroksi-1-naftaldimin)-p-mentan(damnaf) ısıtılarak çözülür. Üzerine 10 mL metanolde çözünmüş yeşil renkli 0.16 g (0.63 mmol) CrCl₃.6H₂O çözeltisi damla damla ilave edilirken çözeltinin rengi turuncudan kahverengiye dönüşür. Balonun ağzı kapatılarak 5 saat boyunca karıştırmaya devam edilir ve sıcaklığın yaklaşık 40 °C de kalması sağlanır. Çözelti oda koşullarında kristallenmeye bırakılır. Bir hafta içerisinde oluşan kahverengi kristaller süzülür, metil alkolde yıkanır ve desikatörde kurutulur. e.n.:262 °C, verim: %62.

[1,8-bis(2-hidroksi-1-naftaldimin)-p-mentandiaqua]demir(III)klorür,
[Fe(damnaf)(H₂O)₂]Cl

100 mL'lik bir balonda 30 mL metanol içerisinde 0.30g (0.63 mmol) 1,8-bis(2-hidroksi-1-naftaldimin)-p-mentandiaqua(damnaf) ısıtılarak çözülür. Üzerine 10 mL metanolde çözünmüş koyu sarı renkli 0.17 g (0.63 mmol) FeCl₃.6H₂O çözeltisi damla damla ilave edilirken çözeltinin rengi turuncudan siyah dönüşür. Balonun ağzı kapatılarak 5 saat boyunca devam edilir ve sıcaklığın yaklaşık 40 °C de kalması sağlanır. Çözelti oda koşullarında kristallenmeye bırakılır. Bir hafta içerisinde oluşan siyah kristaller süzülür, metil alkolde yıkanır ve desikatörde kurutulur. e.n.:184°C, verim: %75

[1,8-bis(2-hidroksi-1-naftaldimin)-p-mentan]kobalt(III)klorür•dihidrat,
Co(damnaf)]Cl.2H₂O

100 mL'lik bir balonda 30 mL metanol içerisinde 0.30g (0.63 mmol) 1,8-bis(2-hidroksi-1-naftaldimin)-p-mentan(bappnaf) ısıtılarak çözülür. Üzerine 10 mL metanolde çözünmüş pembe renkli 0.15 g (0.63 mmol) CoCl₂.6H₂O çözeltisi damla damla ilave edilirken çözeltinin rengi turuncudan yeşil dönüşür. Geri soğutucu

altında 48 saat boyunca karıştırılmaya devam edilir ve sıcaklığın yaklaşık 223 °C de kalması sağlanır. Bu süre boyunca kobaltın atmosferik koşullarda +2 den +3 e yükseltgenmesi sağlanır. Çözelti oda koşullarında kristallenmeye bırakılır. Bir hafta içerisinde oluşan yeşil kristaller süzülür, metil alkolde yıkanır ve desikatörde kurutulur e.n.:204-206 °C, verim: %70.

Çizelge 4.1. Ligantlara ve komplekslerine ait element analiz sonuçları ve fiziksel özellikleri

Bileşik	Molekül ağırlığı	%C deneysel (teorik)	%H deneysel (teorik)	%N deneysel (teorik)	%M deneysel (teorik)	μ_{etkin} (BM)	$\wedge_M$ ($\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\Omega^{-1}$)	λ (nm)
bappnaf	508.3	75.75 (75.54)	6.91 (7.08)	11.22 (11.02)	-	-		231 307 399 416
[Cr(bappnaf)]Clx3H ₂ O	649.8	59.31 (59.09)	6.22 (6.46)	8.53 (8.61)	8.24 (8.00)	3.57	60	227 337* 415
[Fe(bappnaf)(H ₂ O) ₂]Cl	635.6	59.82 (60.41)	6.53 (6.29)	8.68 (8.80)	8.49 (8.78)	4.92	58	230 309 400*
[Co(bappnaf)]Clx2H ₂ O	638.7	60.25 (60.12)	6.02 (6.26)	8.61 (8.76)	9.34 (9.07)	4.77	65	231 251* 415
damnaf	478.3	80.09 (80.28)	6.84 (7.10)	5.90 (5.85)		-		232 250 309 417
[Cr(damnaf)]Clx3H ₂ O	619.8	61.51 (61.95)	6.28 (6.45)	4.31 (4.52)	8.72 (8.39)	3.69	62	228 337* 414
[Fe(damnaf)(H ₂ O) ₂]Cl	605.6	64.03 (63.40)	6.50 (6.27)	4.13 (4.62)	9.47 (9.22)	4.87	53	217* 309 400 417
[Co(damnaf)]Clx2H ₂ O	608.7	63.27 (63.08)	6.01 (6.24)	4.48 (4.60)	9.50 (9.68)	4.63	55	250 307 400* 418

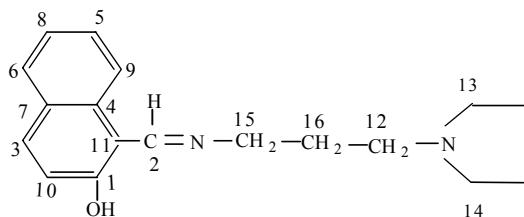
* UV-GB spektroskopisinde çalışılan dalga boyu

5. SONUÇLAR

Bu bölümde ligantların yapılarının aydınlatılmasında kullanılan ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, LC-MS spektrumları ve komplekslerin yapı analizinde kullanılan FT-IR, TGA ve LC-MS spektrumları verilecek ve veriler yorumlanacaktır.

5.1. 1,4-bis[3-(2-hidroksi-1-naftaldimin)propil]piperazin (bappnaf) Ligantı

Bappnaf bileşiği bu çalışmada ilk kez sentezlenmiş ve yapısı spektrofotometrik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Aşağıda simetrik bappnaf bileşiğinin açık yapısının yarısı ve SDBS ye göre numaralandırılması verilmektedir.



Şekil 5.1. Bappnaf bileşiğinin açık yapısı

Bileşiğin ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, LC-MS ve FT-IR spektrumları sırasıyla EK-1-4 de verilmektedir. bappnaf bileşiğinin ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri 2-hidroksi-1-naftaldehit[SDBS No : 5826] ve 1,4-bis(3-aminopropil)piperazin[SDBS No: 6872] bileşiğinin kimyasal kayma değerleri ile mukayese edilerek belirlenmiş ve Çizelge 5.1 de verilmiştir. Aromatik halkaya ait protonlar 6.71-8.05 ppm aralığında, bapp protonlarına ait pikler 3.67-1.80 ppm arasında gözlenmiştir. Bu aralıkta 1.80 ppm de tespit edilen çoklu pik bapp'ın C(16)H₂ protonlarına aittir. Strekowski ve arkadaşları sentezledikleri “1,4 –Bis [3-[2-(2-naphthyl) quinolin-4-amino] propyl] piperazine” bileşiğine ait ^1H – NMR spektrumunda bapp daki protonlara ait kimyasal kayma değerlerini 1.90 ppm(m,4H), 2.48 ppm(m,4H), 3.35 ppm(s,8H) ve 3.52 ppm(m,4H) olarak bulmuştur(9,19). Bu değerler bappnaf bileşiğindeki bapp protonlarına ait değerler ile uyum içerisindedir. Spektrumda 13.59 ppm de gözlenen geniş pik

aromatik halkadaki OH protonlarına aittir. 9.07 ppm de gözlenen tekli(singlet) pik ise HC=N (imin) protonlarına aittir(20,21).

Çizelge 5.1. Bappnaf bileşiğinin ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ,ppm)

işaretleme	naf* (CDCl ₃)	bapp** (CDCl ₃)	bappnaf (d ₆ -DMSO)
OH	10.73		13.59(br,H)
HC(2)=N	-	-	9.07(s,H)
C(3)H	7.90	-	7.71(d,H)
C(5)H	7.54	-	7.41(t,H)
C(6)H	7.74	-	7.62(d,H)
C(8)H	7.41		7.17(t,H)
C(9)H	8.25		8.05(d,H)
C(10)H	7.09		6.71(d,H)
C(12)H ₂ - C(16)H ₂	-	1.63- 2.74	1.80- 3.67(m,10H)

*[SDBS no:5826], **[SDBS no:6872]

Bileşiğin ¹³C - NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2 de görülmektedir. ¹³C-NMR piklerinin kimyasal kayma değerleri 2-hidroksi-1-naftaldehit[SDBS No : 5826] ve 1,4-bis(3-aminopropil)piperazin [SDBS No: 6872] bileşiğinin ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri ile mukayese edilerek belirlenmiştir.

¹³C-NMR spektrumunda en düşük alanda gözlenen pik C1 karbonuna aittir ve 178.39 ppm de ortaya çıkmıştır. C(2)H=N karbonuna ait pik ise 159.48 ppm de gözlenmiştir. C13 ve C14 karbon atomları hem bappnaf bileşiğinde hem de 1,4-bis(3-aminopropil)piperazin (*bapp*) bileşiğinde aynı kimyasal kayma değerine sahip olarak tek pik vermiştir (22-25).

Çizelge 5.2. bappnaf bileşiğinin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri $\delta(\text{ppm})$

işaretleme	naf* (CDCl_3)	bapp** (CDCl_3)	bappnaf (d_6 -DMSO)
C1	164.73	-	178.39
C2	-	-	159.48
C3	138.89	-	137.52
C4	132.71	-	134.88
C5	129.33	-	129.31
C6	128.95	-	128.28
C7	127.63	-	126.32
C8	124.37	-	125.47
C9	119.00	-	122.45
C10	118.47	-	118.79
C11	111.13	-	105.89
C12		56.35	55.22
C13,C14		53.21	53.13
C15		40.70	49.23
C16		30.55	27.53

* [SDBS no:5826] ** [SDBS no:6872]

Bappnaf'ın ($\text{M.A. } 508.3 \text{ g.mol}^{-1}$) kütle spektrumu API-ES yöntemine göre alınmıştır (EK 3). $[\text{MH}]^+$ temel piki 509.2 de gözlenmiştir. $[(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O})\text{CH}=\text{N}]$ grubunun kopmasına ait pik 171.1 (%5.6 bollukta) de , kalan grubun bappnaf a bağlanmasına ait pik ise 840.2 de gözlenmiştir.

Bappnaf ın FT-IR spektrumunda 1634 cm^{-1} de $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ (imin) den dolayı gözlenen şiddetli band, naf ın $-\text{CHO}$ grubu ile bapp ın $-\text{NH}_2$ grubunun katılma tepkimesi ile Schiff bazının oluşumunu göstermektedir. Naftalin halkasına bağlı $-\text{OH}$ grubuna ait $\nu_{(\text{C}-\text{O})}$ bandı 1182 cm^{-1} de ve $\nu_{(\text{OH})}$ bandı (br) ise 3429 cm^{-1} de çıkmaktadır (15,26,27).

Çizelge 5.3 .Bappnaf ve komplekslerinin FT-IR titreşim frekansları (cm⁻¹)

bileşik	$\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{al}}$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\delta(\text{halka})$
bappnaf	3050	2940	1634	1545	1182	745
[Cr(bappnaf)]Cl•3H ₂ O	3051	2937	1620	1540	1193	750
[Fe(bappnaf)(H ₂ O) ₂]Cl	3051	2935	1621	1540	1190	750
[Co(bappnaf)]Cl•2H ₂ O	3052	2932	1616	1540	1191	755

5.1.1. Bappnaf Kompleksleri

Bappnaf komplekslerine ait LC-MS ve FT-IR spektrumları, TGA eğrileri sırasıyla EK 5-13 da verilmektedir.

[Cr(bappnaf)]Cl•3H₂O (649.8 g.mol⁻¹) kompleksinin kütle spektrumunda (EK-5) [Cr(bappnaf)]⁺ katyonik kompleksine ait pik [M]⁺ 562.2 de gözlenmiştir. bappnaf a ait pik 509.3 de, bapp a ait pik (temel pik) 201.2 de çıkmıştır. Kopan piperazin halkasının komplekse bağlanması sonucu oluşan [MH+Cl+84]⁺ moleküler piki ise 681.1 de gözlenmiştir. Kütle spektrumunda 1400.0 civarlarında bir pike rastlanmamıştır. Buna göre kompleksin “monomerik” olduğunu söylemek mümkündür.

[Fe(bappnaf)(H₂O)₂]Cl (635.65 g.mol⁻¹) kompleksinin kütle spektrumunda (EK-8) [Fe(bappnaf)]⁺ katyonik kısma ait moleküler pik [M]⁺ 564,2 de, temel pik ise 562.2 de gözlenmiştir. bapp ın kopmasına ait pik 201.2 de, bappnaf daki naf lardan birisinin uzaklaşmasıyla kalan gruba ait pik ise 355.2 de çıkmıştır. Kütle spektrumunda 1200.0 civarlarında bir pike rastlanmamıştır. Buna göre kompleksin “monomerik” olduğunu söylemek mümkündür.

$[\text{Co}(\text{bappnaf})]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($638.74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) kompleksinin kütle spektrumunda (EK-11) $[\text{Co}(\text{bappnaf})]^+$ katyonik komplekse ait moleküler pik $[\text{M}]^+$ aynı zamanda temel pik olarak 565.2 de gözlenmiştir. bapp in kopmasına ait pik ise 199.1 de çıkmıştır. Kütle spektrumunda 1400.0 civarlarında bir pike rastlanmamıştır. Buna göre kompleksin “monomerik” olduğunu söylemek mümkündür.

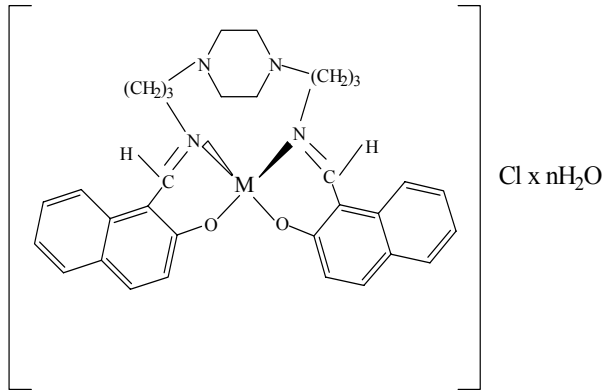
Bappnaf komplekslerine ait FT-IR spektrumlarında gözlen titreşim frekansları Çizelge 5.3. de verilmektedir. bappnaf da 1634 cm^{-1} de gözlenen $\nu(\text{C}=\text{N})$ imin grubuna ait şiddetli gerilme titreşim bandı komplekslerde $\text{C}=\text{N}$ bağından koordinasyon nedeniyle düşük frekansa kayar. bappnafCr kompleksinde imin bandı 1620 cm^{-1} de, bappnafFe kompleksinde 1621 cm^{-1} ve bappnafCo kompleksinde 1616 cm^{-1} kuvveti bir bant olarak gözlenmektedir. bappnaf da 1182 cm^{-1} de gözlenen $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilme titreşim bandı ise komplekslerde koordinasyon nedeniyle bir miktar yükselir. $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilme titreşim bandı bappnafCr kompleksinde 1193 cm^{-1} de, bappnafFe kompleksinde 1190 cm^{-1} de ve bappnafCo kompleksinde ise 1191 cm^{-1} gözlenmektedir (28,29).

Komplekslerin element analizi ve UV ölçümleri sonucu bileşim oranının $\text{M:L} = 1:1$ olduğu belirlenmiştir. Komplekslerin iletkenlik ölçümlerinden (1:1) elektrolit olduğu tespit edilmiştir. TGA/DTA eğrilerine göre komplekslerin kristal ve/veya koordinasyon suyuna sahip olduğu belirlenmiştir. Manyetizma ölçümleri ise komplekslerin paramanyetik olduğunu göstermiştir. Komplekslere ait etkin manyetik moment (μ_{eff}) değerleri Çizelge3.1. de verilmiştir.

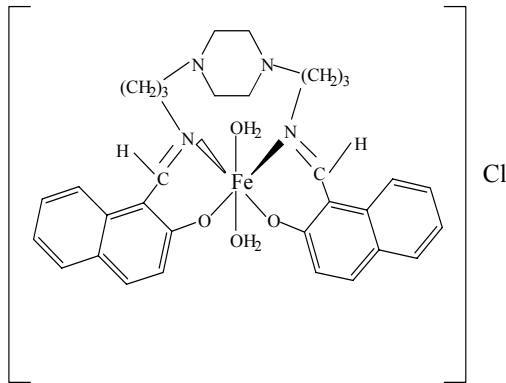
$[\text{Cr}(\text{bappnaf})]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisinde (EK-7) $56.31 ^\circ\text{C}$ ($\Delta H = -270.18 \text{ J/g}$) deki % 8.319 luk kütle kaybı yapıda 3 mol kristal suyunun bulunduğunu göstermiştir. $[\text{Fe}(\text{bappnaf})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ kompleksinin TGA eğrisinde (EK-10) $131.86 ^\circ\text{C}$ ($\Delta H = -37.115 \text{ J/g}$) ye kadar %5.283 lük kütle kaybı 2 mol koordinasyon suyuna karşılık gelmektedir. $[\text{Co}(\text{bappnaf})]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA eğrisinde (EK-13)

53.33 °C($\Delta H = -134,98$ J/g) de % 5,404 lük kütle kaybı yapıda 2 mol kristal suyunun bulunduğunu göstermiştir (6,30).

Bu veriler ışığında bappnaf bileşiğinin “dörtüdişli” ligant gibi davrandığı, Cr ve Co komplekslerinde dörtlü koordinasyona sahip olduğu ve bu komplekslerinin $[\text{Cr}(\text{bappnaf})]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Co}(\text{bappnaf})]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kapalı formülünde tetrahedral (T_d) geometriye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Fe kompleksinde ise altılı koordinasyona sahip olduğu ve $[\text{Fe}(\text{bappnaf})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kapalı formülünde oktahedral (O_h) geometriye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Klorür iyonu M merkez atomuna bağlanmayıp, katyonik kompleksin “karşıt iyonu” olarak davranmaktadır. bappnaf komplekslerinin önerilen yapıları aşağıdaki gibidir:



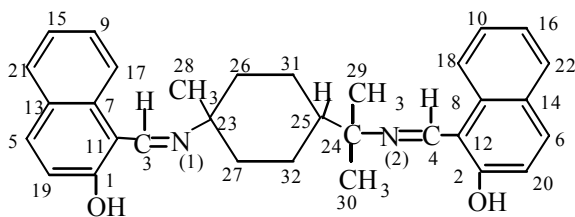
Şekil 5.2. $[\text{M}(\text{bappnaf})]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = Cr, Co ; n=3,2) komplekslerinin açık yapısı



Şekil 5.3. $[\text{Fe}(\text{bappnaf})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ kompleksinin açık yapısı

5.2. 1,8-bis(2-hidroksi-1-naftaldimin)-*p*-mentan (damnaf) ligantı

Damnaf bileşiği bu çalışmada ilk kez sentezlenmiş ve yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Aşağıda damnaf bileşiğinin açık yapısı ve numaralandırılması verilmektedir. Bileşiğin ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, LC-MS ve FT-IR spektrumları sırasıyla EK-25-28 de verilmektedir.



Şekil 5.4. Damnaf bileşiğinin açık yapısı

Damnaf bileşiğinin ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.4. de verilmiştir. Bileşiğin ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, LC-MS ve FT-IR spektrumları sırasıyla EK-14-17 de verilmektedir. damnaf bileşiğinin ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.4 de verilmiştir. Aromatik halkaya ait protonlar 6,58-8,12 ppm aralığında gözlenmiştir. Bu bölgede pik veren $\text{CH}=\text{N}$ protonları ligandın simetrik olmaması nedeniyle farklı yerlerde gözlenmiştir. Elektronik çevreleri farklı olan $\text{CH}=\text{N}$ protonlarından C(3) $\text{H}=\text{N}$ (imin)protonu 8,99 ppm de C(4) $\text{H}=\text{N}$ (imin) protonu ise 8,88 ppm de tekli (singlet) pik olarak gözlenmiş ve naftaldehit protonlarından kolayca ayırt edilmiştir. Spektrumda 15,08-15,11 ppm de gözlenen geniş iki pik aromatik halkadaki OH protonlarına aittir. dam protonlarına ait pikler ise 2,00-1,09 ppm arasında gözlenmiştir (9). Bu aralıkta 1,38 ppm ve 1,32 ppm de C(28) H_3 ve C(29) H_3 -C(30) H_3 protonlarına ait tekli(singlet) pikler tespit edilmiştir.

Çizelge 5.4. Damnaf bileşiğinin ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri (δ ,ppm)

işaretleme	δ	işaretleme	δ
OH	15,08-15,11	C(17)H,C(18)H	7,33(m,2H)
C(3)H=N	8,99(s,1H)	C(19)H,C(20)H	7,10(m,2H)
C(4)H=N	8,88(s,1H)	C(21)H,C(22)H	6,60(m,2H)
C(5)H,C(6)H	8,10(t,2H)	C(25)H; C(26)H ₂ , C(27)H ₂ ; C(31)H ₂ ,C(32)H ₂	1,09-2,00 (m,9H)
C(9)H,C(10)H	7,63(m,2H)	C(28)H ₃	1,38(s,3H)
C(15)H,C(16)H	7,61(m,2H)	C(29)H ₃ ,C(30)H ₃	1,32(s,6H)

Bileşiğin d_6 -DMSO de çekilmiş ^{13}C -NMR piklerinin kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.5 de görülmektedir. En düşük alanda gözlenen iki ^{13}C -NMR piki aromatik halkadaki OH'ın bağlı olduğu karbona aittir. C1 karbonuna ait pik 178,49 ppm de C2 karbonuna ait pik 178,15 ppm de çıkmıştır. İmin grubuna ait C(3)H=N 155,69 ppm de, C(4)H=N ise 155,10 ppm de çıkmıştır. Yapı simetrik olmadığı halde her iki naftalin halkasındaki aromatik karbonların elektronik çevresi birbirine çok yakındır ve pikler arasında önemli farklar gözlenmemiştir. İki naftalin halkasındaki 20 tane C atomuna ait pikler 106,01-155,69 ppm aralığında tespit edilmiştir (31).

Çizelge 5.5. Damnaf bileşiğinin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri (δ ,ppm)

işaretleme	δ	işaretleme	δ
C1	178,49	C16	125,49
C2	178,15	C17	122,60
C3	155,69	C18	122,54
C4	155,10	C19,C20	119,26
C5	137,55	C21	106,55
C6	137,46	C22	106,01
C7	134,70	C23	59,98
C8	134,67	C24	56,06
C9,C10	129,26	C25	47,24
C11,C12	128,24	C26,C27	37,72
C13	126,25	C28	28,73
C14	126,13	C29,C30	24,41
C15	125,51	C31,C32	22,58

Damnaf'ın (M.A. 478,3 g.mol⁻¹) kütle spektrumu API-ES yöntemine göre alınmıştır (EK-3). [MH]⁺ temel piki 479,2 de gözlenmiştir. Moleküler pik [2M+Na]⁺ 979,5 de gözlenmiştir. Bu durumda ligandın dimerik olduğunu ve moleküller arası H bağı yaptığını söyleyebiliriz. dam ve (dam+naf) gruplarının kopmasına ait pikler 171,1 de ve 325,1 de gözlenmiştir (32).

Damnaf ın FT-IR spektrumunda 1630 cm⁻¹ de $\nu_{(C=N)}$ (imin) den dolayı gözlenen şiddetli band, naf ın –CHO grubu ile dam ın –NH₂ grubunun katılma tepkimesi ile Schiff bazının oluşumunu göstermektedir. Naftalin halkasına bağlı –OH grubuna ait $\nu_{(C-O)}$ bandı 1180 cm⁻¹ de ve $\nu_{(OH)}$ bandı (br) ise 3416 cm⁻¹ de çıkmaktadır.

Çizelge 5.6. Damnaf ve komplekslerinin FT-IR titreşim frekansları (cm⁻¹)

Bileşik	$\nu(CH)_{ar}$	$\nu(CH)_{al}$	$\nu(C=N)$	$\nu(C=C)$	$\nu(C-O)$	$\delta(halka)$
damnaf	3056	2941	1630	1547	1180	754
[Cr(damnaf)]Cl•3H ₂ O	3044	2935	1623	1542	1196	757
[Fe(damnaf)(H ₂ O) ₂]Cl	3070	2935	1621	1549	1192	752
[Co(damnaf)]Cl•2H ₂ O	3063	2928	1621	1546	1201	751

5.2.1. Damnaf Kompleksleri

Damnaf komplekslerine ait LC-MS ve FT-IR spektrumları, TGA eğrileri sırasıyla EK-18-26 da verilmektedir.

[Cr(damnaf)]Cl•3H₂O (619,8 g.mol⁻¹) kompleksinin kütle spektrumunda (EK-18) [Cr(damnaf)]⁺ katyonik kompleksine ait pik [M]⁺ 530,2 (%1.50 bollukta) de [MH]⁺Cl ye ait pik ise 562,2 de gözlenmiştir. Kopan gruplardan naf ın komplekse bağlanması ile 721,2 de pik gözlenmiştir. (dam+naf) grubuna ait pik (temel pik)

325,2 de çıkmıştır. Kütle spektrumunda 1400,0 civarlarında bir pike rastlanmamıştır. Buna göre kompleksin “monomerik” olduğunu söylemek mümkündür.

$[\text{Fe}(\text{damnaf})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ ($605,65 \text{ g.mol}^{-1}$) kompleksinin kütle spektrumunda (EK-21) $[\text{Fe}(\text{damnaf})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ katyonik komplekse ait pik $[\text{M}]^+$ 571,6 da $[\text{MH}]^+\text{Cl}$ ye ait pik 604,1 de ve damnaf a ait temel pik ise 479,3 de gözlenmiştir. $\text{Fe}(\text{damnaf})^+$ grubuna ait pik 534,4 (%0.9 bollukta) de ve bu gruba 325,3 de kopan grubun bağlanması ile 861,5 de düşük şiddetli bir pik gözlenmiştir. Kütle spektrumunda 1400,0 civarlarında bir pike rastlanmamıştır. Buna göre kompleksin “monomerik” olduğunu söylemek mümkündür.

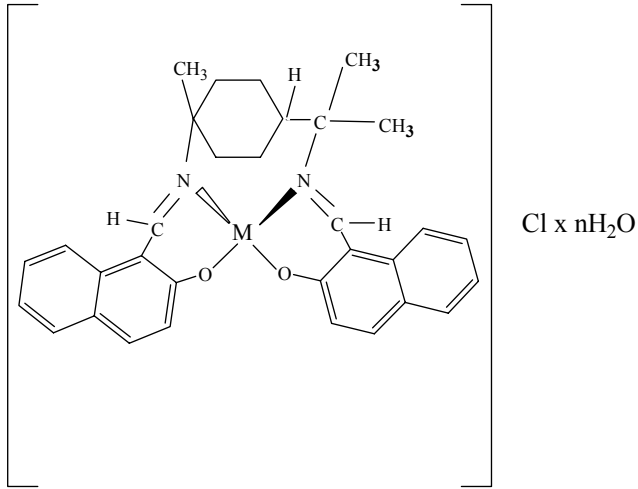
$[\text{Co}(\text{damnaf})]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($608,74 \text{ g.mol}^{-1}$) kompleksinin kütle spektrumunda (EK-24) $[\text{Co}(\text{damnaf})]^+$ katyonik komplekse ait pik $[\text{M}]^+$ 536,2 de $[\text{MH}]^+\text{Cl}$ ye ait pik 572,0 da ve damnaf a ait temel pik ise 479,3 de gözlenmiştir. $[\text{M}]^+$ grubuna 325,3 de kopan grubun bağlanması ile 860,3 de düşük şiddetli bir pik gözlenmiştir. Kütle spektrumunda 1400,0 civarlarında bir pike rastlanmamıştır. Buna göre kompleksin “monomerik” olduğunu söylemek mümkündür.

Komplekslerin FT-IR spektrumlarında gözlen titreşim frekansları Çizelge 5.6. da verilmektedir. damnaf da 1630 cm^{-1} de gözlenen $\nu(\text{C}=\text{N})$ imin grubuna ait şiddetli gerilme titreşim bandı komplekslerde $\text{C}=\text{N}$ bağından koordinasyon nedeniyle düşük frekansa kayar. damnafCr kompleksinde imin bandı 1623 cm^{-1} de, damnafFe kompleksinde imin bandı 1621 cm^{-1} de ve damnafCo kompleksinde ise imin bandı 1621 cm^{-1} de kuvveti bir bant olarak gözlenmektedir. damnaf da 1180 cm^{-1} de gözlenen $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilme titreşim bandı ise komplekslerde koordinasyon nedeniyle yüksek frekansa kayar. damnafCr kompleksinde $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilme titreşim bandı 1196 cm^{-1} de , damnafFe kompleksinde 1192 cm^{-1} de ve damnafCo kompleksinde ise 1201 cm^{-1} de gözlenmektedir.

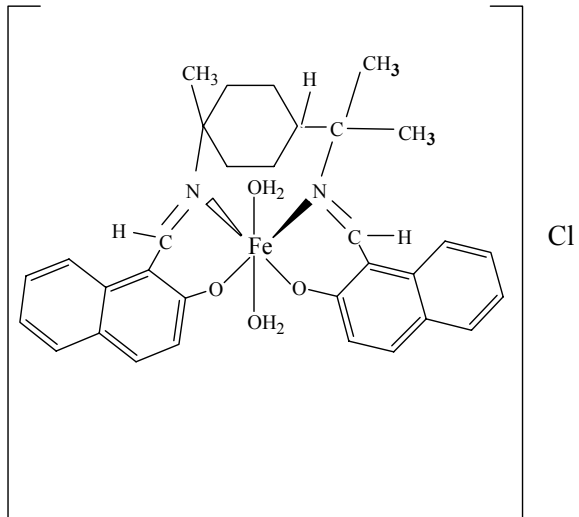
Komplekslerin element analizi ve UV ölçümleri sonucu bileşim oranının M:L =1:1 olduğu belirlenmiştir. Komplekslerin iletkenlik ölçümlerinden (1:1) elektrolit olduğu tespit edilmiştir. TGA/DTA eğrilerine göre komplekslerin kristal ve/veya koordinasyon suyuna sahip olduğu belirlenmiştir. Manyetizma ölçümleri ise komplekslerin paramanyetik olduğunu göstermiştir. Komplekslere ait etkin manyetik moment (μ_{eff}) değerleri Çizelge 4.1. de verilmiştir.

[Cr(damnaf)]Cl•3H₂O kompleksinin TGA eğrisinde (EK-20) 87,27 °C ($\Delta H=-142,38$ J/g) deki % 8,340 lık kütle kaybı yapıda 3 mol kristal suyunun bulunduğunu göstermiştir. 277,49 °C ($\Delta H= -174,64$ J/g) de organik kısmın parçalanmasına ait büyük kütle kaybı gözlenmektedir. [Fe(damnaf)(H₂O)₂]Cl kompleksinin TGA eğrisinde (EK-23) 169,84 °C ($\Delta H=-39,82$ J/g) de % 5,420 lik kütle kaybı yapıda 2 mol koordinasyon suyu olduğunu göstermektedir. 284,03 °C ($\Delta H=-220,53$ J/g) de organik kısmın parçalanmasına ait büyük kütle kaybı gözlenmektedir. [Co(damnaf)]Cl•2H₂O kompleksinin TGA eğrisinde (EK-26) 54,72 °C ($\Delta H=-137,24$ J/g) deki % 6,117 lik kütle kaybı yapıda 2 mol kristal suyunun bulunduğunu göstermiştir. 286,16 °C ($\Delta H= -94,54$ J/g) de organik kısmın parçalanmasına ait büyük kütle kaybı gözlenmektedir.

Bu veriler ışığında damnaf bileşiğinin “dört dişli” ligant gibi davrandığı, Cr ve Co komplekslerinde dörtlü koordinasyona sahip olduğu ve bu komplekslerinin [Cr(damnaf)]Cl•3H₂O ve [Co(damnaf)]Cl•2H₂O kapalı formülünde tetrahedral (T_d) geometriye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Fe kompleksinde ise altılı koordinasyona sahip olduğu ve [Fe(damnaf)(H₂O)₂]Cl•2H₂O kapalı formülünde oktahedral (O_h) geometriye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Klorür iyonu M merkez atomuna bağlanmayıp, katyonik kompleksin “karşıt iyonu” olarak davranmaktadır. damnaf komplekslerinin önerilen yapıları aşağıdaki gibidir:



Şekil 5.5. [M(damnaf)]Cl·nH₂O (M = Cr, Co; n=3,2) komplekslerinin açık yapısı



Şekil 5.6. [Fe(damnaf)(H₂O)₂]Cl kompleksinin açık yapısı

6. YORUM VE ÖNERİLER

Bu çalışmada 1,4-bis(3-aminopropil)piperazin, 1,8-diamino-p-mentan aminleri ile 2-hidroksi-1-naftaldehit tepkimeye sokularak isimleri aşağıda verilen 2 yeni Schiff bazı ve onların Cr(III), Fe(III),Co(II) klorür tuzları ile 6 tane kompleksi sentezlenmiştir.

1,4-bis[3-(2-hidroksi-1-naftaldimin)propil]piperazin

- [1,4-bis[3-(2-hidroksi-1-naftaldimin)propil]piperazin] krom(II) klorür•trihidrat
- [1,4-bis[3-(2-hidroksi-1-naftaldimin) propil] piperazinadiqua] demir(III) klorür
- [1,4-bis[3-(2-hidroksi-1-naftaldimin) propil]piperazin]kobalt(III) klorür• dihidrat

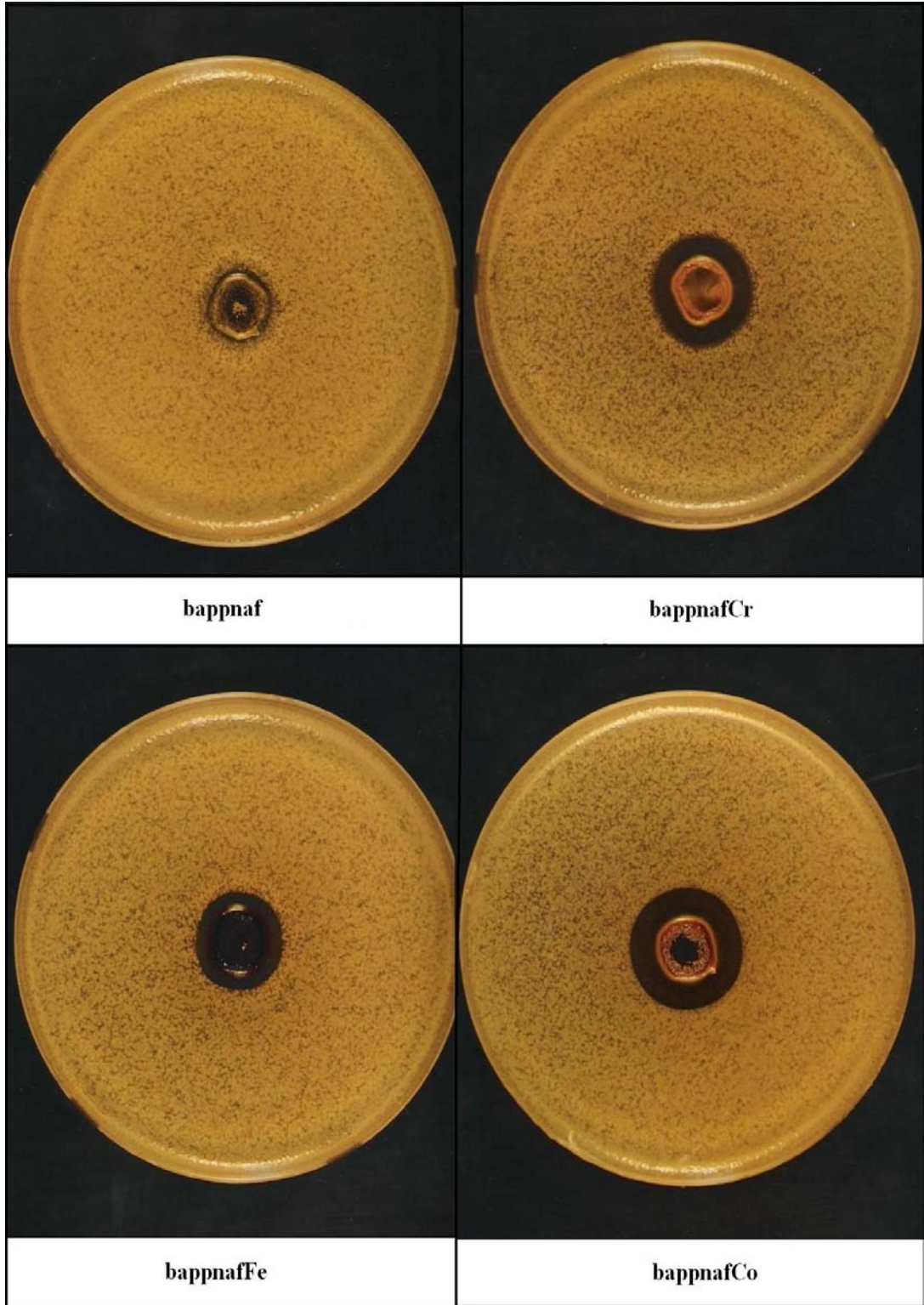
1,8-bis(2-hidroksi-1-naftaldimin)-p-mentan

- [1,8-bis(2-hidroksi-1-naftaldimin)-p-mentan] krom(III) klorür•trihidrat
- [1,8-bis(2-hidroksi-1-naftaldimin)-p-mentandiaqua] demir(III) klorür
- [1,8-bis(2-hidroksi-1-naftaldimin)-p-mentan] kobalt(III) klorür•dihidrat

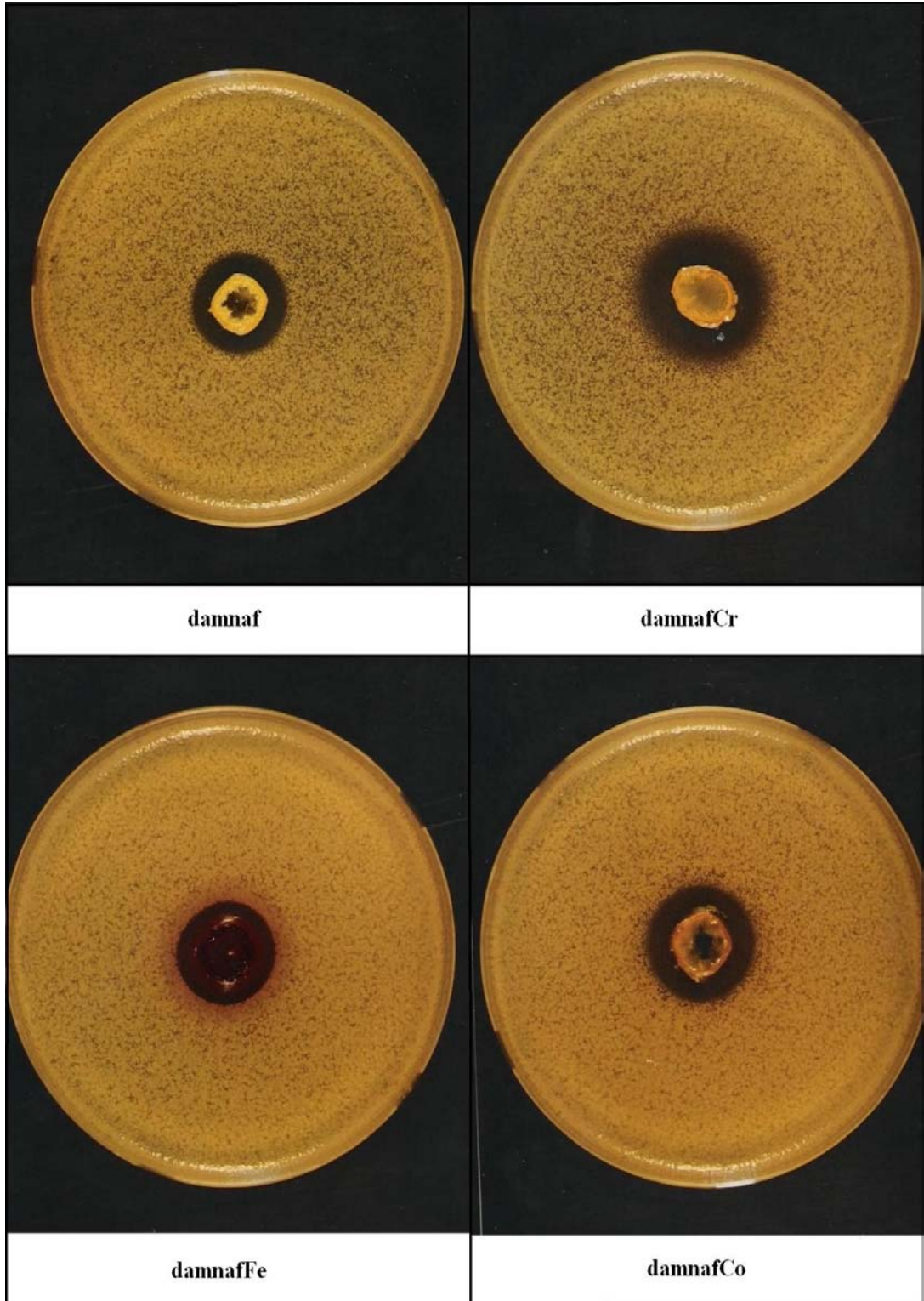
Dappnaf ve damnaf bileşiklerinin yapısı $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR, LC-MS gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Schiff bazlarında amin/aldehit oranı 1:2 dir, verici atomları ise her iki imin azotu ve halkaya bağlı her iki hidroksit oksijenidir.

Komplekslerde M:L oranı 1:1 dir, bappnaf komplekslerinin kapalı formülleri $[\text{M}(\text{bappnaf})]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M= Cr,Co; n=3,2) ve $[\text{Fe}(\text{bappnaf})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, damnaf komplekslerinin kapalı formülleri ise $[\text{M}(\text{damnaf})]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M= Cr,Co; n=3,2) ve $[\text{Fe}(\text{damnaf})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ olarak belirlenmiştir. Bu komplekslerin, yapıları element analizi, spektrofotometrik yöntemler, manyetik duyarlık, iletkenlik ve TGA/DTA yöntemleri ile belirlenmiştir. Kompleksler monomerik olarak elde edilmiştir. Cr ve Co komplekslerinde koordinasyon sayısı dördür(T_d), Fe komplekslerinde ise koordinasyon sayısı altıdır(O_h).

Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin biyolojik öneme sahip olduğu bilinmektedir. Bu nedenle sentezlenen bappnaf, damnaf ve komplekslerinin 0,02 g numune/2mL DMSO derişiminde, katı besiyeri (Mueller Hinton Agar) ortamında *Bacillus cereus* bakterisine karşı antimikrobiyal aktiflikleri incelenmiştir (33). *Bacillus cereus* a karşı bappnaf antimikrobiyal aktiflik göstermezken bappnafCr da aktif bölgenin çapı 10 mm, bappnafFe de 6 mm ve bappnafCo da 11 mm dir. Damnaf ve kompleksleri antimikrobiyal aktiflik gösterir, damnaf da aktif bölgenin çapı 9 mm iken komplekslerinde 10 mm dir. Schiff bazlarının ve komplekslerinin antimikrobiyal aktifliklerini gösteren fotoğraflar aşağıda verilmektedir:



Resim 6.1. Bappnaf ve komplekslerinin *Bacillus cereus* bakterisine karşı antimikrobiyal aktif bölge oluşumu



Resim 6.2. Damnaf ve komplekslerinin *Bacillus cereus* bakterisine karşı antimikrobiyal aktif bölge oluşumu

KAYNAKLAR

1. Moses, K.,Woode, R., Bryan, R., F. And Adzei Bekoe, D.,. *Acta Cryst. C*, 43: 2324-2327. (1987).
2. You Z.-L., Zhu H. L., Liu W.S.,”Solvolthermal Syntheses and Crystal Structures of Three Linear Trinuclear Schiff Base Complexes of Zinc(II) and Cadmium(II)”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630: 1617-1622 (2004).
3. Jeong B.G., Rim C.-P.,Chae H.-N., Chio K.-H., Nam K.-C., Cho Y.-K., Synthesis and Characterization of schiff Base-Cu(II) Complexes Derived from 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde and Aliphatic Diamines”, *Bull. Korean. Chem. Soc*, 17: 688-689 (1996)
4. Reddy K.H.,Reddy P.S., Nuclease activity of mixed ligand complexes of copper(II) with heteroaromatic derivatives and picoline”, *Transition Metal Chemistry*, 25: 505-510 (2000).
5. Berger , Kurtz, J., Katedski., E., “ Poly- L-proline”, *J. Am. Chem. Soc.*, 76: 552-5554 (1954).
6. Nawar, N., Hosny, N. M., “Transition Metal Complexes of 2-Acetylpyridine *o*-Hydroxybenzoylhydrazone (APo-OHBH): Their Preparation , Characterisation and Antimicrobial Activity”, *Chem. Pharm. Bull.*, 47(7): 944-949 (1999).
7. Turpin , J.A., Buckheit, R.W., Derse D., et al., “Inhibition of Acute-, Latent-, and Chronic- Phase Human Immunodeficiency Virus Type 1 (HIV-1) Replication by a Bistriazoloacridone Analog That Selectivity Inhibits HIV-1 Transcription” , *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 42(3): 487- 494 (1998).
8. Ryckebusch A., Poulain R.D., Fontaine M.-A. D., Vandaele R., Mouray E., Grellier P., Sergheraert, “Synthesis and Antimalarial Evaluation of new 1,4-bis(3-aminopropyl)piperazine Derivatives”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letter*,13: 3783-3787 (2003).
9. Gündüzalp B. A., “Yeni Tiyoferen ve Furan Karboksamit Bileşikleri İle Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 2-48 (2005).
10. Yurt A., Balaban A., Üstün Kandemir S., Bereket G., Erk B., “Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel”, *Materials Chemistry and Physics*, 85: 420-426, (2004).

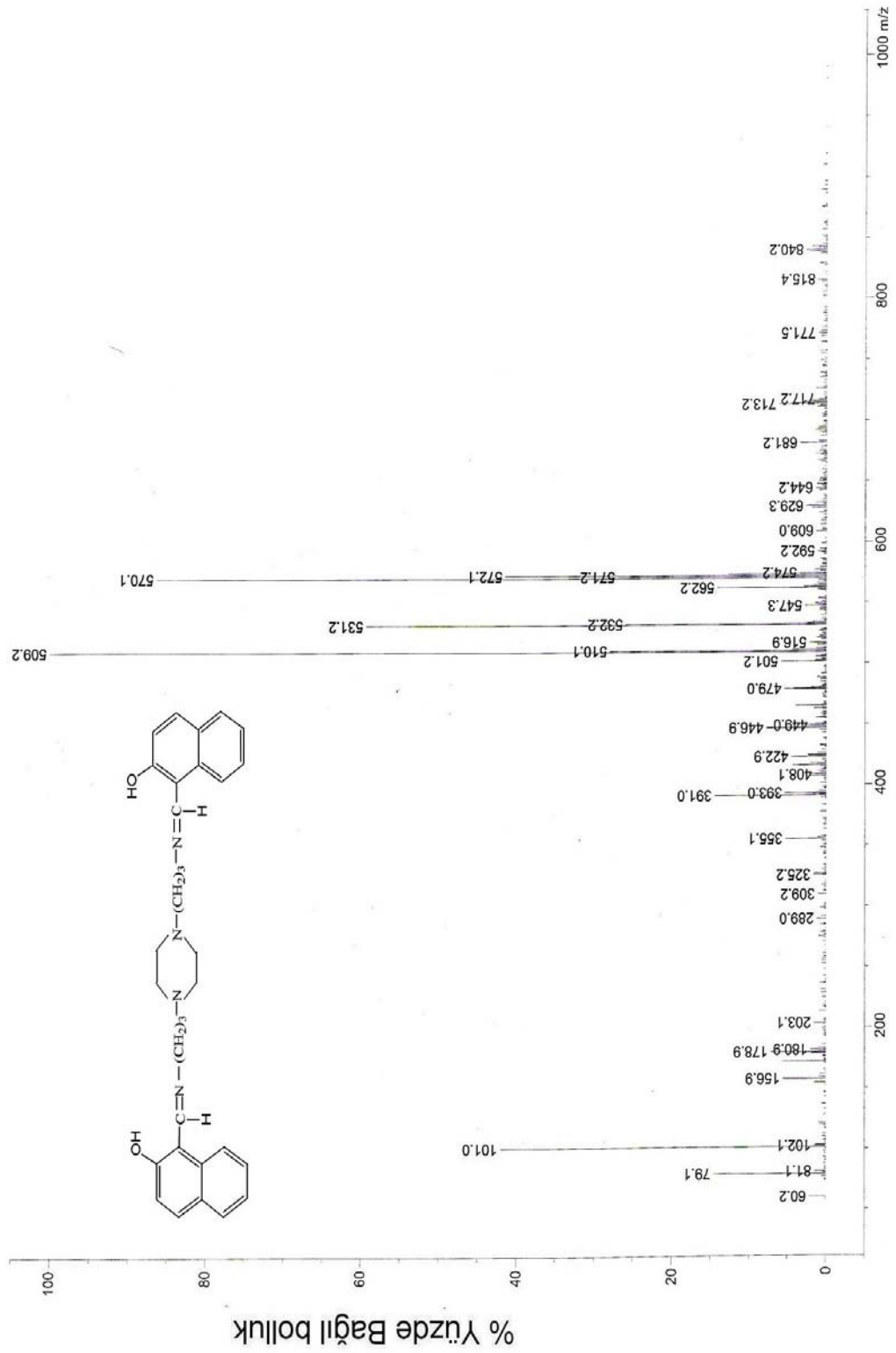
11. Yurt A., Bereket G., Kıvrak A., Balaban A., Erk B., “Effect of Schiff Base containing pyridyl group as corrosion inhibitors for low carbon steel in 0.1 M HCl”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35: 1025-1032 (2005).
12. Cotton F.A., Wilkinson, G., “Advanced Inorganic Chemistry.” 3th ed., *John Wiley & Sons Inc.*, New York , 836-838, 846, 892-894 (1972).
13. Atakol O., Tatar L., Akay M.A., Ülkü D., “Crystal Structures of $[\mu\text{-n},\text{N}']\text{-bis(salisilidene)-3-propanediaminatozinc(II)Homodinuclear Complex Metanol Solvate}$ ”, *Analytical Sciences*, 15: 199-200 (1999).
14. Aksu M., “Çinko(II)Kadmiyum(II) ve Hg(II) İyonları ile Schiff Bazları Arasında Mono-, Di- ve Tri nükleer Komplekslerin Hazırlanması ve Analitik Amaçla Kullanılabilirliklerinin Araştırılması” , Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 14-19 (2001).
15. Özdemir Ü., “Çeşitli Mangan ve Kobalt Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Yeşil Bitkilerin Fotosentezindeki Katalizör Rollerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2000).
16. Lima, R.L., Teixeira, L.R.S., Carneiro, T.M.G., Beraldo, H., “Nickel(II), Copper(I) and Copper(II) Complexes of Bidentate Heterocyclic Thiosemicarbazones”, *J. Braz. Chem. Soc.*, 10(3): 184-188 (1999).
17. Fessenden, R.J., Fessenden, S.S., , “Organic Chemistry 4th Ed.”, *Brooks/Cole Publishing Company*, California, (1980)
18. Brown, H. C., Tsukamoto, A., “Selective Reductions. V. Partial Reduction of Tertiary Amides by Lithium Di- and Triethoxy Aluminohydrides- A New Aldehyde Synthesis Via the Dimethylamides”, *J. Amer. Chem. Soc.* ,86: 1089 (1964).
19. Strekowski, L., Say, M., Zegrocka, O., Tanious, F. A., Wilson, W. D., Manzel, L., Macfarlane, D. E., “Bis-4-aminoquinolines: Novel Triple-Helix DNA, Interacalators and Antagonists of Immunostimulatory CpG-Oligodeox nucleotides”, *Bioorg. Med. Chem* , 11: 1079-1085 (2003).
20. Ibrahim, G., Khan, M.A., Richomme, P., Baitich, B. O., Bouet, G.M., “ Synthesis and characterization of metallic complexes of 3-(2-furyl) 2-propenal semicarbazone with d element dihalides”, *Polyhedron*, 16(19): 3455-346 (1997).
21. Bodanszky, M., “Principles of Peptide Synthesis 2nd ed.”, *Springer-Verlag*, New York, (1952).

22. Brown, H. C., Tsukamoto, A., "Selective Reductions. V. Partial Reduction of Tertiary Amides by Lithium Di- and Triethoxy Aluminohydrides- A New Aldehyde Synthesis Via the Dimethylamides", *J. Amer. Chem. Soc.*, 86: 1089 (1964).
23. Evans, D. A., Britton, T. C., "Electrophilic Azide Transfer to Chiral Enolates. A General Approach to the Assymmetric Synthesis α -Amino Acids", *J. Amer. Chem. Soc.* 109 (22): 6881 (1987).
24. Barnes, D., Chapman, R. L., Stephens, F. S., Vagg, R. S., " Studies on the Metal-Amide Bond. VII. Metal Complexes of the Flexible N₄ Ligand N, N'-Bis (2'-pyridine-carboxamide)1,2-ethane", *Inorganica Chimica Acta*, 51: 155-162 (1981).
25. Strekowski, L., Say, M., Zegrocka, O., Tanious, F. A., Wilson, W. D., Manzel, L., Macfarlane, D. E., "Bis-4-aminoquinolines:Novel Triple-Helix DNA, Intercalators and Antagonists of Immunolstimulatory CpG-Oligodeox nucleotides", *Bioorg. Med. Chem* , 11: 1079-1085 (2003).
26. Ibrahim, G., Chebli, E., Khan, M.A., Bouet, G.M., " Metallic complexes from 2-furaldehyde semicarbazone and 5-methyl-(2-furaldehyde)semicarbazone", *Transition Metal Chemistry*, 24: 294-298 (1999).
27. Ibrahim, G., Khan, M.A., Bouet, G.M., "Complexes of 2-furaldehyde 4-phenyl semicarbazone ", *Transition Metal Chemistry*, 12: 2734-2737 (2002).
28. Sönmez, M., "Synthesis and characterization of copper(II), nickel(II), cadmium(II), cobalt(II) and zinc(II) complexes with 2-Benzoyl-3-hydroxy-1-naphthylamino-3-phenyl-2-propen-1-on", *Turk J. Chem.*, 25: 181-185 (2001).
29. Erdik, E., Silverstein "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler 2. baskı", *Gazi Kitapevi*, Ankara, (1998).
30. Wendtlandt, W., "Thermal Analysis 2nd ed.", *John Willey&Sons Inc.*, NewYork, 160-164 (1986).
31. Laplace, L. A., Rogers, M. T., " cis and trans Configurations of the Peptide in N-Monosubstituted Amides by Nuclear Magnetic Resonance", *J. Amer. Chem. Soc.*, 86: 337 (1964).
32. Nawar, N., Hosny, N. M., "Synthesis, spectral and antimicrobial activity studies of o-aminoacetophenone o- hydroxybenzoylhydrazone complexes", *Transition Metal Chemistry*, 25: 1-8 (2000).

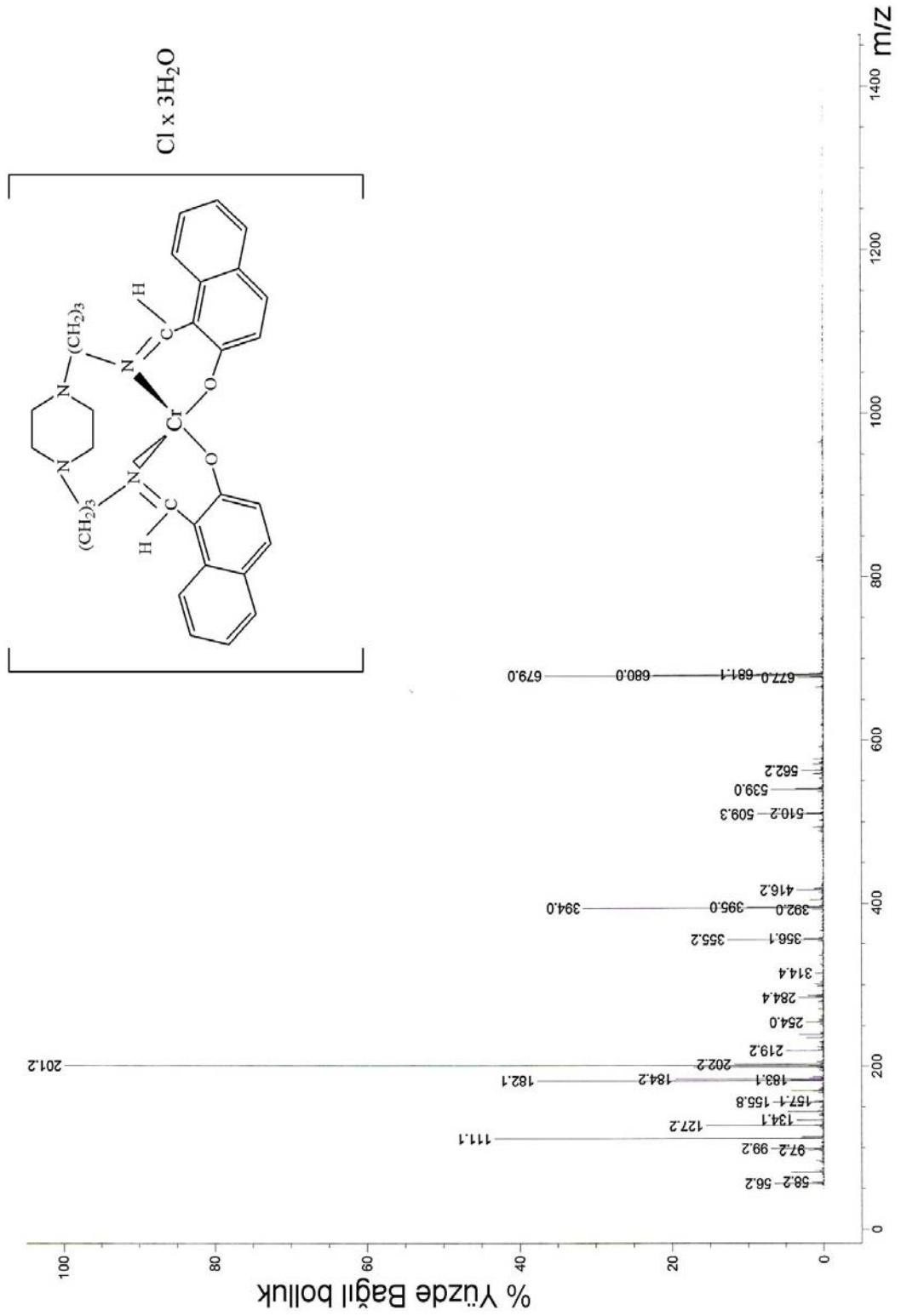
33. Dodoff, N.I., Özdemir, Ü., Karacan, N., Georgieva, M.C., Konstantinov, S.M., Stefanova, M.E., "Schiff Bases of Methanesulfonylhydrazine. Synthesis, Spectroscopic Characterization, Conformational Analysis and Biological Activity" **Z. Naturforsch**, 54(B): 1553-1562 (1999).

E K L E R

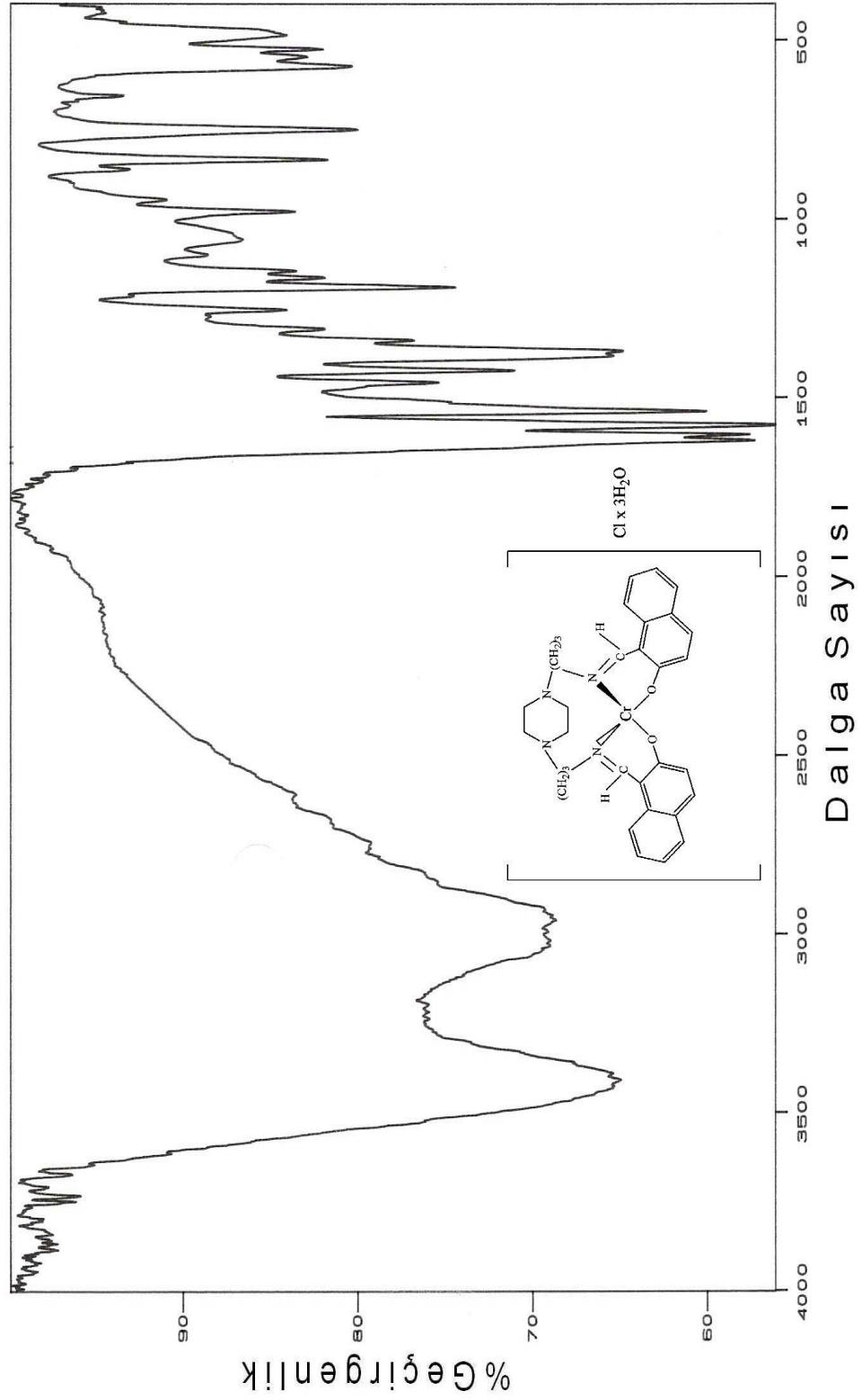
EK- 3 Bappnaf in Kütle Spektrumu



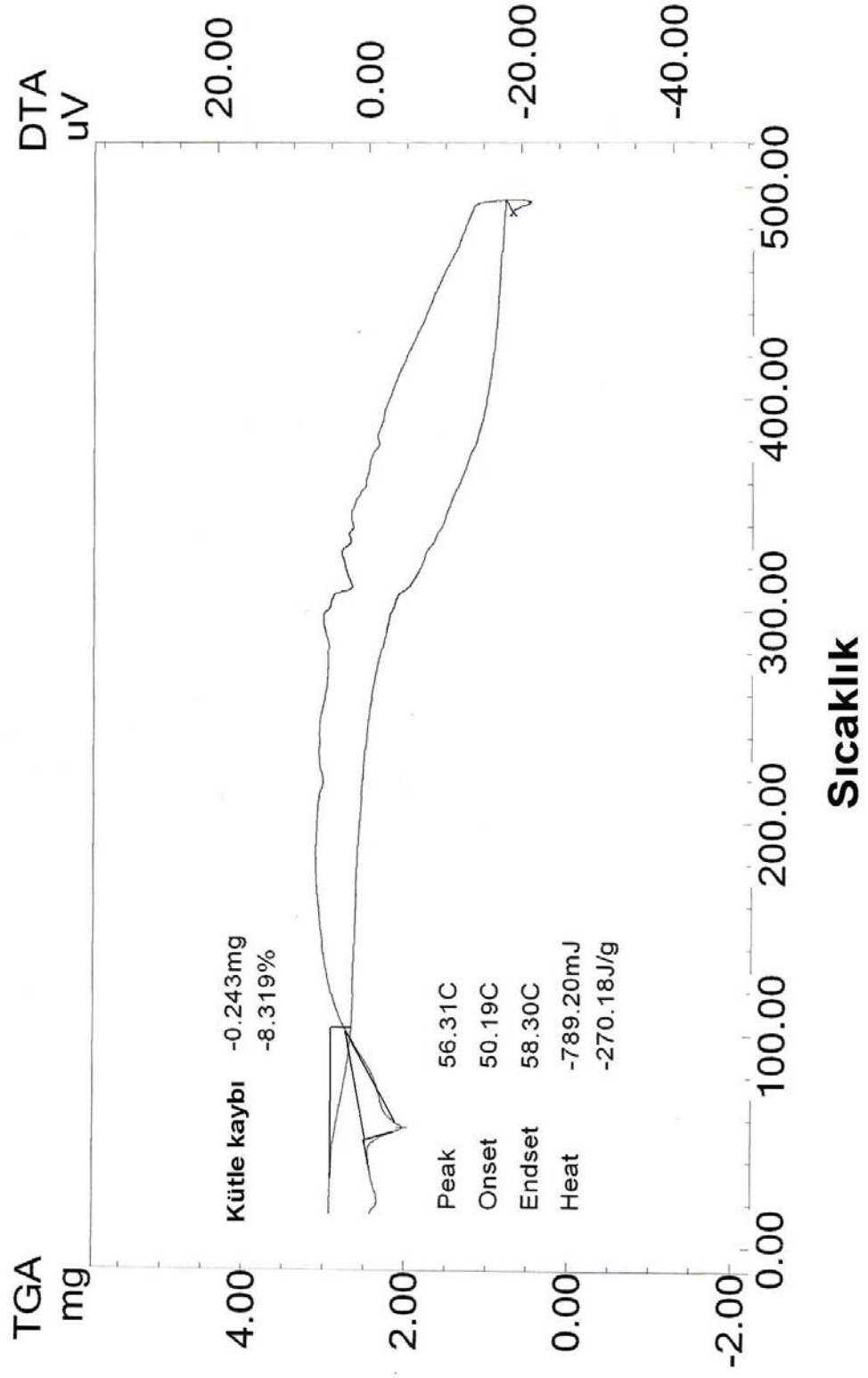
EK- 5 BappnafCr un Kütle Spektrumu



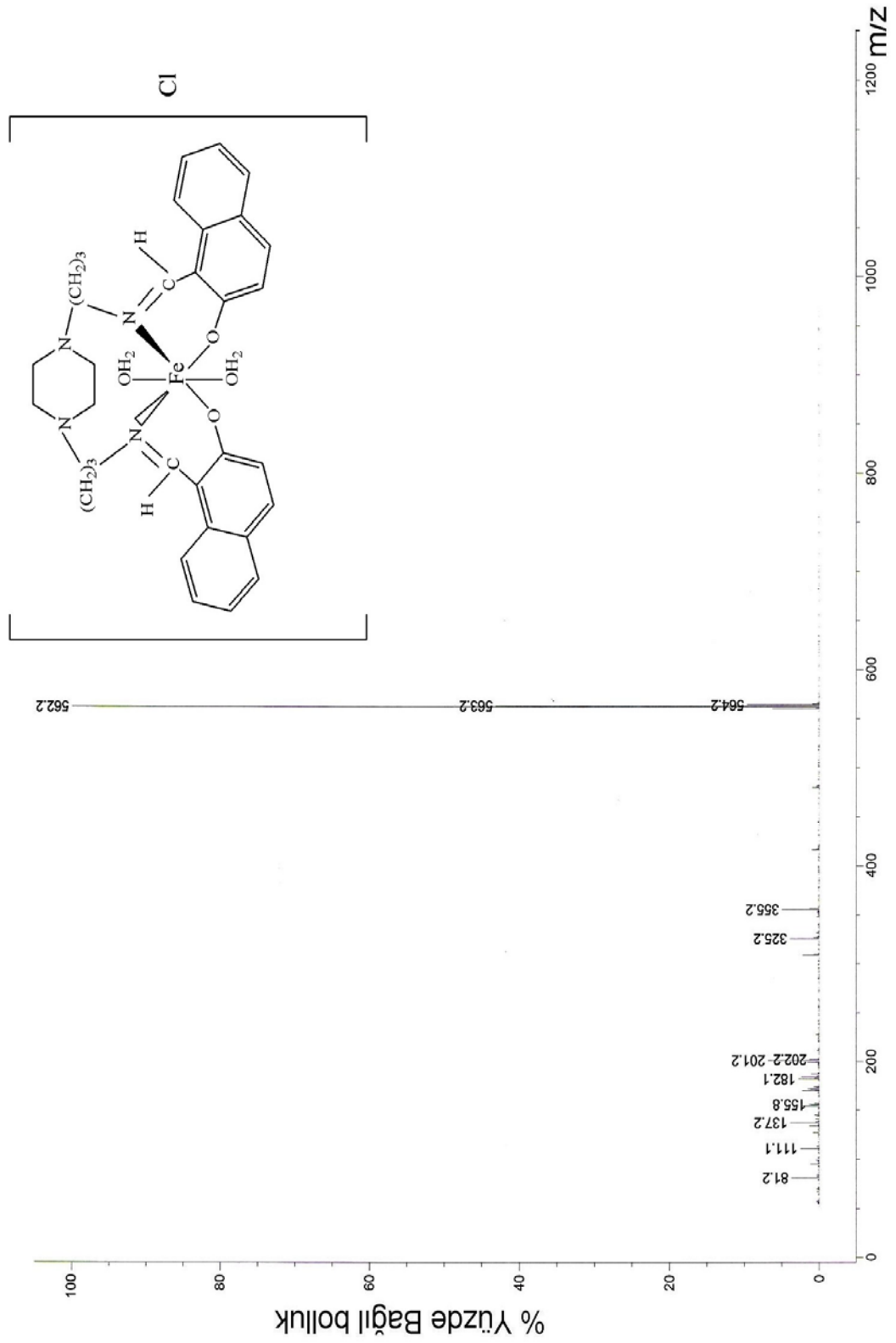
EK- 6 BappnafCr un FTIR Spektrumu



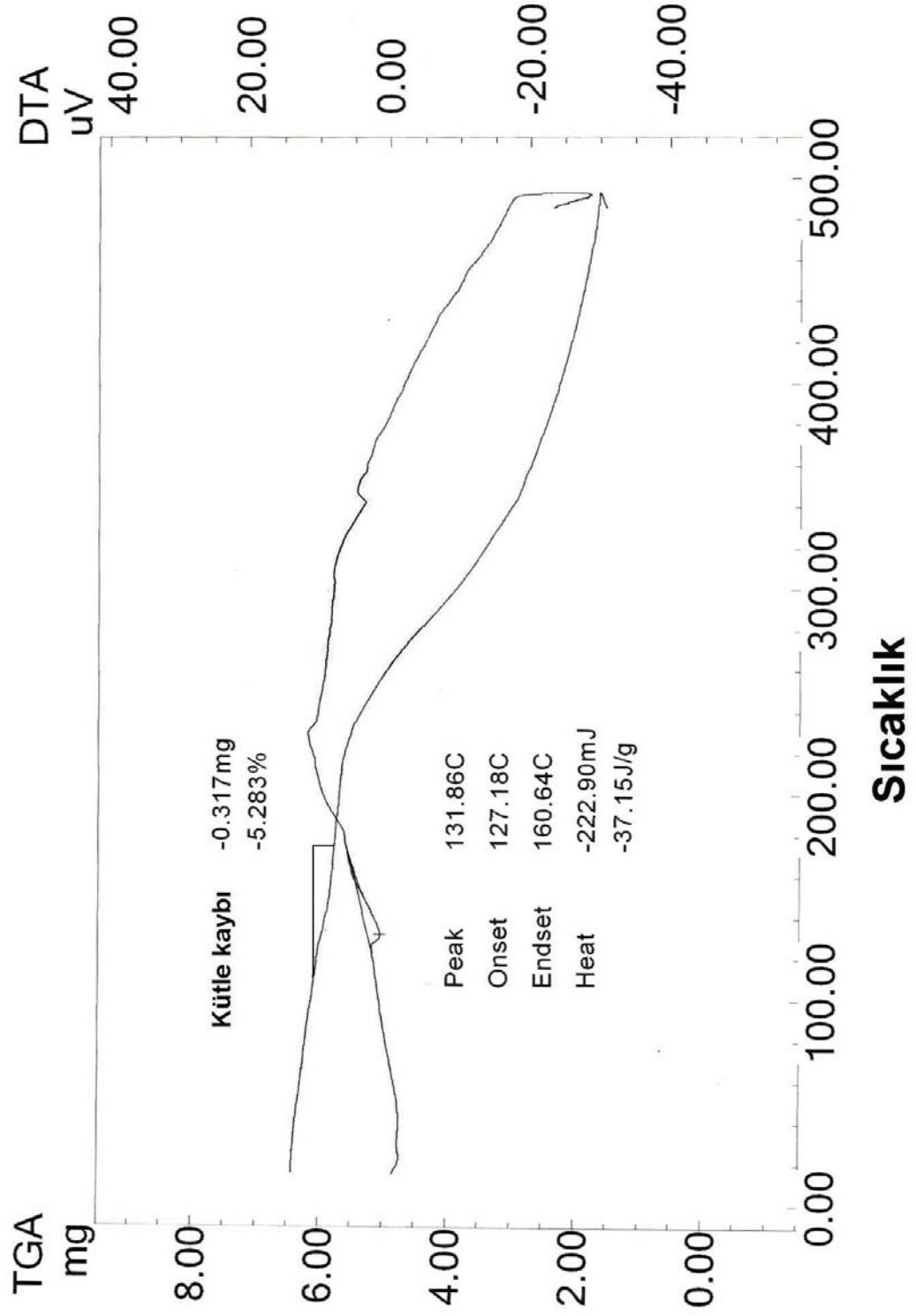
EK-7 BappnafCr un Termogramı



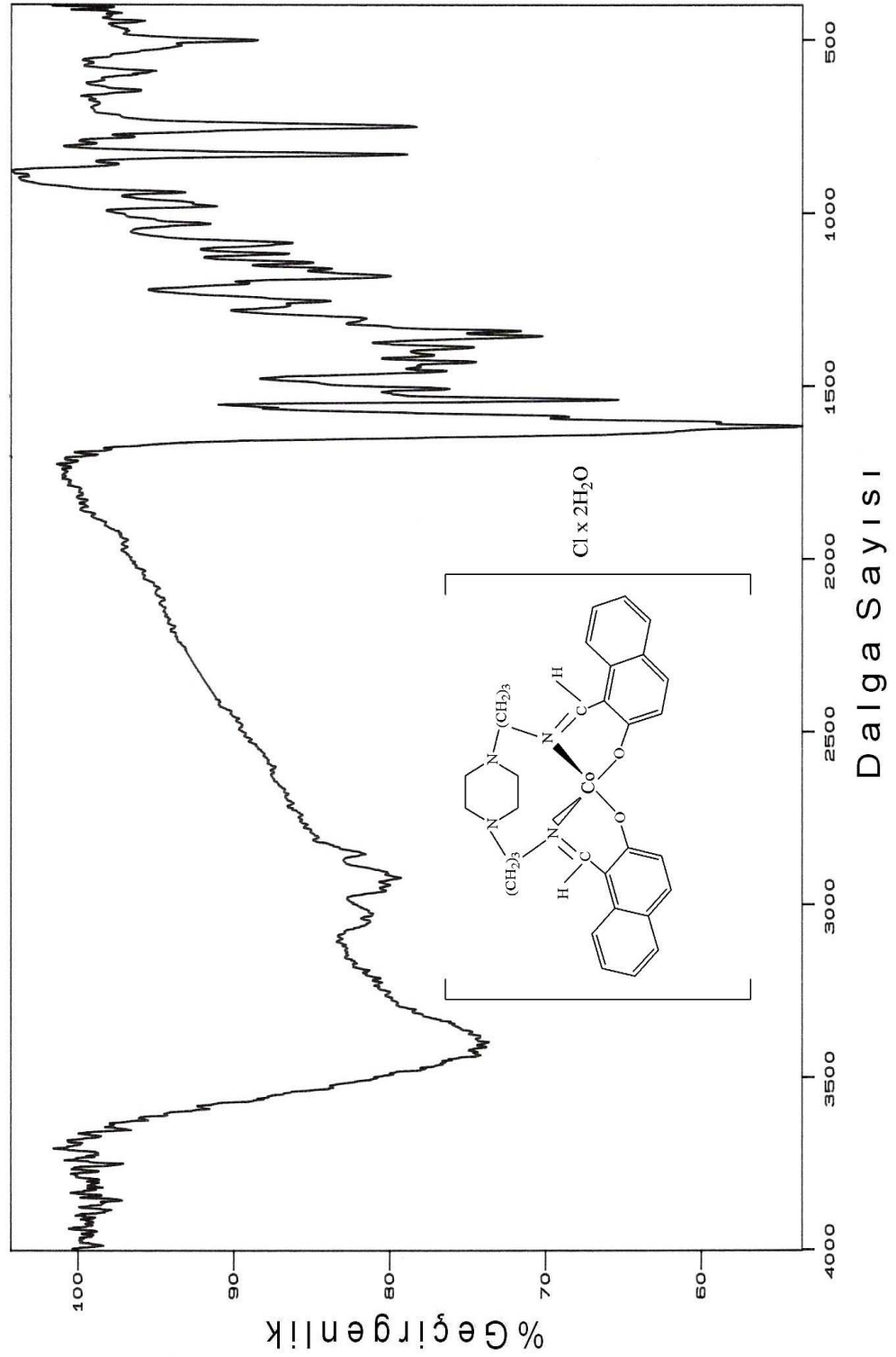
EK-8 BapnaFe in K tle Spektrumu



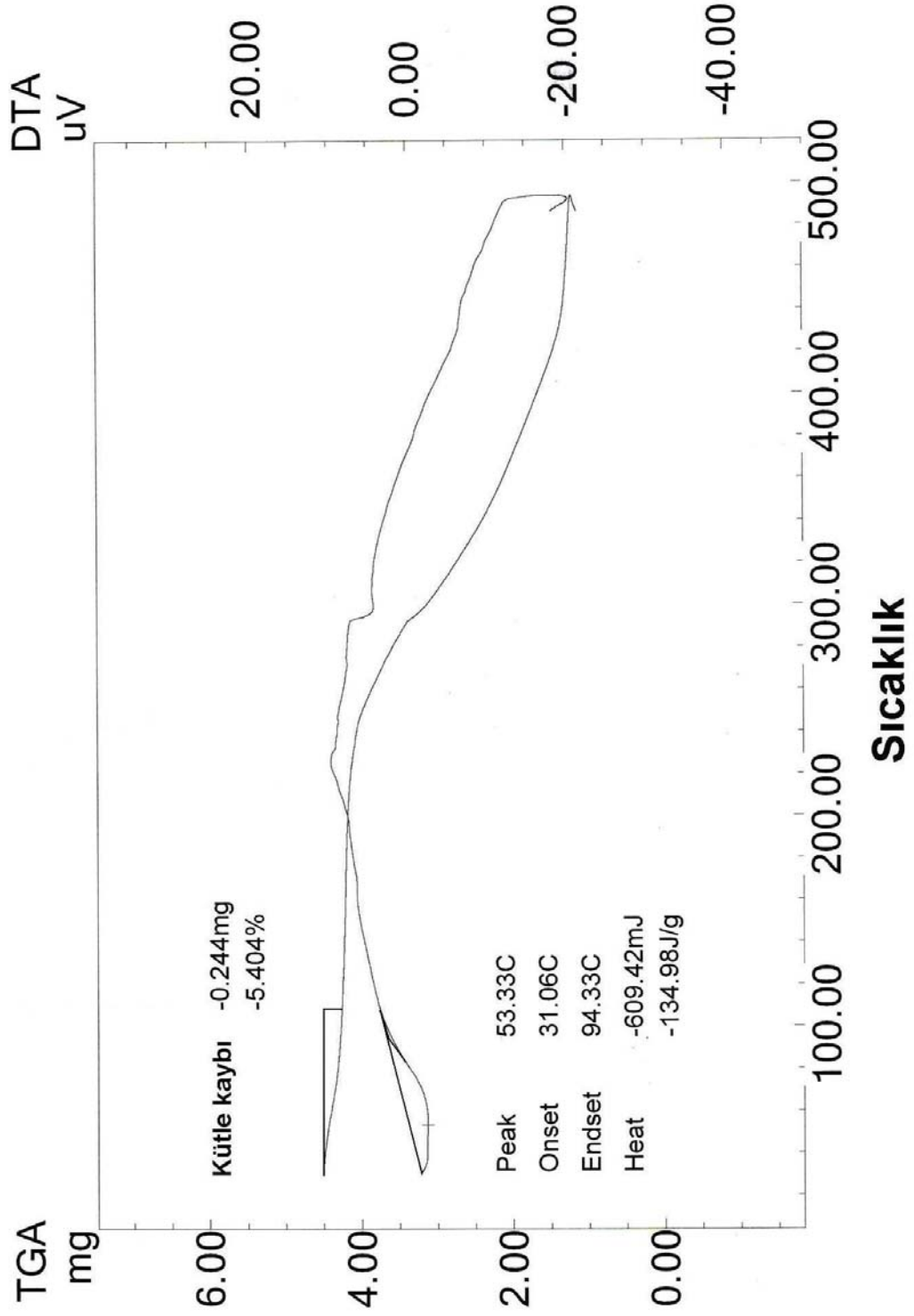
EK-10 BappnafFe nin Termogramı



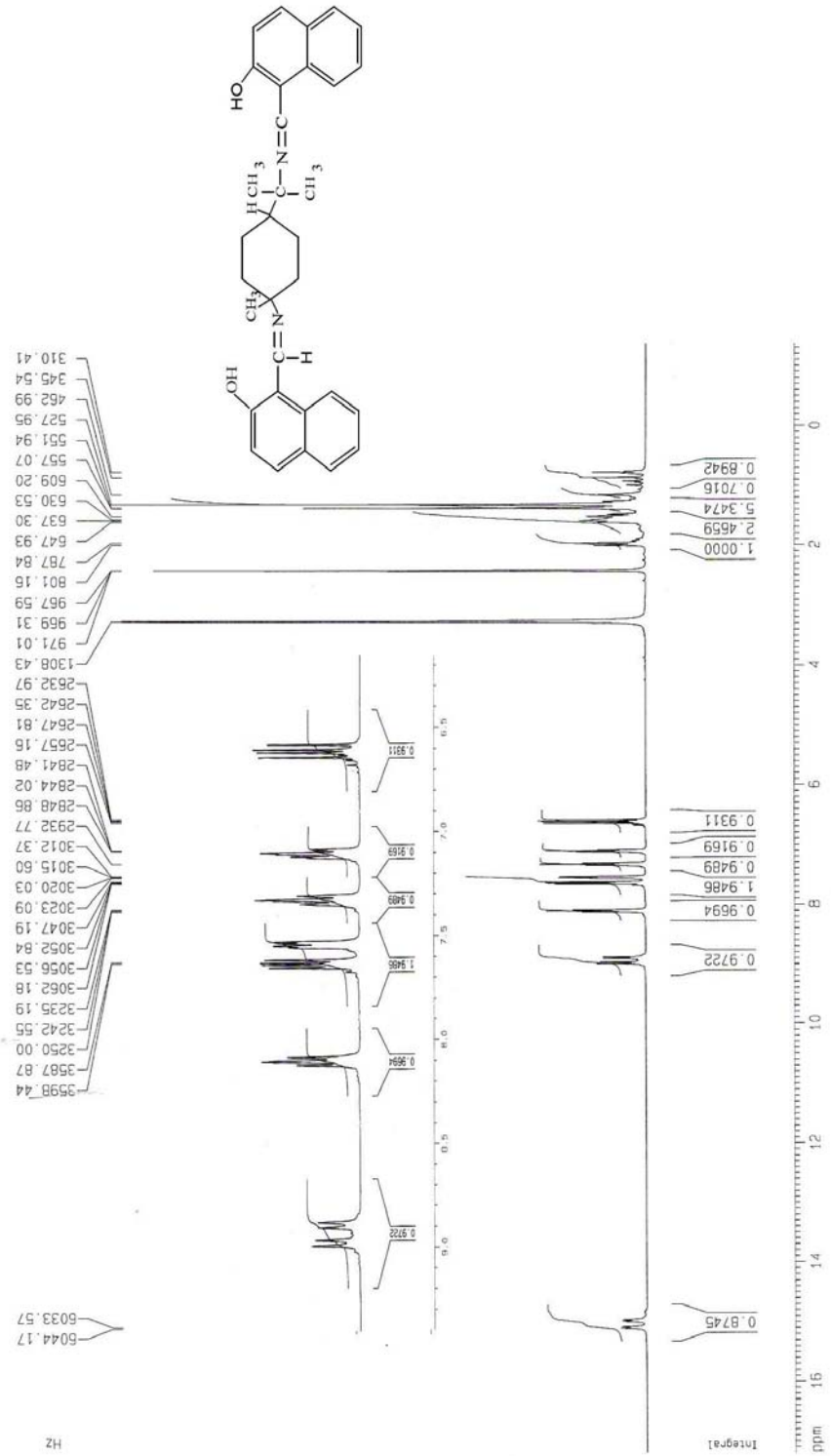
EK-12 BappnafCo in FTIR Spektrumu

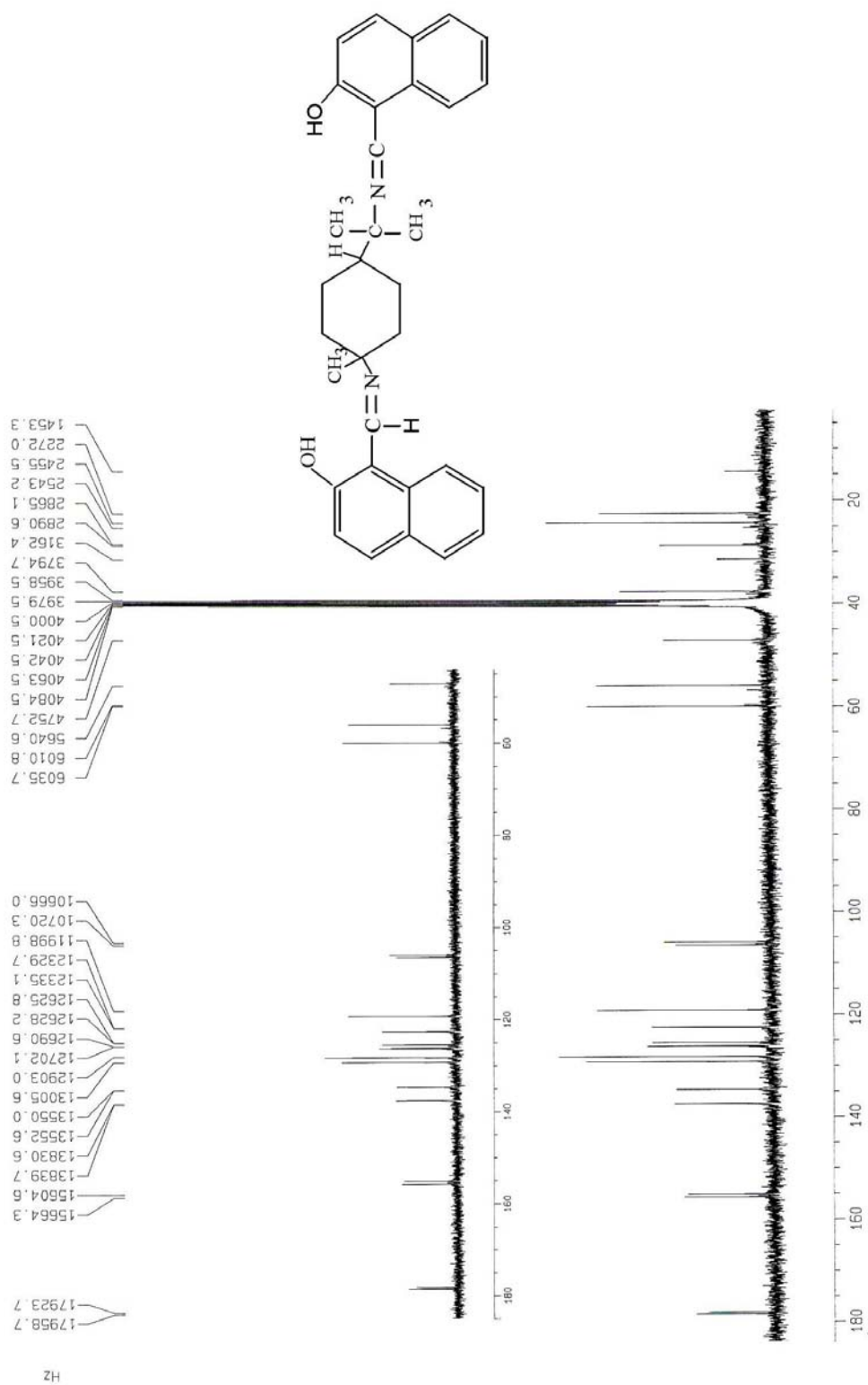


EK-13 BappnafCo in Termogramı

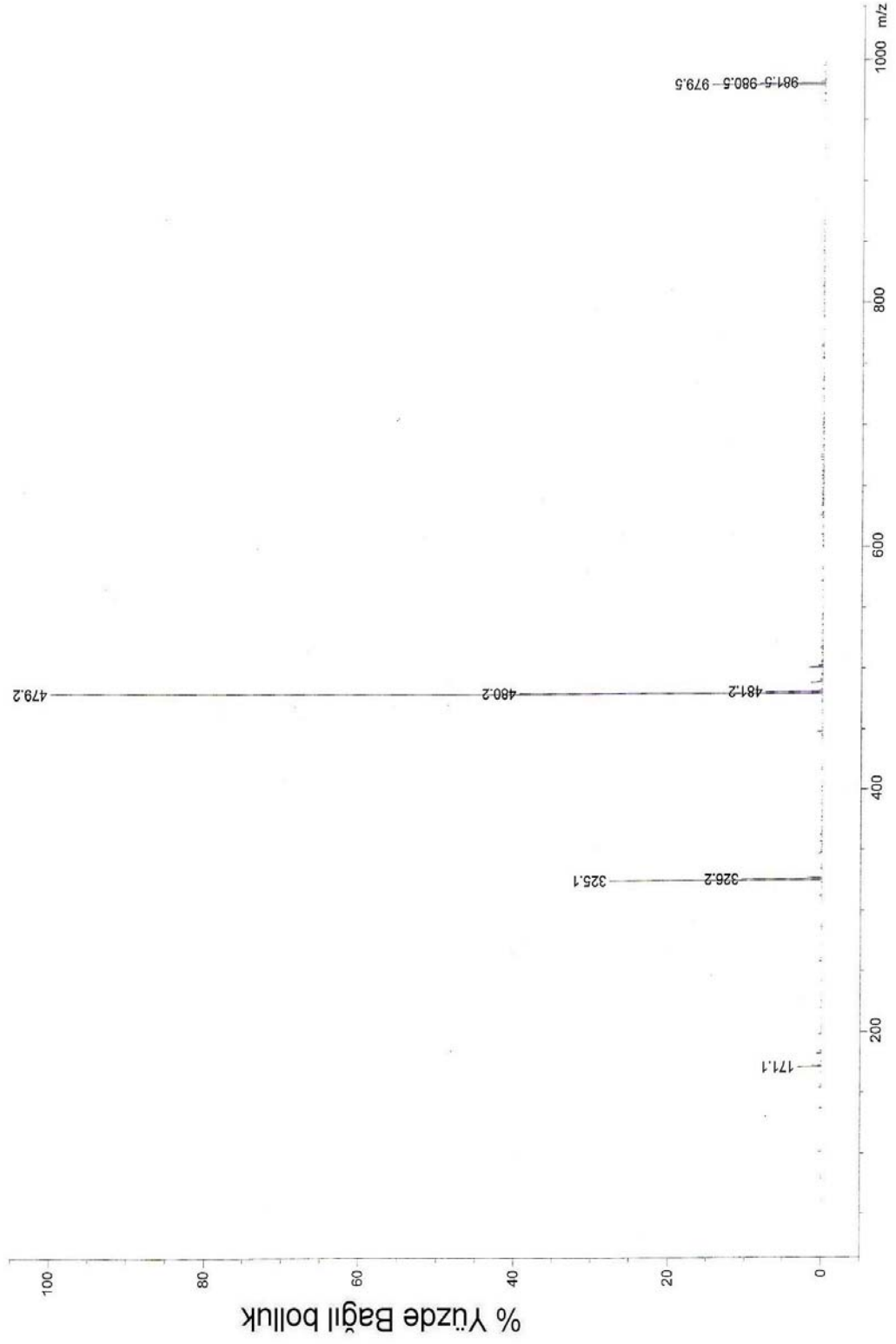


EK-14 Damnaf in ^1H NMR Spektrumu

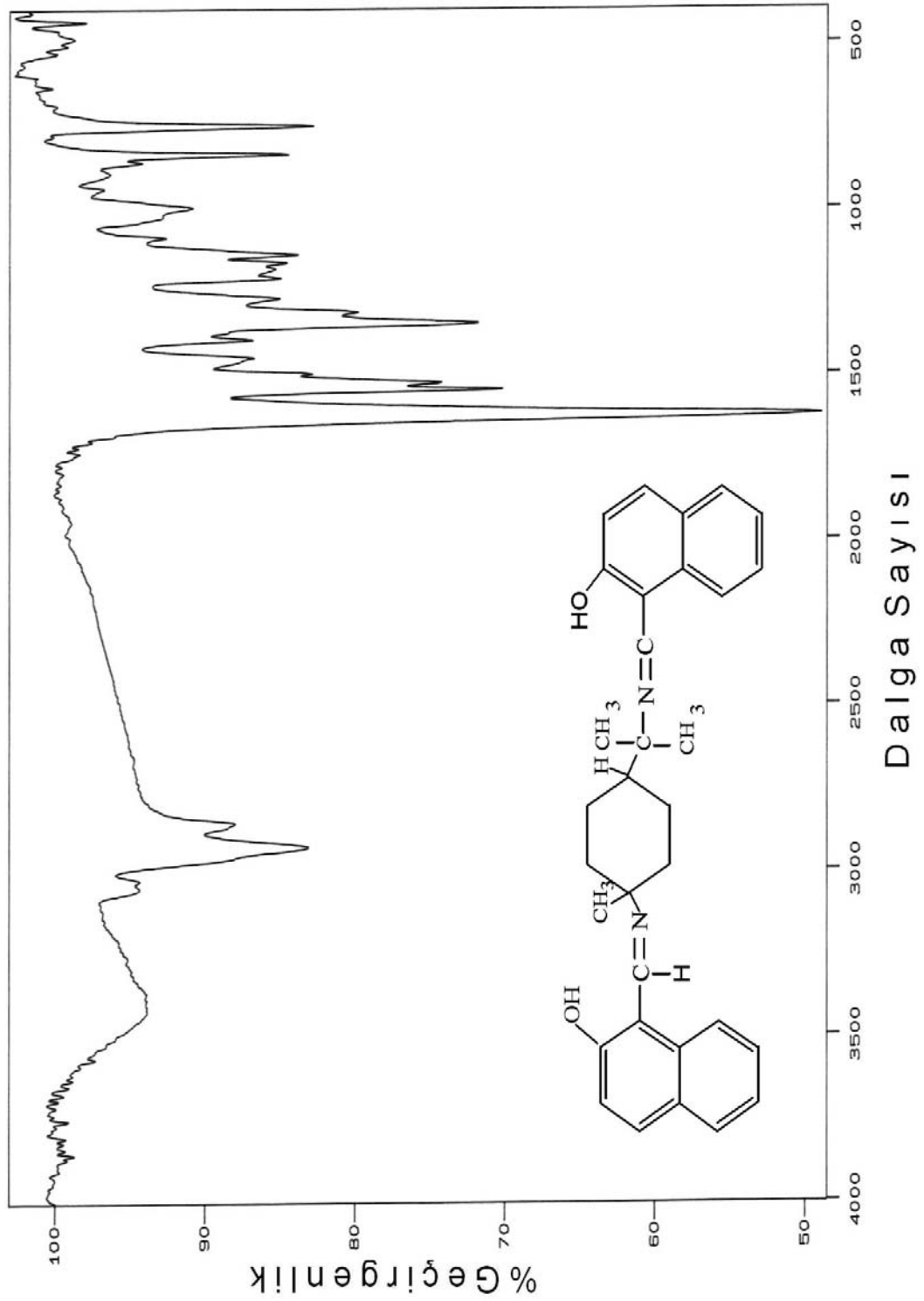


EK-15 Damnaf in ^{13}C NMR Spektrumu

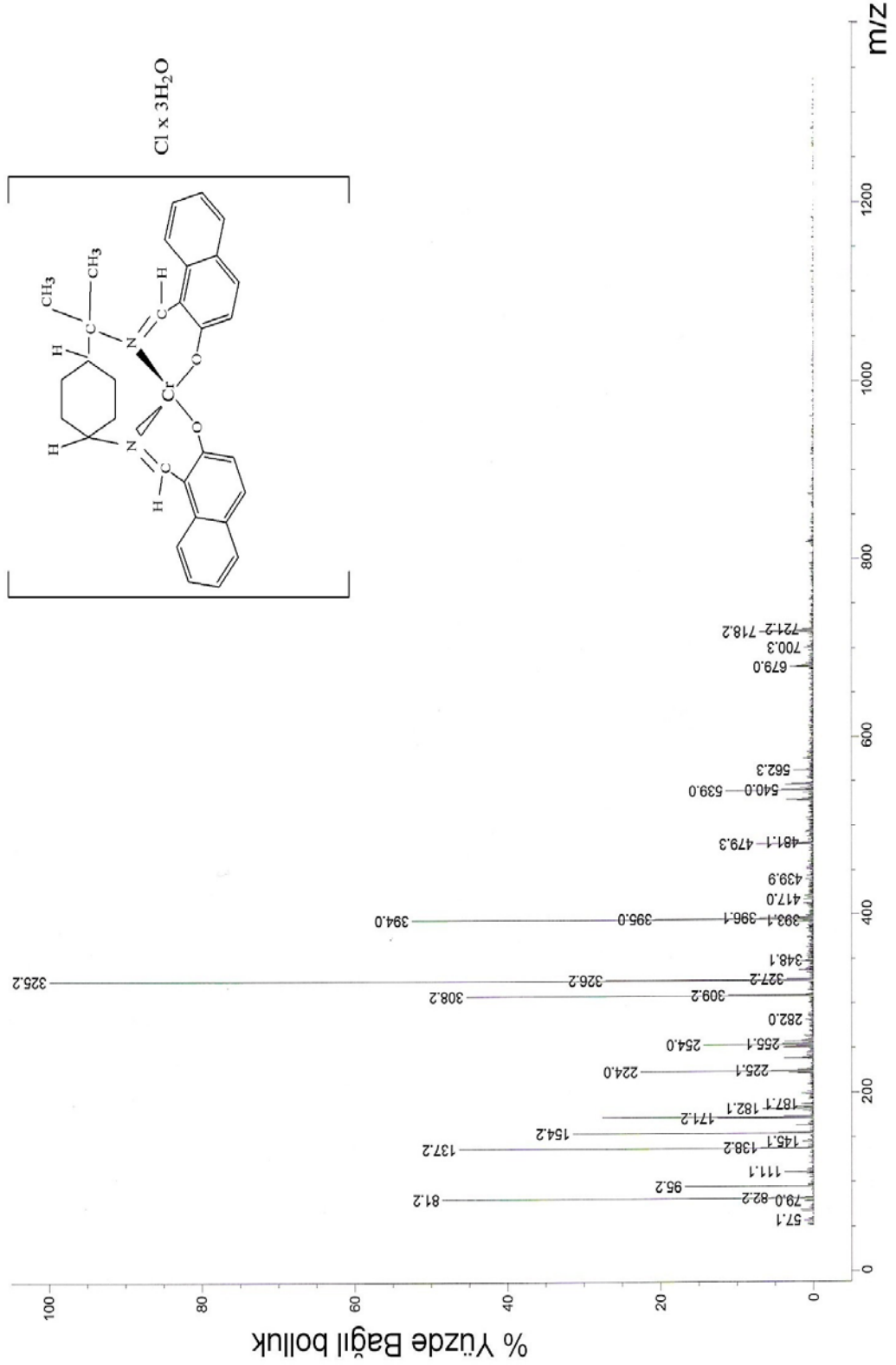
EK-16 Damnaf ın Küt le Spektrumu



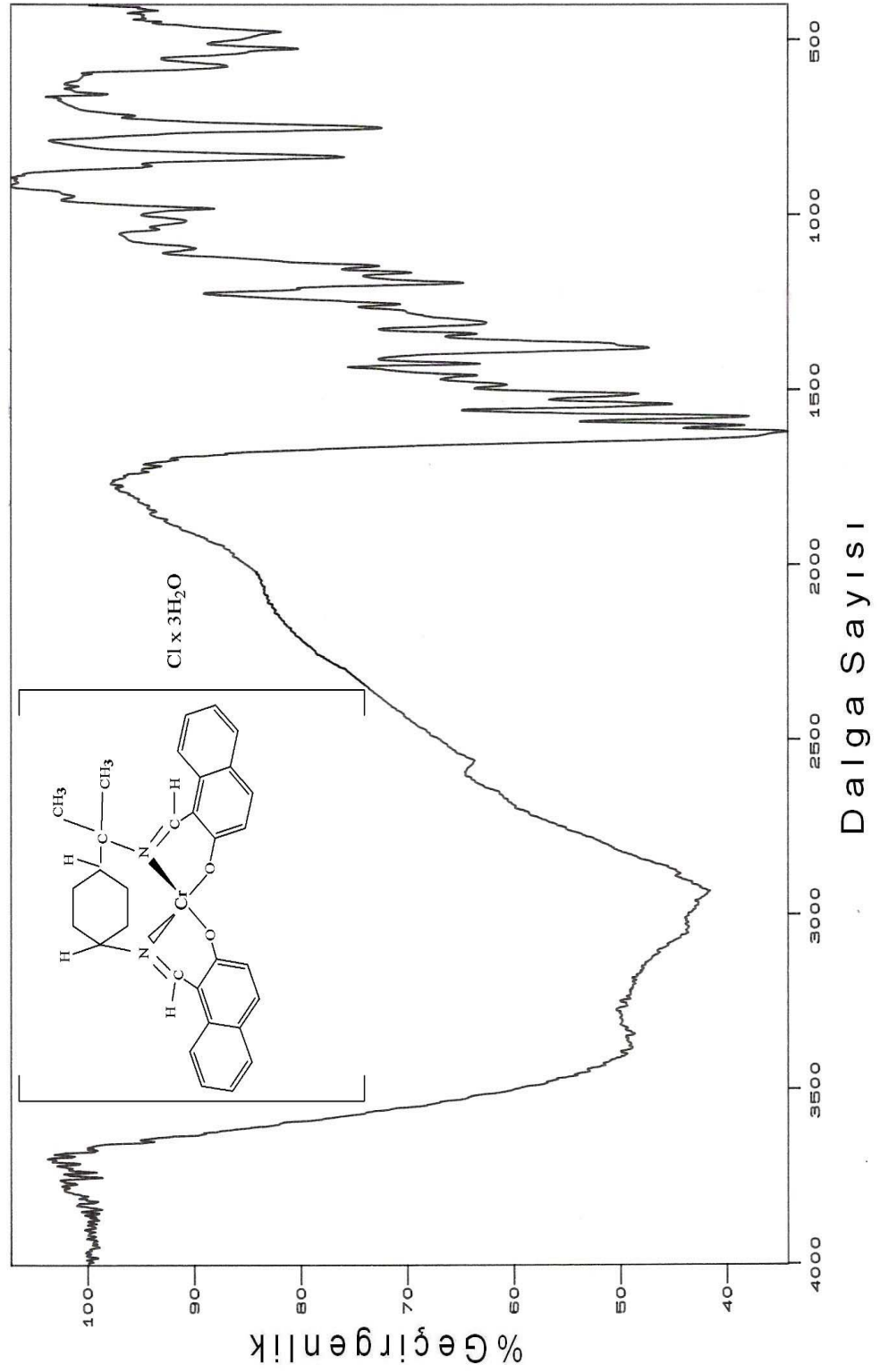
EK-17 Damnaf in FTIR Spektrumu



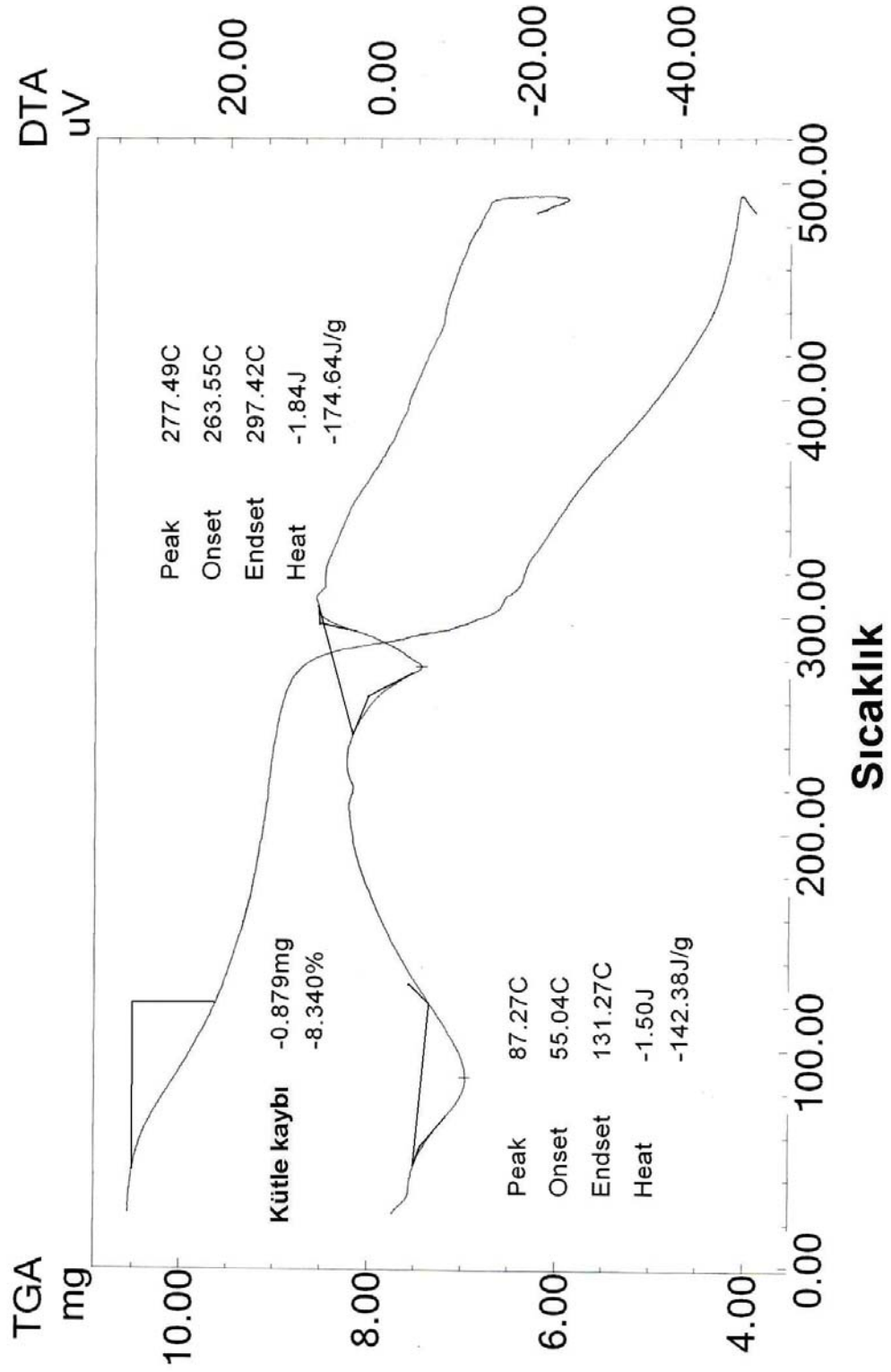
EK-18 DamnafCr un K tle Spektrumu



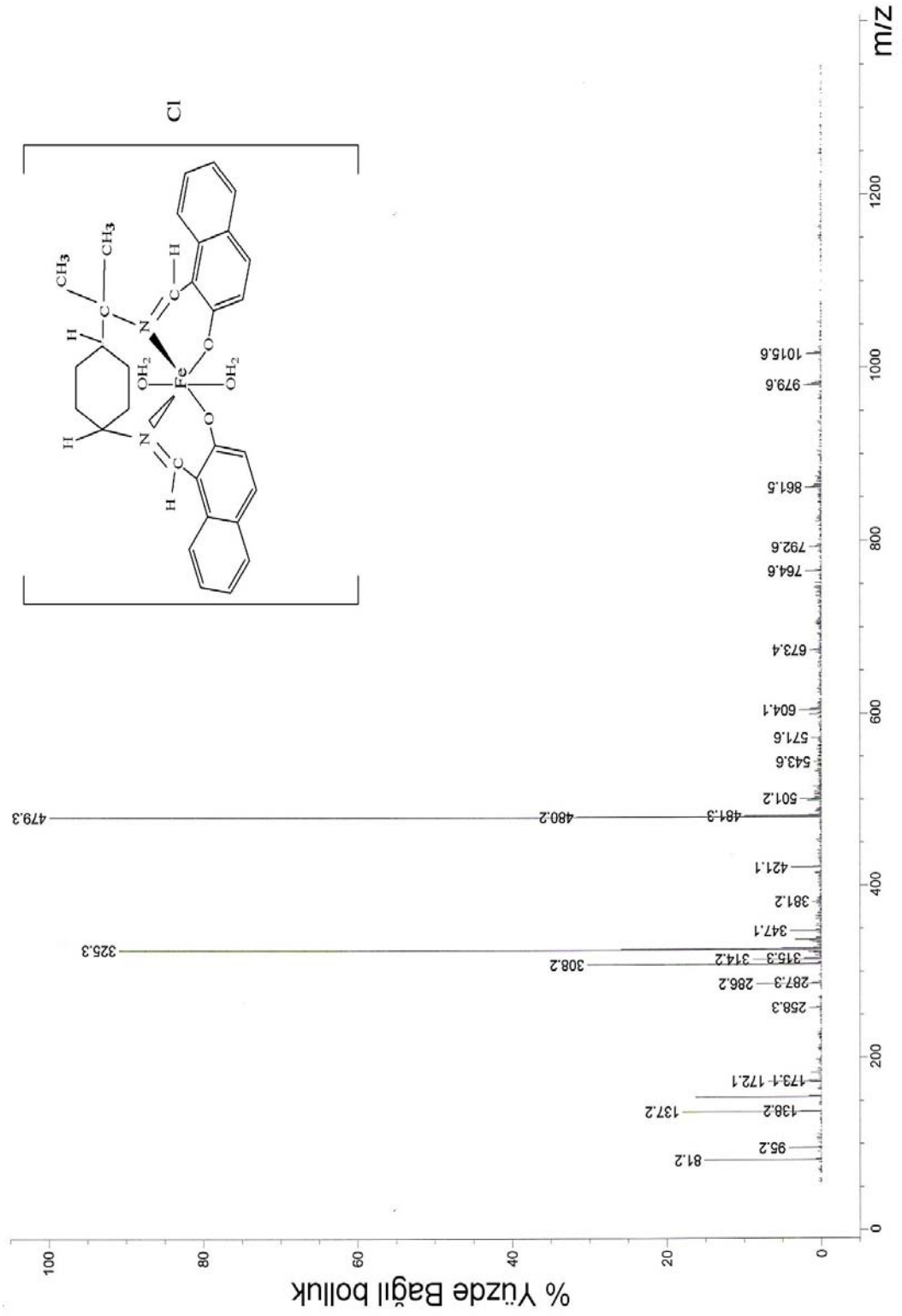
EK- 19 DamnafCr in FTIR Spektrumu



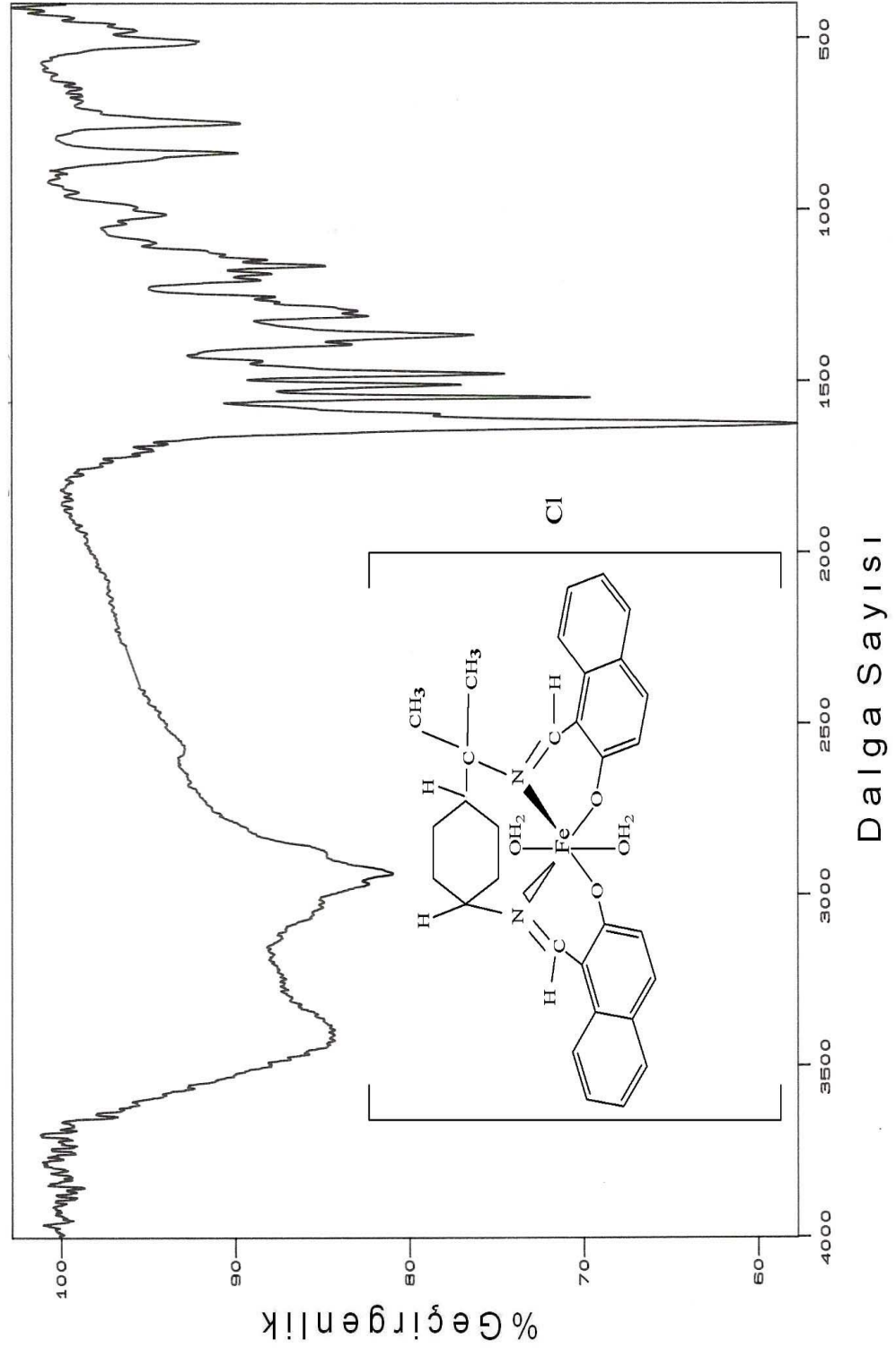
EK-20 DamnafCr un Termogramı



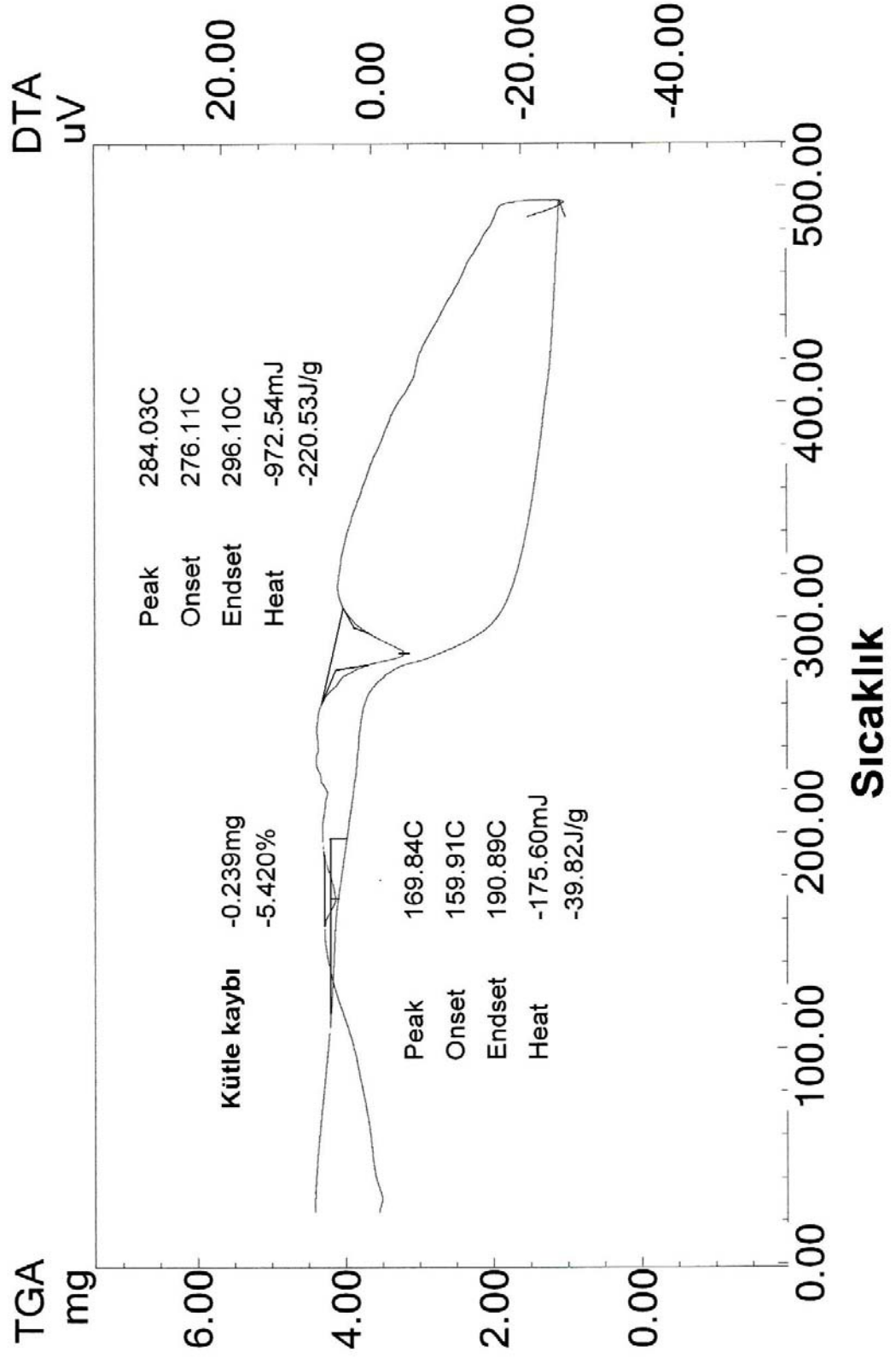
EK-21 DamnaFe in K tle Spektrumu



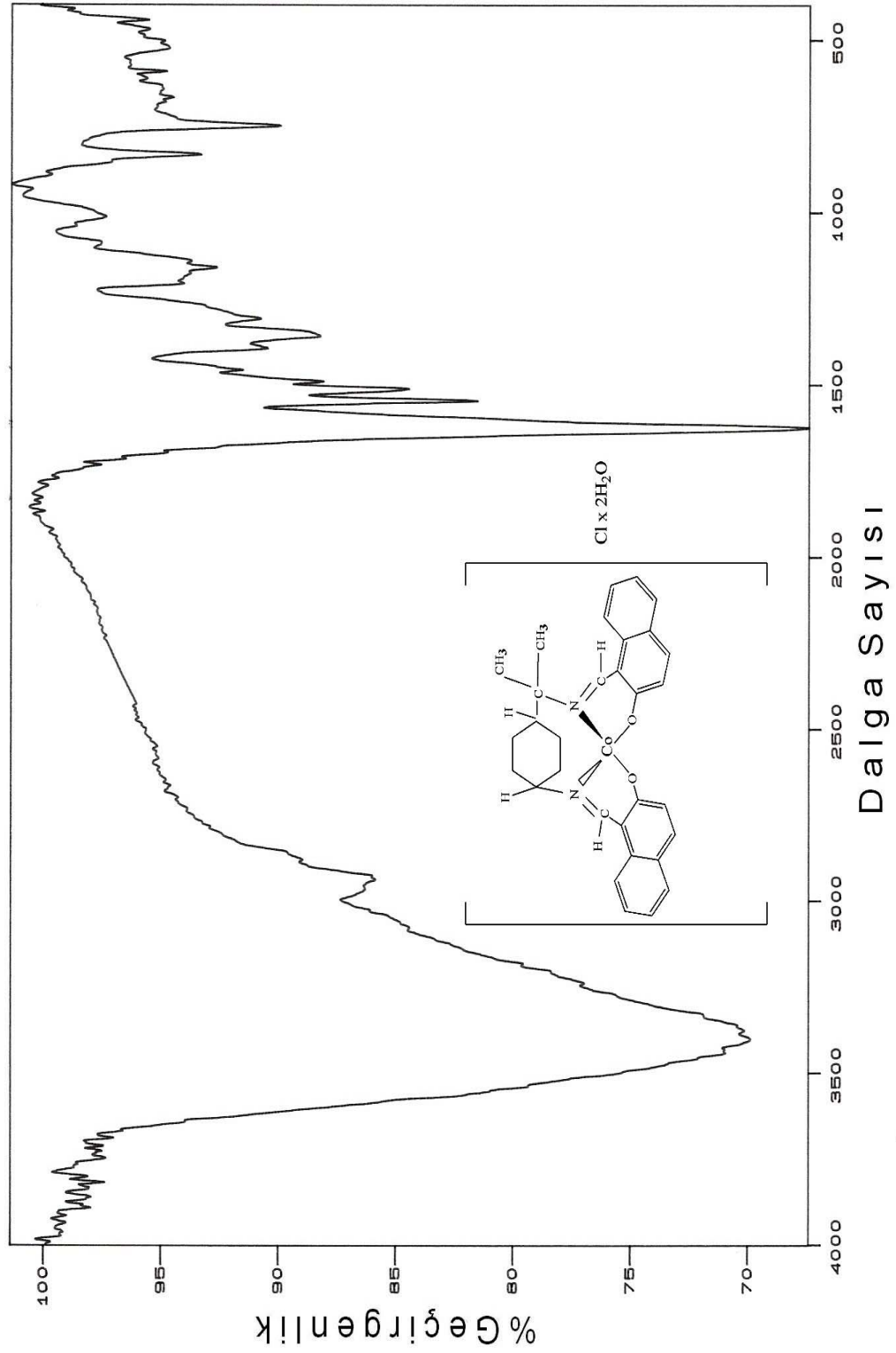
EK-22 DamnaFe in FTIR Spektrumu



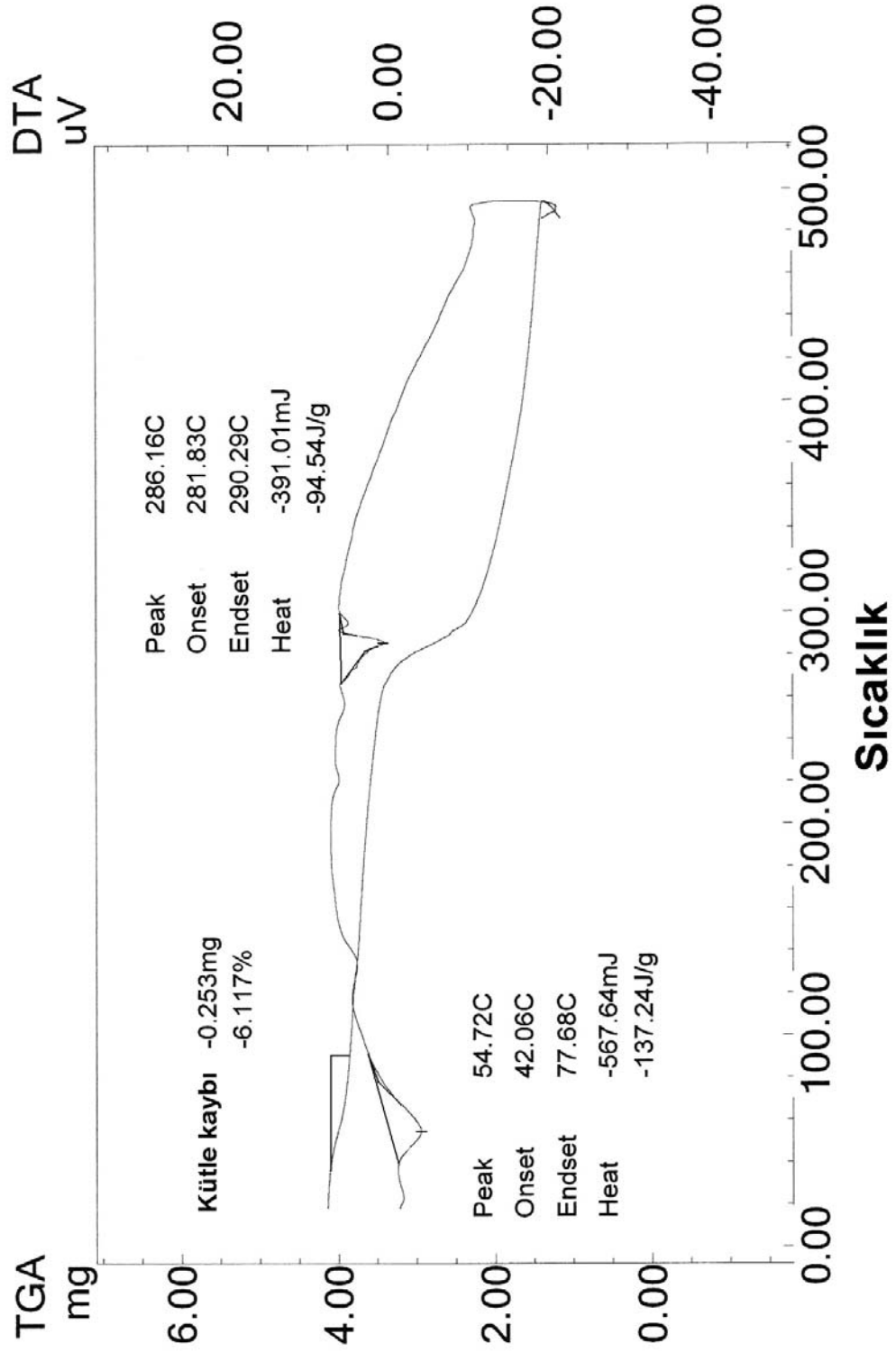
EK-23 DamnaFe in Termogramı



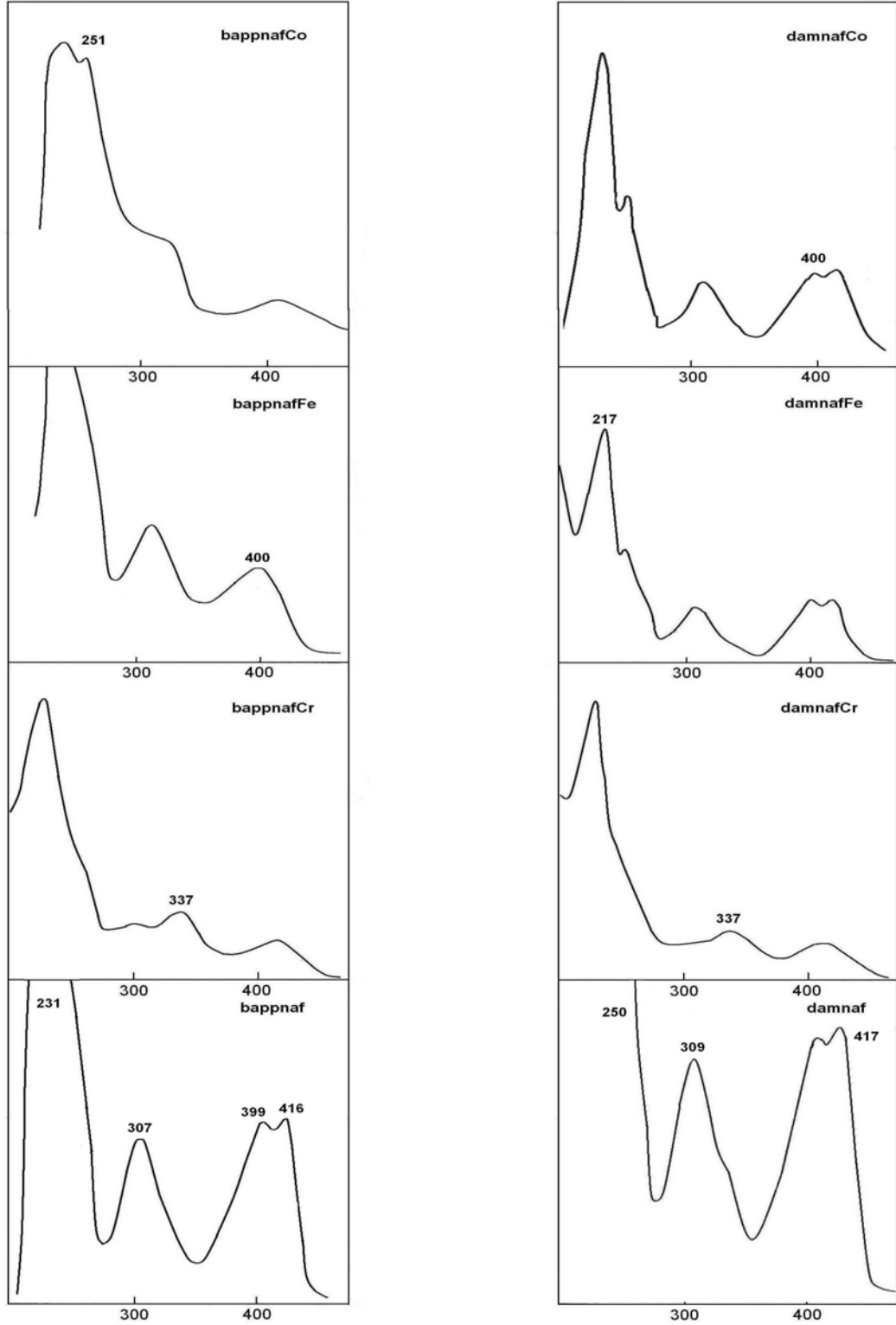
EK-25 DamnafCo in FTIR Spektrumu



EK-26 DamnafCo in Termogramı



EK-27 Bappnaf ve damnaf ligantları ile komplekslerinin absorbansa karşı dalga boyu olarak belirlenen UV-GB Spektrumları



ÖZGEÇMİŞ

Eren KESKİOĞLU , 1980 yılında Mersin’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Mersin’de tamamladı. 1998 yılında Gazi Üniversitesi Kimya Bölümüne girdi ve 2002 yılında mezun oldu. 2003 yılında Gazi Üniversitesi Kimya Bölümünün Yüksek Lisans Programına girdi.