

**DİAMİNLERLE BAZI YENİ SCHIFF BAZLARININ VE BUNLARIN
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ANTİBAKTERİYEL AKTİVİTELERİ**

İffet ÖZSEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAYIS 2010
ANKARA**

İffet ÖZSEN tarafından hazırlanan “DİAMİNLERLE BAZI YENİ SCHİFF BAZLARININ VE BUNLARIN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ANTİBAKTERİYEL AKTİVİTELERİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Ayla BALABAN GÜNDÜZALP
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nurcan KARACAN
Kimya, Gazi Üniversitesi

Yrd.Doç.Dr. Ayla BALABAN GÜNDÜZALP
Kimya, Gazi Üniversitesi

Yrd.Doç.Dr. Selen BİLGE
Kimya, Ankara Üniversitesi

Tarih: 17/ 05/2010

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

İffet ÖZSEN

**DİAMİNLERLE BAZI YENİ SCHIFF BAZLARININ VE BUNLARIN
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ANTİBAKTERİYEL AKTİVİTELERİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

İffet ÖZSEN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Mayıs 2010**

ÖZET

Schiff bazları; 1,4-bis[3-(tiyofen-2-karboksaldimin)propil]piperazin (*tkabapp*), 1,4-bis[3-(furan-2-karboksaldimin)propil]piperazin (*furabapp*), 1,8-bis(tiyofen-2-karboksaldimin)-*p*-mentan (*tkadam*) and 1,8-bis(furan-2-karboksaldimin)-*p*-mentan (*furadam*) diaminlerin heteroaromatik aldehitlerle tepkimesiyle sentezlenmiştir. Schiff bazlarının yapısı elementel analiz ve spektroskopik metotlarla (^1H -NMR, ^{13}C -NMR, LC-MS, FT-IR, UV-vis) karakterize edilmiştir. Schiff bazı kompleksleri $[\text{ML}]\text{Cl}_n$ ($\text{M}=\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})=n=2,3$) genel formülüne sahiptir, yapıları FT-IR ve LC-MS spektrumu, manyetik duyarlık, molar iletkenlik yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Kompleksler monomerik yapıdadır ve dörtlü koordinasyona sahiptir. Bileşiklerin çeşitli bakterilere karşı antibakteriyel aktiviteleri mikrodilasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Aktivite sonuçları MİK (Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu, mM ve $\mu\text{g/mL}$) değerleri olarak verilmiştir.

Bilim Kodu	: 201.1.005
Anahtar Kelimeler	: Schiff bazı, Cu(II) ve Fe(III) kompleksleri, antibakteriyel aktivite, MİK
Sayfa Adedi	: 105
Tez Yöneticisi	: Yrd. Doç. Dr. Ayla BALABAN GÜNDÜZALP

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ANTIBACTERIAL
ACTIVITIES OF SOME NEW SCHIFF BASES WITH DIAMINES AND
THEIR METAL COMPLEXES**

(M.Sc. Thesis)

İffet ÖZSEN

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

May 2010

ABSTRACT

Schiff bases: 1,4-bis [3- (thiophene-2-carboxaldimine) propyl] piperazine (*tkabapp*), 1,4-bis[3-(furan-2-carboxaldimine)propyl] piperazine (*furabapp*), 1,8-bis(tiyofen-2-karboksaldimin)-p-mentan (*tkadam*) and 1,8-bis(furan-2-karboksaldimin)-p-mentan (*furadam*) have been synthesized by the reaction of diamines with heteroaromatic aldehydes. The structure of Schiff bases have been characterized by elemental analysis and spectroscopic methods (¹H-NMR, ¹³C-NMR, LC-MS, FT-IR, UV-vis). Schiff base complexes have general formula, as [ML]Cl_n (M=Cu(II), Fe(III)=n=2,3) and their structures have been determined by using FT-IR and LC-MS spectra, magnetic susceptibility and molar conductivity methods. All the complexes are monomeric have four dentate coordination. The antibacterial activities of the compounds have been determined against bacteria by microdilution method. Activity results have been exhibited as MIC (Minimum Inhibition Concentration, mM and µg/mL) values.

Science Code : 201.1.005

Key Words :Schiff base, Cu(II) and Fe(III) complexes, antibacterial activity, MIC

Page Number : 105

Adviser : Yrd. Doç. Dr. Ayla BALABAN GÜNDÜZALP

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardımını ve desteğini esirgemeyen sevgili hocam Yrd. Doç. Dr. Ayla BALABAN GÜNDÜZALP'e, laboratuvar çalışmalarımda tecrübelerinden yararlandığım sevgili Hande ÖZBAY'a teşekkür ederim.

Yüksek Lisansı bitirmemi çok isteyen rahmetli babam İsmet MARAŞ'a, desteğini arkamda hissettiğim sevgili ANNEM'e teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan bana sabır ve özveri gösteren sevgili eşim Vedat'a çocuklarım Mert ve Yiğit'e çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	12
2.1. Schiff Bazlarının Özellikleri	12
2.2. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması	14
2.3. pH'ın Etkisi	15
2.4. Schiff Bazlarının Tepkimeleri	16
2.5. Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri	17
2.6. Yöntem	18
3. MATERYAL VE METOTLAR	19
3.1. Kimyasal Maddeler	19
3.2. Yapı Analizlerinde Kullanılan Cihazlar	19
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	20
4.1. Ligand ve Komplekslerin Sentezi	20
4.1.1. 1,4-Bis[3-(tiyofen-2-karboksaldimin)propil]piperazin (<i>tkabapp</i>) ligandı	20

Sayfa

4.1.2. 1,4-Bis[3-(furan-2-karboksaldimin)propil]piperazin (<i>furabapp</i>) ligandı	21
4.1.3. 1,8-bis(tiyofen-2- karboksaldimin)- <i>p</i> -mentan (<i>tkadam</i>) ligandı	22
4.1.4. 1,8-bis(furan-2- karboksaldimin)- <i>p</i> -mentan (<i>furadam</i>) ligandı.	23
4.2. Antibakteriyel Aktivitenin Belirlenmesi	25
5. SONUÇLAR	27
5.1. 1,4-Bis[3-(2-tiyofenkarboksaldimin)propil]piperazin(<i>tkabapp</i>).....	27
5.2. [Cu(<i>tkabapp</i>)]Cl ₂ ve [Fe(<i>tkabapp</i>)]Cl ₃ Kompleksleri.....	30
5.3. 1,4-Bis[3-(2-furankarboksaldimin)propil]piperazin (<i>furabapp</i>).....	32
5.4. [Cu(<i>furabapp</i>)]Cl ₂ ve [Fe(<i>furabapp</i>)]Cl ₃ Kompleksleri.....	35
5.5. 1,8-Bis(2-tiyofenkarboksaldimin)- <i>p</i> -mentan (<i>tkadam</i>).....	37
5.6. [Cu(<i>tkadam</i>)]Cl ₂ ve [Fe(<i>tkadam</i>)]Cl ₃ Kompleksleri	40
5.7. [1,8-Bis(2-furan karboksamido)- <i>p</i> -mentan] (<i>furadam</i>) Ligandı.....	42
5.8. [Cu(<i>furadam</i>)]Cl ₂ ve [Fe(<i>furadam</i>)]Cl ₃ Kompleksleri.....	45
5.9. Bileşiklerin Antibakteriyel Özellikleri.....	48
6. YORUM VE ÖNERİLER.....	52
KAYNAKLAR	53
EKLER.....	60
EK-1. <i>tkabapp</i> ligandının ¹ H-NMR Spektrumu.....	61
EK-2. <i>tkabapp</i> ligandının ¹³ C-NMR Spektrumu.....	62
EK-3. <i>tkabapp</i> ligandının LC-MS Kütle Spektrumu	63
EK-4. <i>tkabapp</i> ligandının FT-IR Spektrumu	64
EK-5. <i>tkabapp</i> ligandının UV-GB Spektrumu.....	65
EK-6. <i>tkabapp</i> Cu kompleksinin LC-MS Kütle Spektrumu	66
EK-7. <i>tkabapp</i> Cu kompleksinin FT-IR Spektrumu	67
EK-8. <i>tkabapp</i> Cu kompleksinin UV-GB Spektrumu	68
EK-9. <i>tkabapp</i> Fe kompleksinin LC-MS Spektrumu	69
EK-10. <i>tkabapp</i> Fe kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	70
EK-11. <i>tkabapp</i> Fe kompleksinin UV-GB Spektrumu	71
EK-12. <i>furabapp</i> ligandının ¹ H-NMR Spektrumu	72
EK-13. <i>furabapp</i> ligandının ¹³ C-NMR Spektrumu.....	73

Sayfa

EK-14. <i>furabapp</i> ligandının LC-MS Spektrumu	74
EK-15. <i>furabapp</i> ligandının FT-IR Spektrumu	75
EK-16. <i>furabapp</i> ligandının UV-GB Spektrumu	76
EK-17. <i>furabappCu</i> kompleksinin LC-MS Spektumu	77
EK-18. <i>furabappCu</i> kompleksinin FT-IR Spektrumu	78
EK-19. <i>furabappCu</i> kompleksinin UV-GB Spektrumu	79
EK-20. <i>furabappFe</i> kompleksinin LC-MS Spektrumu	80
EK-21. <i>furabappFe</i> kompleksinin FT-IR Spektrumu	81
EK-22. <i>furabappFe</i> kompleksinin UV-GB Spektrumu	82
EK-23. <i>tkadam</i> ligandının ¹ H-NMR spektrumu	83
EK-24. <i>tkadam</i> ligandının ¹³ C-NMR Spektrumu	84
EK-25. <i>tkadam</i> ligandının LC-MS Spektrumu	85
EK-26. <i>tkadam</i> ligandının FT-IR Spektrumu	86
EK-27. <i>tkadam</i> ligandının UV-GB Spektrumu	87
EK-28. <i>tkadamCu</i> kompleksinin LC-MS Spektrumu	88
EK-29. <i>tkadamCu</i> kompleksinin FT-IR Spektrumu	89
EK-30. <i>tkadamCu</i> kompleksinin UV-GB Spektrumu	90
EK-31. <i>tkadamFe</i> kompleksinin LC-MS Spektrumu	91
EK-32. <i>tkadamFe</i> kompleksinin FT-IR Spektrumu	92
EK-33. <i>tkadamFe</i> kompleksinin UV-GB Spektrumu	93
EK-34. <i>furadam</i> ligandının ¹ H-NMR Spektrumu	94
EK-35. <i>furadam</i> ligandının ¹³ C-NMR Spektrumu	95
EK-36. <i>furadam</i> ligandının LC-MS Spektrumu	96
EK-37. <i>furadam</i> ligandının FT-IR Spektrumu	97
EK-38. <i>furadam</i> ligandının UV-GB Spektrumu	98
EK-39. <i>furadamCu</i> kompleksinin LC-MS Spektrumu	99
EK-40. <i>furadamCu</i> kompleksinin FT-IR Spektrumu	100
EK-41. <i>furadamCu</i> kompleksinin UV-GB Spektrumu	101
EK-42. <i>furadamFe</i> kompleksinin LC-MS Spektrumu	102
EK-43. <i>furadamFe</i> kompleksinin FT-IR Spektrumu	103
EK-44. <i>furadamFe</i> kompleksinin UV-GB Spektrumu	104
ÖZGEÇMİŞ	105

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Schiff bazları ve komplekslerine ait deneysel sonuçlar	26
Çizelge 5.1. <i>tkabapp</i> ligandının ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri	28
Çizelge 5.2. <i>tkabapp</i> ligandının ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri	28
Çizelge 5.3. <i>furabapp</i> ligandının ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri.....	33
Çizelge 5.4.. <i>furabapp</i> ligandının ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri.....	33
Çizelge 5.5. <i>tkadam</i> ligandının ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri.....	38
Çizelge 5.6.. <i>tkadam</i> ligandının ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri	39
Çizelge 5.7. <i>furadam</i> ligandının ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri	43
Çizelge 5.8. <i>furadam</i> ligandının ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri.....	44
Çizelge 5.9. Bileşiklere ait antibakteriyel aktivite sonuçları (MİK, mM)	50
Çizelge 5.10. Bileşiklere ait antibakteriyel aktivite sonuçları (MİK, $\mu\text{g/mL}$)	51

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil.1.1. <i>tkabapp</i> ligandının açık yapısı	7
Şekil.1.2. <i>tkabappCu</i> kompleksinin açık yapısı	7
Şekil.1.3. <i>tkabappFe</i> kompleksinin açık yapısı	8
Şekil.1.4. <i>furabapp</i> ligandının açık yapısı	8
Şekil.1.5. <i>furabappCu</i> kompleksinin açık yapısı	8
Şekil.1.6. <i>furabappFe</i> kompleksinin açık yapısı.....	9
Şekil.1.7. <i>tkadam</i> ligandının açık yapısı	9
Şekil.1.8. <i>tkadamCu</i> kompleksinin açık yapısı	10
Şekil.1.9. <i>tkadamFe</i> kompleksinin açık yapısı.....	10
Şekil.1.10. <i>furadam</i> ligandının açık yapısı	10
Şekil.1.11. <i>furadamCu</i> kompleksinin açık yapısı	11
Şekil.1.12. <i>furadamFe</i> kompleksinin açık yapısı.....	12
Şekil 2.1. Kondenzasyon tepkimelerinin pH'a bağıllığını gösteren mekanizma	15
Şekil 2.2.. <i>tkabapp</i> ligandının oluşum tepkime mekanizması.....	18
Şekil 5.1. <i>tkabapp</i> ligandının (1/2) numaralandırılmış açık yapısı	27
Şekil 5.2. <i>tkabapp</i> ligandının kütle parçalanması	29
Şekil 5.3. <i>tkabapp</i> ligandının 3D modeli	29
Şekil.5.4.. <i>tkabappCu</i> (a) ve <i>tkabappFe</i> (b) komplekslerinin 3D modeli	32
Şekil 5.5. <i>furabapp</i> ligandının (1/2) numaralandırılmış açık yapısı	32
Şekil 5.6. <i>furabapp</i> ligandının kütle parçalanması	34
Şekil 5.7. <i>furabapp</i> ligandının 3D modeli.....	35

Şekil	Sayfa
Şekil 5.8. (a) <i>furabappCu</i> ve (b) <i>furabappFe</i> komplekslerinin 3D modeli	37
Şekil 5.9. <i>tkadam</i> ligandının açık yapısı	37
Şekil 5.10. <i>tkadam</i> ligandının kütle parçalanması	39
Şekil 5.11. <i>tkadam</i> ligandının 3D modeli	40
Şekil.5.12. (a) <i>tkadamCu</i> ve (b) <i>tkadamFe</i> in 3D modeli	42
Şekil 5.13. <i>furadam</i> ligandının açık yapısı	43
Şekil 5.14. <i>furadam</i> ligandının kütle parçalanması	44
Şekil 5.15. <i>furadam</i> ın 3D modeli.....	45
Şekil 5.16. (a) <i>furadamCu</i> ve (b) <i>furadamFe</i> in 3D modeli	48

SİMGE 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
Ω	İletkenlik birimi(ohm)
$\wedge_M$	Molar iletkenlik
s	Tekli(singlet) pik
d	İkili (dublet) pik
t	Üçlü(triplet) pik
m	Çoklu(multiplet) pik
br	Geniş
d_6 -DMSO	Dötörodimetilsülfoksit
BM	Bohr Magnetonu

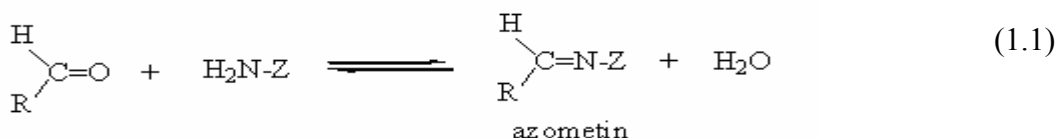
Kısaltmalar

Açıklama

NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
LC-MS	Sıvı Kromatografi Kütle Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
UV-vis	Ultraviyole-Görünür Bölge
3D	3 Boyutlu
MM+	Moleküler Mekanik

1.GİRİŞ

Schiff bazları biyolojik ve yapısal özelliklerinden dolayı koordinasyon kimyasında önemli bir yere sahiptir. Bu bileşikler, aldehit veya ketonların aminlerle nükleofilik katılma tepkimesi ile oluşur ve karbon azot çifte bağı (-CH=N-) meydana getirir. Aldehitin tepkimesiyle oluşan bağa “azometin” veya “aldimin”, keton ile oluşan bağa “imin” veya “ketimin” adı verilir. Azometin ve imin bağları oldukça ilginç bağlardır, maddenin geometrik izomerliğini ve spektral özelliklerini çok fazla etkiler [1,2].



Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiş ve Pfeiffer tarafından ilk kez ligand olarak kullanılmıştır [3]. Bu bileşiklerin esas önemi, metal iyonları ile seçici ve özel reaksiyonlar vermesidir. Schiff bazları yapısındaki imin, azometin gibi seçiciliği yüksek aktif uçlardan metale elektron transfer etmekte ve 4,5,6 halkalı kararlı kompleksler oluşturmaktadır. Schiff bazlarının yapısal karakterizasyonu, elektronik özellikleri ve komplekslerinin kararlılığı halen geniş ölçüde çalışılmaktadır [4,5].

Schiff bazları boya sanayinde, kauçuk üretiminde, ilaç sanayinde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, sıvı kristal teknolojisinde, madeni yağlarda, oksijen bağlanmaya yatkın olduklarından oksijen taşıyıcı olarak, bitkilerde hastalıklara ve ürün kayıplarına neden olan patojen mantarlara karşı mücadelede, organizma için önemli olan K-amino asitlerin sentezinde, AAS ile arsenik tayininde bakır, nikel, platin vb. metallerin maskelenmesinde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, polimer ve pestisitlerin üretiminde son yıllarda büyük oranda kullanılmaktadır [6-12]. Schiff bazlarının kimyanın birçok alanında, tıpta, sanayide geniş kulanıma sahip olması bu bileşiklere olan ilgiyi artırmış, metal katyonları ile oluşturdukları komplekslerin sentezine yönelik birçok çalışma yapılmıştır.

Schiff bazları antibakteriyel, antifungal, antitümör ve antikanser aktivitelerinden dolayı ilaç sanayinde önemli bir yere sahiptir [13]. Biyolojik aktif olan bu bileşiklerin kompleksleşmesi sonucu bakteriostatik ve karsinostatik özelliklerinin arttığı gözlenmiştir [14]. N.H. Al-Sha'alan çalışmasında çeşitli Schiff bazları ve Cu(II), Fe(III), Co(II) geçiş metali kompleksleri sentezlemiştir. Sentezlenen bileşiklerin Gram pozitif ve Gram negatif bakterilere karşı antibakteriyel aktiviteleri incelenmiş ve komplekslerin daha aktif olduğunu belirtmiştir. Ligandların şelatasyonu ile oluşan metal kompleksleri çeşitli hücresel enzimlerin aktivitesini azaltarak mikroorganizmanın metabolik işleyişini engeller, toksik etkisi hücre proteinlerinin yapısını değiştirir ve normal hücresel proseslerin bozulmasına neden olur [15]. Bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, demir komplekslerinin antitümör özelliğe sahip olduğu bilinmektedir. Sıtma, mantar ve böcekler üzerinde büyük etkileri vardır [16,17].

Schiff bazı komplekslerinin biyolojik sistemlere model oluşturması ve farmakolojik uygulamalarda enzim inhibitörü olarak kullanımı biyoinorganik kimyada gelişmeler sağlamıştır [15]. Azot, oksijen, kükürt gibi elektron verici atomlar içeren çok dişli Schiff bazı kompleksleri biyolojik sistemler için önemlidir [18,19]. Örneğin, bakır şelatları “hemosiyanın” ve “tırosinaz” gibi bakır içeren metaloproteinlere benzemektedir. Dinükleer metal merkezli metaloenzimler ve metaloproteinlerdeki aktif merkezler doğal oksijen taşıyıcı sistemlerdeki O₂ etkinliğini aydınlatmaktadır [20].

Schiff bazlarının farklı oksidantlar eşliğindeki imin-amid, $-\text{CH}=\text{N}- \rightarrow -\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ dönüşümü nitril hidrataz (NHase) enzimindeki dönüşüme benzemektedir ve NHase enzimi için model oluşturmaktadır. Bu amaçla, A. Mukherjee ve arkadaşları çok dişli Schiff bazları ile bakır metali arasında imin-metal bağı oluşumu üzerinden yükseltgeyici olarak H₂O₂ varlığında oksidatif dönüşümünü yaparak bis(pikolinato)bakır(II) komplekslerini sentezlemiştir [21,22]. Biyolojik önemi olan bu tür ligandlarla metallerin komplekslerinin hazırlanması, yapılarının aydınlatılması

ve fonksiyonlarının belirlenmesi moleküler biyolojide birçok yapının aydınlatılmasında yol gösterici olmaktadır. Bu konuda elde edilen analiz sonuçları moleküler biyolojinin veri tabanınının gelişmesine katkıda bulunmaktadır.

Çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmasındaki etkinliğinin tespit edilmesi hemoglobin, klorofil gibi hayati önemi olan koordinasyon bileşiklerine olan ilgiyi artırmakta ve bu alandaki çalışmaların daha da yoğunlaşmasına neden olmaktadır [23,24].

Tiyofen ve furan türevi heterosiklik bileşikler biyolojik aktiflik gösterirler. Z.H. Cohahan ve arkadaşları tiyofen-2-karboksaldehit ve furan-2-karboksaldehitin çok dişli Schiff bazlarını ve geçiş metali komplekslerini sentezlemiştir. Bileşiklerin antibakteriyel ve antifungal aktivite sonuçları komplekslerin Schiff bazlarından daha aktif olduğunu göstermiştir. Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin *Artemia salina* ya karşı sitotoksik etkisi belirtilmiştir [25].

Tiyofen halka sistemi içeren metal şelatlarının antibakteriyel ve antitümör etkinliği, antibioizosterik ilişkisi ve terapetik ajan olarak kullanımı bilinmektedir. P. Daniel ve arkadaşları tiyofen türevlerinin metal şelatasyonu ile antibakteriyel aktivitelerinin arttığını belirlemiştir. Komplekslerin patojen bakterilere (*Staphylococcus aureus* ve *Alphahaemolytic Streptococci*) karşı yüksek aktiviteye sahip olması şelatasyon teorisi ile açıklanmıştır [26] .

G.G. Mohamed ve arkadaşları tiyofen-2-karboksaldehit ve primer aminin katılma tepkimesiyle Schiff bazı ve Fe(III), Co(II), Ni(II), UO₂(II), Cu(II), Zn(II) komplekslerini sentezlemiştir. Bu bileşiklerin çeşitli bakterilere; *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus pyogones* ve fungi (*Candida*) ye karşı biyolojik aktivitelerini incelemiştir. Fe(III), Cu(II), Zn(II) and UO₂(II) komplekslerinin üriner enfeksiyonlara, mide-bağırsak iltihaplanmasına ve hastane enfeksiyonuna neden olabilen *Escherichia coli*’ yi inhibe ettiği belirtilmiştir. Fe(III), Co(II), UO₂(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin Gram pozitif *Staphylococcus*

Pyogones ve *Pseudomonas aeruginosa* bakterilerine karşı yüksek aktiflik gösterdiği, ayrıca Fe(III), Cu(II) ve UO₂(II) komplekslerinin *Candida* ya karşı etkili olduğu gözlenmiştir [27].

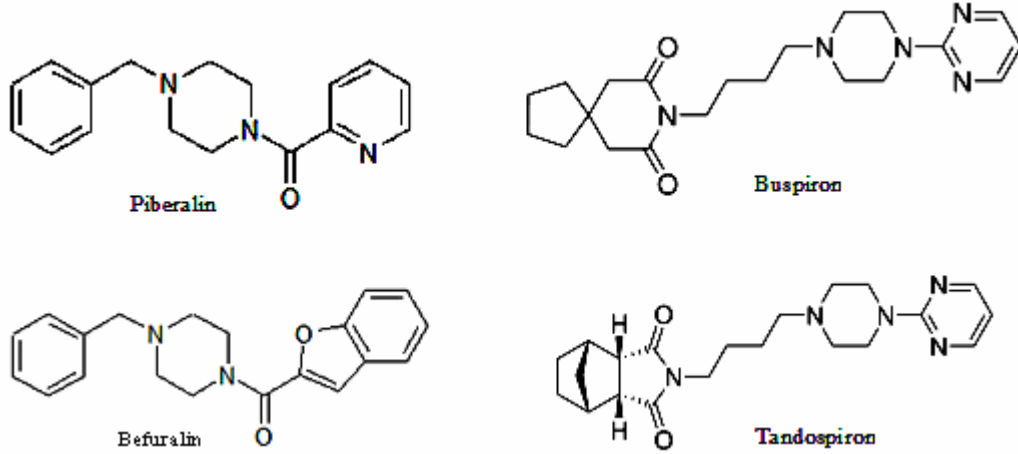
Diaminlerin tepkimesiyle elde edilen Schiff bazlarının tıpta ve farmakolojide çeşitli amaçlar için kullanımı bilinmektedir [28]. Metal şelatlarının DNA sarmalı ile etkileşiminden dolayı teşhis ve tedavide yeni modellerin tasarımında kullanılmaktadır. Pt komplekslerinin anti-tümör aktivitesi [29], Cu ve Gd komplekslerinin tomografik incelemelerdeki pozitron-emisyon özelliği, Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği, Fe komplekslerinin oksijenin elektrokimyasal indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir. Metal iyonları ile seçici ve özel reaksiyonlar vermesinden dolayı iyon-seçici membran elektrotların geliştirilmesi çalışmalarında da önemli bir yere sahiptir [30-37].

M. Mason ve arkadaşları metilpiperazin, dimetilpiperazin ve trimetilpiperazin türevlerinin *S. pneumoniae* ya karşı antibakteriyel aktivitelerini mikrodilüsyon yöntemine göre incelemiş ve bileşiklerin test edilen bakteriye karşı aktif olduğunu belirtmiştir [38].

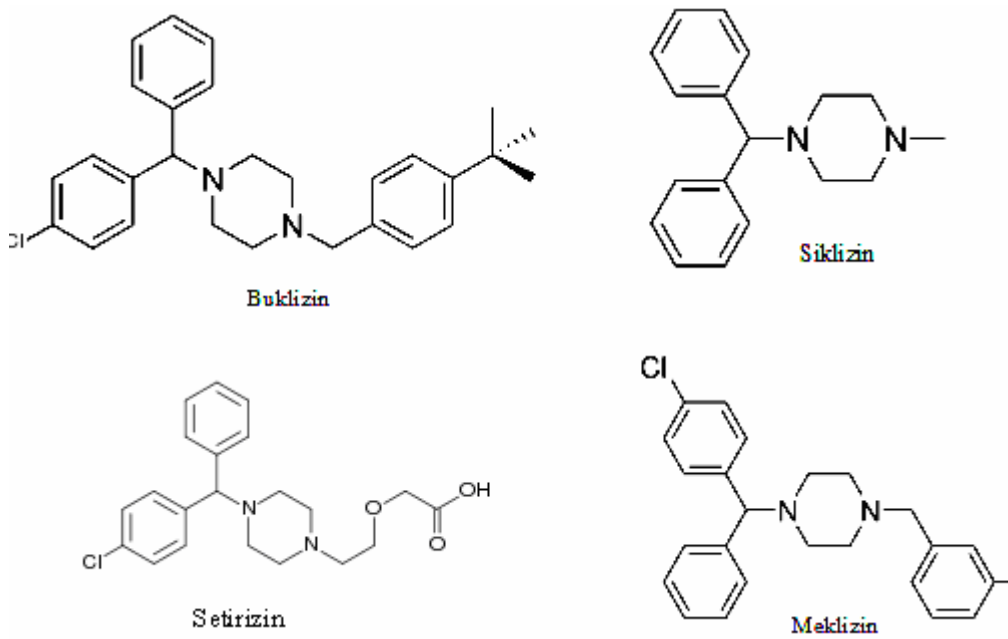
E. Kesioğlu ve arkadaşları diamin bileşikleri 1,4-bis(3-aminopropil)piperazin ve 1,8-diamino-*p*-mentan'dan sentezlenen Schiff bazları ve Cr(III), Fe(III), Co(III) komplekslerinin çeşitli mikroorganizmalara karşı aktivitelerini incelemiş, komplekslerin ligandlara göre genellikle daha aktif olduğu sonucuna varmıştır [1]. Piperazin türevi bazı bileşiklerin HIV virüsü enfeksiyonuna karşı insan vücudunun savunma sistemini güçlendirdiği de bilinmektedir [39-42].

Piperazin çözünmeyen ürik asiti çözünür ürata dönüştürdüğü için tıpta ilaç olarak kullanılmaktadır. İçerdiği heterosiklik gruba göre fenil piperazinler, difenilmetil piperazinler, benzil piperazinler, pridinil piperazinler, primidil piperazinler olarak adlandırılırlar. Piperazin türevi içeren bazı ilaçların açık yapısı ve tedavide kullanım yerleri şöyledir:

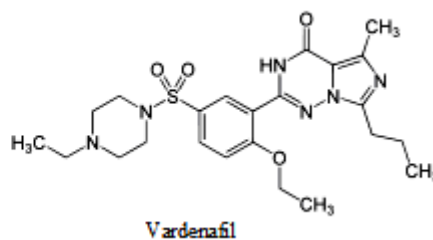
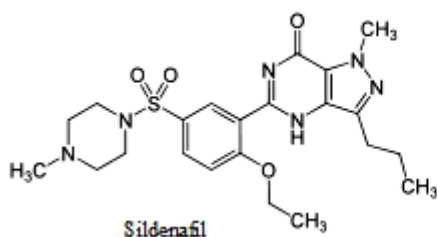
Antidepresan : Piberalin, Buspiron, Befuralin, Tandospiron vb.



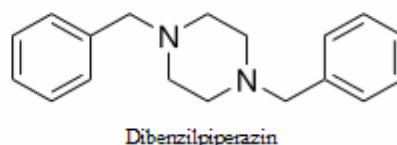
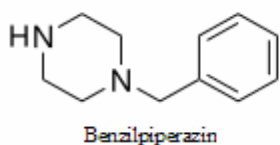
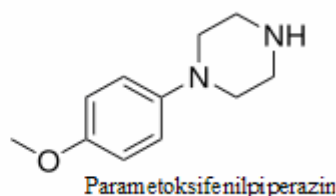
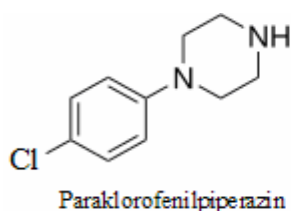
2. Antihistaminik: Buklizin, Siklizin, Setirizin, Meklizin vb.



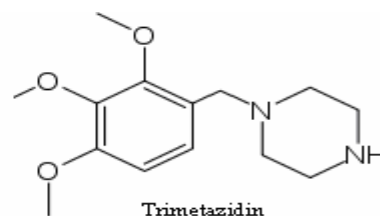
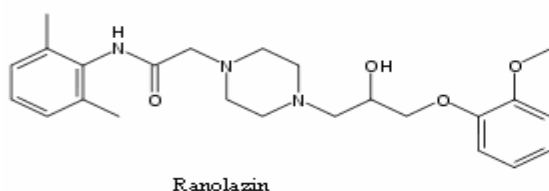
3. Üriner: Sildenafil, Vardenafil vb.



4. Sakinleştirici: Parametoksifenilpiperazin, Paraklorofenilpiperazin, Benzilpiperazin, Dibenzilpiperazin vb.



5. Antianginals: Ranolazin, Trimetazidin

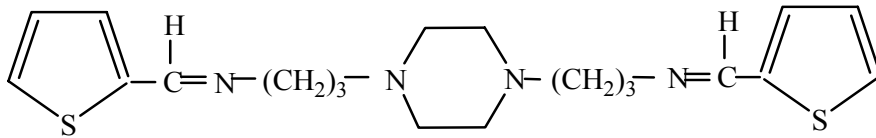


Bu çalışmada tiyofen/furan-2-karboksaldehit ile 1,4-bis(3-aminopropil)piperazin ve 1,8-diamino-*p*-mentan kullanılarak dört yeni Schiff bazı ve bunların Cu(II), Fe(III) kompleksleri sentezlenmiştir. Schiff bazlarının yapısı elementel analiz, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, LC-MS (ESI), UV-vis ve FT-IR spektrumları ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin yapı tayininde spektroskopik yöntemlerin yanı sıra iletkenlik ve manyetik duyarlık ölçümleri kullanılmıştır. Bileşiklerin çeşitli Gram pozitif bakterilere; *Bacillus subtilus* (ATCC G633), *Yersinia enterotica* (sp), *Bacillus cereus* (sp), *Listeria monocytogenes* 46 (ATCC 19115), *Micrococcus luteus* (sp) ve Gram negatif bakterilere; *Escherichia coli* (ATCC 36218), *Pseudomonas aeruginosa* (sp), *Shigella dysenteriae* type 10 (RSKK 1036), *Salmonella typhi* H (NCTC

901.8394), *Klebsiella pseudomonas* (sp) a karşı antibakteriyel aktiviteleri mikrodilasyon yöntemine göre belirlenmiştir. Aktivite sonuçları MİK (Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu, mM ve µg/mL) değerleri olarak verilmiştir.

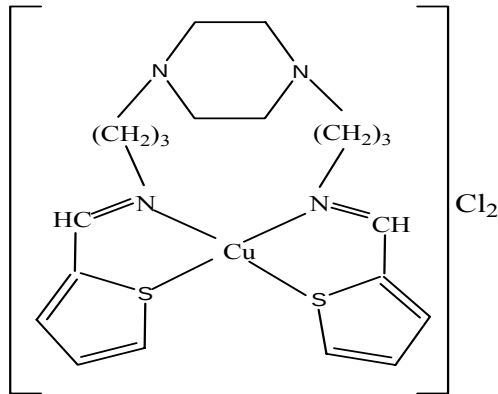
Sentezlenen Schiff bazlarının ve Cu(II), Fe(III) komplekslerinin adları ve açık yapıları şöyledir:

(1) 1,4-bis[3-(tiyofen-2-karboksaldimin)propil]piperazin (*tkabapp*):



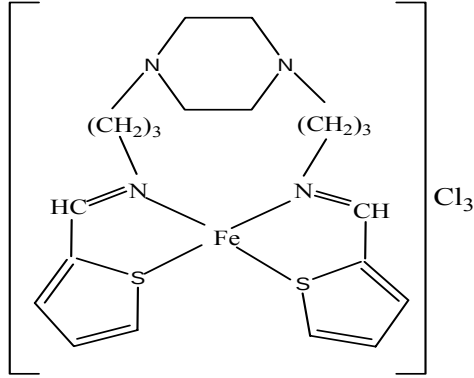
Şekil.1.1. *tkabapp* ligandının açık yapısı

(1a) 1,4-bis[3-(tiyofen-2-karboksaldimin)propil]piperazin]bakır(II) klorür (*tkabappCu*):



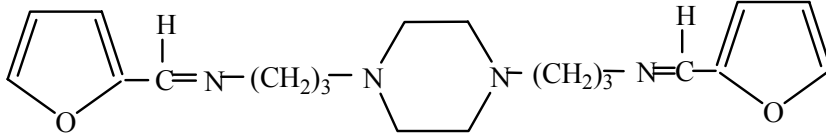
Şekil.1.2. *tkabappCu* kompleksinin açık yapısı

(1b) [1,4-bis[3-(tiyofen-2-karboksaldimin)propil]piperazin] demir(III) klorür (tkabappFe):



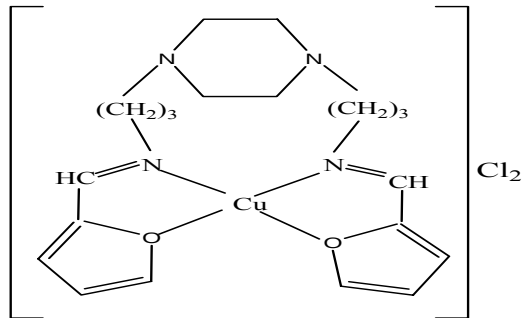
Şekil.1.3. tkabappFe kompleksinin açık yapısı

(2) 1,4-bis[3-(furan-2-karboksaldimin)propil]piperazin (furabapp):



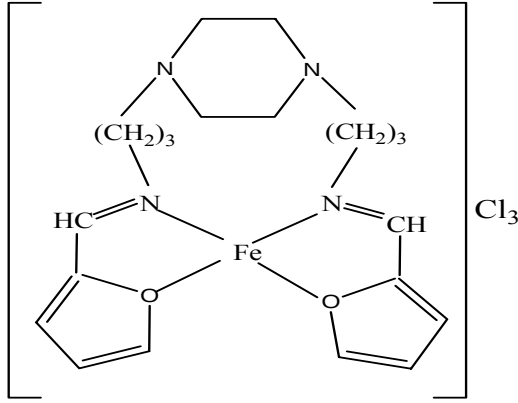
Şekil.1.4. furabapp ligandının açık yapısı

(2a) [1,4-bis[3-(furan-2-karboksaldimin)propil]piperazin]bakır(II) klorür (furabappCu) :



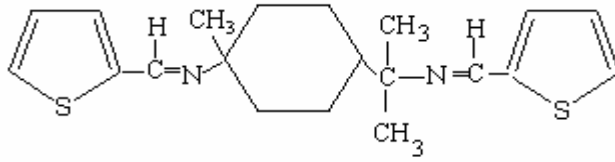
Şekil.1.5. furabappCu kompleksinin açık yapısı

(2b) [1,4-bis[3-(furan-2-karboksaldimin)propil]piperazin]demir(III) klorür
(*furabappFe*):



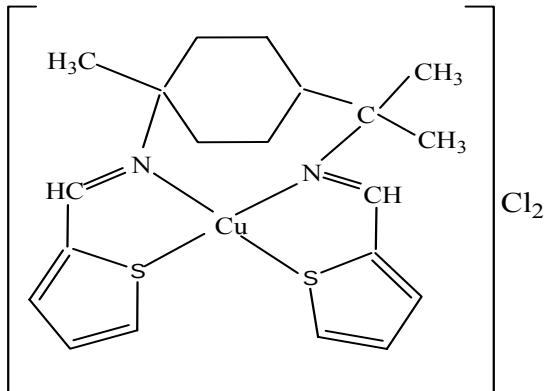
Şekil.1.6. *furabappFe* kompleksinin açık yapısı

(3) 1,8-bis(tiyofen-2-karboksaldimin)-p-mentan (*tkadam*):



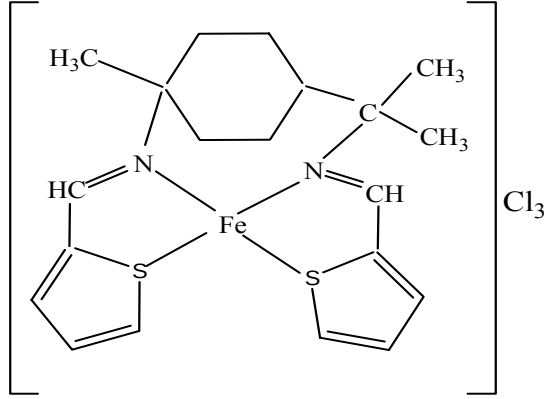
Şekil.1.7. *tkadam* ligandının açık yapısı

(3a) [1,8-bis(tiyofen-2-karboksaldimin)-p-mentan]bakır(II) klorür (*tkadamCu*):



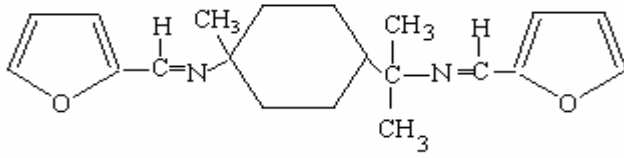
Şekil.1.8. *tkadamCu* kompleksinin açık yapısı

(3b) [1,8-bis(tiyofen-2-karboksaldimin)-p-mentan]demir(III) klorür (tkadamFe):



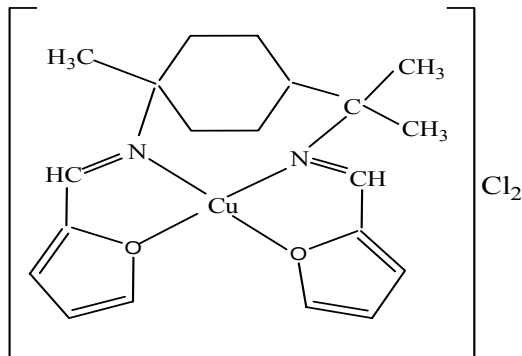
Şekil.1.9. tkadamFe kompleksinin açık yapısı

(4) 1,8-bis(furan-2-karboksaldimin)-p-mentan (furadam):



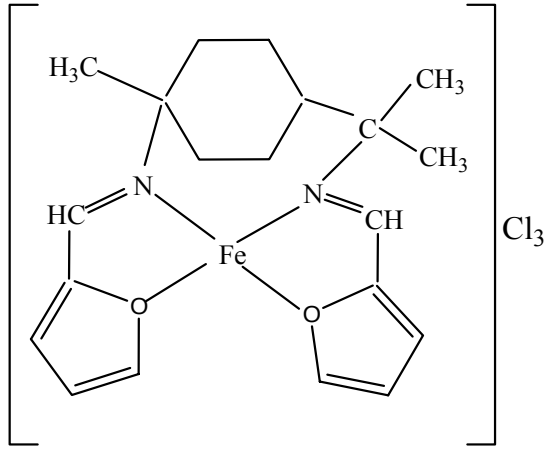
Şekil.1.10. furadam ligandının açık yapısı

(4a) [1,8-bis(furan-2-karboksaldimin)-p-mentan]bakır(II) klorür (furadamCu):



Şekil.1.11. furadamCu kompleksinin açık yapısı

(4b) [1,8-bis(furan-2-karboksaldimin)-p-mentan]demir(III) klorür (furadamFe):



Şekil.1.12. *furadamFe* kompleksinin açık yapısı

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Schiff Bazlarının Özellikleri

Schiff bazları $RC=NR'$ genel formülüne sahiptir. Burada R ve R' alkil veya aril sübstitüentleridir. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan Schiff bazı ligandlarında iki ya da daha fazla koordinasyona giren grup var ise “şelat” denilen halkalı kompleks bileşikler meydana getirir. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Schiff bazlarının 4, 5 veya 6 halkalı kararlı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubunun yanı sıra elektron verici başka bir grubun daha bulunması gerekmektedir.

Aminler aldehit veya ketonlara etkiyerek katılma-ayrılma tepkimesi verebilen bir nükleofildir ve asitle katalizlenir. NH_3 ile tepkimesinden elde edilen Schiff bazları (iminler), dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşirler. Ancak amonyak yerine birincil aminler kullanıldığında, daha dayanıklı olan sübstitüe iminler meydana gelir. Aromatik aldehitler (benzaldehit gibi) ya da aril aminler (anilin gibi) daha dayanıklı iminleri oluştururlar, fakat diğer aldehit, keton ve birincil aminler de kullanılabilirler.

Schiff bazlarının ligand olarak kullanılması Alfred Werner'in çalışmalarından sonra koordinasyon kimyasındaki en önemli olaylardan birisidir. Bu tarihten sonra koordinasyon kimyasını geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalarda elde edilen komplekslerden birçoğu analitik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı metal katyonları bu tip ligandlarla tayin edilmiştir. Uzun zamandır nikel tayininde kullanılan dimetillioksim, bakır tayininde kullanılan salisilaldoksim gibi organik çöktürücüler buna en iyi örnektir. Bu nedenle koordinasyon kimyası çalışmalarıyla analitik kimya çalışmaları çoğu kez iç içedir [43].

Schiff bazı katılma tepkimeleri, karbonil bileşiklerinin kalitatif ve kantitatif tayinlerine imkan vermektedir [44]. Amin ve karbonil bileşiklerinin yapılarına ve molar oranlarına bağlı olarak birbirinden farklı yapıda çok çeşitli Schiff bazları elde edebilmek mümkündür.

Schiff bazları N, S, O gibi elektron verici (donor) atomlar ile kolaylıkla kompleks oluşturabilmektedirler. Bu atomların türü ve sayısının kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi büyüktür fakat oluşan kompleks yapısı sadece donor atomlarına bağlı olarak şekillenmez. Ligandın reaksiyona girdiği metal tuzu, reaksiyona giren ligand ve metal tuzunun molar oranı gibi etkenler de kompleksin yapısı üzerine etki edebilmektedir. Bulundurdukları donor atomlarının türüne ve sayısına bağlı olarak Schiff bazları NO, N₂O₂, ONO, ONS, NS tipi ligand olarak tanımlanabilir.

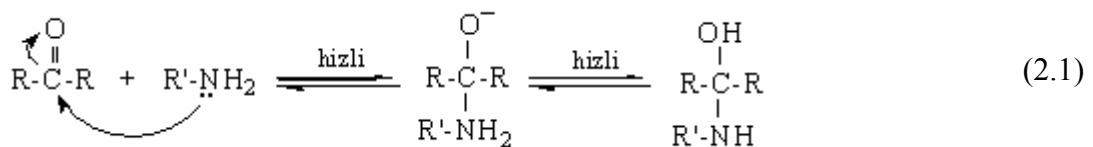
Metal komplekslerinin hazırlanmasında kullanılan Schiff bazlarının genel özellikleri şu şekilde özetlenebilir :

- Schiff bazları 1930-1940 yılları arasında koordinasyon kimyasına girmiş ve spektrokimyasal seride kuvvetli ligandlar arasına yer almıştır.
- Schiff bazlarının koordinasyon özelliklerinden dolayı 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 kendisini oluşturan aminlerin ve aldehitlerin sahip olduğu toksik etkilere sahip değildir [45, 46].

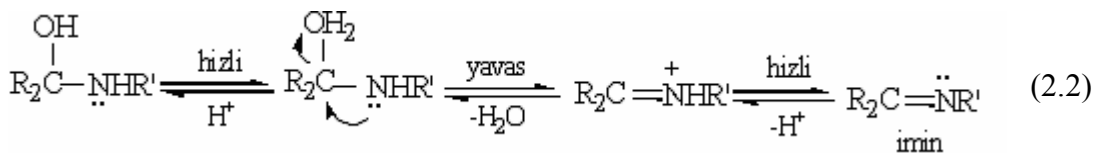
2.2. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

Schiff bazları diğer adıyla iminler primer amin grubu içeren bileşiklere aldehit veya ketonların katılarak su ayrılması sonucu elde edilebilir. İmin oluşum mekanizması iki basamaklı bir işlemdir. *Basamak 1.* nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, azotun bir proton kaybederek oksijeni protonlaması ve OH oluşturmalarıdır. *Basamak 2.* ise OH ın protonlanarak OH₂⁺ oluşturmaları ve H₂O şeklinde uzaklaşmasıdır. OH kuvvetli bir baz ve zor ayrılabilen bir grup iken, -OH₂⁺ zayıf bir bazdır ve H₂O şeklinde kolaylıkla uzaklaşabilir.

Basamak 1. katılma:



Basamak 2. ayrılma :

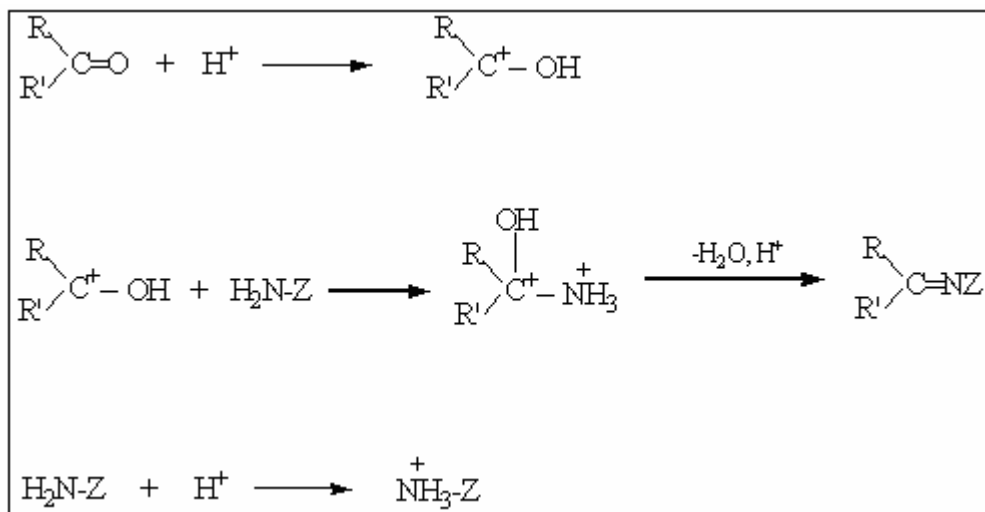


Amonyak, aminler ve diğer benzer bileşikler azot atomu üzerinde eşleşmemiş elektron içerirler ve karbonil karbonuna karşı nükleofil olarak davranırlar. Amonyak ile elde edilen Schiff bazları kararsızdır ve beklediğinde polimerleşebilir. Ancak amonyak yerine primer aminler kullanıldığında daha kararlı iminler elde edilebilir.

Schiff bazı oluşumunda aldehitler ketonlara göre daha reaktiftir. Ketonlarda karbonil karbonuna bağlı alkil grubunun sterik etkisi imin bağı oluşumu zorlaştırır. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde oluşan suyun uzaklaştırılmasıyla yüksek verimle Schiff bazları sentezlenebilir [47].

2.3. pH'ın Etkisi

Schiff bazı oluşumundaki kondenzasyon tepkimelerinin mekanizması katılma-ayrılma tepkimesi üzerinden yürüdüğünden azometin oluşumu pH' ya bağlıdır. $\text{pH} < 3$ olduğunda aminin tuzu oluşur ve azot üzerindeki eşleşmemiş elektron çiftini kaybettiği için karbonil karbonuna bağlanamaz (nükleofilik değildir). Serbest amin derişimi ise ihmal edilecek kadar azalır, normalde hızlı olması gereken katılma basamağı yavaşlar ve bu basamak tepkime mekanizmasında hızı belirleyen basamak olur. Asitliğin azalması ile karbokatyon oluşur ve karbonil grubunun elektrofilik gücü artar, böylece birinci basamak daha hızlı ikinci basamak ise daha yavaş ilerler. En uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki pH tır ($\text{pH} = 3-4$) ve bu aralıkta tepkimenin toplam hızı en yüksektir. Bu pH'ta aminin bir kısmının protonlanmış olmasına rağmen nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin bulunmaktadır [3,47]. Tepkimenin pH'ya bağlılığını gösteren mekanizma şöyledir:



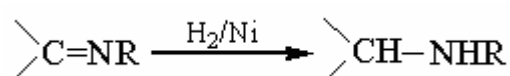
Şekil 2.1. Kondenzasyon tepkimelerinin pH'a bağlılığını gösteren mekanizma

Ayrıca asitler ve bazlar amfiprotik ortamlarda azometin bağlarını hidroliz ederek tekrar amin ve karbonil bileşenlerine dönüşmesini sağlayabilir. Bunun için asidin veya bazın derişiminin yüksek olmaması gerekir ve reaksiyonun kinetiği oluşum

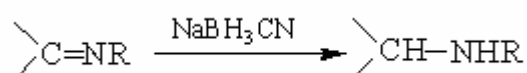
reaksiyonuna göre daha yavaştır. Azometin bileşiklerinin meydana gelmesinde rezonansın da önemli rol oynadığı belirtilmiştir [46,47]

2.4. Schiff Bazlarının Tepkimeleri

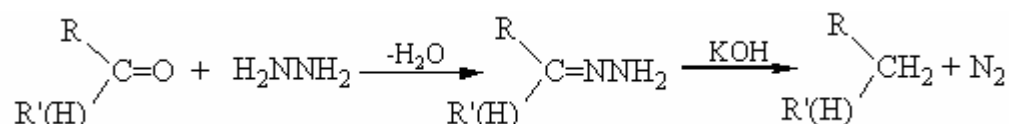
1. Nikel katalizörlüğünde içerisinde hidrojen gazı geçirildiğinde sekonder aminleri oluşturur.



2. Metal hidrür olan sodyum siyanoborhidrür (NaBH_3CN) ile indirgenir ve ikincil amin oluşur.



3. Kishner indirgenmesinde bir aldehit veya keton, hidrazin ve bir baz ile muamele edilerek yaklaşık 200°C ye ısıtılır. Reaksiyon sonucu alkan ve azot gazı oluşur.



2.5. Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri

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

$^1\text{H-NMR}$ çalışmaları, imin ve bağlı gruplara ait kimyasal kayma değerlerinin tespitine yöneliktir. İmin protonuna ait pik düşük alanda singlet olarak gözlenir ve kimyasal kayma değeri (δ , ppm) bağlı aromatik gruplardan daha yüksektir. Jeong ve

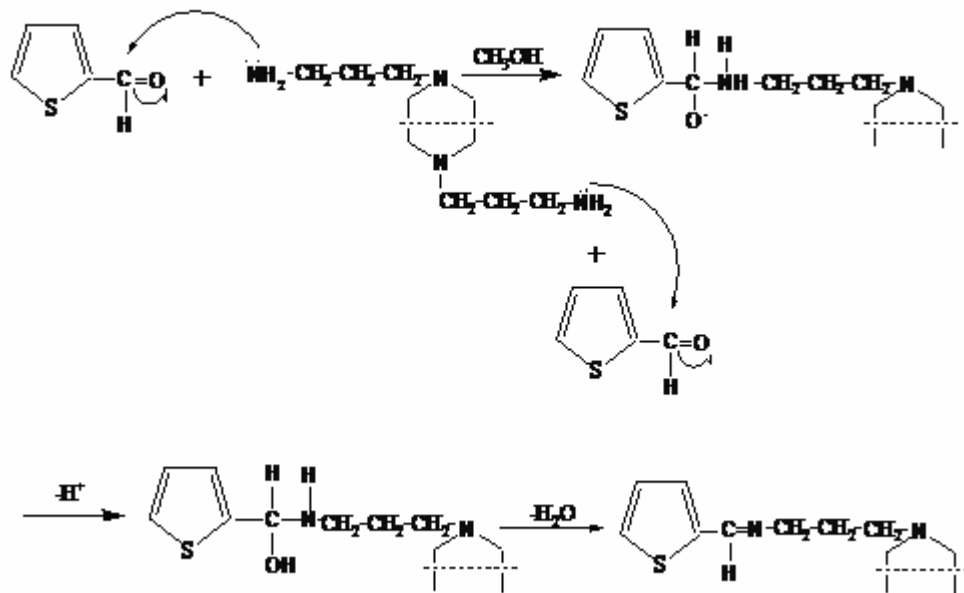
arkadaşları sentezledikleri 1,2-bis(naphthylideneimino) ethane” isimli Schiff bazına ait ^1H -NMR de imin protonunu 9.16 ppm de, ^{13}C NMR de imin karbonunu 177.6 ppm de tespit etmiştir [16].

Schiff bazlarının IR spektrumlarında karakteristik ve şiddetli $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşim bandları gözlenmektedir. 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 [48,49]. Metal komplekslerinde azometin N dan bağlanma ile donör atom üzerindeki elektron yoğunluğunun azalması çifte bağı zayıflatır ve $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşimini düşük frekansa kaydırır.

Schiff bazlarının UV-görünür bölge spektrumlarında azometin veya imin grubunun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait absorpsiyon pikleri ultra viyole bölgede 200-300 nm aralığında gözlenir. Metal komplekslerinde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin yanı sıra $\text{L} \rightarrow \text{M}$ veya $\text{M} \rightarrow \text{L}$ yük transfer geçişleri 400 nm civarında gözlenir. Geçiş metallerinde d-d geçişleri (d^5 ve d^{10} hariç) 400-1200 nm aralığında gözlenir. d^9 elektron dizilişindeki dörtlü koordinayona sahip Cu(II) komplekslerine ait d-d geçişi 600 nm civarında gözlenirken d^5 elektron dizilişindeki Fe(III) kompleksine ait d-d geçişi gözlenmez [46]. Schiff bazlarının, metallerin ve bağlı grupların çeşitliliğine göre absorpsiyon piklerinin yerleri değişebilir.

2.6. Yöntem

Bu çalışmada, bazı heteroaromatik aldehitler ile diaminlerin nükleofilik katılma tepkimesiyle yeni Schiff bazı bileşikleri sentezlenmiştir. Bu tepkimede aldehitin karbonil grubu ile amino grubu arasında azometin bağı meydana gelir. Tepkime mekanizması şöyledir:



Şekil 2.2... *tkabapp* ligandının oluşum tepkime mekanizması

3. MATERYAL VE METOTLAR

3.1. Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada, 1,4-bis(3-aminopropil) piperazin (*bapp*), 1,8-diamino-*p*-mentan (*dam*), tiyofen-2-karboksaldehit, furan-2-karboksaldehit, bakır(II) klorür, demir(III) 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, LC-MS (ES) spektrumları, Acilent 1100 LC-MSD, ^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 4000-400 cm^{-1} aralığında, UV-GB spektrumları UNİCAM-UV 2-100 model spektrofotometresi ile 200-900 cm^{-1} aralığında alınmıştır. Ligandların ve komplekslerin erime noktası Electrothermal ENG.LTD marka cihaz ile tayin edilmiştir. Komplekslerin iletkenlikleri Orion 5 star multimeter cihazı ile MeOH veya DMF/HAc ortamında (20 $^{\circ}\text{C}$ de) 1×10^{-3} M lık 25 mL çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Referans olarak 1:2 iyonik olan CaCl_2 çözeltisi (MeOH de $\wedge_{\text{M}}=122.4 \mu\text{S/cm}$, DMF/HAc de $117.2 \mu\text{S/cm}$, 1:2 iyonik) kullanılmıştır.

Komplekslerin manyetik duyarlılık ölçümlerinin alınmasında bölümümüzdeki Sherwood Scientific MKI model Evans terazisi kullanılmıştır. Manyetik ölçümler Cu(II) ve Fe(III) komplekslerinin paramanyetik olduğu göstermiştir. Komplekslere ait etkin manyetik moment (μ_{eff}) değerleri Çizelge 4.1. de verilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Ligand ve Komplekslerin Sentezi

4.1.1. 1,4-bis[3-(tiyofen-2-karboksaldimin)propil]piperazin (*tkabapp*) ligandı

100 mL'lik tek boyunlu balon içerisine, 30 mL metanolde çözünmüş 5.00 g (25.00 mmol) 1,4-bis(3-aminopropil)piperazin (*bapp*) konur. Çözelti ısıtarak karıştırılırken 20 mL metanolde çözünmüş 5.60g (50.00 mmol) tiyofen-2-karboksaldehit çözeltisi damla damla ilave edilir ve oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılmaya devam edilir. Çözelti behere alınır, hacmi yarıya inene kadar ısıtılır ve kristallenmeye bırakılır. Bir hafta içerisinde oluşan kristaller 30 mL metanolde çözülür, bulanıklaşana kadar izopropileter, bulanıklık kaybolana kadar 1-2 mL metanol eklenir ve kristallenmeye bırakılır. Açık kahverengi kristaller 50 °C de etüvde kurutulur [1,50]. e.n.:81-83 °C, verim: %88. C₂₀H₂₈N₄S₂ (M_A: 388 g/mol), Teorik: %C, 61.85; %H, 7.22; %N, 14.43; %S,16.50; Deneysel: %C, 61.56; %H, 7.20; %N,14.09; %S, 15.83.

[1,4-bis[3-(tiyofen-2-karboksaldimin)propil]piperazin]bakır(II) klorür,
[Cu(*tkabapp*)]Cl₂

100 mL'lik bir balonda 30 mL metanol içerisinde 0.50g (1.29 mmol) 1,4-bis[3-(tiyofen-2-karboksaldimin)propil]piperazin (*tkabapp*) ısıtılarak çözülür. Üzerine 20 mL metanolde çözünmüş yeşil renkli 0.29 g (1.29 mmol) CuCl₂.5H₂O çözeltisi damla damla ilave edilirken çözeltinin rengi koyu maviye 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 koyu mavi kristaller süzülür, dieterlerde yıkanır ve 170°C de 3 saat boyunca vakum altında etüv (glass oven) de kurutulur [1,50]. e.n.:190-191 °C, verim: %75. C₂₀H₂₈N₄S₂CuCl₂ (M_A:522.5 g/mol).

[1,4-bis[3-(*tiyofen-2-karboksaldimin*)propil]piperazin]demir(III) klorür,
[Fe(*tkabapp*)]Cl₃

100 mL'lik bir balonda 30 mL metanol içerisinde 0.50 g (1.29 mmol) 1,4-bis[3-(*tiyofen-2-karboksaldimin*)propil]piperazin (*tkabapp*) ısıtılarak çözülür. Üzerine 20 mL metanolde çözünmüş açık kahverengi 0.35 g (1.29 mmol) FeCl₃.6H₂O çözeltisi damla damla ilave edilirken çözeltinin rengi kahverengiye dönüşür ve bulanıklaşmaya başlar. Balonun ağzı kapatılarak yaklaşık 40 °C de çökeltme tamamlanana kadar karıştırmaya devam edilir. Tepkime tamamlandıktan sonra oluşan kahverengi ürün süzülür, dietileterde yıkanır ve 170°C de 3 saat boyunca vakum altında etüv (glass oven) de kurutulur [1,50]. e.n. >230 °C, verim: % 72. C₂₀H₂₈N₄S₂FeCl₃ (M_A:550.4 g/mol).

4.1.2. 1,4-bis[3-(*furan-2-karboksaldimin*)propil]piperazin (*furabapp*) ligandı

100 mL' lik tek boyunlu balon içerisine, 30 mL metil alkolde çözünmüş 5.00 g (25.00 mmol) 1,4-bis(3-aminopropil)piperazin (*bapp*) konur. Çözelti ısıtarak karıştırılırken 20 mL metil alkolde çözünmüş 4.80 g (50.00 mmol) furan-2-karboksaldehit çözeltisi damla damla ilave edilir ve oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılmaya devam edilir. Çözelti behere alınır, hacmi yarıya inene kadar ısıtılır ve kristallenmeye bırakılır. Bir hafta içerisinde oluşan kristaller 30 mL metanolde çözülür, bulanıklaşana kadar izopropileter, bulanıklık kaybolana kadar 1-2 mL metanol eklenir ve kristallenmeye bırakılır. Açık kahverengi kristaller 170°C de 3 saat boyunca vakum altında etüv (glass oven) de kurutulur [1,50]. e.n.>200 °C, verim: %83. C₂₀H₂₈N₄O₂ (M_A:356 g/mol) Teorik: %C, 67.41; %H, 7.87; %N, 15.73; Deneyisel: %C, 66.74; %H, 7.42; %N,15.40.

[1,4-bis[3-(furan-2-karboksaldimin)propil]piperazin]bakır(II) klorür,
[Cu(furabapp)]Cl₂

100 mL'lik bir balonda 30 mL metanol içerisinde 0.50g (1.40 mmol) 1,4-bis[3-(furan-2-karboksaldimin)propil]piperazin (*furabapp*) ısıtılarak çözülür. Üzerine 20 mL metanolde çözünmüş yeşil renkli 0.31g (1.40 mmol) CuCl₂.5H₂O çözeltisi damla damla ilave edilirken çözeltinin rengi koyu maviye 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 mavi renkli kristaller süzülür, dietileterde yıkanır ve 170°C de 3 saat boyunca vakum altında etüvde (glass oven) kurutulur [1,50]. e.n.: >250 °C, verim: %71. C₂₀H₂₈N₄O₂CuCl₂ (M_A:490.5 g/mol)

[1,4-bis[3-(tiyofen-2-karboksaldimin)propil]piperazin]demir(III) klorür,
[Fe(furabapp)]Cl₃

100 mL'lik bir balonda 30 mL metanol içerisinde 0.50g (1.40 mmol) 1,4-bis[3-(furan-2-karboksaldimin)propil]piperazin (*furabapp*) ısıtılarak çözülür. Üzerine 20 mL metanolde çözünmüş açık kahverengi 0.38 g (1.40 mmol) FeCl₃.6H₂O çözeltisi damla damla ilave edilirken çözeltinin rengi koyu 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, dietileterde yıkanır ve 170°C de 3 saat boyunca vakum altında etüvde (glass oven) kurutulur [1,50]. e.n.: >300 °C, verim: %67. C₂₀H₂₈N₄O₂FeCl₃ (M_A:518.4 g/mol)

4.1.3. 1,8-bis(tiyofen-2- karboksaldimin)-*p*-mentan (*tkadam*) ligandı

100 mL' lik tek boyunlu balon içerisine, 30 mL metanolde çözünmüş 5.00 g (29.40 mmol) 1,8-diamino-*p*-mentan (*dam*) konur. Çözelti ısıtarak karıştırılırken 20 mL metanolde çözünmüş 6.59 g (58.80 mol) tiyofen-2-karboksaldehit çözeltisi damla damla ilave edilir ve oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılmaya devam edilir.

Çözelti behere alınır, hacmi yarıya inene kadar ısıtılır ve bir hafta oda koşullarında bırakılır. Çözeltisi uçan yağimsı madde 30 mL dietileter/ izopropileter karışımında kristallendirilir. Oluşan sarı renkli kristaller etüvde 50°C de kurutulur [1,50]. e.n:76-77 °C, verim: %78. $C_{20}H_{26}N_2S_2$ (M_A :358 g/mol) Teorik: %C, 67.04; %H, 7.26; %N, 7.82; %S, 17.88; Deneysel: %C, 67.04; %H, 7.26; %N,7.62; %S, 17.35.

[1,8-bis(tiyofen-2-karboksaldimin)-p-mentan]bakır(II)klorür, [Cu(tkadam)]Cl₂

100 mL'lik bir balonda 30 mL metanol içerisinde 0.50 g (1.40 mmol) 1,8-bis (tiyofen-2-karboksaldimin)-p-mentan (*tkadam*) ısıtılarak çözülür. Üzerine 20 mL metanolde çözünmüş yeşil renkli 0.31 g (1.40 mmol) $CuCl_2 \cdot 5H_2O$ çözeltisi damla damla ilave edilirken çözeltinin rengi koyu yeşile 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 koyu yeşil kristaller süzülür, dietileterde yıkanır ve 170°C de 3 saat boyunca vakum altında etüvde (glass oven) kurutulur [1,50]. e.n:>250 °C, verim: %68. $C_{20}H_{26}N_2S_2CuCl_2$ (M_A :492.5 g/mol)

[1,8-bis(tiyofen-2-karboksaldimin)-p-mentan]demir(III)klorür, [Fe(tkadam)]Cl₃

100 mL'lik bir balonda 30 mL metanol içerisinde 0.50 g (1.40 mmol) 1,8-bis (tiyofen-2-karboksaldimin)-p-mentan (*tkadam*) ısıtılarak çözülür. Üzerine 20 mL metanolde çözünmüş açık kahverengi 0.38 g (1.40 mmol) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 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, dietileterde yıkanır ve 170°C de 3 saat boyunca vakum altında etüv (glass oven) de kurutulur [1,50]. e.n:>200 °C, verim: %73. $C_{20}H_{26}N_2S_2FeCl_3$ (M_A :520.4 g/mol)

4.1.4. 1,8-bis(furan-2- karboksaldimin)-*p*-mentan (*furadam*) ligandı

100 mL' lik tek boyunlu balon içerisine, 30 mL metanolde çözünmüş 5.00 g (29.40 mmol) 1,8-diamino-*p*-mentan (*dam*) konur. Çözelti ısıtarak karıştırılırken 20 mL metanolde çözünmüş 5.64 g (58.80 mol) furan-2-karboksaldehit çözeltisi damla damla ilave edilir ve oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılmaya devam edilir. Çözelti behere alınır, hacmi yarıya inene kadar ısıtılır ve bir hafta oda koşullarında bırakılır. Çözeltisi uçan yağimsı madde 30 mL dietileter/ izopropileter karışımında kristallendirilir. Oluşan kahverengi kristaller etüvde 40°C de kurutulur [1,50]. e.n:65-66 °C, verim: %75. C₂₀H₂₆N₂O₂ (M_A:326.0 g/mol) Teorik: %C, 73.62; %H, 7.98; %N, 8.59; Deneysel: %C,71.84; %H,7.83; %N,8.33.

[1,8-bis(furan-2-karboksaldimin)-*p*-mentan]bakır(II)klorür, [Cu(*furadam*)]Cl₂

100 mL'lik bir balonda 30 mL metanol içerisinde 0.50 g (1.53 mmol) 1,8-bis (furan-2-karboksaldimin)-*p*-mentan (*furadam*) ısıtılarak çözülür. Üzerine 20 mL metanolde çözünmüş yeşil renkli 0.34 g (1.53 mmol) CuCl₂.5H₂O çözeltisi damla damla ilave edilirken çözeltinin rengi koyu yeşile 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, dietileterde yıkanır ve 170°C de 3 saat boyunca vakum altında etüvde (glass oven) kurutulur [1,50]. e.n.>240°C, verim: %65. C₂₀H₂₆N₂O₂CuCl₂ (M_A:460.5 g/mol).

[1,8-bis(furan-2-karboksaldimin)-*p*-mentan]demir(III)klorür, [Fe(*furadam*)]Cl₃

100 mL'lik bir balonda 30 mL metanol içerisinde 0.50 g (1.53 mmol) 1,8-bis (furan-2-karboksaldimin)-*p*-mentan (*furadam*) ısıtılarak çözülür. Üzerine 20 mL metanolde çözünmüş yeşil renkli 0.41 g (1.53 mmol) FeCl₃.6H₂O çözeltisi damla damla ilave edilirken çözeltinin rengi koyu 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, dietileterde yıkanır ve cam etüvde 170°C de 3 saat boyunca vakumda kurutulur [1,50]. e.n.: 196-198 °C, verim: %70. $C_{20}H_{26}N_2O_2FeCl_3$ (M_A :488.4 g/mol).

4.2. Antibakteriyel Aktivitenin Belirlenmesi

Schiff bazlarının, Cu(II) komplekslerinin, *tkadamFe* ve *furadamFe* komplekslerinin çeşitli Gram pozitif bakterilere; *Bacillus subtilus* (ATCC G633), *Yersinia enterocolica* (sp), *Bacillus cereus* (sp), *Listeria monocytogenes* 46 (ATCC 19115), *Micrococcus luteus* (sp) ve Gram negatif bakterilere; *Escherichia coli* (ATCC 36218), *Pseudomonas aeruginosa* (sp), *Shigella dysenteriae* type 10 (RSKK 1036), *Salmonella typhi* H (NCTC 901.8394), *Klebsiella pseudomonas* (sp) karşı antibakteriyel aktiviteleri mikrodilasyon yöntemine göre belirlenmiş ve aktivite sonuçları MİK (Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu) değerleri mM ve µg/mL ve olarak verilmiştir.

Schiff bazları ve komplekslerin çoğunluğu ultrasonik banyoda %10 luk DMSO çözeltisinde çözülmüştür. Ancak *tkabappFe* ve *furabappFe* kompleksleri %100 lik DMSO da çözülebilmıştır. Kontrol olarak %10 luk ve %100 lik DMSO çözeltileri kullanılmıştır. %10 luk DMSO çözeltisi bakterileri öldürmezken %100 lik DMSO çözeltisi bakterilerin hepsini öldürmüştür. Bu nedenle *tkabappFe* ve *furabappFe* komplekslerinin antibakteriyel aktivitesi belirlenememiştir. Antibakteriyel aktivitenin belirlenmesi çalışmalarındaki deneysel işlemler şöyledir:

Bileşiklerin %10 luk DMSO daki çözeltilerinin Nutrient Broth besiyeri kullanılarak 1/2, 1/4, 1/8, 1/16, 1/32, 1/64, 1/128 katları şeklinde azalan derişimlerde 8 çözelti seti hazırlanır. Steril kuyu plakalarındaki 8 kuyucuğa hazırlanan her bir çözelti setinden 100µL konulur ve üzerine Nutrient Broth besiyerinde hazırlanmış 50µL lik test bakterileri eklenir. Steril kuyu setleri 37°C de 24 saat inkübe edilir, tüplerdeki üreme gözle değerlendirilir ve üremenin olmadığı en düşük derişim MİK değeri olarak kabul edilir [51,52].

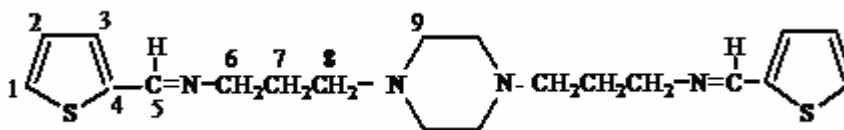
Çizelge 4.1. Schiff bazları ve komplekslerine ait deneysel sonuçlar

Bileşik	Kapalı Formül	M _A (g/mol)	e.n. (°C)	Verim (%)	μ _{et} (BM)	λ (nm)	Λ _M (μS/cm)
tkabapp	C ₂₀ H ₂₈ N ₄ S ₂	388.0	81-83	88	dia	261, 281	12.54 (-), MeOH
[Cu(tkabapp)]Cl ₂	C ₂₀ H ₂₈ N ₄ S ₂ CuCl ₂	522.5	190-191	75	1.88	273, 617	148.10 (1:2), MeOH
[Fe(tkabapp)]Cl ₃	C ₂₀ H ₂₈ N ₄ S ₂ FeCl ₃	550.4	>230	72	5.44	259	213.80 (1:3), DMF/HAc
furabapp	C ₂₀ H ₂₈ N ₄ O ₂	356.0	>200	83	dia	270	8.16 (-), MeOH
[Cu(furabapp)]Cl ₂	C ₂₀ H ₂₈ N ₄ O ₂ CuCl ₂	490.5	>250	71	2.03	273, 620	142.17 (1:2), MeOH
[Fe(furabapp)]Cl ₃	C ₂₀ H ₂₈ N ₄ O ₂ FeCl ₃	518.4	>300	67	5.28	272	204.84 (1:3), DMF/HAc
tkadam	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ S ₂	358.0	76-77	78	dia	262, 280	5.47 (-), MeOH
[Cu(tkadam)]Cl ₂	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ S ₂ CuCl ₂	492.5	>250	68	2.15	266	139.34 (1:2), MeOH
[Fe(tkadam)]Cl ₃	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ S ₂ FeCl ₃	520.4	>200	73	5.32	230, 348	222.48 (1:3), MeOH
furadam	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₂	326.0	65-66	75	dia	269	15.68 (-), MeOH
[Cu(furadam)]Cl ₂	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₂ CuCl ₂	460.5	>240	65	2.24	272	129.53 (1:2), DMF/HAc
[Fe(furadam)]Cl ₃	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₂ FeCl ₃	488.4	196-198	70	5.50	242,295, 354	217.42 (1:3), MeOH

5. SONUÇLAR

5.1. 1,4-Bis[3-(2-tiyofenkarboksaldimin)propil]piperazin(*tkabapp*)

tkabapp ligandının yapısı elementel analiz, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, LC-MS, FT-IR ve UV-vis yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Bileşiğin spektrumları EK 1-5 de verilmiştir.



Şekil 5.1. *tkabapp* ligandının (1/2) numaralandırılmış açık yapısı

Ligand simetrik yapıda olduğundan ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarının değerlendirilmesinde molekülün yarısı dikkate alınacaktır. Liganda ait kimyasal kayma değerleri, tiyofen-2-karbonil klorür [SDBS No: 1647] ve 1,4-bis(3-aminopropil)piperazin [SDBS No: 6872] için verilen kimyasal kayma değerleri ile mukayese edilmiştir.

^1H -NMR spektrumunda, azometin grubuna ait H(5) protonu tekli pik olarak 8.44 ppm de gözlenmiştir. Tiyofen halkasına ait H(1)-H(3) protonları 7.64-7.13 ppm aralığında, amin grubuna ait H(6)-H(9) pikleri 3.52-1.72 ppm aralığında gözlenmiştir. Piperazin halkasına ait protonların hepsinin kimyasal çevreleri aynı olduğundan geniş tekli bir pik olarak gözlenmiştir. Strekowski ve arkadaşları sentezledikleri “1,4-bis [3-[2-(2-naftil)quinolin-4-amino]propil]piperazin” bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumunda bapp’deki protonlarına ait kimyasal kayma değerlerini 3.52 ppm (m,4H), 3.35 ppm (s,8H), 2.48 ppm (m,4H) ve 1.90 ppm (m,4H) aralığında gözlenmiştir [42, 53-55].

Çizelge 5.1. *tkabapp* ligandının ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri

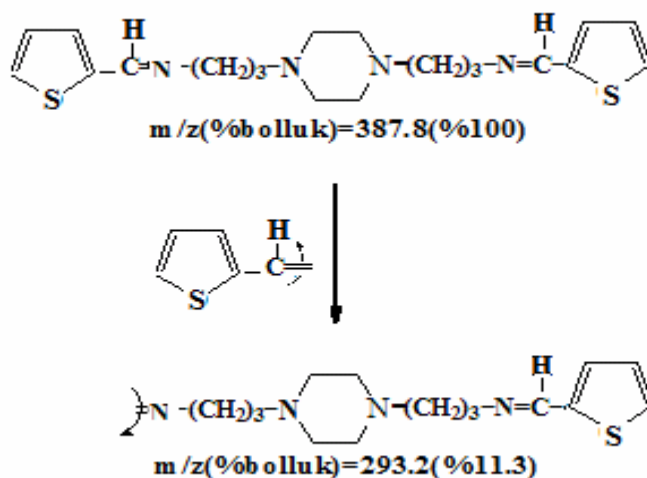
İşaretleme	δ (ppm)	İşaretleme	δ (ppm)
H(1)	7.64 (d, 2H)	H(6)	3.52 (t, 4H)
H(2)	7.13 (dd, 2H)	H(7)	1.72 (m, 4H)
H(3)	7.43 (d, 2H)	H(8)	2.29 (t, 4H)
H(5)	8.44 (s, 2H)	H(9)	2.35 (br, 8H)

^{13}C -NMR spektrumunda, azometin grubuna ait C(5) karbonu 154.89 ppm de en düşük alanda gözlenmiştir. Tiyofen halkasına ait C(1)-C(4) karbonları 142.89-128.12 ppm aralığında, amin grubuna ait C(6)-C(9) karbonları 58.58-28.18 ppm aralığında gözlenmiştir [24,53,56].

Çizelge 5.2. *tkabapp* ligandının ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

İşaretleme	δ (ppm)	İşaretleme	δ (ppm)
C(1)	129.61	C(6)	58.58
C(2)	128.12	C(7)	28.18
C(3)	131.34	C(8)	53.35
C(4)	142.89	C(9)	56.08
C(5)	154.89		

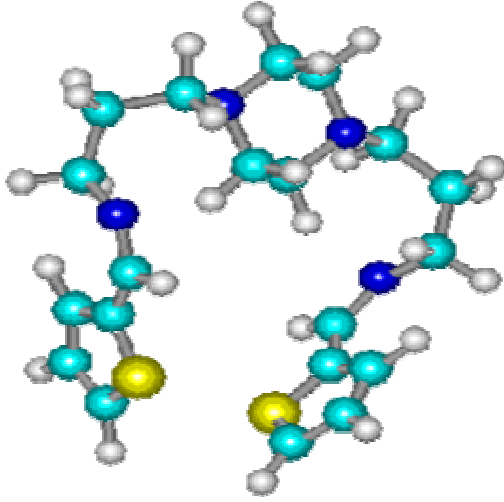
tkabapp (M_A 388.0 g/mol) bileşiğinin kütle spektrumu LC-MS (ES) yöntemine göre alınmıştır (EK 3). Moleküler iyon $[M]^+$ piki 387.8 (%100) de temel pik olarak gözlenmiştir. Azometin bağından $\text{C}_4\text{H}_3\text{SCH}$ grubunun ayrılmasıyla geriye kalan parçalanma piki 293.2 (%11.3) de gözlenmiştir [1,53]. *tkabapp* ın kütle parçalanması Şekil 5.1.2. de verilmiştir.



Şekil 5.2. *tkabapp* ligandının kütle parçalanması

tkabapp ligandı bir hafta boyunca 50 °C de etüvde kurutulduktan sonra FT-IR spektrumu (EK 4) alınmış ve KBr'ün neminden gelen geniş su bandı gözlenmiştir. Ligandın nujolde tekrar spektrumu alınmış ve su bandı gözlenmemiştir. Bütün ligandlar için de aynı işlemler yapılmıştır.

tkabapp ligandının FT-IR spektrumunda (EK 4) 1638 cm⁻¹ de gözlenen azometin gerilme titreşimi, $\nu_{(C=N)}$ Schiff bazının oluşumunu göstermektedir. Tiyofen halkasına ait C-S-C bükülme titreşimi, $\delta(c-s-c)$ 718 cm⁻¹ de ve aromatik C-H gerilme titreşimi, $\nu_{(CH)ar}$ 3092 cm⁻¹ de gözlenmiştir [57]. Amin grubuna ait alifatik C-H gerilme titreşimi, $\nu_{(CH)}$ 2952 cm⁻¹ de gözlenmiştir [1,23,57]. Ligantın HyperChem 8 (MM+) programında çizilmiş üçboyutlu (**3D**) modeli Şekil 5.1.3. de verilmiştir.



Şekil 5.3. *tkabapp* ligandının 3D modeli

5.2. [Cu(tkabapp)]Cl₂ ve [Fe(tkabapp)]Cl₃ kompleksleri

[Cu(tkabapp)]Cl₂ ve [Fe(tkabapp)]Cl₃ komplekslerine ait LC-MS, FT-IR ve UV-vis spektrumları EK 6-11 de verilmiştir.

[Cu(tkabapp)]Cl₂ (C₂₀H₂₈N₄S₂CuCl₂, 522.5 g.mol⁻¹) kompleksinin 70 eV da çekilen kütle spektrumunda [Cu(tkabapp)]²⁺ katyonik komplekse ait moleküler iyon piki [M]²⁺ 451.0 (% 2.8) de gözlenmiştir. Kompleksin 55 eV da tekrar alınan kütle spektrumunda [Cu(tkabapp)]Cl₂ kompleksine ait pik 522.9 (%42.0) da yüksek bollukta çıkmıştır. [M+2Cl+C₄H₃SCHN]⁺ 633.1 (% 7.3) ve bu gruptan bir Cl kopmasıyla 599.6 (%1.9) da parçalanma pikleri gözlenmiştir. Liganda ait pik 391.1 (%1.7) de ve azometin bağından C₄H₃SCH grubunun ayrılmasıyla kalan gruba ait piki 298.0 (%40.6) de gözlenmiştir. Amin grubuna ait pik temel pik olarak 201.2 (%100) de gözlenmiştir. C₄H₃SCH ve C₄H₃S parçalanma ürünleri ise 97.0 (%1.4) ve 84.2 (%5.5) de gözlenmiştir.

[Fe(tkabapp)]Cl₃ (C₂₀H₂₈N₄S₂FeCl₃, 550.4 g.mol⁻¹) kompleksinin kütle spektrumunda [Fe(tkabapp)]³⁺ katyonik komplekse ait moleküler iyon [M]³⁺ piki 445.2 (%32.4) de

ve karşıt iyon olarak bir Cl bağlanmasıyla $[M+Cl]^+$ piki 479.2 (%16.0) de gözlenmiştir. Ligandın azometin azotundan ayrılması ile kalan parçalanma piki 282.2 (%70.6) de, amin grubuna ait pik temel pik olarak 201.2 (%100) de gözlenmiştir. C_4H_3SCHN , C_4H_3SCH ve C_4H_3S parçalanma ürünleri 111.1 (%1.9), 97.1 (%2.4) ve 84.2 (%4.0) de gözlenmiştir.

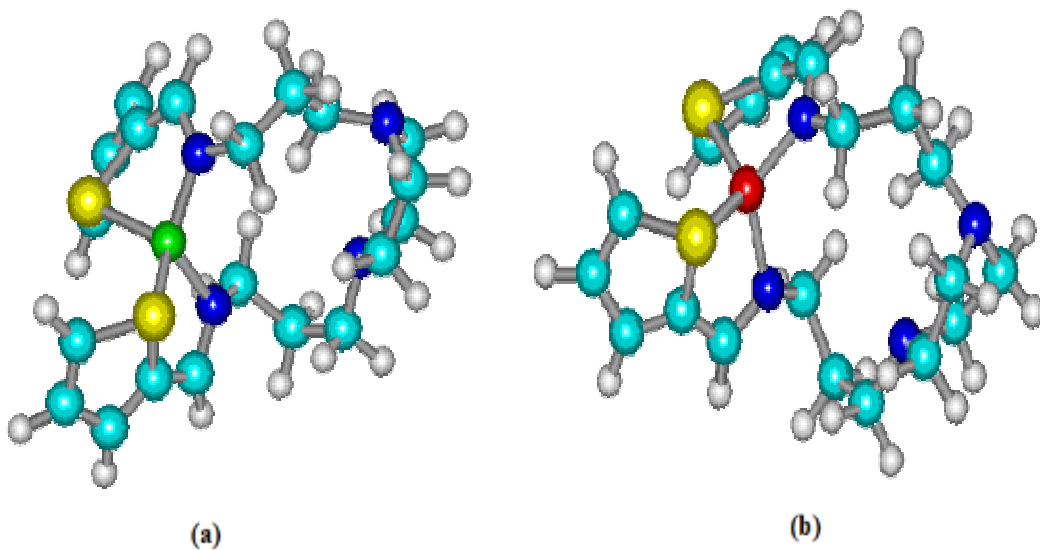
$[Cu(tkabapp)]Cl_2$ ve $[Fe(tkabapp)]Cl_3$ kompleksleri bir hafta boyunca 50 °C de etüvde kurutulduktan sonra “glass oven” da 3 saat boyunca 170 °C de vakum altında tutularak yapıdaki olması muhtemel kristal ve koordinasyon suyu uzaklaştırılmıştır. Ancak komplekslerin FT-IR spektrumlarında (EK-7 ve EK-10) KBr’ün neminden gelen geniş su bandı gözlenmiştir. Komplekslerin nujolde tekrar spektrumları alınmış ve su bandı gözlenmemiştir. Diğer kompleksler için de aynı işlemler yapılmıştır.

Ligantta 1638 cm^{-1} de gözlenen yüksek şiddetteki $\nu_{(C=N)}$ gerilme titreşimi komplekslerde azometin (C=N) bağından koordinasyon nedeniyle düşük frekansa kayar. $tkabappCu$ da $\nu_{(C=N)}$ bandı 1602 cm^{-1} de şiddetli bir band olarak ve $tkabappFe$ de $1631\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş bir band olarak gözlenmiştir. Ligantta 718 cm^{-1} de gözlenen tiyofen halkasına ait $\delta(c-s-c)$ bandı komplekslerde tiyofen-S den koordinasyon nedeniyle yüksek frekansa kayar. $tkabappCu$ da $\delta(c-s-c)$ bandı 782 cm^{-1} de ve $tkabappFe$ de 734 cm^{-1} de gözlenmiştir [57].

$tkabapp$, $[Cu(tkabapp)]Cl_2$ ve $[Fe(tkabapp)]Cl_3$ bileşiklerinin iletkenlikleri incelenmiş ve molar iletkenlikleri ($\wedge_M$); $12.54\text{ }\mu\text{S/cm}$ (MeOH), $148.10\text{ }\mu\text{S/cm}$ (MeOH) ve $213.80\text{ }\mu\text{S/cm}$ (DMF/HAc) olarak bulunmuştur. Bu değerler referans bileşiklerle karşılaştırıldığında $tkabapp$ ın beklendiği gibi iletken olmadığını, $[Cu(tkabapp)]Cl_2$ (1:2 iyonik) ve $[Fe(tkabapp)]Cl_3$ (1:3 iyonik) komplekslerinin iletken olduğunu göstermiştir. Manyetizma ölçümleri ise $[Cu(tkabapp)]Cl_2$ ($\mu = 1.88$ BM) ve $[Fe(tkabapp)]Cl_3$ ($\mu = 5.44$ BM) komplekslerinin paramanyetik olduğunu göstermiştir [58-60].

tkabapp, $[\text{Cu}(\text{tkabapp})]\text{Cl}_2$ ve $[\text{Fe}(\text{tkabapp})]\text{Cl}_3$ nin UV-vis spektrumunda (EK-5, EK-8, EK-11) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi tkabapp da 261, 281 nm de gözlenirken Cu(II) kompleksinde 273 nm de ve Fe(III) kompleksinde 259 nm de gözlenmiştir. Cu(II) kompleksinin 400-800 nm aralığında farklı derişimlerde metanoldeki çözeltilerinin spektrumu alınmış ve bakır (d^9) ın d-d geçiş piki 617 nm de gözlenmiştir [61]. Fe(III) kompleksinin d^5 elektron dizilişinden dolayı d-d geçiş piki gözlenmemiştir [62].

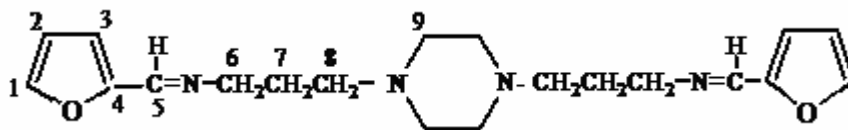
Bu veriler ışığında tkabapp bileşiğinin “dörtđiřli” ligand olarak davrandığı, komplekslerin $[\text{Cu}(\text{tkabapp})]\text{Cl}_2$ ve $[\text{Fe}(\text{tkabapp})]\text{Cl}_3$ kapalı formülünde olduğu sonucuna varılmıştır. İletkenlik ölçümleri klorür iyonlarının katyonik kompleksin “karşıt iyonu” olarak koordinasyon küresinin dışına bağlandığını göstermiştir [63,64]. Monomerik yapıdaki Cu(II) ve Fe(III) komplekslerinin HyperChem 8 (MM+) programında çizilen üç boyutlu (3D) modeli şöyledir:



Şekil.5.4.. tkabappCu (a) ve tkabappFe (b) komplekslerinin 3D modeli

5.3. 1,4-Bis[3-(2-furankarboksaldimin)propil]piperazin (furabapp)

furabapp ligandının yapısı elementel analiz, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, LC-MS, FT-IR ve UV-vis yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Bileşiğin spektrumları EK 12-16 de verilmiştir.



Şekil 5.5. *furabapp* ligandının (1/2) numaralandırılmış açık yapısı

Ligand simetrik yapıda olduğundan ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarının değerlendirilmesinde molekülün yarısı dikkate alınacaktır. Liganda ait kimyasal kayma değerleri, furan-2-karbonilklorür [SDBS No: 4811] ve 1,4-bis(3-aminopropil)piperazin [SDBS No: 6872] için verilen kimyasal kayma değerleri ile mukayese edilmiştir.

^1H -NMR spektrumunda, azometin grubuna ait H(5) protonu tekli pik olarak 8.14 ppm de gözlenmiştir. Furan halkasına ait H(1)-H(3) protonları 7.79-6.60 ppm aralığında, amin grubuna ait H(6)-H(9) pikleri 3.51-1.71 ppm aralığında gözlenmiştir [65,66].

Çizelge 5.3. *furabapp* ligandının ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri

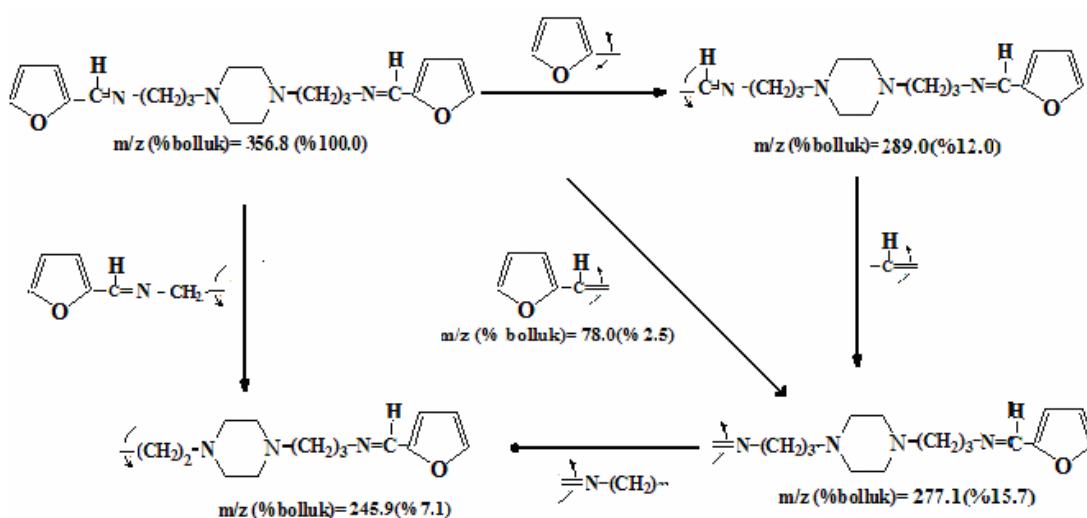
işaretleme	δ (ppm)	işaretleme	δ (ppm)
H(1)	7.79 (d, 2H)	H(6)	3.51 (t, 4H)
H(2)	6.60 (dd, 2H)	H(7)	1.71 (m, 4H)
H(3)	6.88 (d, 2H)	H(8)	2.28 (t, 4H)
H(5)	8.14 (s, 2H)	H(9)	2.34 (br, 8H)

^{13}C -NMR spektrumunda, azometin grubuna ait C(5) karbonu 151.93 ppm de en düşük alanda gözlenmiştir. Furan halkasına ait C(1)-C(4) karbonları 150.31-112.32 ppm aralığında, amin grubuna ait C(6)-C(9) karbonları 59.21-28.15 ppm aralığında gözlenmiştir [24,53,56].

Çizelge 5.4.. *furabapp* ligandının ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

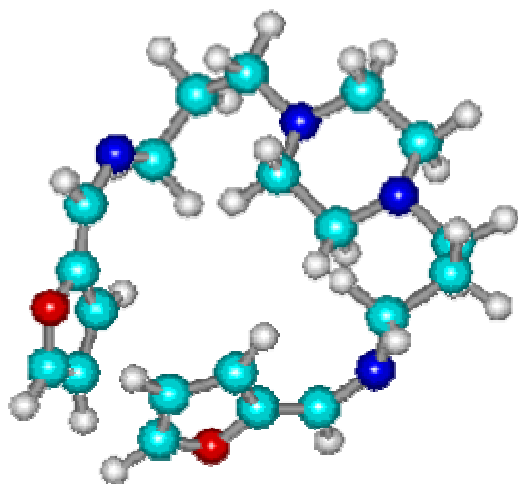
İşaretleme	δ (ppm)	İşaretleme	δ (ppm)
C(1)	114.32	C(6)	59.21
C(2)	112.32	C(7)	28.15
C(3)	145.54	C(8)	53.30
C(4)	150.31	C(9)	56.09
C(5)	151.93		

furabapp'ın ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2$, 356.0 g.mol^{-1}) kütle spektrumu LC-MS (ES) yöntemine göre alınmıştır. Moleküler iyon, $[\text{MH}]^+$ piki 356.8 (%100.0) de temel pik olarak gözlenmiştir. Liganttan furan halkasının ayrılmasıyla kalan gruba ait pik 289.0 (%12.0) de, azometin bağından ayrılması ile kalan gruba ait pik 277.1 (%15.7) de ve $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCH}=\text{NCH}_2$ grubunun ayrılması ile kalan gruba ait pik 245.9 (%7.1) de gözlenmiştir. Ayrılan $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCH}$ a ait parçalanma piki 78.0 (%2.5) de gözlenmiştir [1,53]. Ligandın kütle parçalanması Şekil 5.3.2. de verilmiştir.



Şekil 5.6. *furabapp* ligandının kütle parçalanması

furabapp bileşiğinin FT-IR spektrumunda (EK 15) 1659 cm^{-1} de gözlenen azometin gerilme titreşimi, $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ Schiff bazının oluşumunu göstermektedir. Furan halkasına ait C-O-C gerilme titreşimi, $\nu_{(\text{c-o-c})}$ 1012 cm^{-1} de ve aromatik C-H gerilme titreşimi, $\nu_{(\text{CH})_{\text{ar}}}$ 3102 cm^{-1} de gözlenmiştir. Amin grubuna ait alifatik C-H gerilme titreşimi, $\nu_{(\text{CH})}$ 2934 cm^{-1} de gözlenmiştir [1,23,57]. Ligandın HyperChem 8 (MM+) programında çizilmiş üçboyutlu (**3D**) modeli Şekil 5.3 de verilmiştir.



Şekil 5.7. *furabapp* ligandının 3D modeli

5.4. [Cu(*furabapp*)]Cl₂ ve [Fe(*furabapp*)]Cl₃ Kompleksleri

[Cu(*furabapp*)]Cl₂ ve [Fe(*furabapp*)]Cl₃ komplekslerine ait FT-IR ve LC-MS spektrumları sırasıyla EK 17-22 de verilmiştir.

[Cu(*furabapp*)]Cl₂ (C₂₀H₂₈N₄O₂CuCl₂, 490.5 g.mol⁻¹) kompleksinin kütle spektrumunda [Cu(*furabapp*)]²⁺ katyonik komplekse ait moleküler iyon piki [M]²⁺ 419.1 (% 2.3) de gözlenmiştir. Katyonik komplekse karşıt iyon olarak 2Cl⁻ iyonunun ve furan halkasının bağlanmasıyla [M+2Cl+C₄H₃O]⁺ piki 561.2 (% 1.7) de gözlenmiştir. Liganda ait pik 356.9 (% 3.6) da, azometin bağından kopmasıyla 277.8 (%5.7) de, azometin azotundan kopmasıyla 258.2 (%45.4) de ve amin grubuna

ait pik temel pik olarak 201.2 (%100) de gözlenmiştir. C_4H_3OCHN ve C_4H_3OCH parçalanma ürünleri 108.9 (%3.2) ve 81.0 (%1.9) de gözlenmiştir.

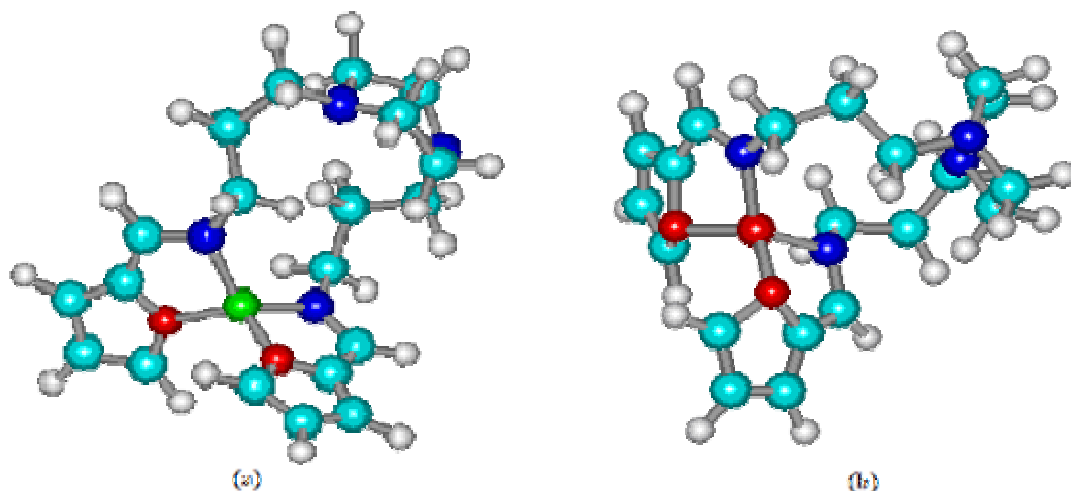
$[Fe(furabapp)]Cl_3$ ($C_{20}H_{28}N_4O_2FeCl_3$, 518.4 g.mol⁻¹) kompleksinin kütle spektrumunda $[Fe(furabapp)]^{3+}$ katyonik komplekse ait moleküler iyon $[M]^{3+}$ piki 413.3 (% 6.8) de gözlenmiştir. Katyonik komplekse karşıt iyon olarak Cl^- iyonunun bağlanmasıyla $[M+Cl]^{2+}$ piki 446.2 (% 66.7) de ve $3Cl^-$ iyonunun bağlanmasıyla $[M+3Cl]^+$ piki 515.5 (%3.0) de gözlenmiştir. Komplekse NCH_2CH_2 parçalanma ürününün bağlanmasıyla oluşan $[M+3Cl+NCH_2CH_2]^+$ piki 563.5 (%18.7) de gözlenmiştir. Ligandın azometin bağından ayrılması ile kalan gruba ait parçalanma piki 282.2 (% 100.0) de, azometin azotundan ayrılmasıyla kalan gruba ait parçalanma piki 256.2 (%9.5) de ve amin grubuna ait parçalanma piki 201.2 (%59.0) da gözlenmiştir.

Komplekslerin FT-IR spektrumları EK 18 ve EK 21 de verilmiştir. Ligantta 1659 cm⁻¹ de gözlenen yüksek şiddetteki $\nu_{(C=N)}$ gerilme titreşimi komplekslerde azometin ($C=N$) bağından koordinasyon nedeniyle düşük frekansa kayar. *furabappCu* da $\nu_{(C=N)}$ bandı 1613 cm⁻¹ de ve *furabappFe* de 1610 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir. Ligantta 1012 cm⁻¹ de gözlenen furan halkasına ait $\nu_{(c-o-c)}$ bandı komplekslerde furan-O den koordinasyon nedeniyle yüksek frekansa kayar. *furabappCu* da $\nu_{(c-o-c)}$ bandı 1024 cm⁻¹ de ve *furabappFe* de 1033 cm⁻¹ de gözlenmiştir [57,65].

furabapp, $[Cu(furabapp)]Cl_2$ ve $[Fe(furabapp)]Cl_3$ bileşiklerinin iletkenlikleri incelenmiş ve molar iletkenlikleri ($\wedge_M$); 8.16 $\mu S/cm$ (MeOH), 142.17 $\mu S/cm$ (MeOH) ve 204.84 (DMF/HAc) olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar *furabapp* ın beklendiği gibi iletken olmadığını, $[Cu(furabapp)]Cl_2$ (1:2 iyonik) ve $[Fe(furabapp)]Cl_3$ (1:3 iyonik) komplekslerinin iletken olduğunu göstermiştir. Manyetizma ölçümleri ise $[Cu(furabapp)]Cl_2$ ($\mu = 2.03$ BM) ve $[Fe(furabapp)]Cl_3$ ($\mu = 5.28$ BM) komplekslerinin paramanyetik olduğunu göstermiştir [58-60].

[Cu(furabapp)]Cl₂ ve [Fe(furabapp)]Cl₃ nin UV-vis spektrumunda (EK 16, EK-19 ve EK-22) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi *furabapp* da 270 nm de, Cu(II) kompleksinde 273 nm de ve Fe(III) kompleksinde 272 nm de gözlenmiştir. Cu(II) kompleksinin 400-800 nm aralığında farklı derişimlerde metanoldeki çözeltilerinin spektrumu alınmış ve bakırın (d⁹) d-d geçiş piki 620 nm de gözlenmiştir Fe(III) kompleksinin 400-800 nm aralığında d⁵ elektron dizilişinden dolayı d-d geçiş piki gözlenmemiştir [59-62].

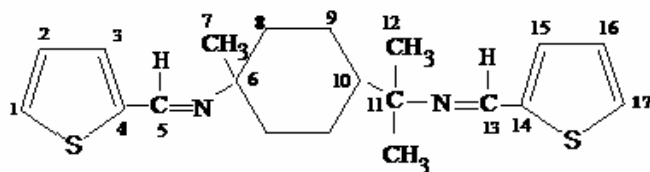
Bu veriler ışığında *furabapp* bileşiğinin “dörtmişli” ligand olarak davrandığı, komplekslerin [Cu(furabapp)]Cl₂ ve [Fe(furabapp)]Cl₃ kapalı formülünde olduğu sonucuna varılmıştır. İletkenlik ölçümleri klorür iyonlarının katyonik kompleksin “karşıt iyonu” olarak koordinasyon küresinin dışına bağlandığını göstermiştir. Monomerik yapıdaki Cu(II) ve Fe(III) komplekslerinin HyperChem 8 (MM+) programında çizilen üç boyutlu (**3D**) modeli şöyledir:



Şekil 5.8. (a) furabappCu ve (b) furabappFe komplekslerinin **3D** modeli

5.5. 1,8-Bis(2-tiyofenkarboksaldimin)-p-mentan (tkadam)

tkadam ligandının yapısı elementel analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, LC-MS, FT-IR ve UV-vis yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Bileşiğin spektrumları EK 23-27 de verilmiştir. Asimetrik *tkadam* bileşiğinin numaralandırılmış açık yapısı şöyledir:



Şekil 5.9. *tkadam* ligandının açık yapısı

tkadam ligandın asimetrik yapıda olmasından dolayı ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarında benzer karşıt grupların kimyasal kayma değerlerinde farklılıklar oluşmuştur.

^1H -NMR spektrumunda, azometin grubuna ait H(5) ve H(13) protonları tekli pik olarak 8.47 ppm ve 8.36 ppm de gözlenmiştir. Tiyofen halkasına ait H(1)-H(3) ve H(15)-H(17) protonları 7.59-7.11 ppm aralığında gözlenmiştir. Amin grubuna ait piklerin integral değerlerine bakılarak metil gruplarını, halka protonlarından ayırt etmek mümkündür. Siklohegzan halkasına ait H(8)-H(10) protonları 1.85-1.31 ppm aralığında, CH_3 grubuna ait H(7) ve H(12) protonları tekli pik olarak 1.08 ppm ve 1.10 ppm de gözlenmiştir [1,53].

Çizelge 5.5. *tkadam* ligandının ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri

İşaretleme	δ (ppm)	İşaretleme	δ (ppm)
H(1), H(17)	7.59 (d, 1H), 7.58 (d, 1H)	H(5), H(13)	8.47 (s, 1H), 8.36 (s, 1H)
H(2), H(16)	7.11 (m, 2H)	H(7), H(12)	1.08 (s, 3H) 1.10 (s, 6H)
H(3), H(15)	7.42 (m, 2H)	H(8)-H(10)	1.85-1.31 (m, 9H)

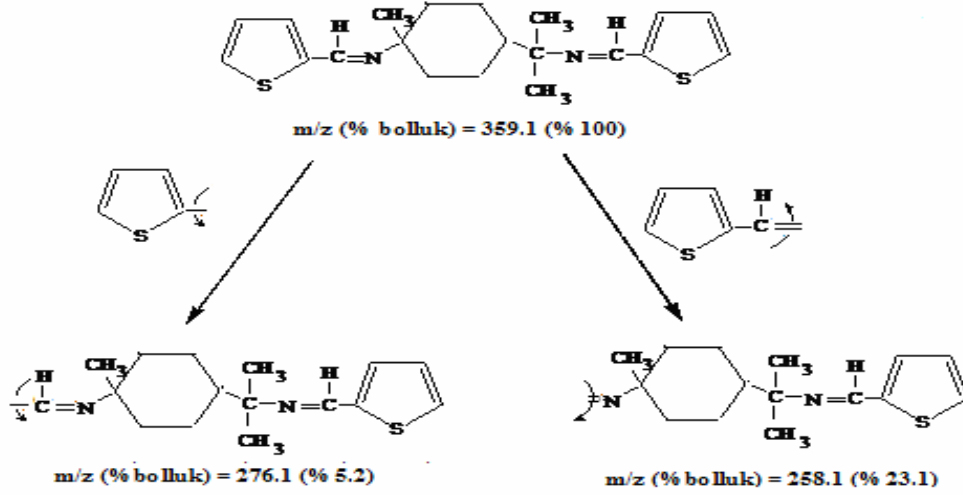
^{13}C -NMR spektrumunda, azometin grubuna ait C(5) karbonu 188.86 ppm de ve C(13) karbonu 187.26 ppm de en düşük alanda gözlenmiştir. Tiyofen halkasına ait

C(1)-C(4) ve C(14)-C(17) karbonları 182.10-165.66 ppm aralığında, amin grubuna ait C(6)-C(12) karbonları 99.44-60.43 ppm aralığında gözlenmiştir [1,53].

Çizelge 5.6.. *tkadam* ligandının ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

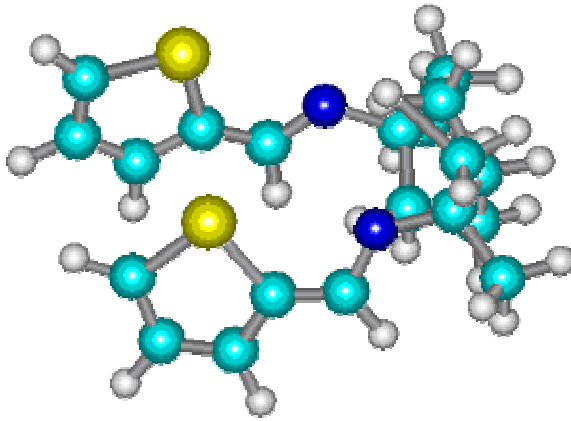
işaretleme	δ (ppm)	işaretleme	δ (ppm)
C(1), C(17)	166.80, 166.62	C(6), C(10)	99.44, 85.66
C(2), C(16)	165.66	C(7), C(12)	60.43
C(3), C(15)	168.44	C(8)	67.34
C(4), C(14)	182.35, 182.10	C(9)	62.58
C(5), C(13)	188.86, 187.26	C(11)	95.57

tkadam'ın (M.A. 358.0 g.mol⁻¹) kütle spektrumunda moleküler iyon $[\text{MH}]^+$ piki temel pik olarak 359.1 (%100) de gözlenmiştir. Ligandın tiyofen halkasından ayrılması ile 276.1 (%5.2) de ve azometin bağından ayrılması ile 258.1 (%23.1) de parçalanma pikleri gözlenmiştir. Liganda ait kütle parçalanması Şekil 5.5.2. de verilmiştir.



Şekil 5.10. *tkadam* ligandının kütle parçalanması

tkadam ın FT-IR spektrumunda azometin gerilme titreşimi $\nu_{(C=N)}$ 1635 cm^{-1} de, tiyofen halkasına ait C-S-C bükülme titreşimi $\delta_{(c-s-c)}$ 715 cm^{-1} de gözlenmiştir [57]. Tiyofen halkasına ait $\nu_{(CH)ar}$ bandı 3098 cm^{-1} de, amin grubuna ait $\nu_{(CH)}$ bandı 2955 cm^{-1} de gözlenmiştir [1,23]. Ligandın HyperChem 8 (MM+) programında çizilmiş üçboyutlu (**3D**) modeli Şekil 5.5.3. de verilmiştir.



Şekil 5.11. *tkadam* ligandının **3D** modeli

5.6. [Cu(tkadam)]Cl₂ ve [Fe(tkadam)]Cl₃ Kompleksleri

[Cu(tkadam)]Cl₂ ve [Fe(tkadam)]Cl₃ komplekslerine ait LC-MS, FT-IR ve UV-vis spektrumları EK 28-33 de verilmiştir.

[Cu(tkadam)]Cl₂ (C₂₀H₂₆N₂S₂CuCl₂, M_A:492.5 g/mol) kompleksinin kütle spektrumunda [Cu(tkadam)]²⁺ katyonik kompleksine ait moleküler iyon [M-3CH₃]²⁺ piki 378.9 (%0.9) de gözlenmiştir. Moleküler iyon karşıt iyon olarak Cl⁻ bağlanmasıyla [M-2CH₃+Cl]⁺ piki 426.9 (%0.8) de, 2Cl⁻ bağlanmasıyla [M-2CH₃+2Cl]⁺ piki 469.6 (%1.0) de gözlenmiştir. Ligandın tiyofen halkasından ayrılmasıyla 276.1 (%13.4) de, azometin bağından ayrılmasıyla 258.1 (%70.0) de parçalanma pikleri gözlenmiştir. Liganttan C₄H₃SCH=N(CH₃)₂ grubunun ayrılmasıyla kalan grup temel pik olarak 218.9 (%100) de gözlenmiştir. Amine ait pik 171.0 (%13.5) de, aminden CH₃ kopmasıyla 154.1 (%22.5) de ve 2CH₃ kopmasıyla 137.1 (%20.2) de yüksek bollukta pikler gözlenmiştir. Kopan C₄H₃S grubu 81.1 (%2.9) de ve C₄H₃SCHN grubu 112.0 (%1.2) de gözlenmiştir.

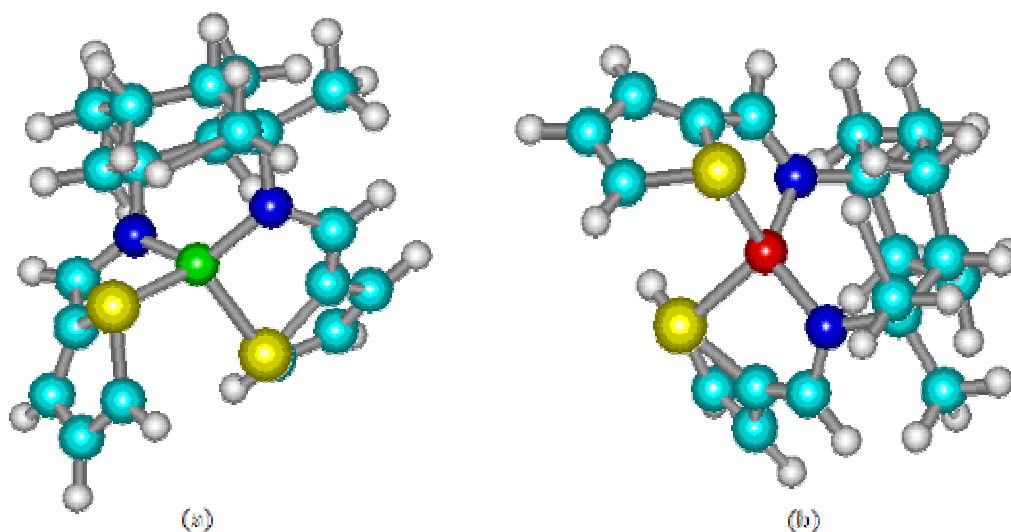
[Fe(tkadam)]Cl₃ (C₂₀H₂₆N₂S₂FeCl₃, M_A:520.4 g/mol) kompleksine ait kütle spektrumunda kompleksine ait kütle spektrumunda [Fe(tkadam)]³⁺ katyonik kompleksine ait moleküler iyon piki [M-3CH₃]³⁺ piki 370.0 (%2.9) de gözlenmiştir. Katyonik komplekse karşıt iyon olarak 3Cl⁻ bağlanmasıyla [M-3CH₃+3Cl]⁺ piki 475.2 (%10.1) de ve bu gruba kopan tiyofen halkasının bağlanmasıyla [M-3CH₃+3Cl+C₄H₃S]⁺ piki 551.1 (%3.6) de gözlenmiştir. Ligandın tiyofen halkasından ayrılmasıyla 277.1 (%3.1) de ve azometin bağından ayrılmasıyla temel pik olarak 258.1(%100.0) de parçalanma pikleri gözlenmiştir. Amin grubu 171.1 (%45.8) de, aminden CH₃ kopmasıyla 154.1 (%60.5) ve 2CH₃ kopmasıyla 137.1 (%51.7) de yüksek bollukta pikler gözlenmiştir. Kopan C₄H₃S grubu 81.1 (%16.9) de ve C₄H₃SCH grubu 94.9 (%4.7) de gözlenmiştir.

Komplekslerin FT-IR spektrumları EK 29 ve EK 32 de verilmiştir. Ligantta 1635 cm^{-1} de gözlenen yüksek şiddetteki $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ gerilme titreşimi komplekslerde azometin ($\text{C}=\text{N}$) bağından koordinasyon nedeniyle düşük frekansa kayar. *tkadamCu* da $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ bandı 1600 cm^{-1} de ve *tkadamFe* de 1625 cm^{-1} de şiddetli bir band olarak gözlenmiştir. Ligantta 715 cm^{-1} de gözlenen tiyofen halkasına ait $\delta(\text{c-s-c})$ bandı komplekslerde tiyofen-S den koordinasyon nedeniyle yüksek frekansa kayar. *tkadamCu* da $\delta(\text{c-s-c})$ bandı 724 cm^{-1} de zayıf bir band olarak ve *tkadamFe* de $726\text{--}718\text{ cm}^{-1}$ de düşük şiddetli geniş bir band olarak gözlenmiştir [57].

tkadam, $[\text{Cu}(\text{tkadam})]\text{Cl}_2$ ve $[\text{Fe}(\text{tkadam})]\text{Cl}_3$ bileşiklerinin iletkenlikleri incelenmiş ve molar iletkenlikleri ($\wedge_{\text{M}}$); $5.47\text{ }\mu\text{S/cm}$ (MeOH), $139.34\text{ }\mu\text{S/cm}$ (MeOH) ve $222.48\text{ }\mu\text{S/cm}$ (MeOH) olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar *tkadam* ın beklendiği gibi iletken olmadığını, $[\text{Cu}(\text{tkadam})]\text{Cl}_2$ (1:2 iyonik) ve $[\text{Fe}(\text{tkadam})]\text{Cl}_3$ (1:3 iyonik) komplekslerinin iletken olduğunu göstermiştir.

Manyetizma ölçümleri ise $[\text{Cu}(\text{tkadam})]\text{Cl}_2$ ($\mu = 2.15\text{ BM}$) ve $[\text{Fe}(\text{tkadam})]\text{Cl}_3$ ($\mu = 5.32\text{ BM}$) komplekslerinin paramanyetik olduğunu göstermiştir [49-51]. UV-vis spektrumunda $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi *tkadam* da $262\text{--}280\text{ nm}$ de, Cu(II) kompleksinde 266 nm de ve Fe(III) kompleksinde $230\text{--}348\text{ nm}$ de gözlenmiştir [59, 66].

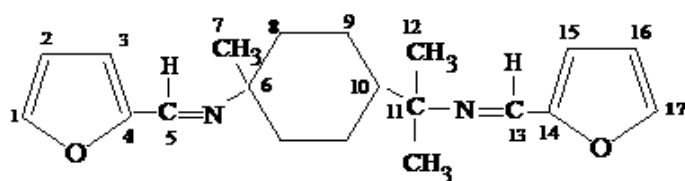
Bu veriler ışığında *tkadam* bileşiğinin “dört dişli” ligand olarak davrandığı, komplekslerin $[\text{Cu}(\text{tkadam})]\text{Cl}_2$ ve $[\text{Fe}(\text{tkadam})]\text{Cl}_3$ kapalı formülünde olduğu sonucuna varılmıştır. İletkenlik ölçümleri klorür iyonlarının katyonik kompleksin “karşıt iyonu” olarak koordinasyon küresinin dışına bağlandığını göstermiştir. Monomerik yapıdaki Cu(II) ve Fe(III) komplekslerinin HyperChem 8 (MM+) programında çizilen üç boyutlu (**3D**) modeli Şekil 5.6.1. de verilmiştir.



Şekil.5.12. (a) *tkadamCu* ve (b) *tkadamFe* in 3D modeli

5.7. [1,8-Bis(2-furankarboksamido)-p-mentan] (furadam) Ligandı

furadam bileşiği bu çalışmada ilk kez sentezlenmiş ve yapısı elementel analiz, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, LC-MS, FT-IR ve UV-vis yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Bileşiğin spektrumları EK 34-38 de verilmiştir. Asimetrik *furadam* bileşiğinin numaralandırılmış açık yapısı Şekil 5.7.1. de verilmiştir.



Şekil 5.13. *furadam* ligandının açık yapısı

Ligandın asimetrik yapıda olmasından dolayı ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarında benzer karşıt grupların kimyasal kayma değerlerinde farklılıklar oluşmuştur.

^1H -NMR spektrumunda, azometin grubuna ait H(5) ve H(13) protonları tekli pik olarak 8.17 ppm ve 8.04 ppm de gözlenmiştir. Furan halkasına ait H(1)-H(3) ve

H(15)-H(17) protonları 7.79-6.59 ppm aralığında gözlenmiştir. Amin grubuna ait H(7)-H(12) protonları 2.16-1.17 ppm aralığında gözlenmiştir [65,66]

Çizelge 5.7. *furadam* ligandının ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri

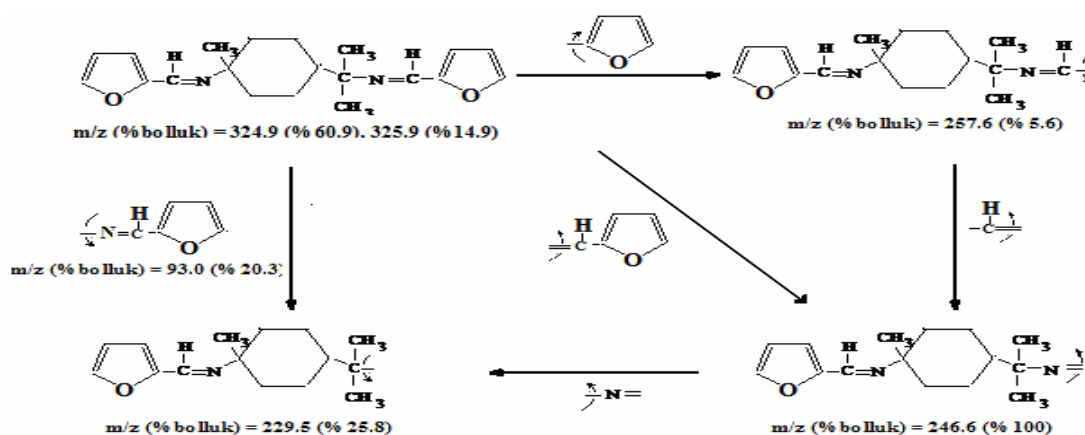
İşaretleme	δ (ppm)	İşaretleme	δ (ppm)
H(1), H(17)	7.79 (m, 2H)	H(5), H(13)	8.17 (s, 1H), 8.04 (s, 1H)
H(2), H(16)	6.59 (m, 2H)	H(7)- H(12)	2.16-1.17 (m, 18H)
H(3), H(15)	6.86 (m, 2H)		

^{13}C -NMR spektrumunda, azometin grubuna ait C(5) ve C(13) karbonları 165.81 ppm de en düşük alanda gözlenmiştir. Furan halkasına ait C(1)-C(4) ve C(14)-C(17) karbonları 153.43-115.75 ppm aralığında gözlenmiştir. Amin grubuna ait C(6)-C(12) karbonları 61.03-22.42 ppm aralığında gözlenmiştir [57,65]

Çizelge 5.8. *furadam* ligandının ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

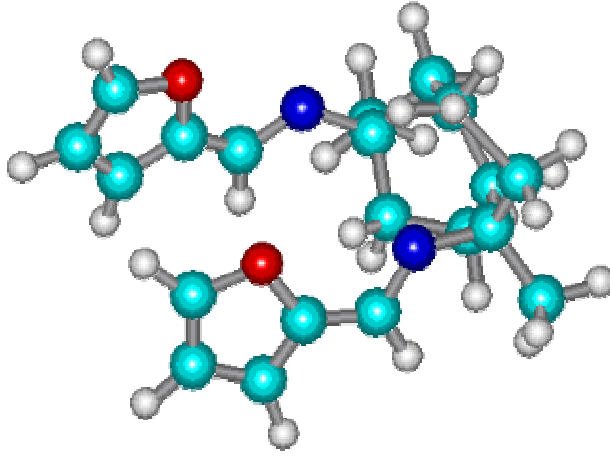
İşaretleme	δ (ppm)	İşaretleme	δ (ppm)
C(1), C(17)	114.04	C(6), C(10)	61.03, 48.12
C(2), C(16)	111.75	C(7), C(12)	22.42
C(3), C(15)	144.64	C(8)	24.24
C(4), C(14)	153.43	C(9)	20.18
C(5), C(13)	165.81	C(11)	58.16

furadam'ın (M.A. 326.0 g.mol⁻¹) kütle spektrumunda (EK 36) moleküler iyon piki, [M-1]⁺ 324.9 (%60.9) da ve [M]⁺ 325.9 (% 14.9) da gözlenmiştir. Moleküler iyondan furan halkasının kopmasıyla 257.6 (%5.6) da ve kopan grubun liganda bağlanmasıyla 390.2 (%38.7) de pikler gözlenmiştir. Ligandın azometin bağından ayrılmasıyla temel pik olarak 246.6 (%100) da ve bu gruptan bir CH₃ kopmasıyla 229.5 (%25.8) de pikler gözlenmiştir. C₄H₃OCHN grubuna ait parçalanma piki 93.0 (%20.3) de gözlenmiştir.



Şekil 5.14. *furadam* ligandının kütle parçalanması

furadam bileşiğinin FT-IR spektrumunda (EK 37) azometin gerilme titreşimi $\nu_{(C=N)}$ 1630 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Furan halkasına ait C-O-C gerilme titreşimi $\nu_{(c-o-c)}$ 1045 cm⁻¹ de ve alifatik C-H gerilme titreşimi ν_{CH} 2926 cm⁻¹ de gözlenmiştir [57]. Ligandın HyperChem 8 (MM+) programında çizilen üçboyutlu (**3D**) modeli Şekil 5.7.3. de verilmiştir.



Şekil 5.15. *furadam* ın **3D** modeli

5.8. [Cu(*furadam*)]Cl₂ ve [Fe(*furadam*)]Cl₃ Kompleksleri

[Cu(*furadam*)]Cl₂ ve [Fe(*furadam*)]Cl₃ komplekslerine ait LC-MS, FT-IR ve UV-vis spektrumları EK 39-44 de verilmiştir.

[Cu(*furadam*)]Cl₂ (C₂₀H₂₆N₂O₂CuCl₂, 460.5 g.mol⁻¹) kompleksinin kütle spektrumunda (EK 39), [Cu(*furadam*)]²⁺ katyonik kompleksine ait moleküler iyon [M]²⁺ piki 388.2 (%3.8) da, karşıt iyon olarak iki klor anyonunun bağlanmasıyla [MH+2Cl]⁺ piki 461.1 (% 14.0) da gözlenmiştir. Metil gruplarının kopmasıyla [MH+2Cl-3CH₃]⁺ piki 416.1 (% 9.2) de, bu gruba furan halkasının bağlanmasıyla [MH+2Cl-3CH₃+C₄H₃O]⁺ piki 475.3 (%20.7) de gözlenmiştir. Liganda ait pikler, temel pik olarak 338.1 (%100) de, 327.1 (%2.8) de ve 3CH₃ grubunun kopmasıyla 277.1 (%8.2) de gözlenmiştir. Ligandın azometin bağından kopmasıyla 199.1 (%38.6) de ve azometin azotundan kopmasıyla 182.1 (%28.4) de parçalanma pikleri gözlenmiştir. Amin grubu 171.1 (%76.6) de, aminden CH₃ kopmasıyla 154.1 (%74.9) de ve 2CH₃ kopmasıyla 137.1 (%90.1) de parçalanma pikleri gözlenmiştir. Kopan C₄H₃OCH grubu 81.1 (%31.8) de ve C₄H₃OCHN grubu 96.1 (%14.2) de gözlenmiştir.

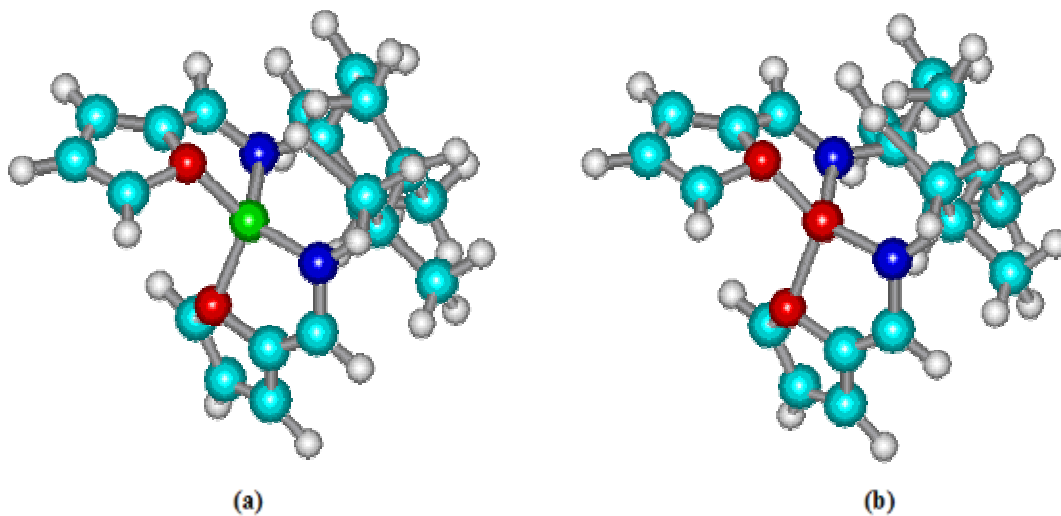
[Fe(furadam)]Cl₃ (C₂₀H₂₆N₂O₂ FeCl₃, 488.4 g.mol⁻¹) kompleksinin kütle spektrumunda (EK 42), [Fe(furadam)]³⁺ katyonik kompleksine ait moleküler iyon [M]³⁺ piki 382.1 (%3.5) de gözlenmiştir. Katyonik kompleksten bir metil grubunun kopmasıyla [M-CH₃]³⁺ piki 368.0 (% 6.0) de, iki metil grubunun kopmasıyla [M-2CH₃]³⁺ piki 352.1 (% 4.6) de düşük şiddette gözlenmiştir. [M+Cl]²⁺ piki 416.0 (% 2.8) de, [MH+2Cl]⁺ piki 453.2 (%4.4) de gözlenmiştir. Komplekse parçalanma ürünlerinden furan halkasının bağlanmasıyla [M+3Cl+C₄H₃O]⁺ piki 558.9 (%3.8) de ve bu gruptan 3CH₃ kopmasıyla 513.2 (%3.2) de pik gözlenmiştir. Liganta ait pikler, temel pik olarak 338.1 (%100) de, 327.1 (%4.3) de, 3CH₃ kopmasıyla 282.1 (%7.1) de gözlenmiştir. Ligandın azometin bağından kopmasıyla 199.1 (%21.3) de ve azometin azotundan kopmasıyla 182.1 (%36.5) de pikler gözlenmiştir. Amin grubuna ait 171.1 (%32.3) de, aminden CH₃ kopmasıyla 154.1 (%46.7) de ve 2CH₃ kopmasıyla 137.1 (%86.8) de parçalanma pikleri gözlenmiştir. Kopan C₄H₃OCH grubu 81.1 (%32.9) de ve C₄H₃OCHN grubu 96.1 (%52.3) de gözlenmiştir.

Komplekslerin FT-IR spektrumları EK 40 ve EK 43 de verilmiştir. Ligantta 1630 cm⁻¹ de gözlenen yüksek şiddetteki $\nu_{(C=N)}$ gerilme titreşimi komplekslerde azometin (C=N) bağından koordinasyon nedeniyle düşük frekansa kayar. *furadamCu* da $\nu_{(C=N)}$ bandı 1600 cm⁻¹ de ve *furadamFe* de 1602 cm⁻¹ de kuvvetli band olarak gözlenmiştir. Ligantta 1045 cm⁻¹ de gözlenen furan halkasına ait $\nu_{(c-o-c)}$ bandı komplekslerde furan-O den koordinasyon nedeniyle yüksek frekansa kayar. *furadamCu* da $\nu_{(c-o-c)}$ bandı 1112 cm⁻¹ de ve *furadamFe* de 1098 cm⁻¹ de gözlenmiştir [57,65].

furadam, [Cu(furadam)]Cl₂ ve [Fe(furadam)]Cl₃ bileşiklerinin iletkenlikleri incelenmiş ve molar iletkenlikleri ($\wedge_M$); 15.68 μ S/cm (MeOH), 129.53 μ S/cm (DMF/HAc) ve 217.42 (MeOH) olarak bulunmuştur. Bu değerler referans bileşiklerle karşılaştırıldığında *furadam* ın beklendiği gibi iletken olmadığını, [Cu(furadam)]Cl₂ (1:2 iyonik) ve [Fe(furadam)]Cl₃ (1:3 iyonik) komplekslerinin iletken olduğunu göstermiştir.

Manyetizma ölçümleri ise $[\text{Cu}(\text{furadam})]\text{Cl}_2$ ($\mu = 2.24$ BM) ve $[\text{Fe}(\text{furadam})]\text{Cl}_3$ ($\mu = 5.50$ BM) komplekslerinin paramanyetik olduğunu göstermiştir [58-60]. UV-vis spektrumunda *furadam* a ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 269 nm de, Cu(II) kompleksinde 272 nm de ve Fe(III) kompleksinde ise $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 242, 295, 354 nm de gözlenmiştir [59,66].

Bu veriler ışığında *furadam* bileşiğinin “dört dişli” ligand olarak davrandığı, komplekslerin $[\text{Cu}(\text{furadam})]\text{Cl}_2$ ve $[\text{Fe}(\text{furadam})]\text{Cl}_3$ kapalı formülünde olduğu sonucuna varılmıştır. İletkenlik ölçümleri klorür iyonlarının katyonik kompleksin “karşıt iyonu” olarak koordinasyon küresinin dışına bağlandığını göstermiştir. Monomerik yapıdaki Cu(II) ve Fe(III) komplekslerinin HyperChem 8 (MM+) programında çizilen üç boyutlu (**3D**) modeli Şekil 5.8.1. de verilmiştir.



Şekil 5.16. (a) *furadamCu* ve (b) *furadamFe* in **3D** modeli

5.9. Bileşiklerin Antibakteriyel Özellikleri

Schiff bazlarının, Cu(II) komplekslerinin, *tkadamFe* ve *furadamFe* komplekslerinin çeşitli Gram pozitif bakterilere; *Bacillus subtilis* (ATCC G633), *Yersinia enterocolica* (sp), *Bacillus cereus* (sp), *Listeria monocytogenes* 46 (ATCC 19115), *Micrococcus*

luteus (sp) ve Gram negatif bakterilere; *Escherichia coli* (ATCC 36218), *Pseudomonas aeruginosa* (sp), *Shigella dysenteriae* type 10 (RSKK 1036), *Salmonella typhi* H (NCTC 901.8394), *Klebsiella pseudomonas* (sp) karşı antibakteriyel aktiviteleri mikrodilusyon yöntemine göre belirlenmiştir. Aktivite sonuçları MİK (Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu, mM, µg/mL) değerleri olarak Çizelge 9.1. de verilmiştir.

Schiff bazı ve komplekslerinin test edilen bakterilere karşı antibakteriyel aktivite değerleri (MİK) 0.088–1.040 mM ve 42.90–341.67 µg/mL aralığında gözlenmiştir. Bileşikler, Gram pozitif bakterilere karşı çoğunlukla daha aktiftir ve bu bakterilerden *Bacillus cereus* a karşı aktiviteleri en fazladır. Schiff bazları içerisinde *tkabapp* ve kompleksler içerisinde $[\text{Fe}(\text{furadam})]\text{Cl}_3$ büyük aktivite göstermiştir. $[\text{Fe}(\text{furadam})]\text{Cl}_3$ kompleksi en düşük MİK (0.088 mM, 42.90 µg/mL) değeri ile en yüksek aktiviteye sahiptir.

Aktivite sonuçları (MİK; mM) komplekslerin ligantlarından daha yüksek aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Bu durum Tweedy' nin şelatasyon teoresine göre metal iyonunun hücre üzerindeki etkisiyle açıklanabilir. Merkez atomu kısmi pozitif yükünü ligandın donör atomları ile paylaşarak şelat halkası boyunca polaritesini ve π -elektron delokalizasyonunu azaltır. Böylece metal atomunun lipofilik karakteri artar, hücre zarının ve hücre duvarının önemli bileşenlerinden olan lipid tabakasından geçişi kolaylaşır [1,27,67-69].

Çizelge 5.9. Bileşiklere ait antibakteriyel aktivite sonuçları (MİK, mM)

	Gram pozitif bakteriler					Gram negatif bakteriler				
Bileşik	BS	YE	BC	LM	ML	EC	PA	SD	ST	KP
tkabapp	0.212	0.424	0.212	0.424	0.424	0.848	0.424	0.848	0.848	0.424
furabapp	0.473	0.946	0.237	0.473	0.946	0.946	0.473	0.946	0.946	0.473
tkadam	0.468	0.468	0.234	0.936	0.468	0.936	0.936	0.468	0.936	0.936
furadam	0.520	0.520	0.260	0.520	1.040	0.520	0.520	1.040	1.040	1.040
[Cu(tkabapp)]Cl ₂	0.158	0.316	0.158	0.316	0.316	0.316	0.633	0.633	0.316	0.633
[Cu(furabapp)]Cl ₂	0.347	0.347	0.174	0.347	0.694	0.694	0.347	0.694	0.347	0.694
[Cu(tkadam)]Cl ₂	0.171	0.686	0.343	0.343	0.343	0.343	0.686	0.686	0.343	0.686
[Cu(furadam)]Cl ₂	0.371	0.371	0.186	0.371	0.371	0.742	0.742	0.742	0.371	0.742
[Fe(tkadam)]Cl ₃	0.165	0.329	0.165	0.329	0.329	0.329	0.329	0.657	0.329	0.657
[Fe(furadam)]Cl ₃	0.176	0.352	0.088	0.176	0.352	0.352	0.352	0.352	0.352	0.352

BS: *Bacillus subtilis* (ATCC G633), YE: *Yersinia enterocolica* (sp), BC: *Bacillus cereus* (sp), LM: *Listeria monocytogenes* 46 (ATCC 19115), ML: *Micrococcus luteus* (sp), EC: *Escherichia coli* (ATCC 36218), PA: *Pseudomonas aeruginosa* (sp), SD: *Shigella dysenteriae* type 10 (RSKK 1036), ST: *Salmonella typhi* H (NCTC 901.8394), KP: *Klebsiella pseudomonas* (sp)

Çizelge 5.10. Bileşiklere ait antibakteriyel aktivite sonuçları (MİK, µg/mL)

	Gram pozitif bakteriler					Gram negatif bakteriler				
Bileşik	BS	YE	BC	LM	ML	EC	PA	SD	ST	KP
tkabapp	82.29	164.58	82.29	164.58	164.58	329.12	164.58	329.12	329.12	164.58
furabapp	168.32	336.66	84.17	168.32	336.66	336.66	168.32	336.66	336.66	168.32
tkadam	167.50	167.50	83.75	335.24	167.50	335.24	335.24	167.50	335.24	335.24
furadam	169.42	169.42	84.71	169.42	338.83	169.42	169.42	338.83	338.83	338.83
[Cu(tkabapp)]Cl ₂	82.63	164.58	82.63	164.58	164.58	164.58	330.51	330.51	164.58	330.51
[Cu(furabapp)]Cl ₂	169.83	169.83	84.92	169.83	339.67	339.67	169.83	339.67	169.83	339.67
[Cu(tkadam)]Cl ₂	84.38	337.14	168.75	339.67	168.75	168.75	337.14	337.14	168.75	337.14
[Cu(furadam)]Cl ₂	170.67	170.67	85.33	170.67	170.67	341.33	341.33	341.33	170.67	341.33
[Fe(tkadam)]Cl ₃	85.42	170.83	85.42	170.83	170.83	170.83	170.83	341.67	170.83	341.67
[Fe(furadam)]Cl ₃	85.83	171.67	42.90	85.83	171.67	171.67	171.67	171.67	171.67	171.67

BS: *Bacillus subtilis* (ATCC G633), YE: *Yersinia enterocolica* (sp), BC: *Bacillus cereus* (sp), LM: *Listeria monocytogenes* 46 (ATCC 19115), ML: *Micrococcus luteus* (sp), EC: *Escherichia coli* (ATCC 36218), PA: *Pseudomonas aeruginosa* (sp), SD: *Shigella dysenteriae* type 10 (RSKK 1036), ST: *Salmonella typhi* H (NCTC 901.8394), KP: *Klebsiella pneumoniae* (sp)

6. YORUM VE ÖNERİLER

Tiyofen, furan, azometin, piperazin vb. aktif merkezlerin bileşiklerin antibakteriyel, antifungal, antitümör aktivitelerini artırdığı bilinmektedir. İçerdiği heterosiklik gruba göre fenil piperazinler, benzil piperazinler, pridinil piperazinler olarak adlandırılan birçok piperazin türevi bileşik tedavi amaçlı ilaç olarak kullanılmaktadır. Örneğin: Piberalin (antidepresan), Buklizin(antihistaminik), Paraklorofenilpiperazin ve Parametoksifenilpiperazin (sakinleştirici), piberalin (antidepresan), Buklizin(antihistaminik), Sildenafil (üriner).

Bu çalışmada, tiyofen/furan piperazinler gibi heterosiklik halka sistemi içeren Schiff bazları ve bunların Cu(II), Fe(III) kompleksleri sentezlenmiştir. Bu bileşikler üzerine yapılması düşünülen çalışmalar şöyledir:

- Farklı aktif merkezler içeren benzer yapıda yeni Schiff bazları ve Cu(II), Fe(III) kompleksleri sentezlenerek antibakteriyel ve antifungal etkileri incelenecektir.
- Farklı metal kompleksleri sentezlenerek metalin aktivite üzerindeki etkisi incelenecektir.
- Schiff bazları ve komplekslerinin Gaussian programı ile yapı-aktivite ilişkisi (QSAR) belirlenecektir.

KAYNAKLAR

1. Keskiöglu, E., Balaban Gündüzalp, A., Çete, S., Hamurcu, F., Erk, B., “Cr(III), Fe(III) and Co(III) complexes of tetradentate (ONNO) Schiff base ligands: Synthesis, characterization, properties and biological activity”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 70(3): 634-640 (2008)
2. Osowole, A.A., “Syntheses and Characterization of Some Tetradentate Schiff-Base Complexes and Their Heteroleptic Analogues”, *E-Journal of Chemistry*, 5(1): 130-135, (2008)
3. Yıldırım Uçan, S., “İminooksimli Schiff Bazlarının Sentezi ve Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi“, Doktora Tezi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, 10 (2002).
4. Moses, K., Woode, R., Bryan, F., Bekoe, D.A., “Dichloro(thiosemicarbazide) cadmium(II) monohydrate”, *Acta Cryst. C*, 43: 2324-2327 (1987).
5. Zlatkis, A., Kim, A., “Column elution and concentration of volatile compounds in biological fluids”, *J Chromatogr*, 126: 475-485 (1976).
6. Berger K.J., Katedski., E., “ Poly- L-proline”, *J. Am. Chem. Soc.*, 76: 552-5554 (1954).
7. Ershad, S., Sagathforoush, L.A., Karim-nezhad, G., Kangari, S., “Electrochemical Behavior of N₂SO Schiff-Base Co(II) Complexes in Non-Aqueous Media at the Surface of Solid Electrodes”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4: 846–854 (2009)
8. Chohan, Z.H., Praveen, M., Sherazi, S.K.A. “Studies On Some Biologically Cobalt(II), Copper(II) And Zinc(II) Complexes with ONO, NNO and SNO Donor Pyrazinoylhydrazine-Derived Ligands”, *Metal Based Drug*, 5(5) 267-274 (1998).
9. Jarrahpour, A.A., Motamedifar, M., Pakshir, K., Hadi, N., Zarei, M., “Synthesis of Novel Azo Schiff Bases and Their Antibacterial and Antifungal Activities”, *Molecules*, 9: 815-824 (2004).
10. Sontakke, K.V., Mahajan, N.D., Junne, S.B., Vibhute, A.Y., Vibhute, Y.B., “ Synthesis and antimicrobial activity of some new bis-Schiff bases”, *Bulletin of the Catalysis Society of India*, 9: 18-22 (2010).

11. Shakir, M., Azam, M., Parveen, S., Khan, A.U., Firdaus, F., "Synthesis and spectroscopic studies on complexes of N,N'-bis-(2-pyridinecarboxaldimine)-1,8-diaminonaphthalene (L); DNA binding studies on Cu(II) complex", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(5): 1851-1856 (2009).
12. Raman, N., Raja, Y.P., Kulandaisamy A., "Synthesis and characterisation of Cu(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II) and VO(II) Schiff base complexes derived from o- phenylenediamine and acetoacetanilide", *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 113(3): 183–189 (2001).
13. Çakmak, H. "1,2-Bis(P-Aminofenoksi) Etan Türevi Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Antioksidan Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi*, 8 (2007).
14. Chohan, Z.H., Perrvez, H., Kausar S. "Synthesis and characterization of antibacterial Co(II), Cu(II), Ni(II), and Zn(II) complexes of acylhydrazine derived pyrolyl compounds", *Synth React Inorg Met-Org Chem.*, 32: 529–543 (2002).
15. Al-Sha, N.H., "Antimicrobial Activity and spectral, Magnetic and Thermal, Studies of Some Transition Metal Complexes of a Schiff Base Hydrazone Containing a Quinoline Moiety", *Molecules*, 12:1080-1091 (2007).
16. 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).
17. 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).
18. 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).
19. 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).
20. Omar, M:M., Mohamed, G.G., Ibrahim, A.A., "Spectroscopic characterization of metal complexes of novel Schiff base. Synthesis, thermal and biological activity studies", *Spectrochimica Acta Part A*, 73: 358–369 (2009).

21. Mukherjee, A., Nethaji, M., Chakravarty, A.R., "Synthesis, crystal structure and imine bond activation of a copper(II) Schiff base complex", *Polyhedron*, 23: 3081–3085 (2004).
22. P.K. Mascharak, "Structural and Functional Models of Nitrile Hydratase", *Coord. Chem. Rev.*, 225: 201-214 (2002).
23. Ibrahim, G., Khan, M.A., Bouet, G.M., "Complexes of 2-furaldehyde 4-phenyl semicarbazone", *Transition Metal Chemistry*, 27(1): 2734-2737 (2002).
24. Chohan, Z., Pervaz, H., Rauf, A., Scozzafava, T., Supuran, C., "Antibacterial Co(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of Thiadiazole Derived Furanyl, Thiophenyl and Pyrrolyl Schiff Bases", *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 17 (2): 117-122 (2002).
25. Z.H. Chohan, M.Arif, Z. Shafiq, M. Yaqub, C.T. Supuran, "In vitro antibacterial, antifungal&cytotoxic activity of some isonicotinoylhydrazide Schiff's base and their cobalt(II), copper(II), nickel (II) and zinc (II) complexes" *J of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 21(1): 95-103 (2006).
26. Varughese P., Daniel, B. Murukan, B. Sindhu Kumari, K. Mohanan, "Synthesis, spectroscopic characterization, electrochemical behaviour, reactivity and antibacterial activity of some transition metal complexes with 2-(N-salicylideneamino)-3-carboxyethyl-4,5-dimethylthiophene", *Spectrochimica Acta Part A*, 70: 403–410 (2008).
27. Mohamed, G.G., Omar, M.M., Hindy, A.M.M., "Synthesis, characterization and biological activity of some transition metals with Schiff base derived from 2-thiophene carboxaldehyde and aminobenzoic acid", *Spectrochimica Acta Part A*, 62: 1140–1150 (2005).
28. Pfeiffer, P., Breith, E., Lübke, E., Tsumaki, T., "Tricyclische orthokondensierte nebenvale nzringe", *Annalen der Chemie*, 503: 84-130 (1933).
29. Shakir, M., Azam, M., Parveen, S., Khan, A.U., Firdaus, F., "Synthesis and spectroscopic studies on complexes of N,N'-bis-(2-pyridinecarboxaldehyde)-1,8-diaminonaphthalene (L); DNA binding studies on Cu(II) complex", *Spectrochim. Acta Part A*, 71: 1851-1856 (2009).
30. J. Blower, "Small coordination complexes as radiopharmaceuticals for cancer targeting", *Trans. Met. Chem*, 23: 109-112 (1998).
31. Reichert, D.E., Lewis, J.S., Anderson, C.J., "Metal complexes as diagnostic tools" *Coord. Chem. Rev.* 184: 3-66 (1999).

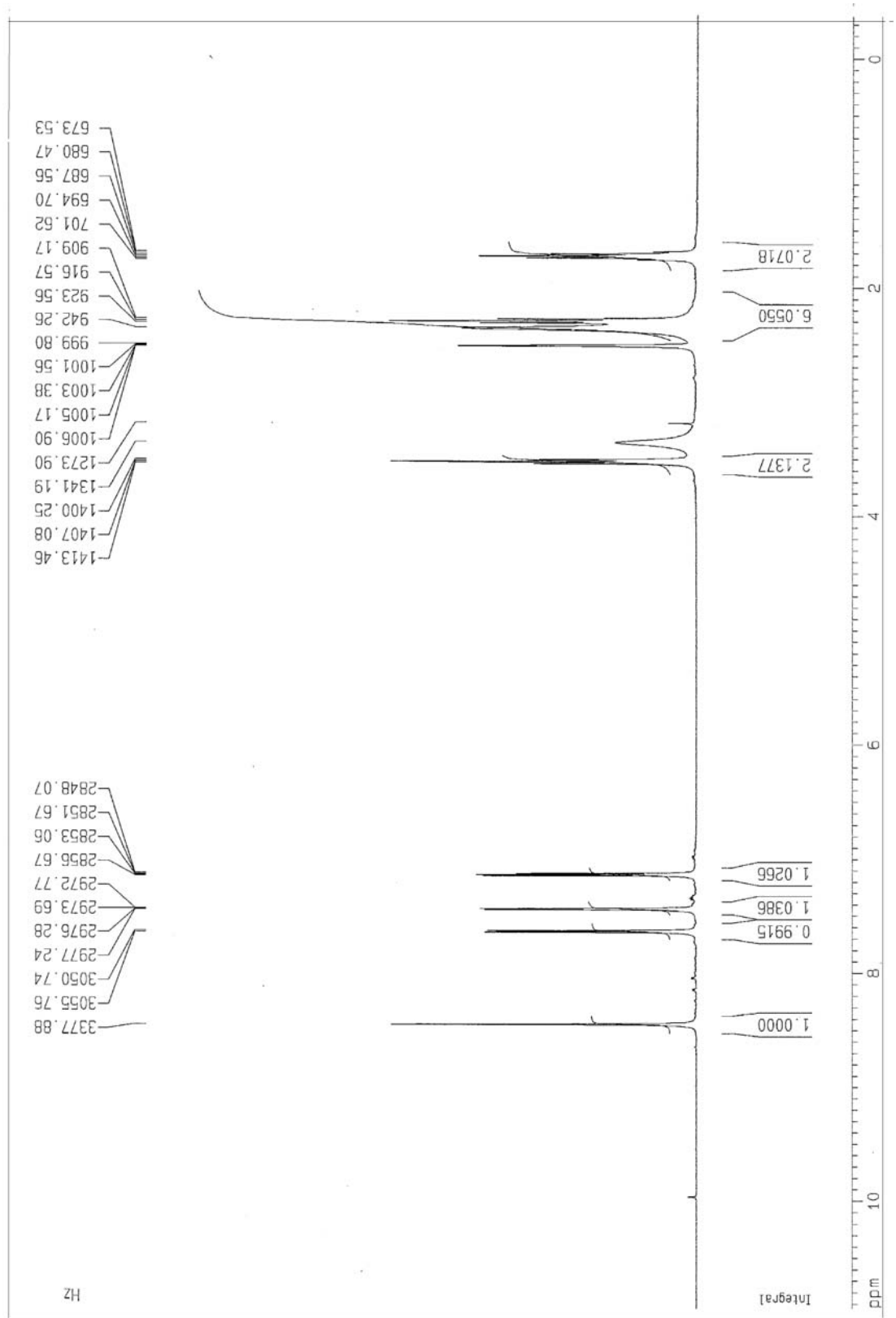
32. Chen, B.H., Yao H.H., Huang, W.T., Chattopadhyay, P., Lo, L.M., Lu, T.H.,
Synthesis and molecular structures of three Cu(II) complexes with tetradentate
imine-phenols”, ***Solid State Science***, 1:119-131 (1999).
33. Deligönül, N., Tümer, M., Serin, S., “Synthesis, characterization, catalytic,
electrochemical and thermal properties of tetradentate Schiff base complexes”,
Transition Metal Chemistry 31(7): 920-929 (2006).
34. S.R. Collinson, D.E. Fenton, “Metal complexes of bibracchial Schiff base
macrocycles” ***Coord. Chem. Rev.*** 148: 19 (1996).
35. G.M. Ananyev, İ. Şakıyan, B.A. Diner, G.C., “A functional role for Tyrosine-D
in Assembly of the Inorganic Core of the Water Oxidase Complex of
Photosystem II and the Kinetics of Water Oxidation “, ***Biochemistry***, 41: 974-
980 (2002).
36. Kale, C., “On Tipindeki Schiff Bazlarının Susuz Çözücülerde Bazı Davranışlarının
İncelenmesi”, Doktora Tezi, ***Ankara Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü***,
Ankara, 18 (2004).
37. Nabel A. N., Mohamed F. Z., “Structural and biological behaviors of some
nonionic Schiff-base amphiphiles and their Cu(II) and Fe(III) metal complexes”,
Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 64: 179–183 (2008).
38. M. Mason, J. Holappa, M. Hjalmarsdottir, Ö. V. Runarsson, T. Nevalainen, T. Jarvinen
“Antimicrobial activity of piperazine derivatives of chitosan” ***Carbohydrate
Polymers***, 74: 566–571 (2008).
39. 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).
40. 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).
41. 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).
42. Gündüzalp B. A., “Yeni Tiyofen ve Furan Karboksamit Bileşikleri İle Cu(II) ve
Zn(II) Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması”, Doktora Tezi, ***Gazi
Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 2, 36-57 (2005) .

43. 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).
44. Cotton F.A., Wilkinson, G., “Advanced Inorganic Chemistry.” 3th ed., *John Wiley & Sons Inc.*, New York , 836-838, 846, 892-894 (1972).
- [45] Erdik, E., Silverstein “Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler”, 2. baskı, *Gazi Kitapevi*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi (1998).
46. 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, 168-173 (2001).
47. Özelcanat, Ç., “Yeni Tip Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu” *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 17-23 (2008).
48. Karataş İ, Uçan Hİ, 1998. “The Synthesis of Biphenylglyoxime and Bis(phenylglyoxime) and Their Complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II)”. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 28, 383-391 (1998).
49. 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).
50. 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).
51. Ozbek N, Kavak G, Ozcan Y, Ide S, Karacan N, “Structure, antibacterial activity and theoretical study of 2-Hydroxy-1-naphthaldehyde-*N*-methylethane sulfonylhydrazone”, *Journal of Molecular Structure* 919, 154–159 (2009).
52. Ü. Özdemir Özmen, G. Olgun, “Synthesis, characterization and antibacterial activity of new sulfonyl hydrazone derivatives and their nickel(II) complexes” *Spectrochim. Acta Part A*, 70, 641-645 (2008).
53. Hamurcu, F., Balaban Gündüzalp, A., Çete, S., Erk, B., “The synthesis, characterization and antimicrobial activity of *N* , *N* '-bis(2-thiophenecarbox amido)-1,3-diaminopropane and *N* , *N* '-bis (2-furancarboxamido)-1,3-diaminopropane and their Cu(II), Zn(II), Co(III) complexes”, *Transition Metal Chemistry*, 33(1), 137-141, (2008)

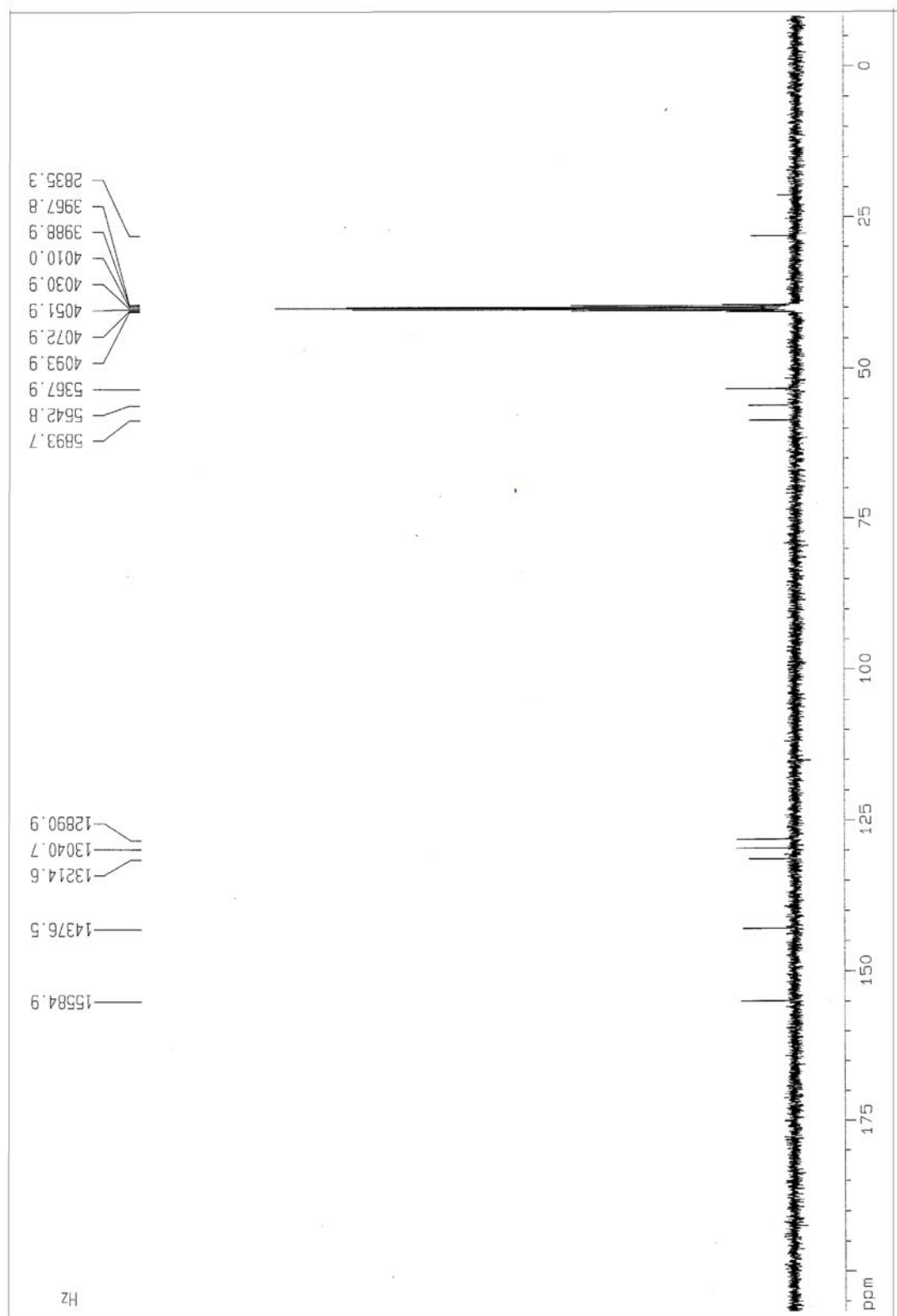
54. Balaban, A., Çolak, N., Ünver, H., Erk, B., Durlu, T. N., Zengin, D. M., "Synthesis, Spectral Studies and Crystal Structure of N,N'-bis((thiophene-2-carboxamido)propyl)piperazine", *Journal of Chemical Crystallography*, 38(5), 369-372, (2008)
55. Streckowski, L., Say, M., Zegrocka, O., Tanious, F. A., Wilson, W. D., Manzel, L., Macfarlane, D. E., "Bis-4-aminoquinolines: Novel Triple-Helix DNA, Intercalators and Antagonists of Immunostimulatory CpG-Oligodeoxynucleotides", *Bioorg. Med. Chem*, 11: 1079-1085 (2003).
56. Chohan, Z., Pervaz, H., Rauf, A., Scozzafava, T., Supuran, C., "Antibacterial Co(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of Thiadiazole Derived Furanyl, Thiophenyl and Pyrrolyl Schiff Bases", *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 17 (2): 117-122 (2002).
57. Zhang, L.-X., Zhang, A.-J., Zhang, Z.-Y., "Synthesis and Biological Activity of 3-(2-Furanyl)-6-Aryl-1,2,4-Triazole [3,4-b]-1,3,4-Thiadiazoles", *Molecules*, 7: 681-689 (2002).
58. Akitsu, T., Einaga, Y. "Syntheses, crystal structures and electronic properties of a series of copper(II) complexes with 3,5-halogen-substituted Schiff base ligands and their solutions" *Polyhedron*, 24 (2005) 2933-2943.
59. R. Karmakar, C.R. Choudhury, S.B. Batten, S. Mitra, "Two new copper(II) complexes with the shortest (N-N) diazine based rigid ligand: Example of unusual tridentate coordination mode", *Journal of Molecular Structure*, 826 (2007) 75-81.
60. H. Keypour, M. Shayesteh, A. Sharifi, S. Salehzadeh, H.H. Khavasi, L. Valencia, "Synthesis and characterization of copper(II) and cobalt(II) complexes with two new potentially hexadentate schiff base ligands. X-ray crystal structure determination of one copper(II) complex", *Journal of Organometallic Chemistry*, 693(19), 3179-3187 (2008)
61. Kanthimathi, M., Nair, B.U., "Synthesis, characterization and charge-transfer photochemistry of *trans*-aquo azido-*N,N'*-trimethylenebis(naphthylideneiminato) chromium(III)" *Transition Metal Chemistry*, 29 (7), 751-756 (2004).
62. Gupta, N., Gupta, R., Chandra, S., Bawa, S.S., "Magnetic, electronic and electrochemical studies of mono and binuclear Cu(II) complexes using novel macrocyclic ligands", *Spectrochimica Acta Part A*, 61: 1175-1180 (2005).
63. Lever, A. B. F., "Inorganic Electronic Spectroscopy", 2nd ed., *Elsevier*, Canada, 256-259, 554-556 (1984).

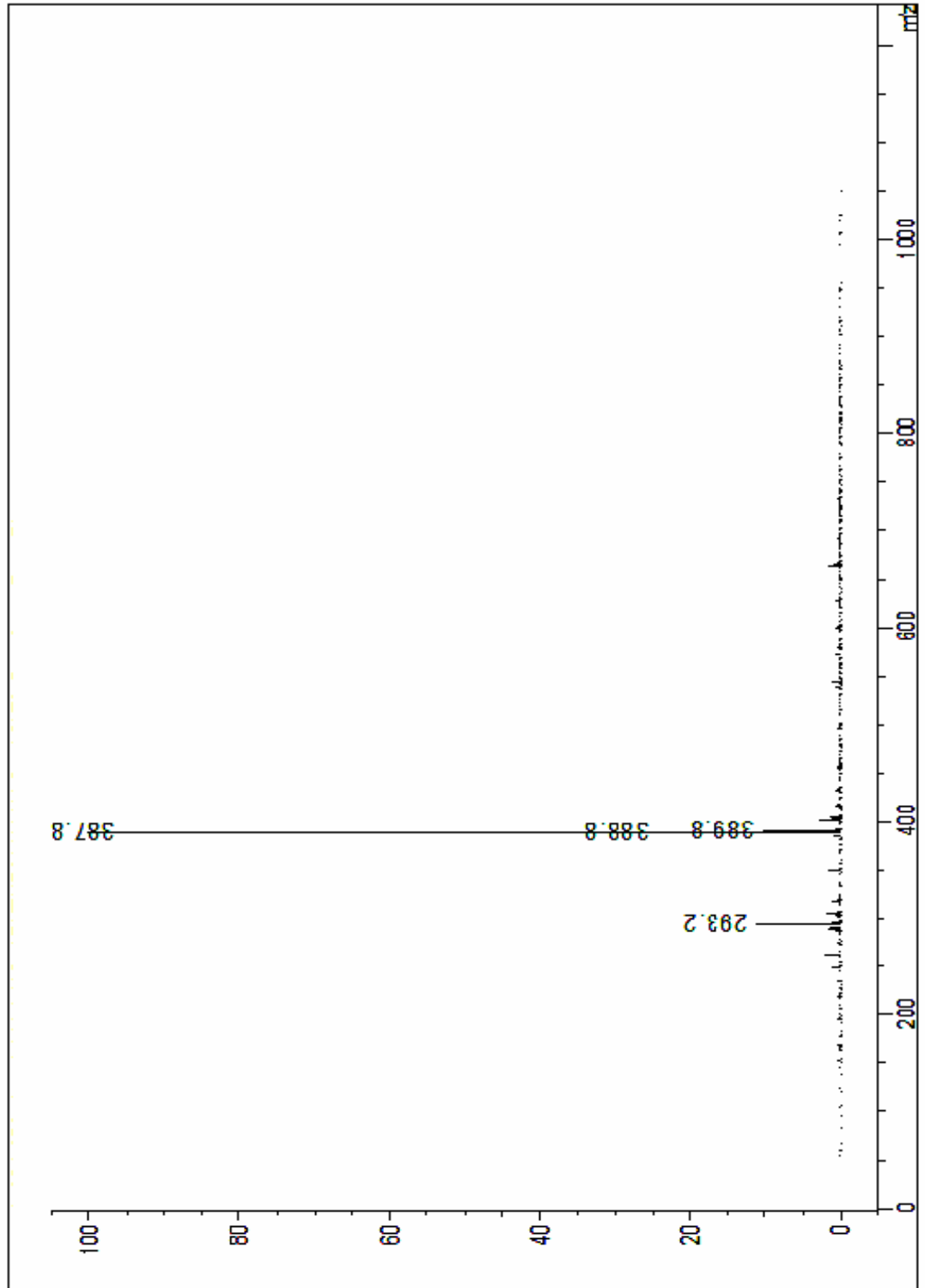
64. Ibrahim, G., Chebli, E., Khan, M.A., Bouet, G.M., “Metallic complexes from 2-furaldehyde semicarbazone and 5-methyl-(2-furaldehyde)semicarbazone”, **Transition Metal Chemistry**, 24: 294-298 (1999).
65. Liao, S., R., Le, X.Y., Feng, X.L., “Syntheses, characterizations and SOD-like activities of ternary copper(II) complexes with 1,10-phenanthroline and L- α -amino acids”, **Journal of Coordination Chemistry**, 61(6), 847-856 (2008).
66. Kalia, S.B., Kaushal, G., Kumar, M., Cameotra, S.S., Sharma, A., Verma, M.L., Kanwar, S.S., “Antimicrobial and toxicological studies of some metal complexes of 4-methylpiperazine-1-carbodithioate and phenanthroline mixed ligands”, **Brazilian Journal of Microbiology**, 40 (4), on-line (2009).
67. Mohamed, G. G., Omar, M. M., Hindy, A. M.M., “Synthesis, characterization and biological activity of some transition metals with Schiff base derived from 2-thiophene carboxaldehyde and aminobenzoic acid” **Spectrochimica Acta Part A** 62 1140-1150 (2005).
68. Balasubramanian, K.P., Parameswari, K. V., Chinnusamy, R. Prabhakaran, K. Natarajan, “Synthesis, characterization, electro chemistry, catalytic and biological activities of ruthenium(III) complexes with bidentate N, O/S donor ligands”, **Spectrochimica Acta Part A** ,65 678-683 (2006).

EKLER

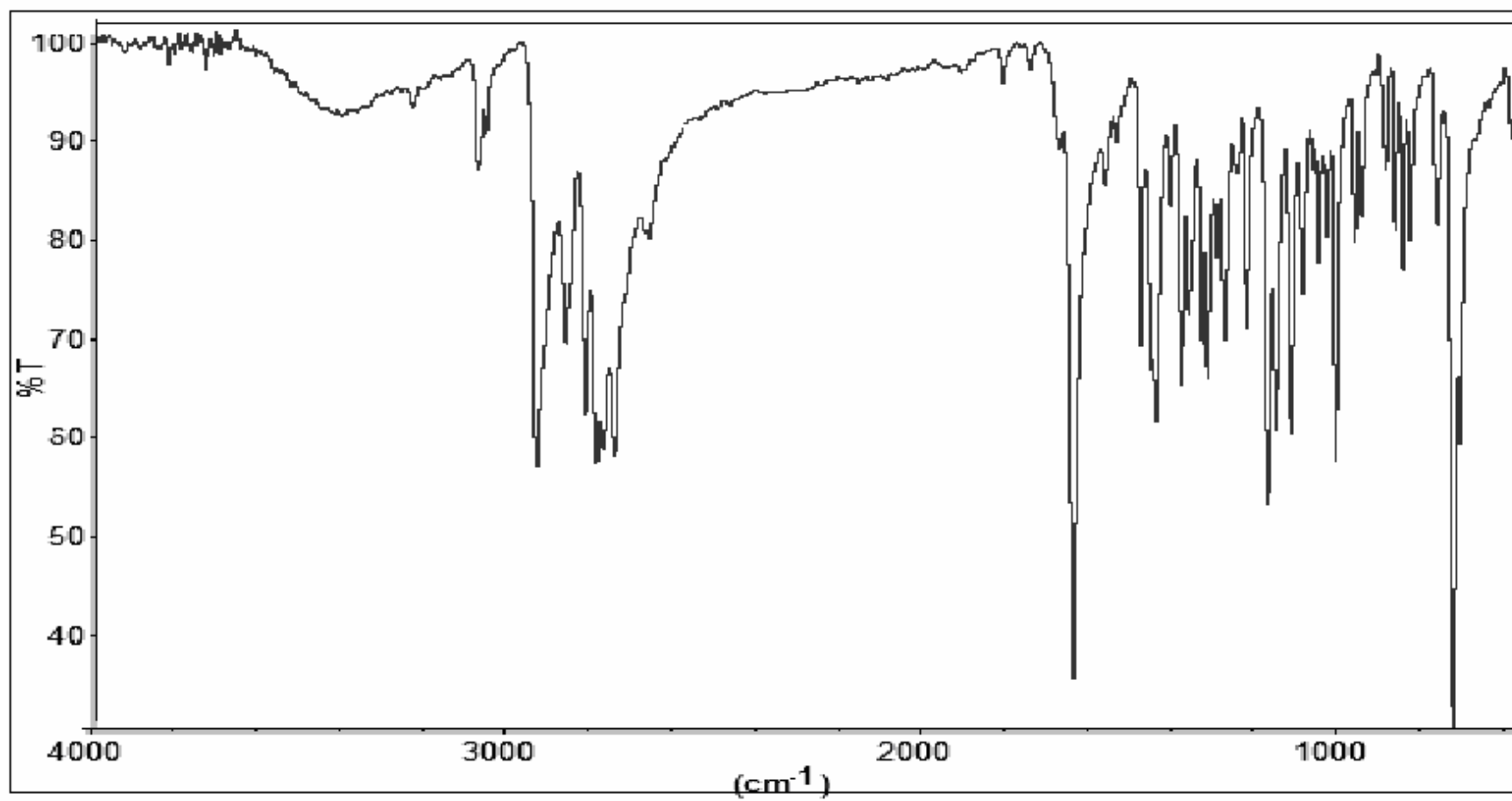
EK-1. *tkabapp* ligandının ^1H -NMR Spektrumu

EK-2. *tkabapp* ligandının ^{13}C -NMR Spektrumu

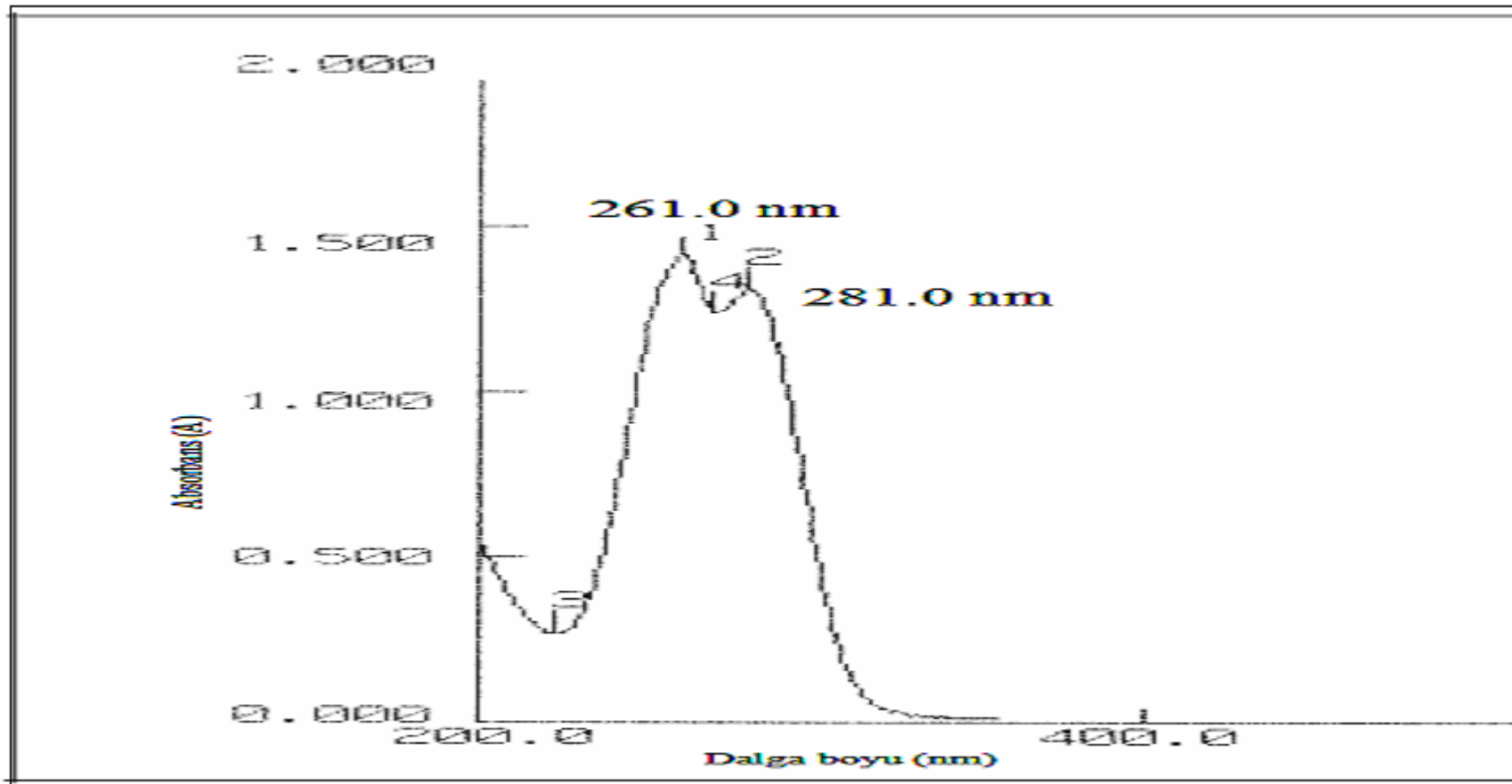


EK-3 *tkabapp* ligandının LC-MS Kütle Spektrumu

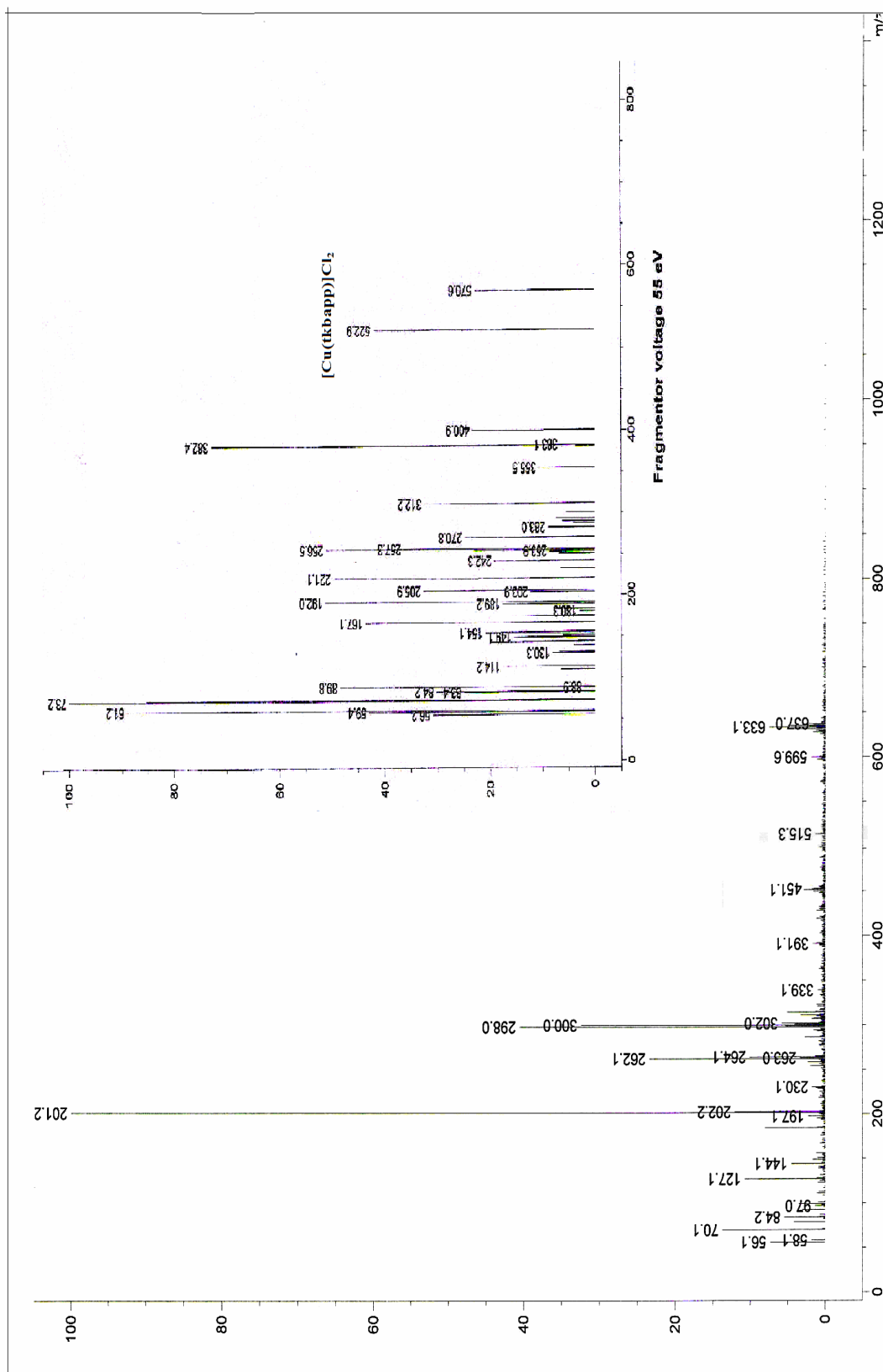
EK-4 *tkabapp* ligandının FT-IR Spektrumu



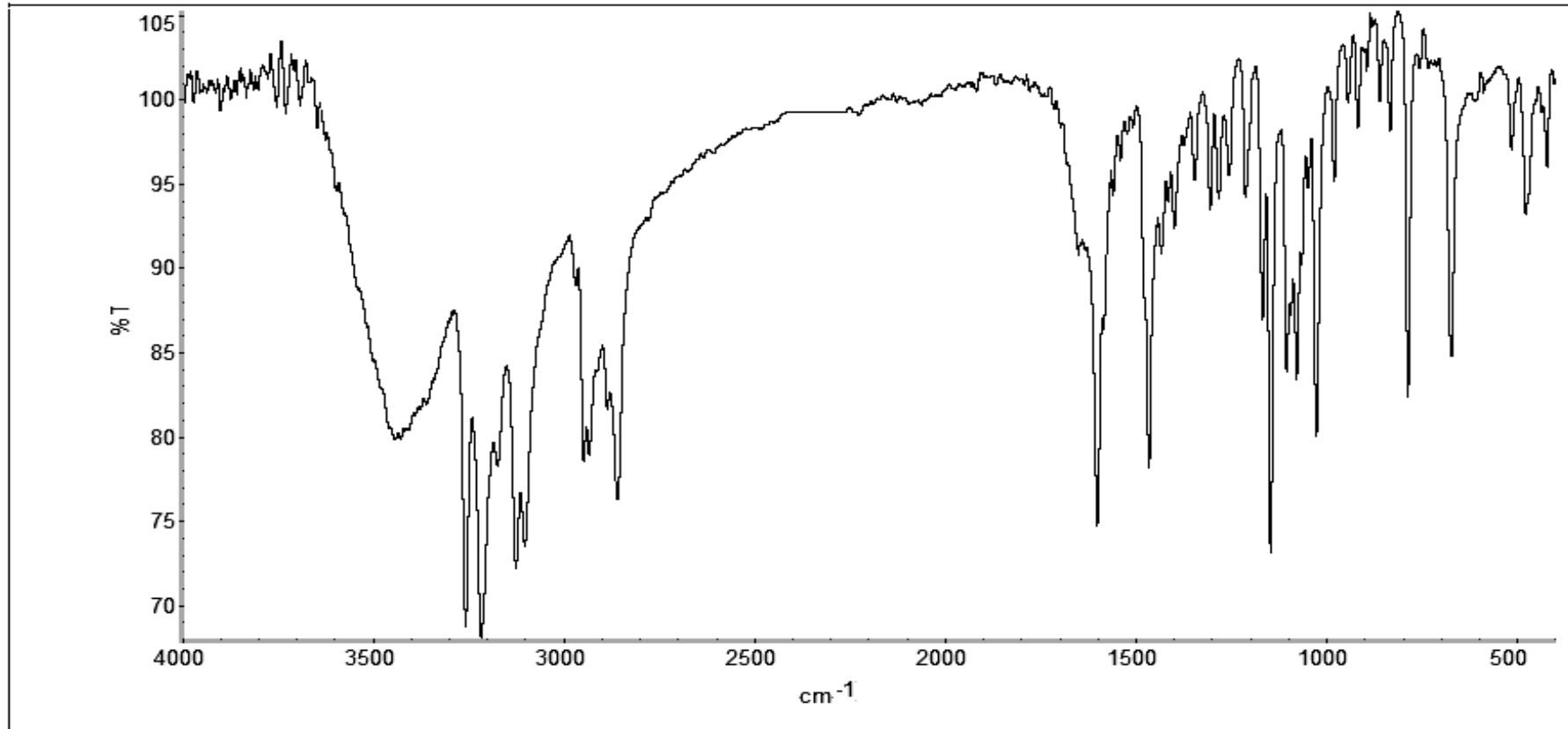
EK-5. *tkabapp* ligandının UV-GB Spektrumu



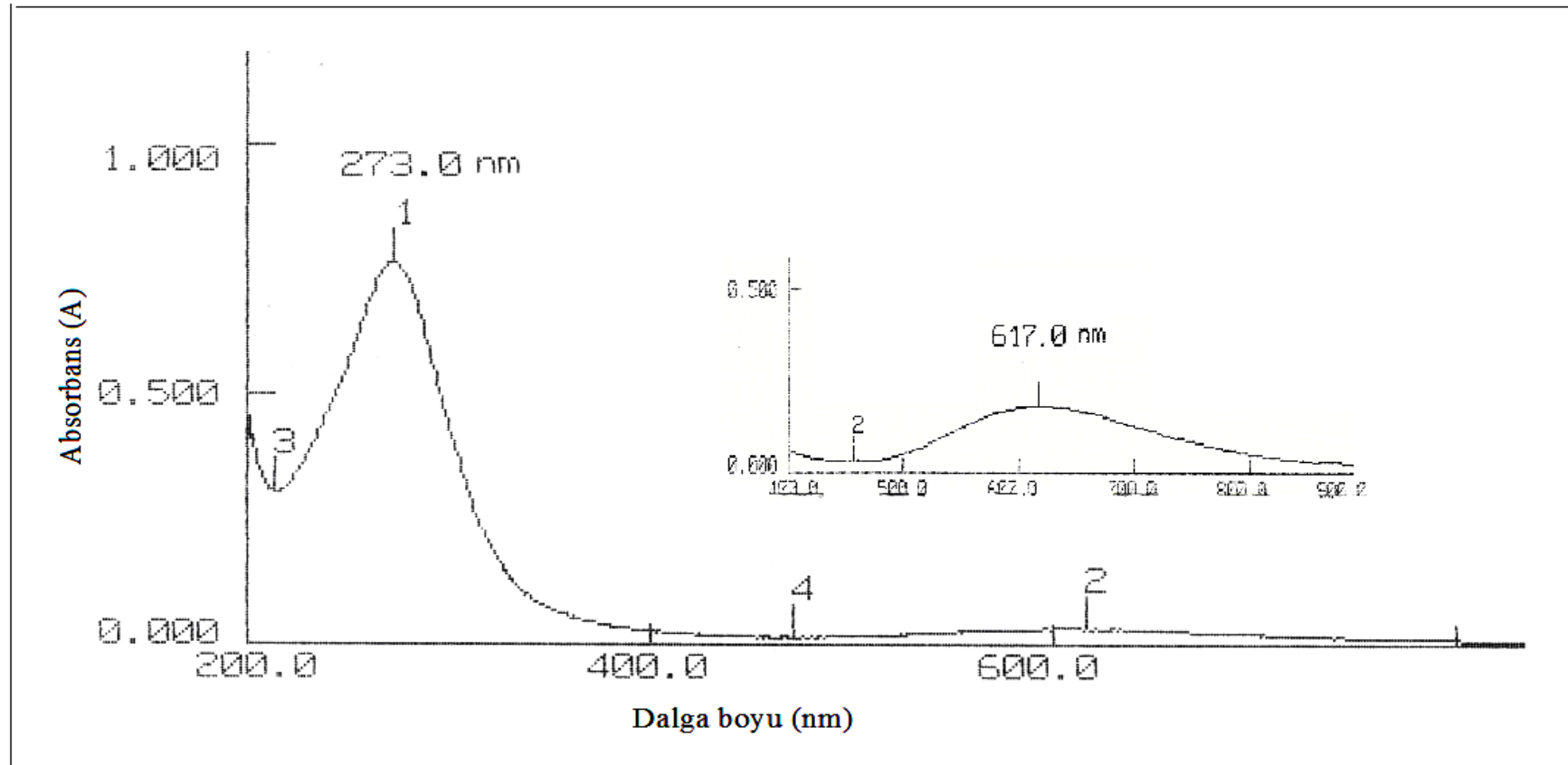
EK-6. *tkabappCu* kompleksinin LC-MS Kütle Spektrumu

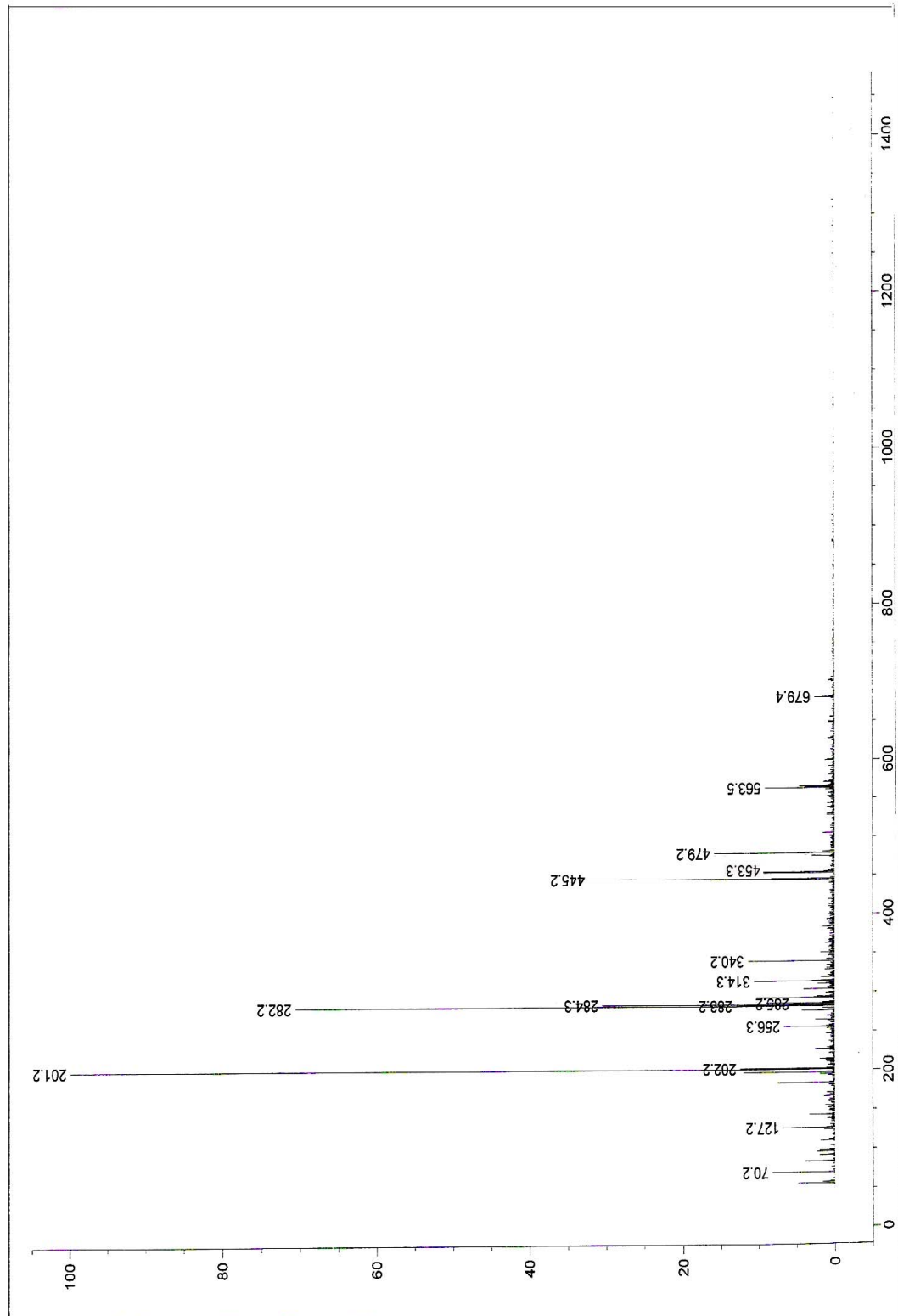


EK-7 *tkabappCu* kompleksinin FT-IR Spektrumu

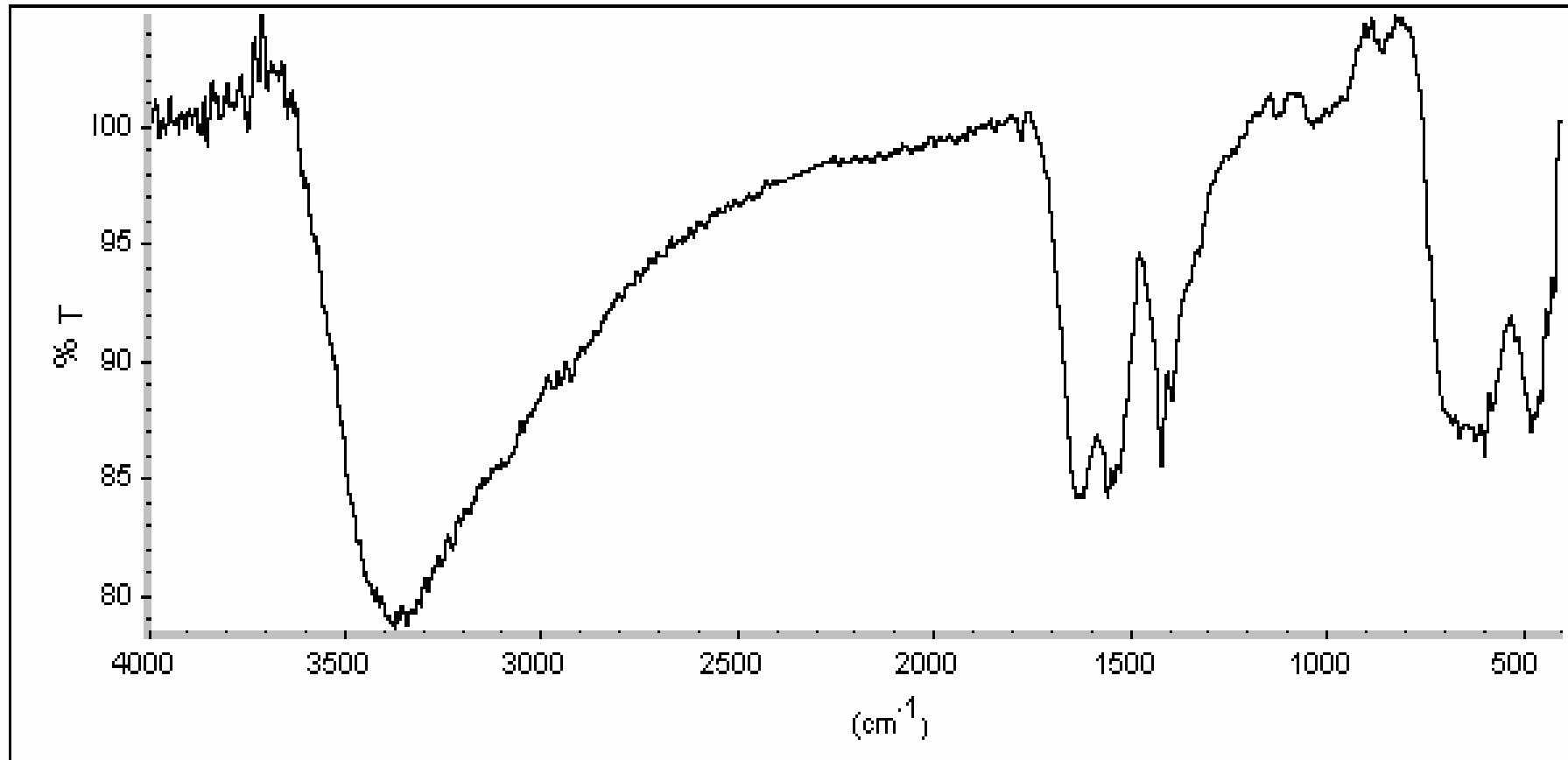


EK-8 *tkabappCu* kompleksinin UV-GB Spektrumu

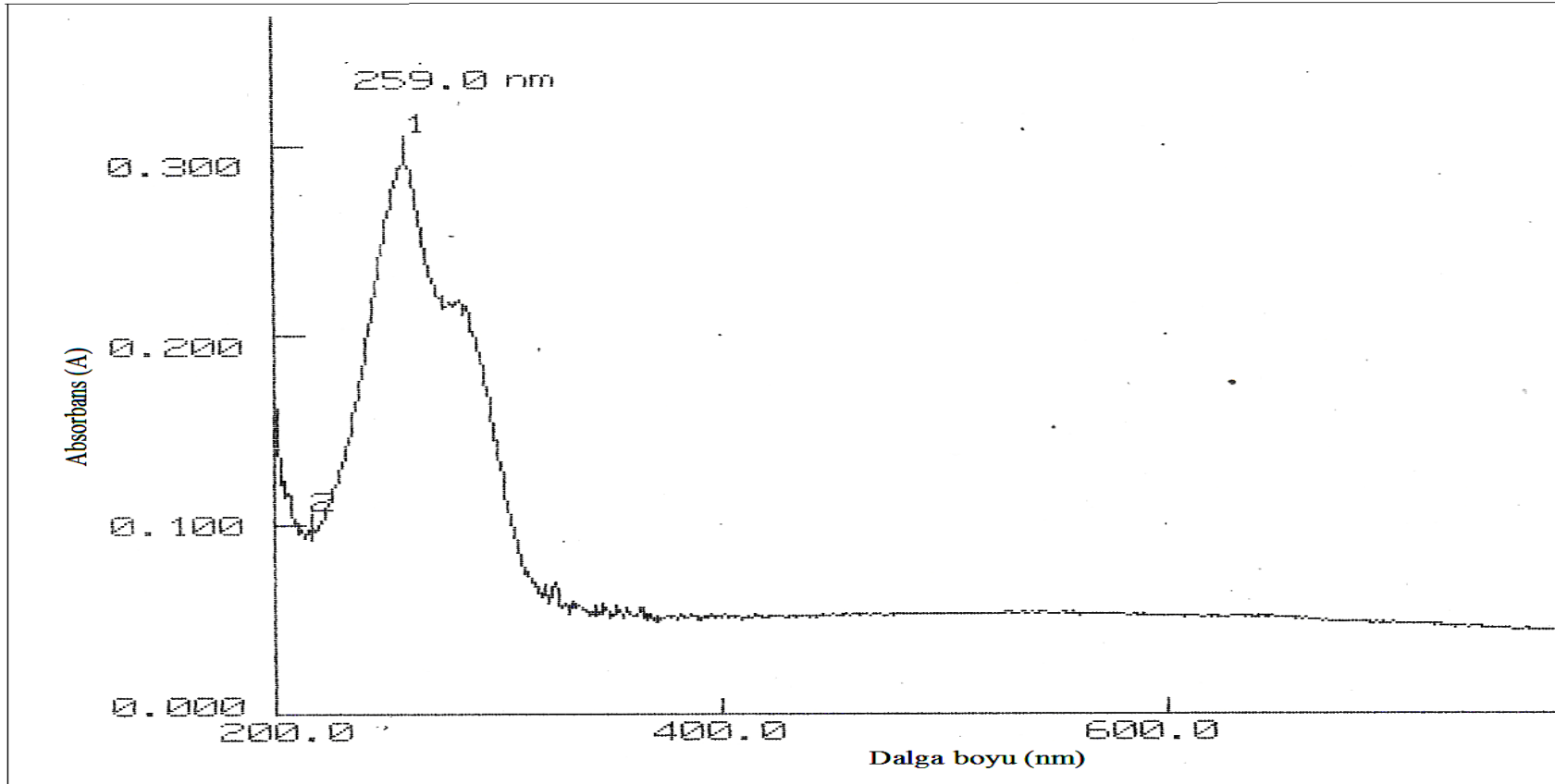


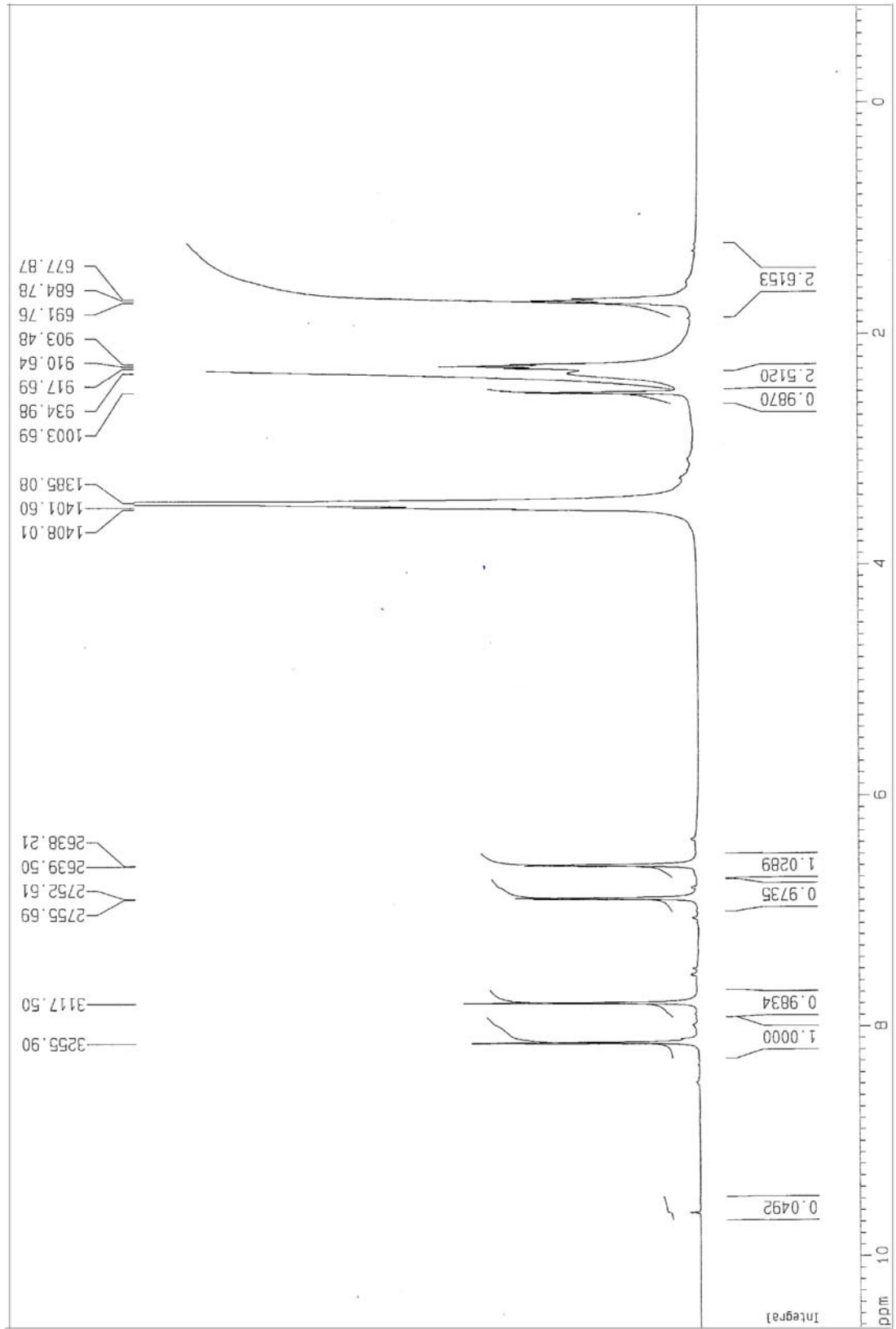
EK-9 *tkabappFe* kompleksinin LC-MS Spektrumu

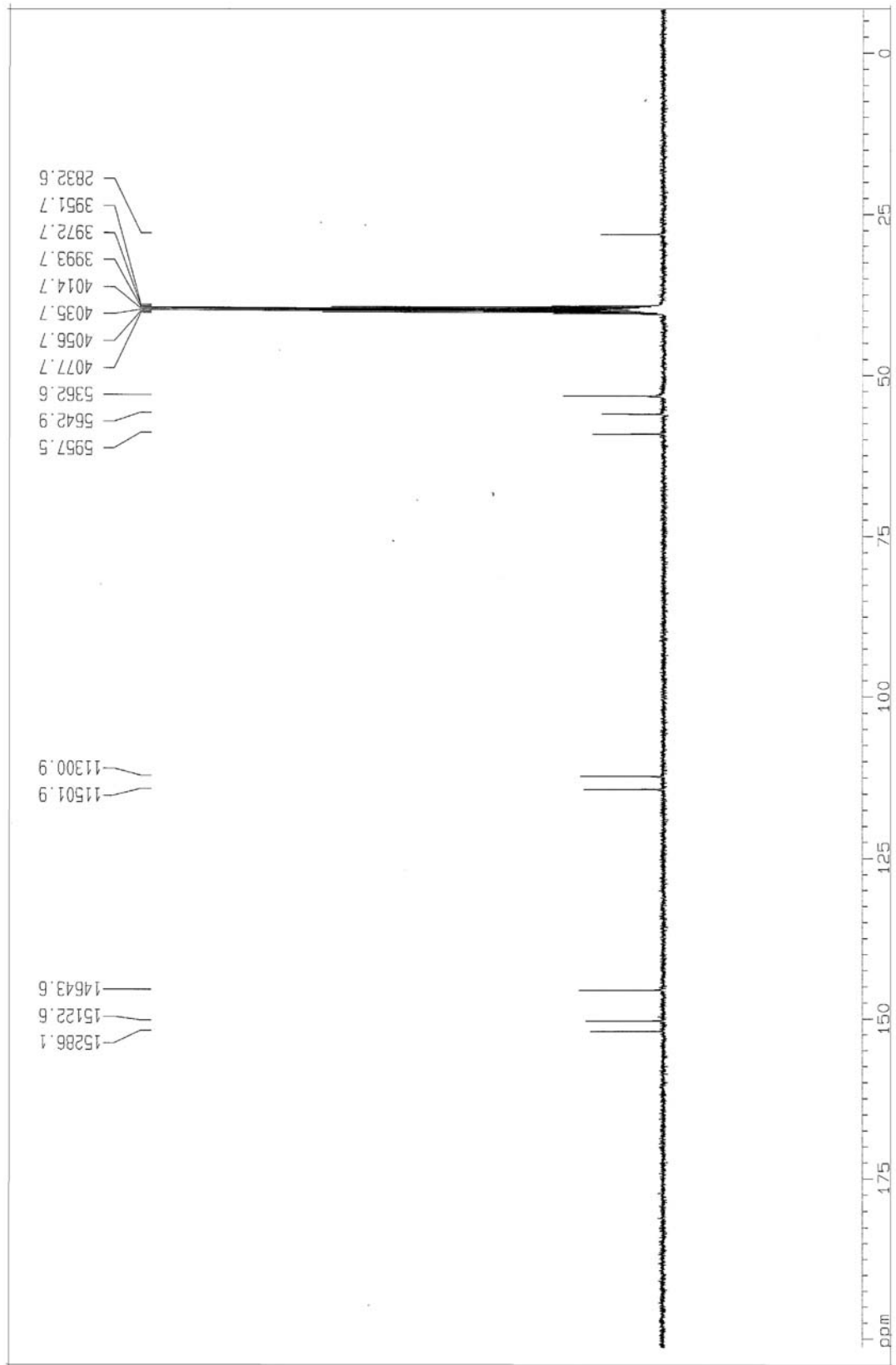
EK-10 *tkabappFe* kompleksinin FT-IR Spektrumu

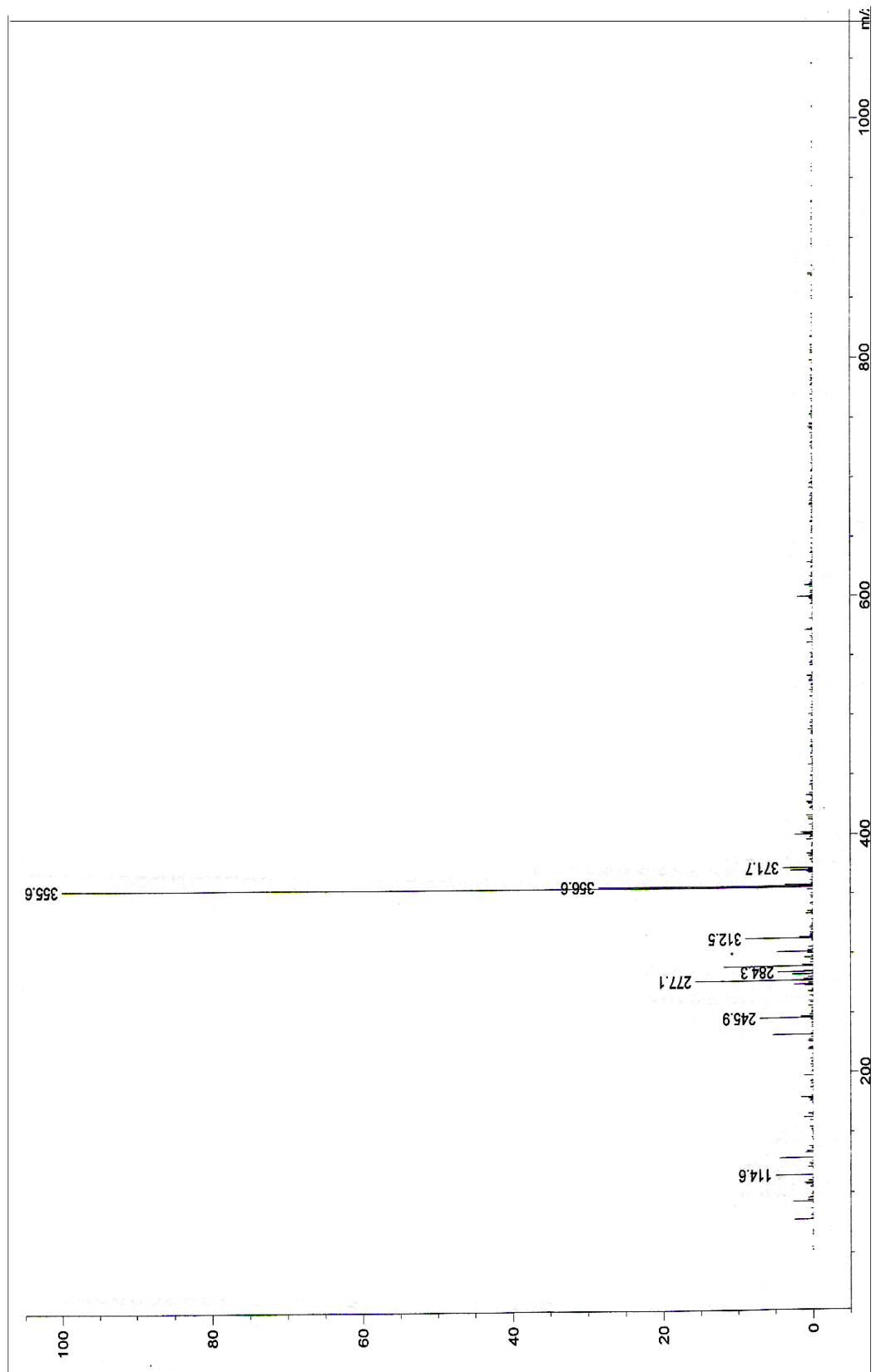


EK-11. *tkabappFe* kompleksinin UV-GB Spektrumu

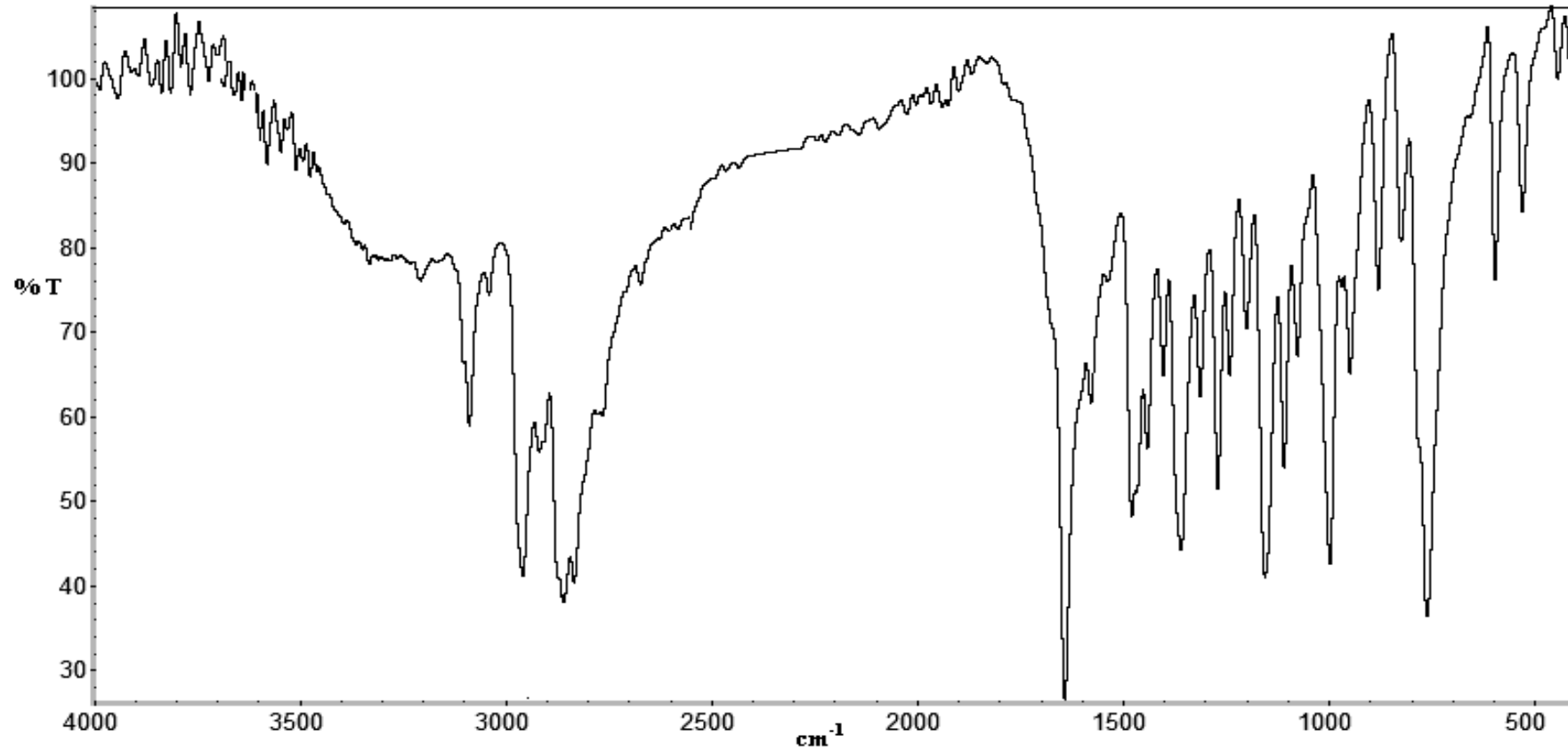


EK-12. *furabapp* ligandının ^1H -NMR Spektrumu

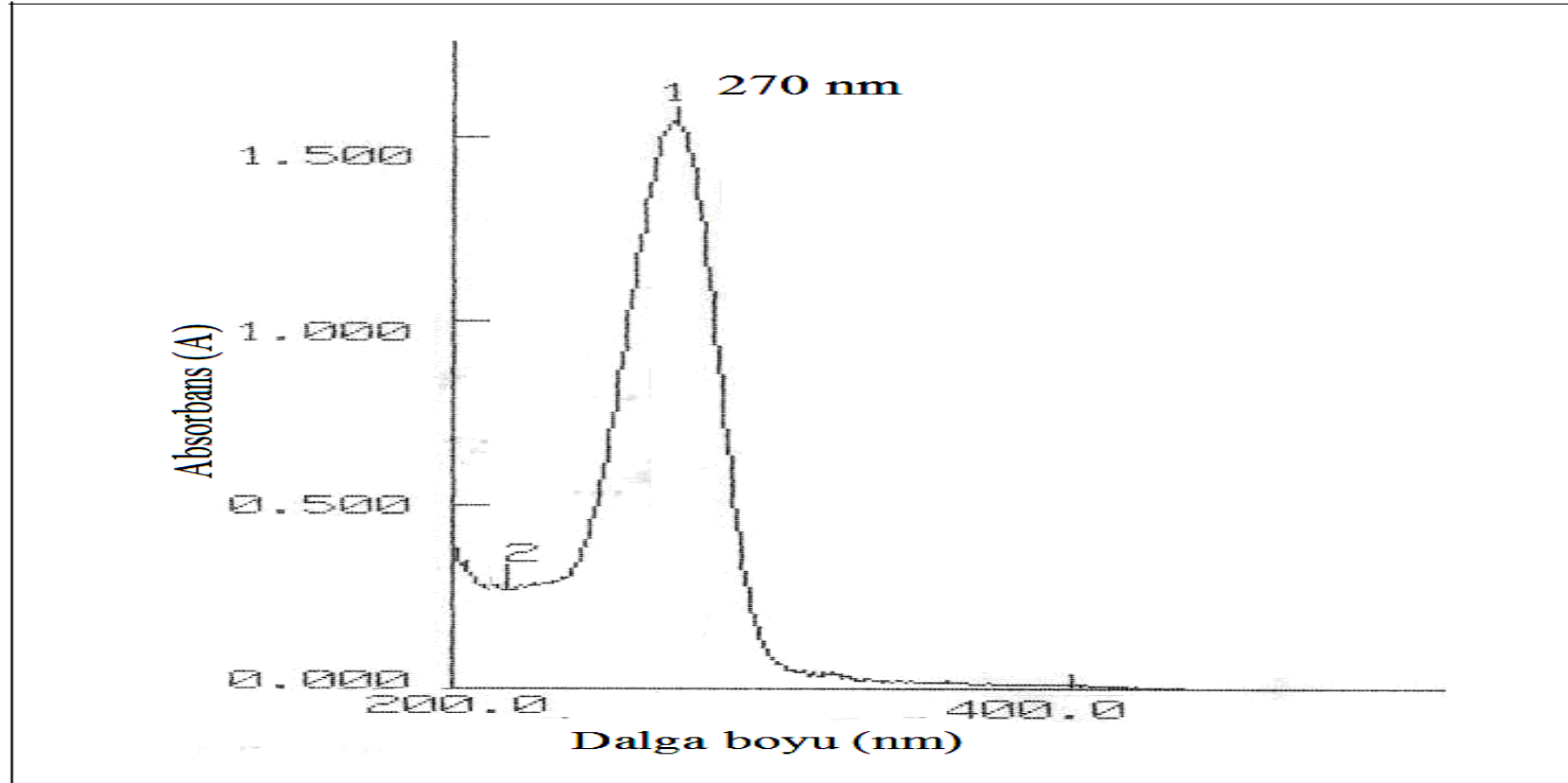
EK-13. *furabapp* ligandının ^{13}C -NMR Spektrumu

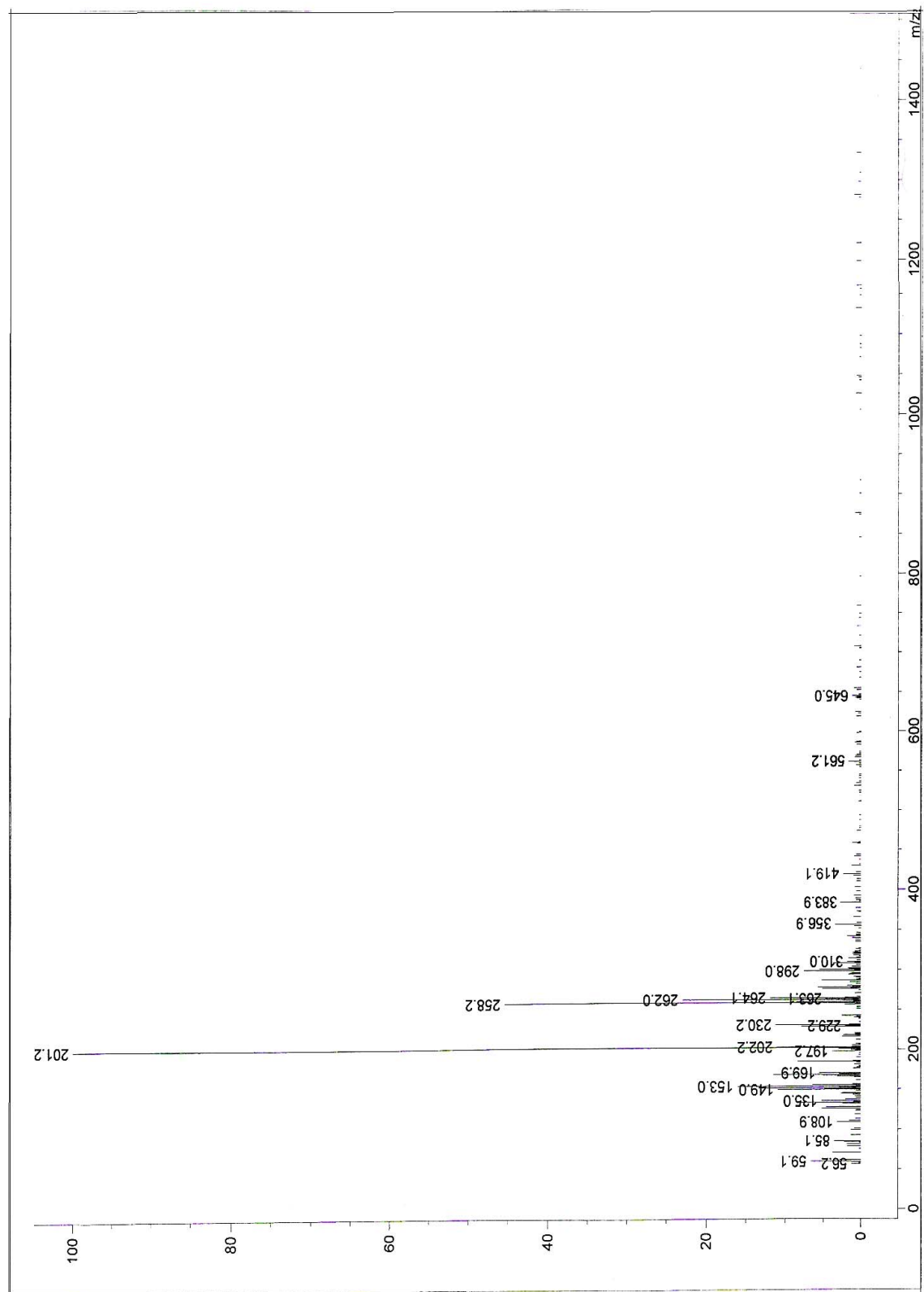
EK-14. *furabapp* ligandının LC-MS Spektrumu

EK-15. *furabapp* ligandının FT-IR Spektrumu

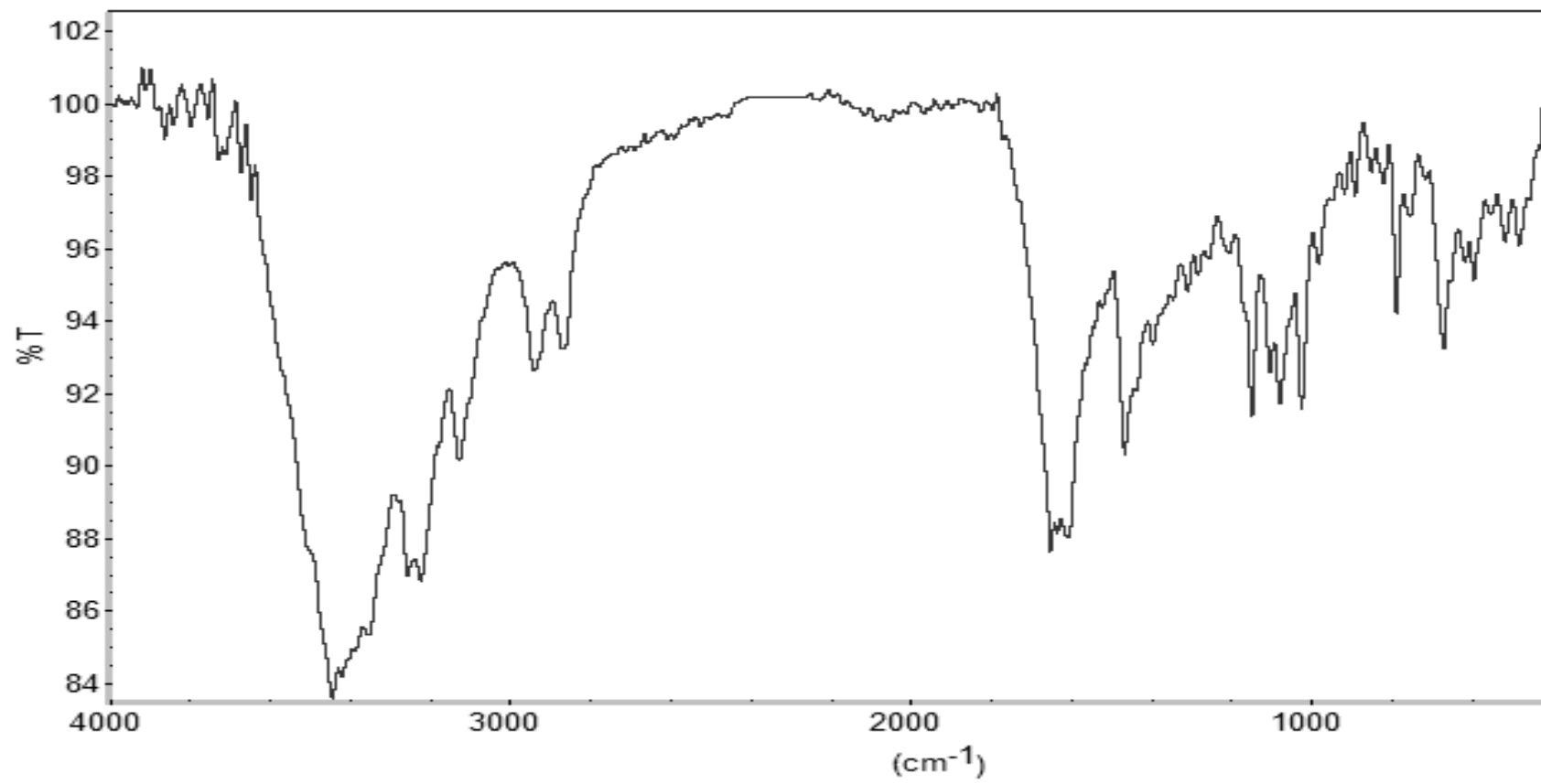


EK-16. *furabapp* ligandının UV-GB Spektrumu

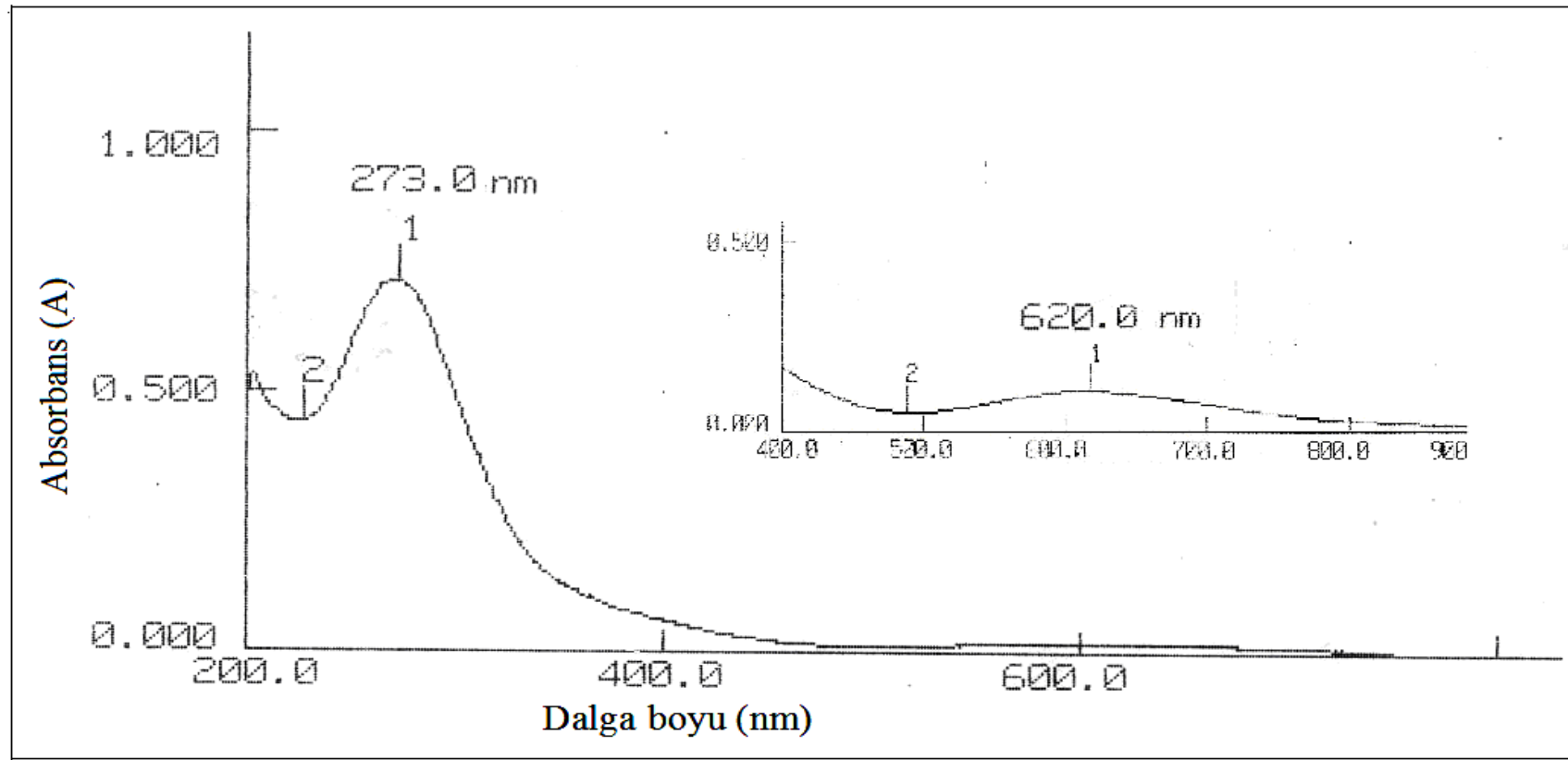


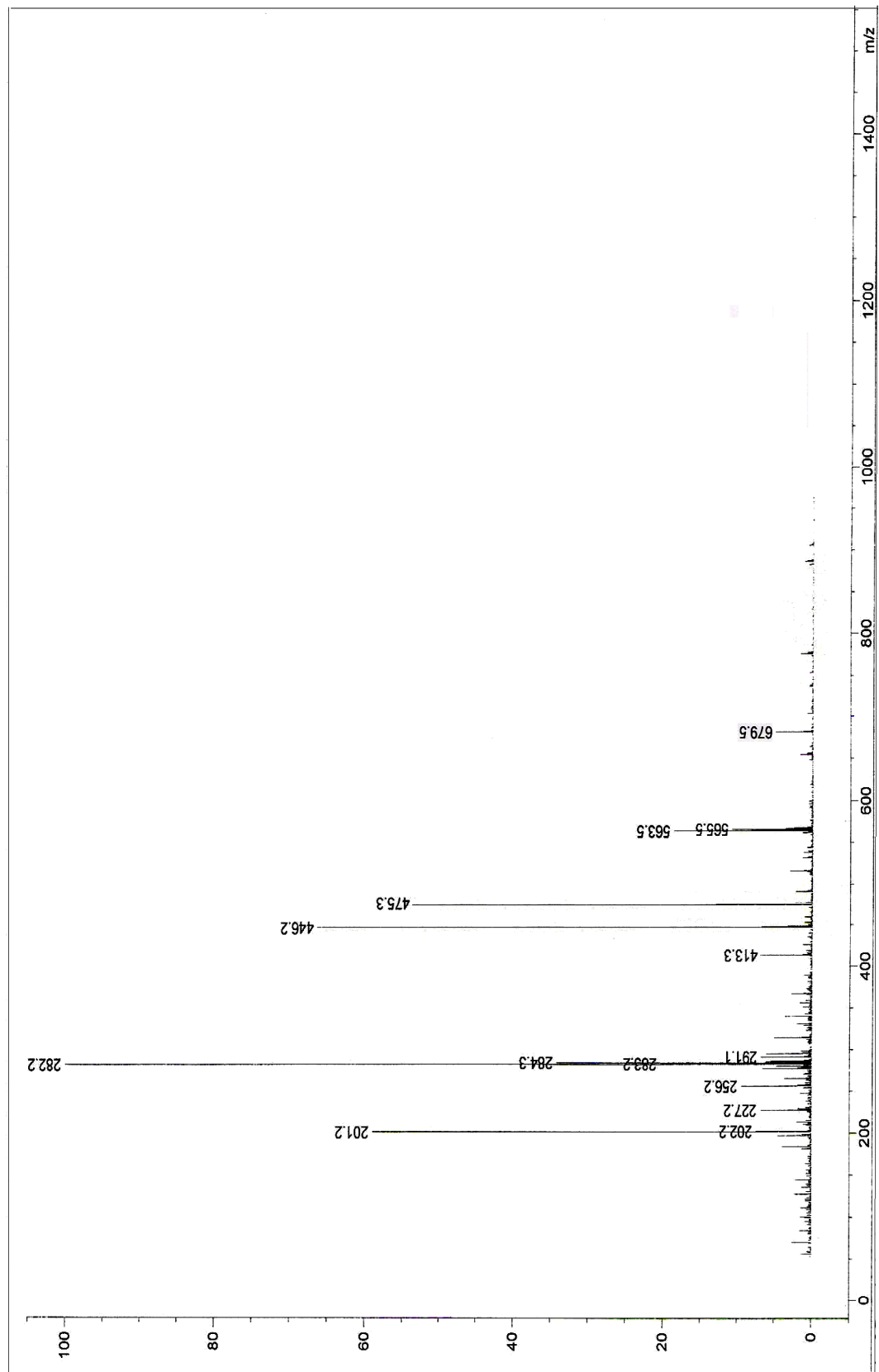
EK-17. *furabappCu* kompleksinin LC-MS Spektumu

EK-18. *furabappCu* kompleksinin FT-IR Spektrumu

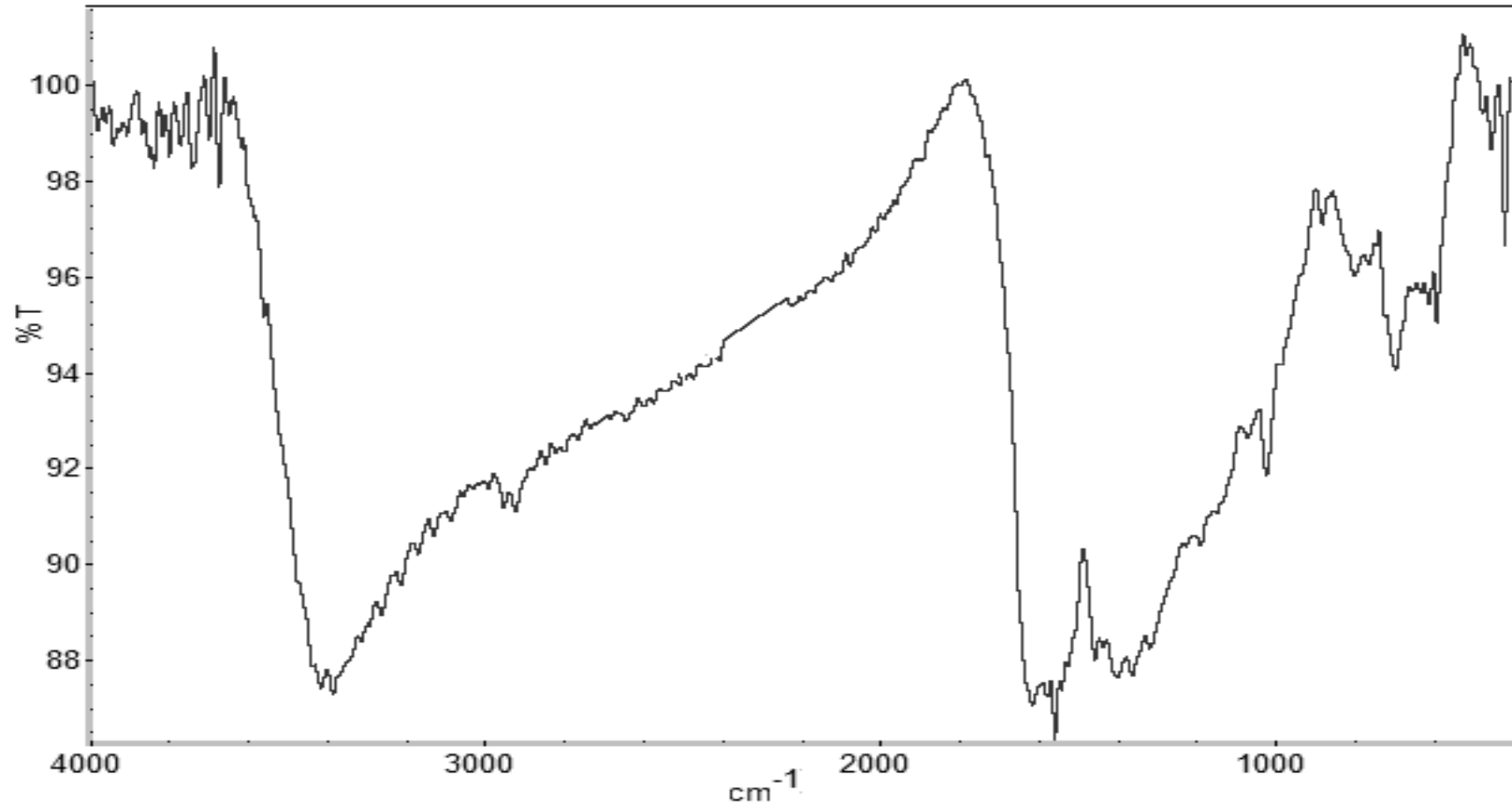


EK-19. *furabappCu* kompleksinin UV-GB Spektrumu

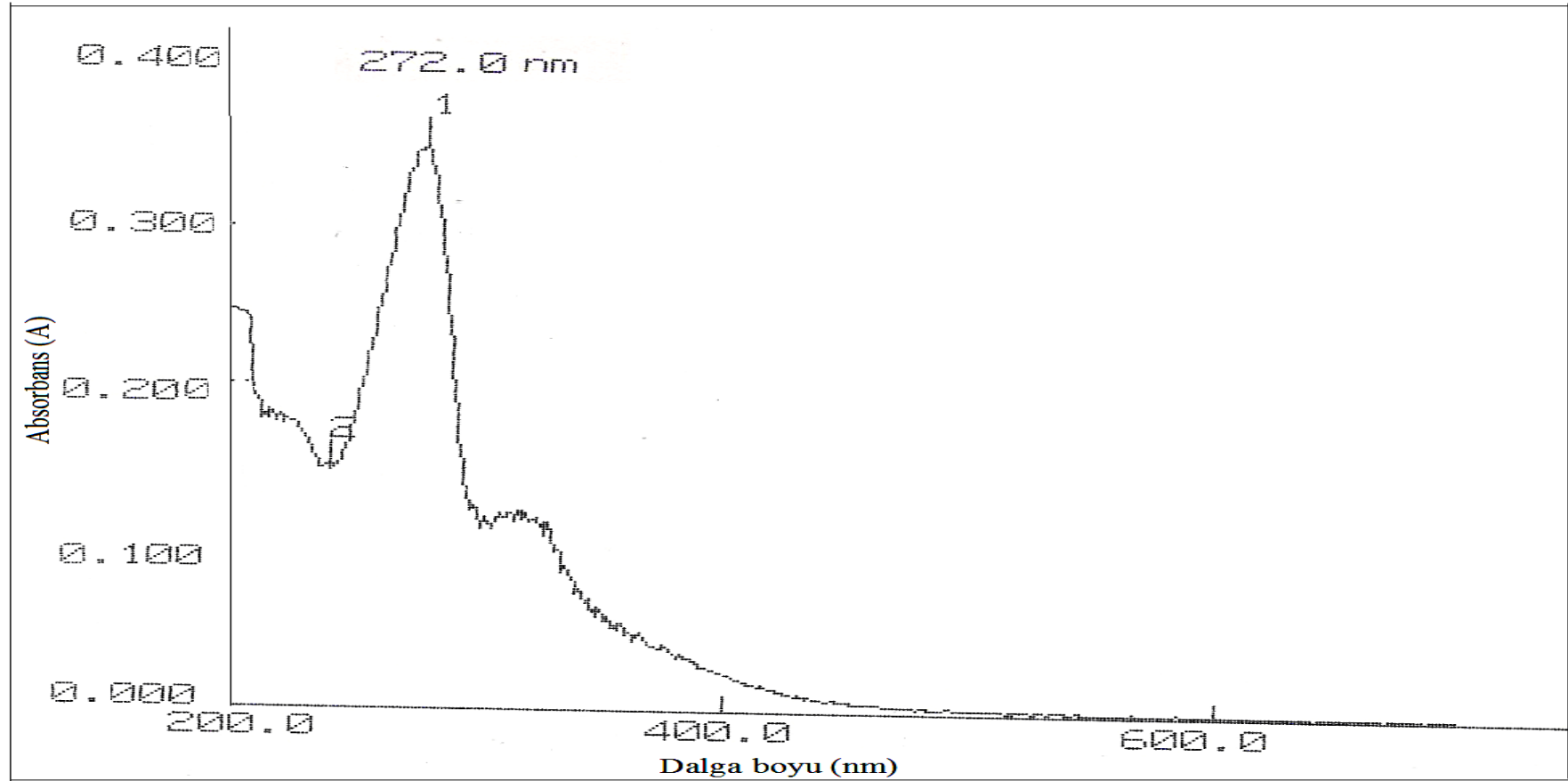


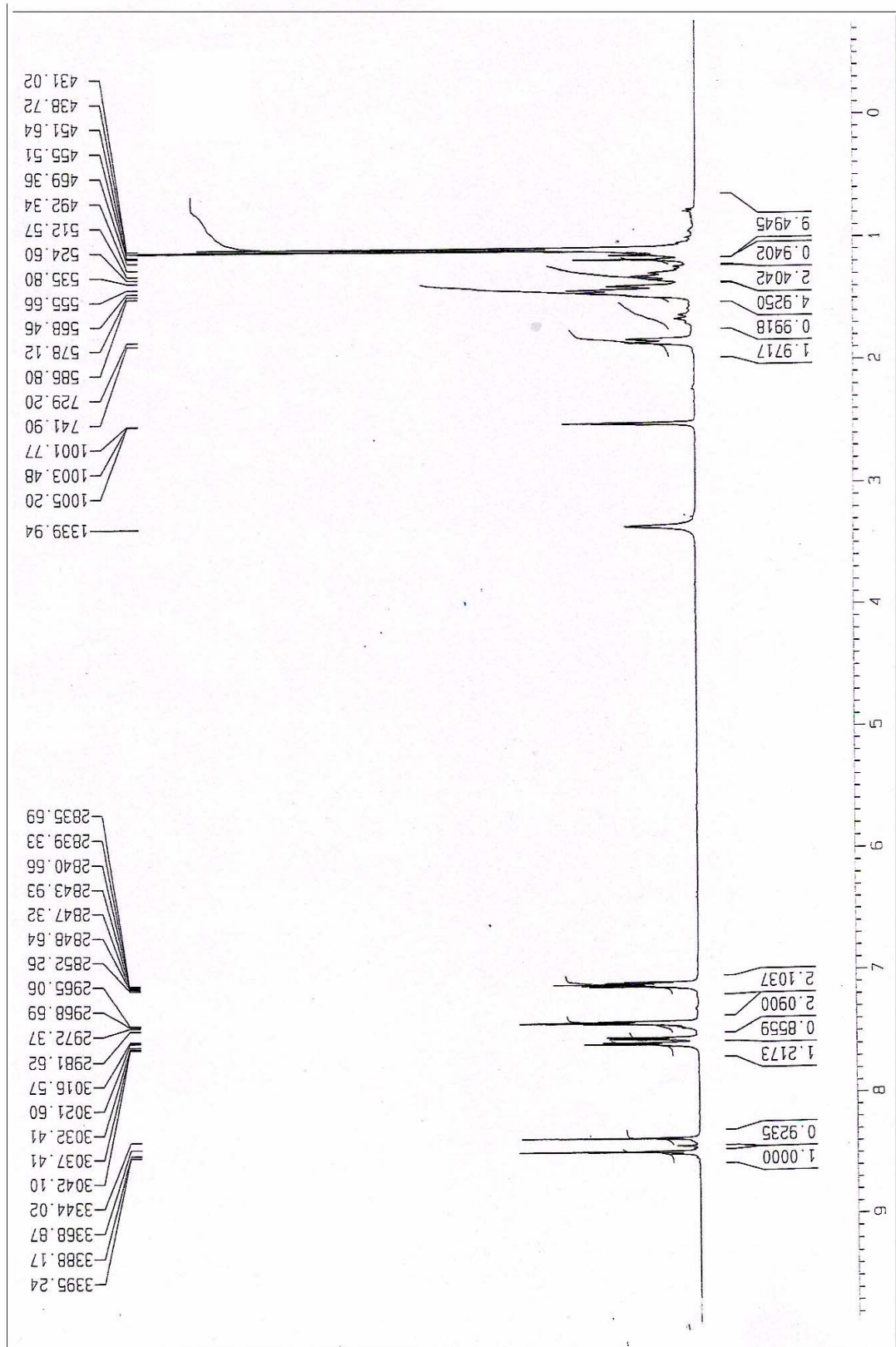
EK-20. *furabappFe* kompleksinin LC-MS Spektrumu

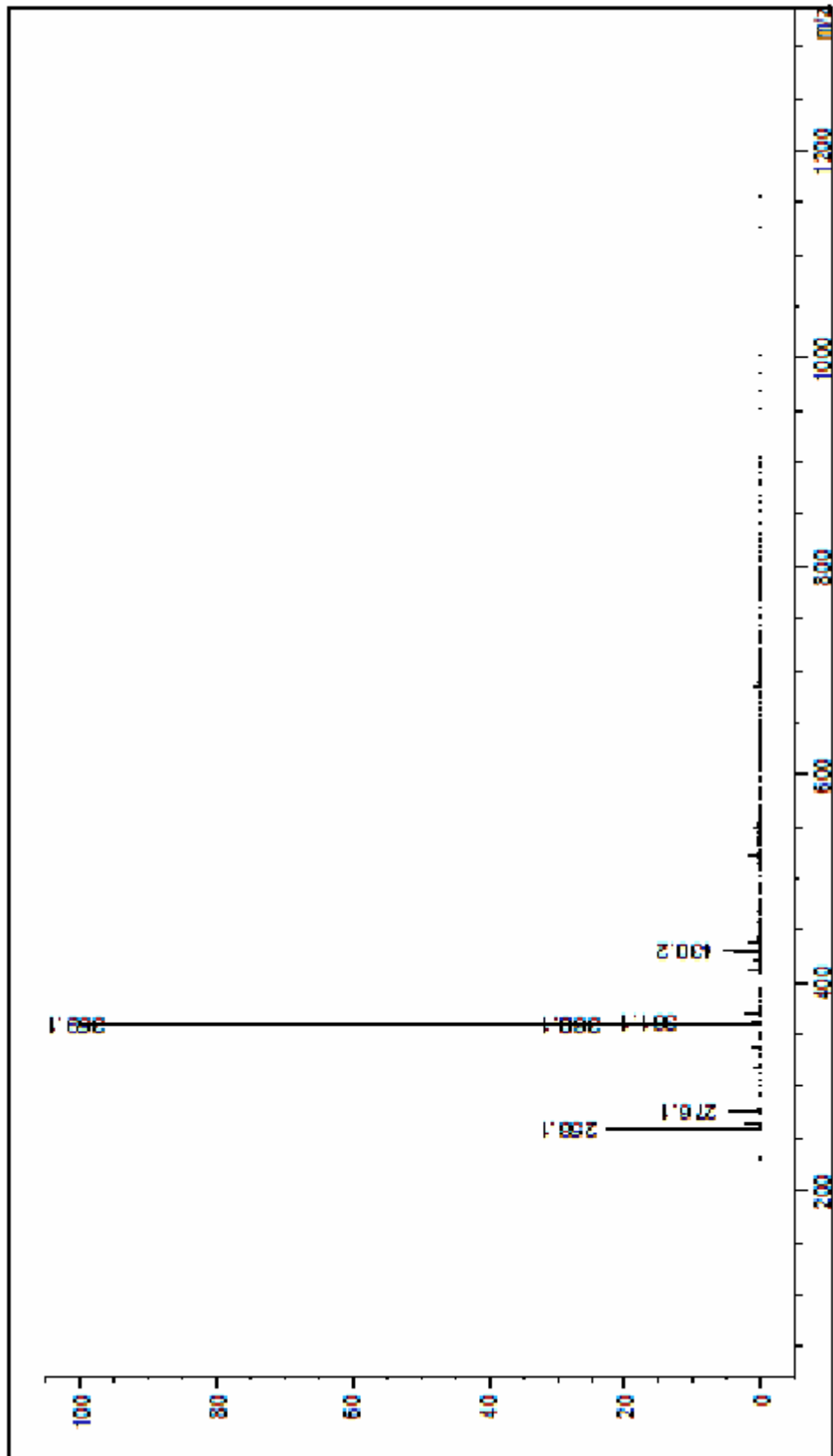
EK-21. *furabappFe* kompleksinin FT-IR Spektrumu

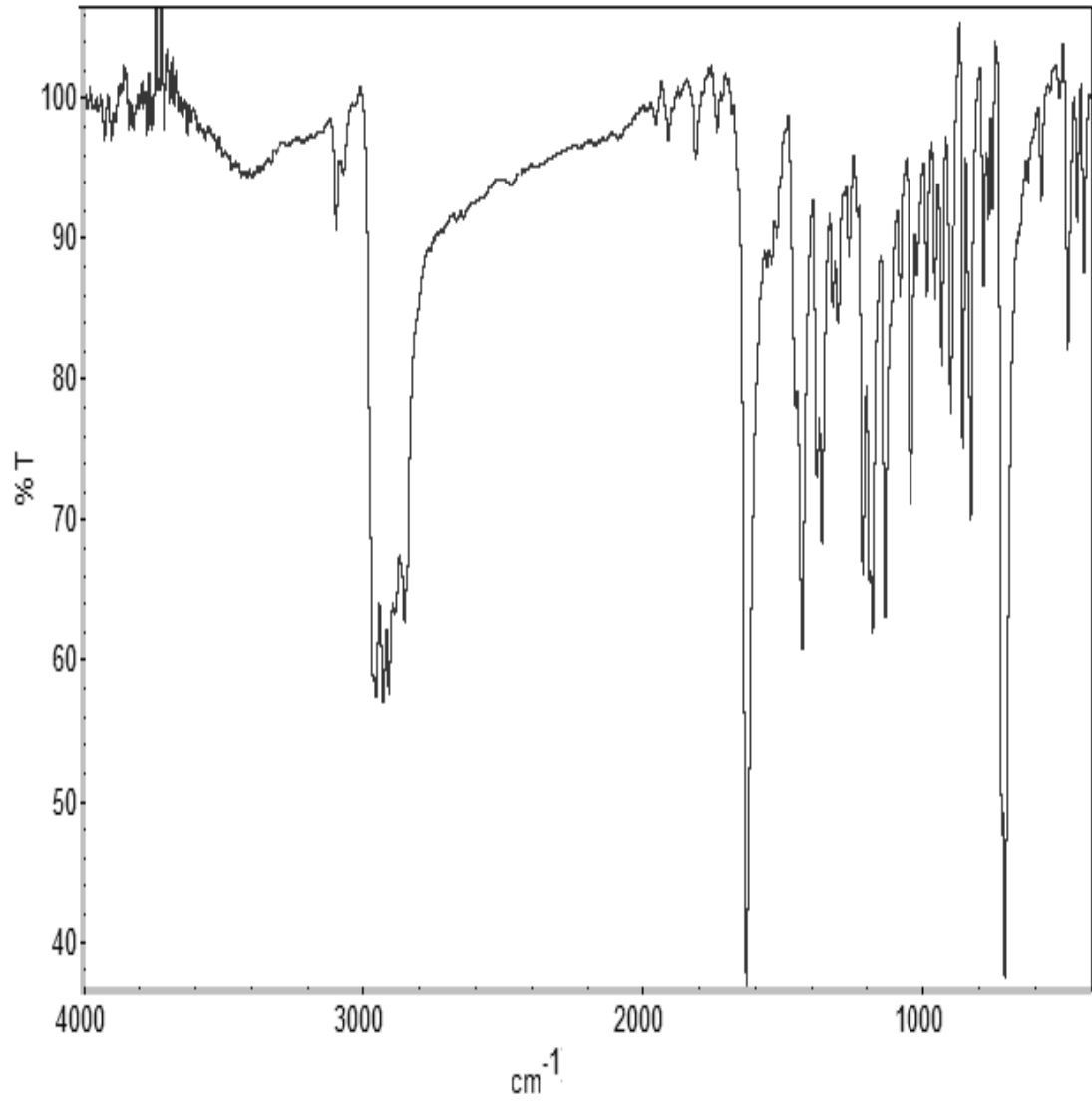


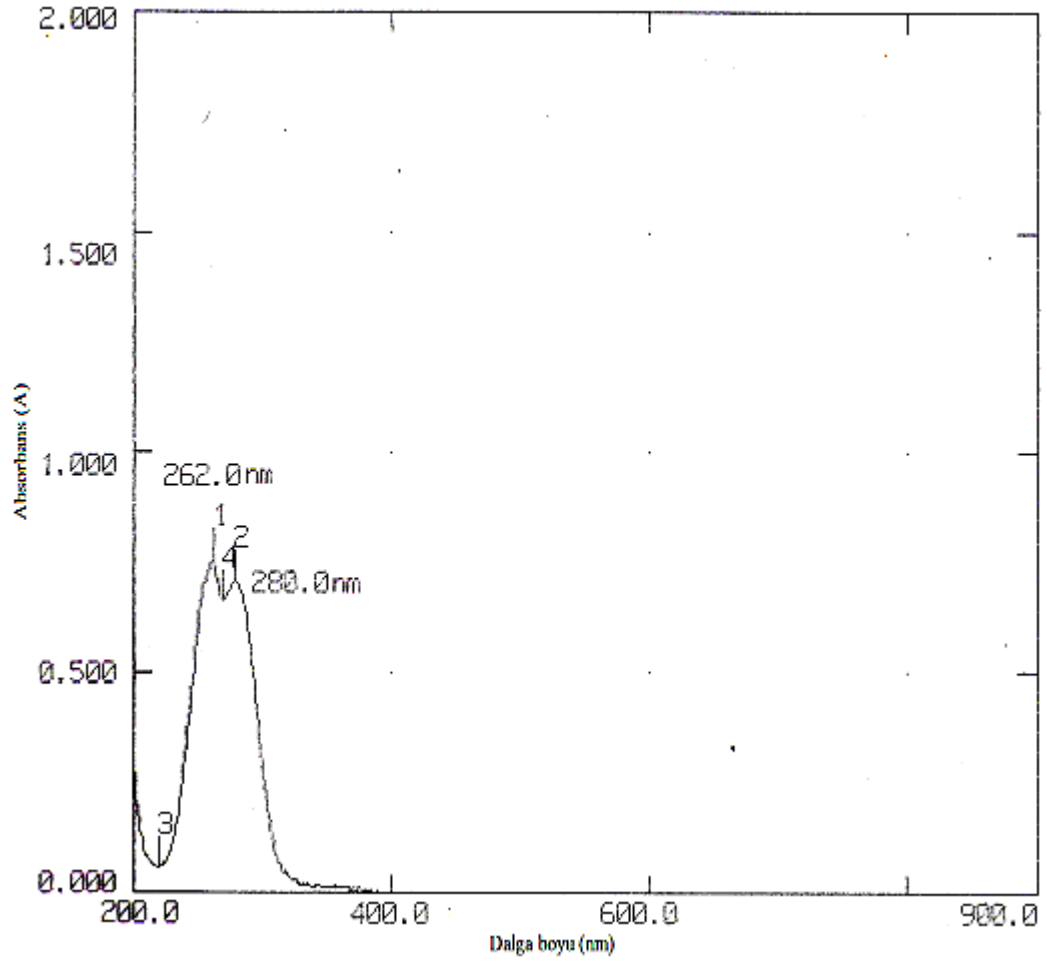
EK-22. *furabappFe* kompleksinin UV-GB Spektrumu

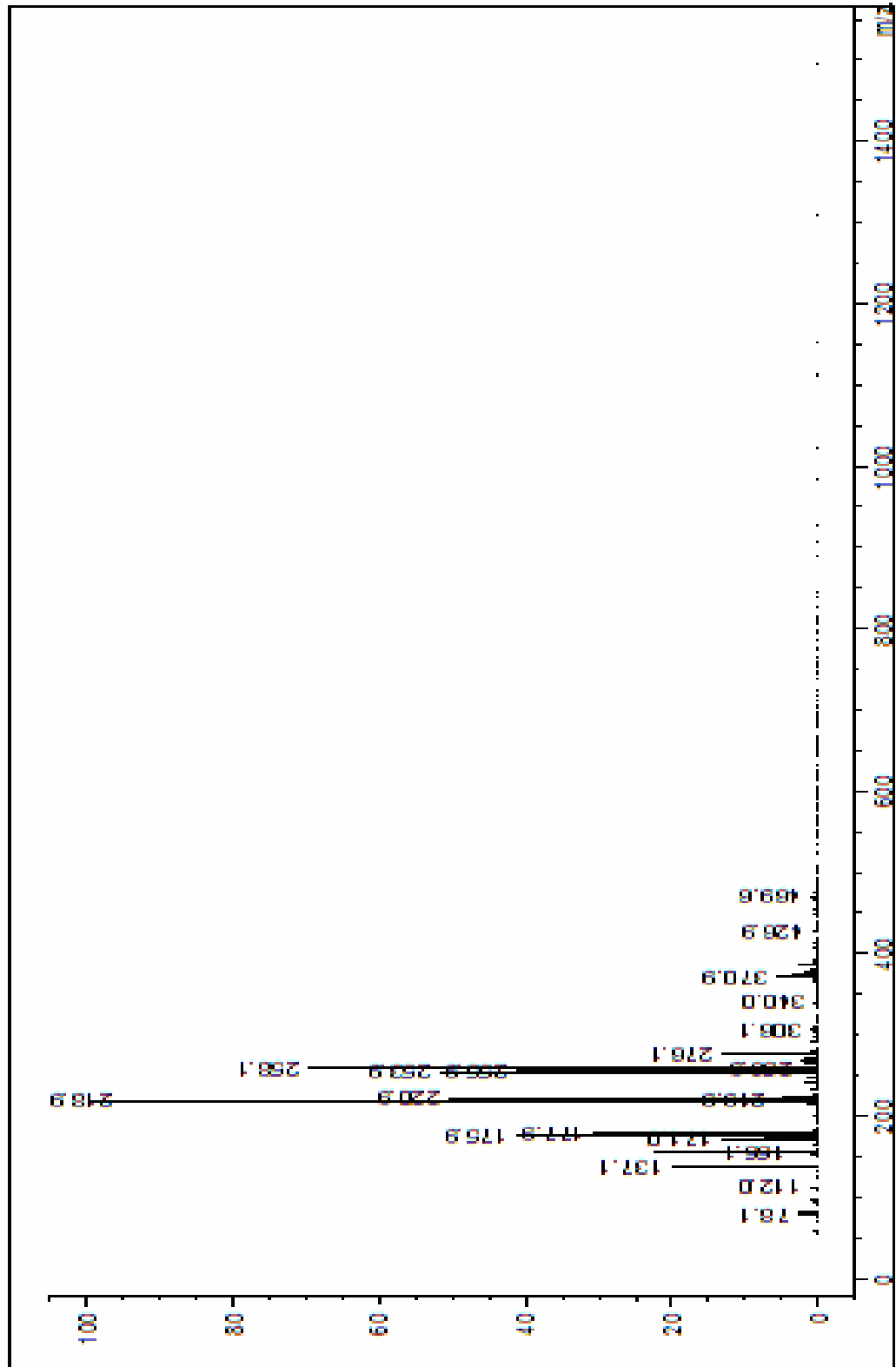


EK-23. *tkadam* ligandının ^1H -NMR spektrumu

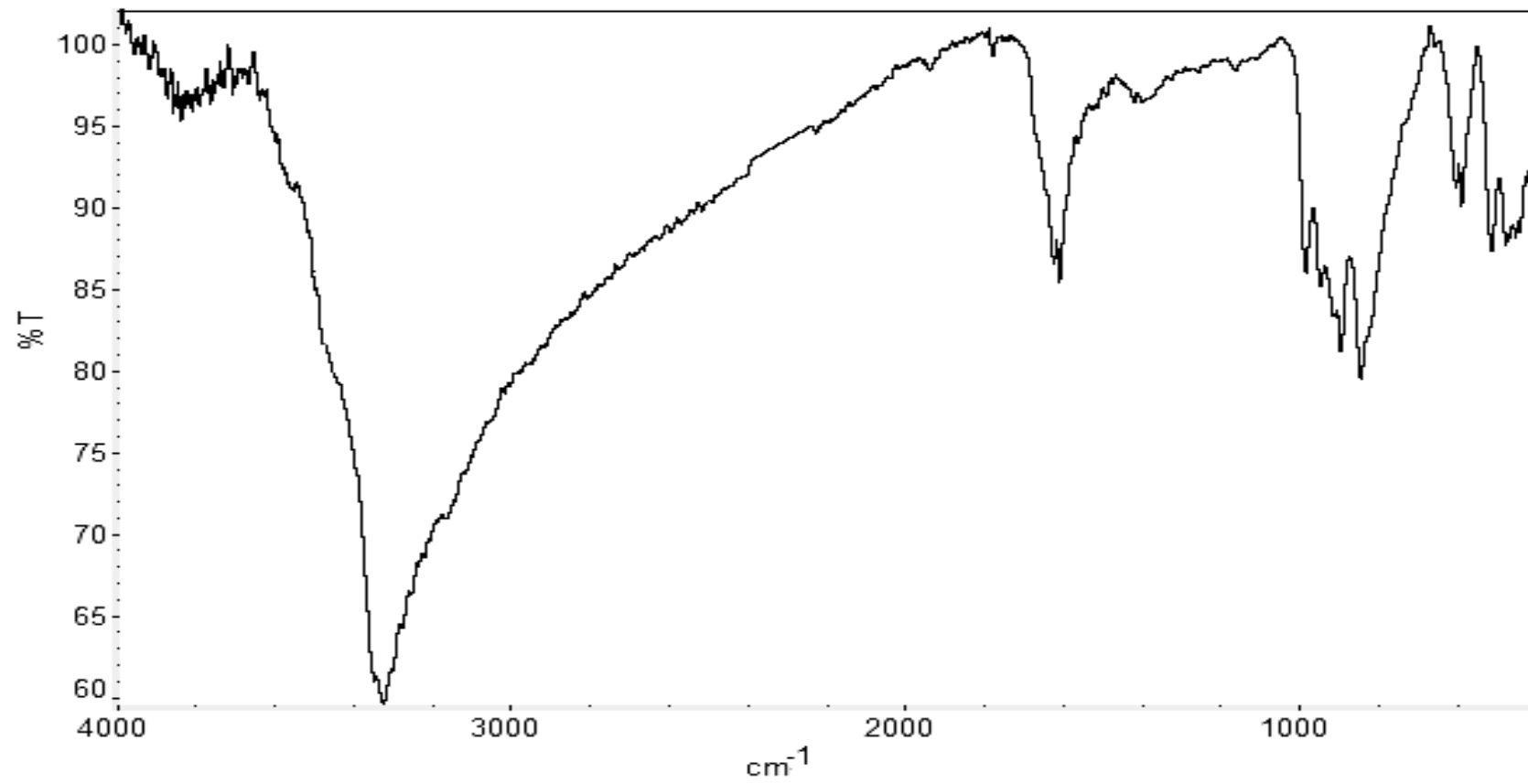
EK-25. *tkadam* ligandının LC-MS Spektrumu

EK-26. *tkadam* ligandının FT-IR Spektrumu

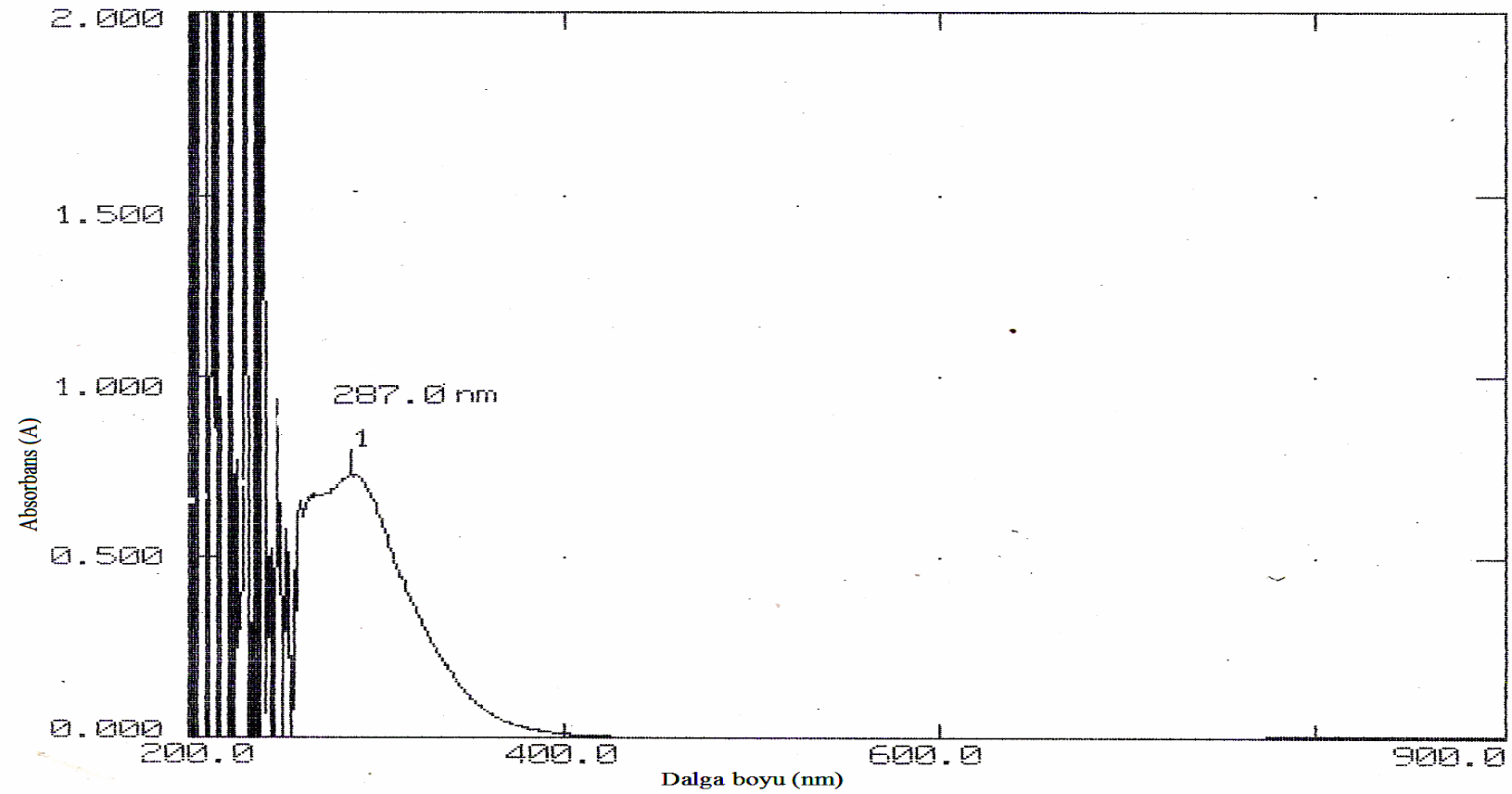
EK-27. *tkadam* ligandının UV-GB Spektrumu

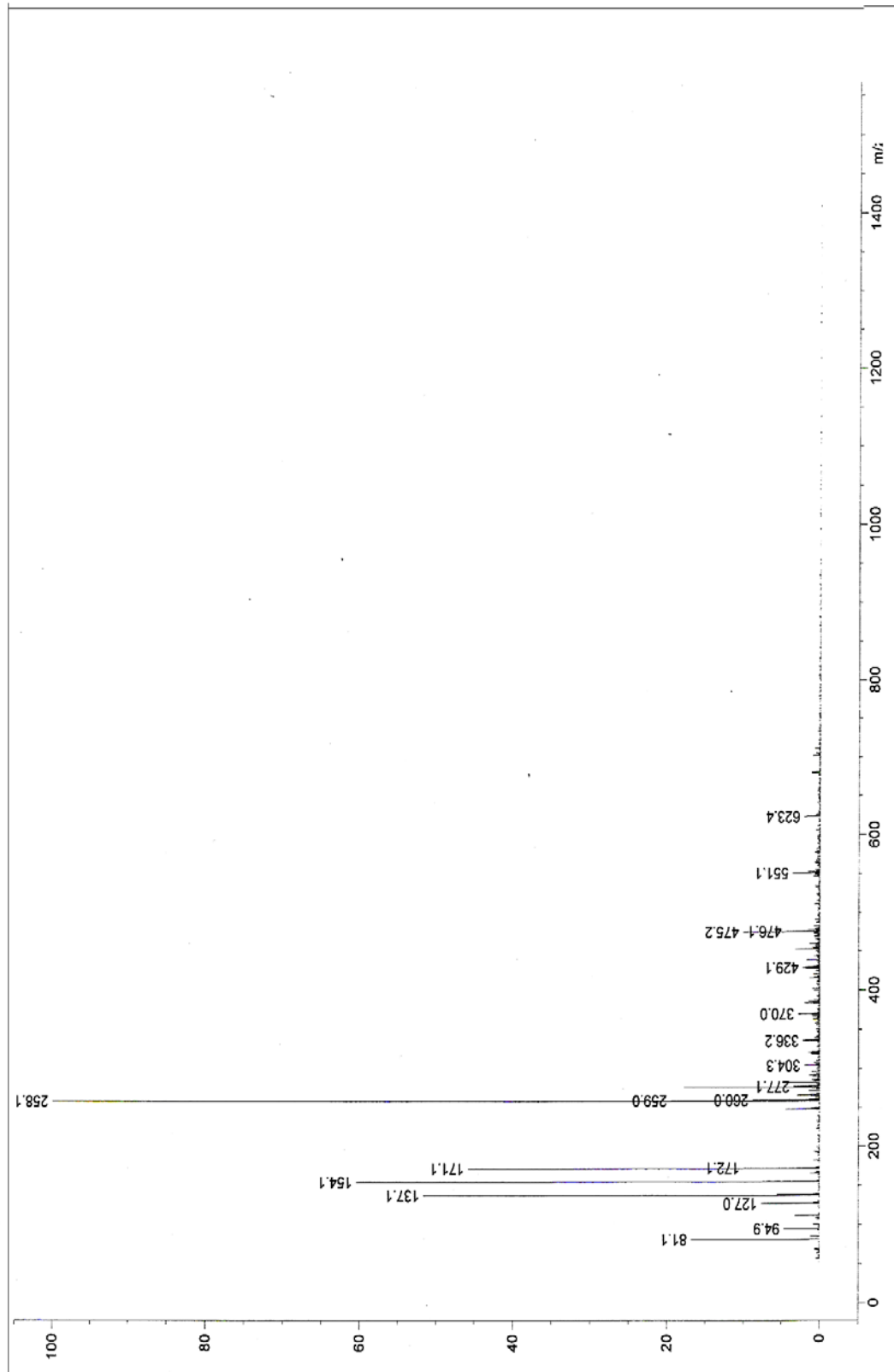
EK-28. *tkadamCu* kompleksinin LC-MS Spektrumu

EK-29. *tkadamCu* kompleksinin FT-IR Spektrumu

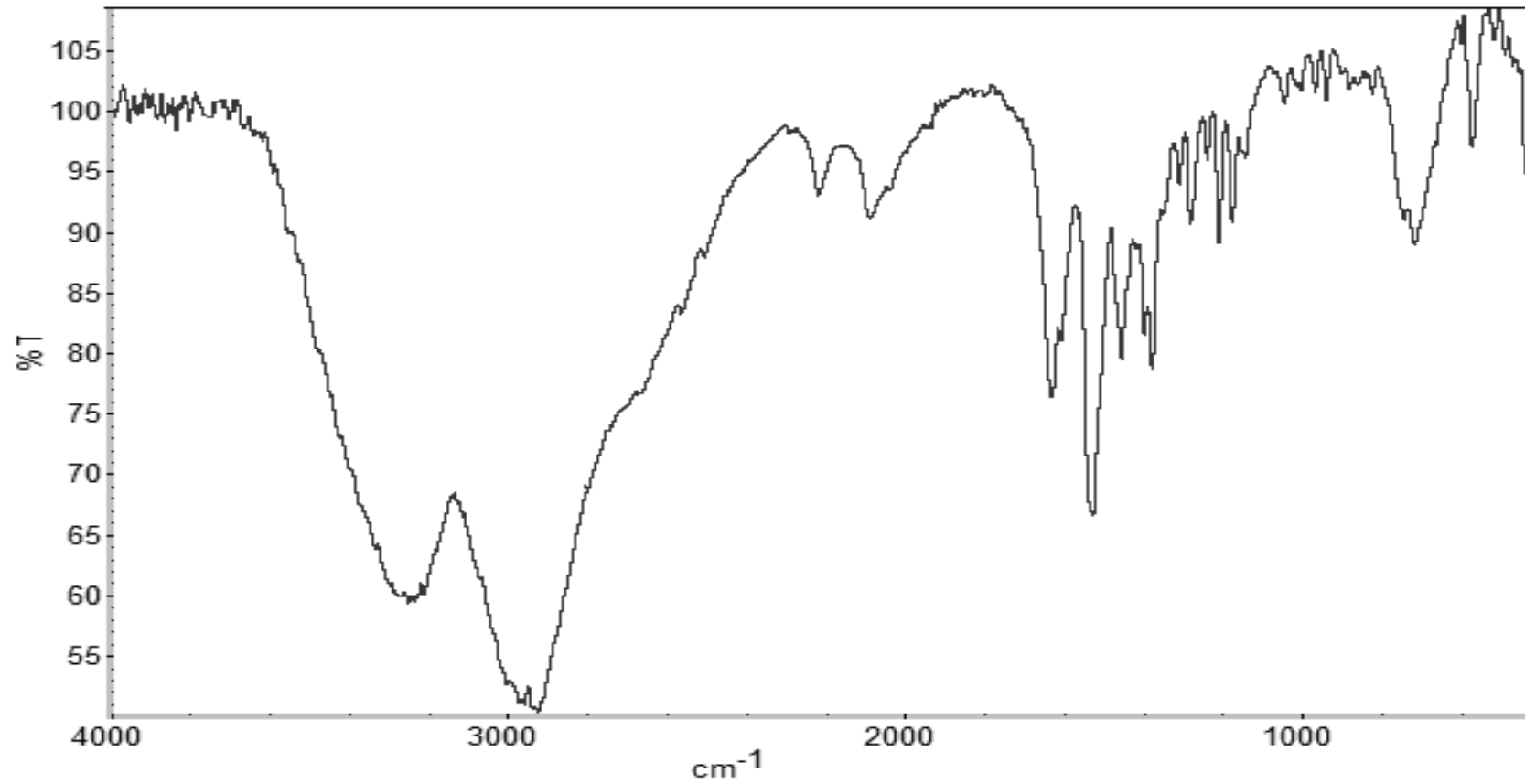


EK-30. *tkadamCu* kompleksinin UV-GB Spektrumu

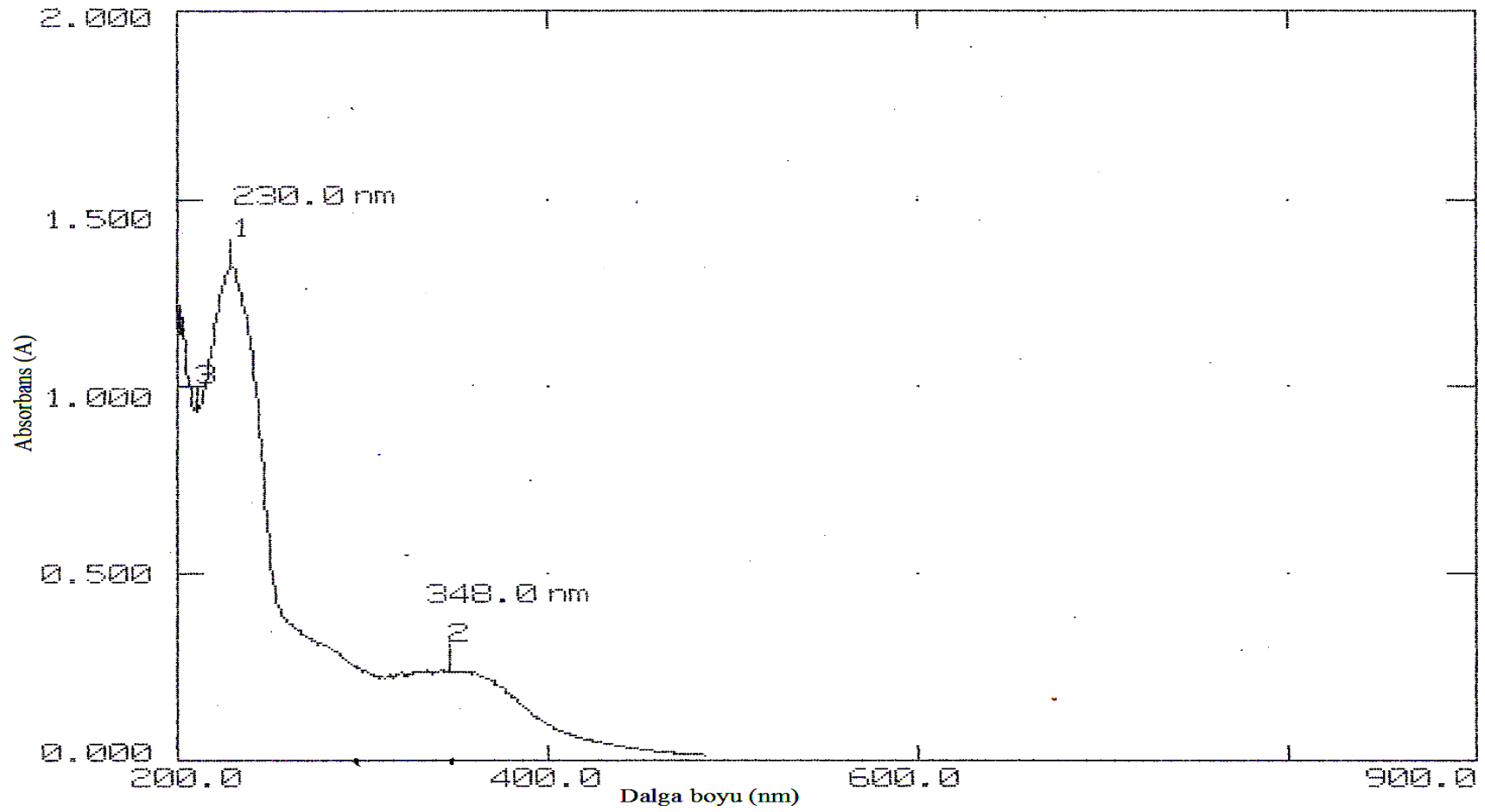


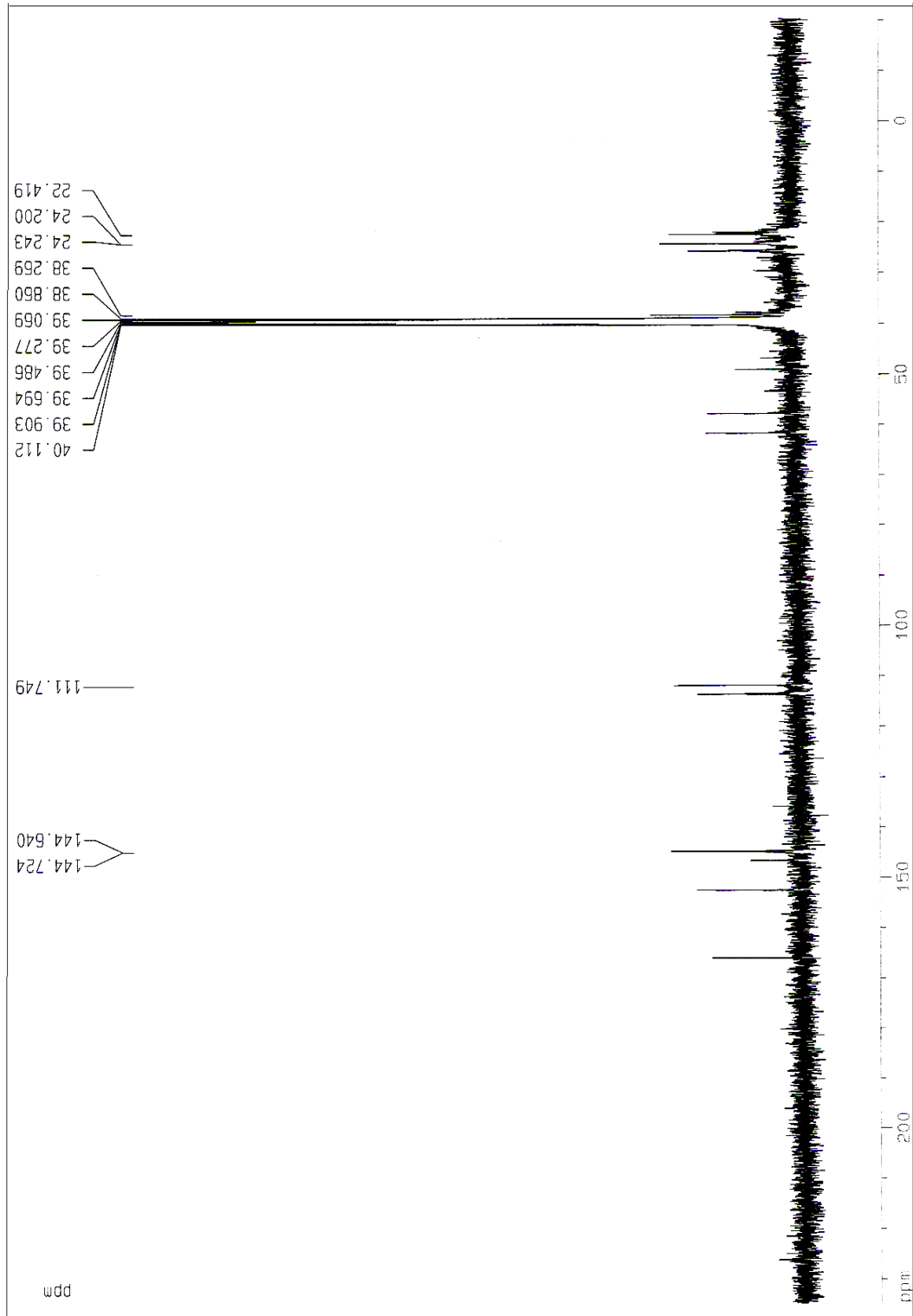
EK-31. *tkadamFe* kompleksinin LC-MS Spektrumu

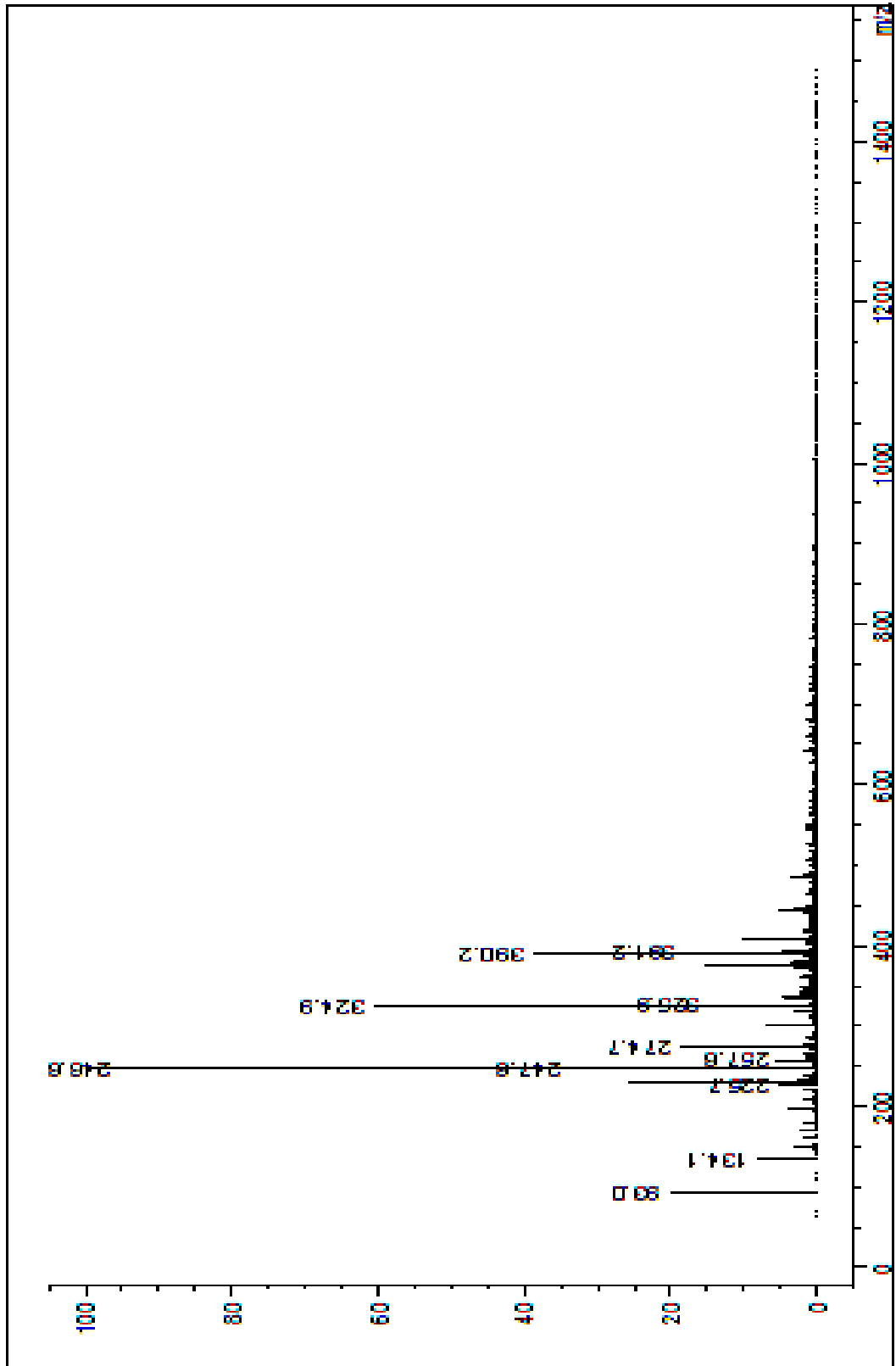
EK-32. *tkadamFe* kompleksinin FT-IR Spektrumu



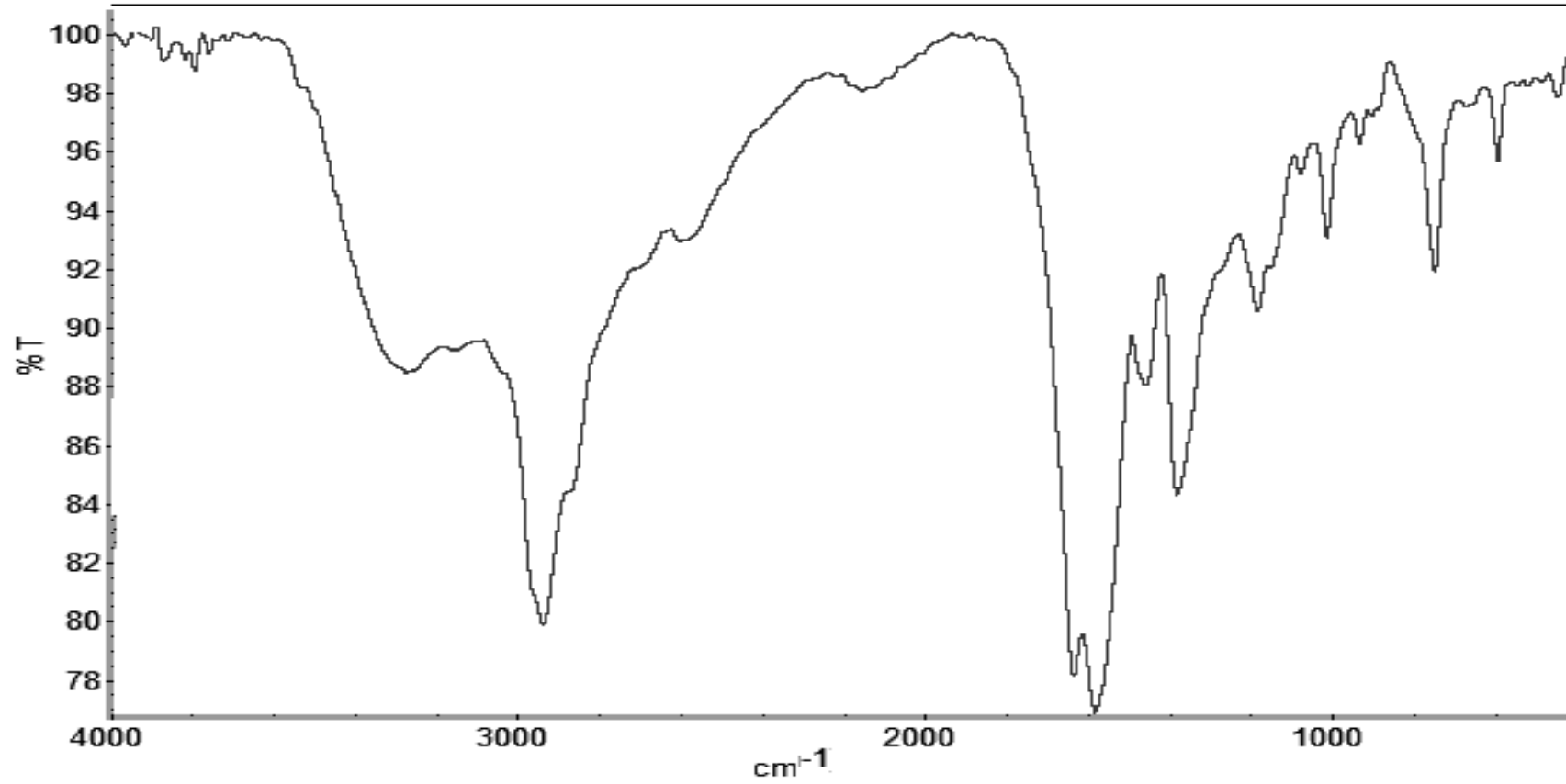
EK-33. *tkadamFe* kompleksinin UV-GB Spektrumu



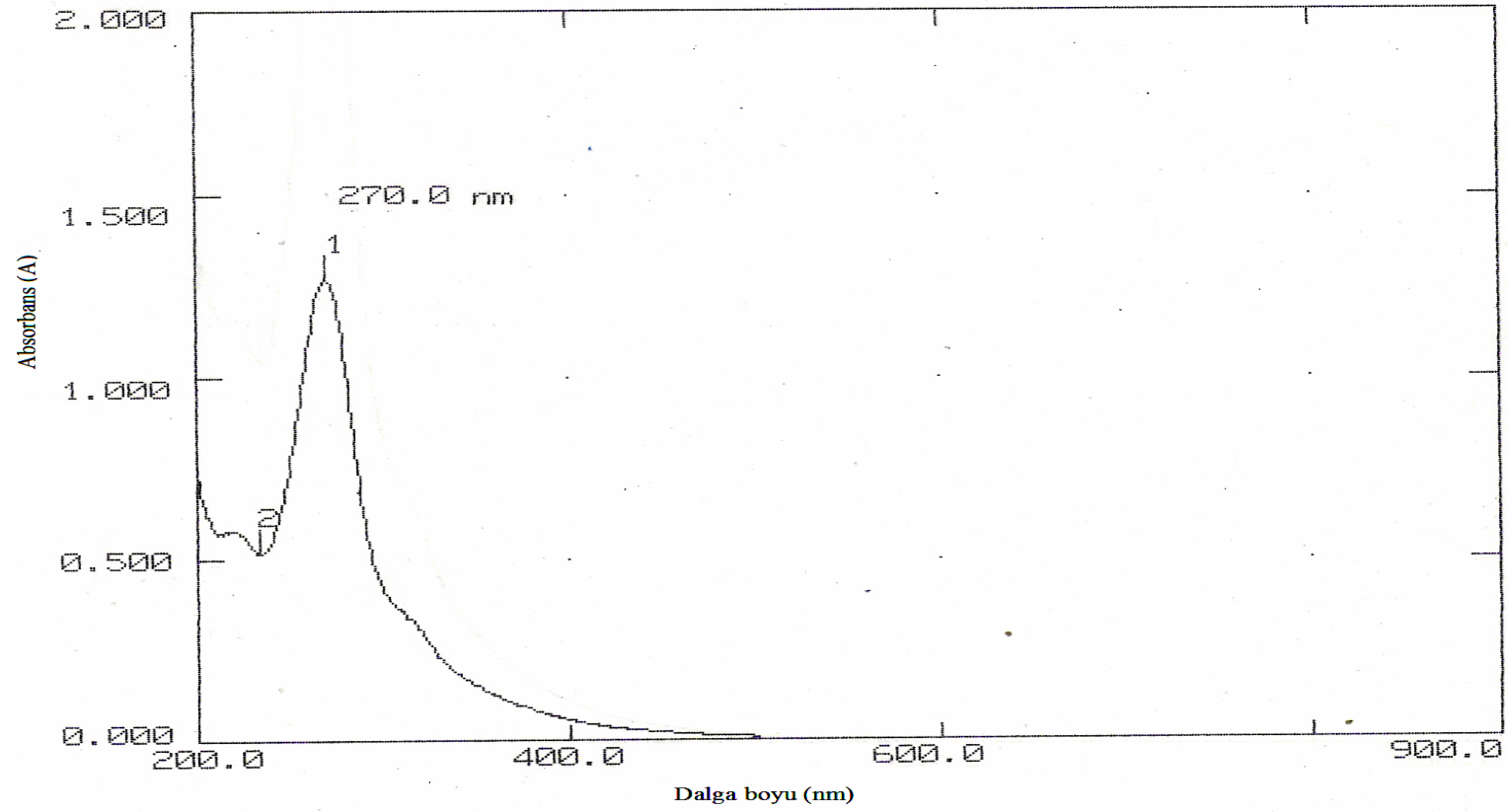
EK-35. *furadam* ligandının ^{13}C -NMR Spektrumu

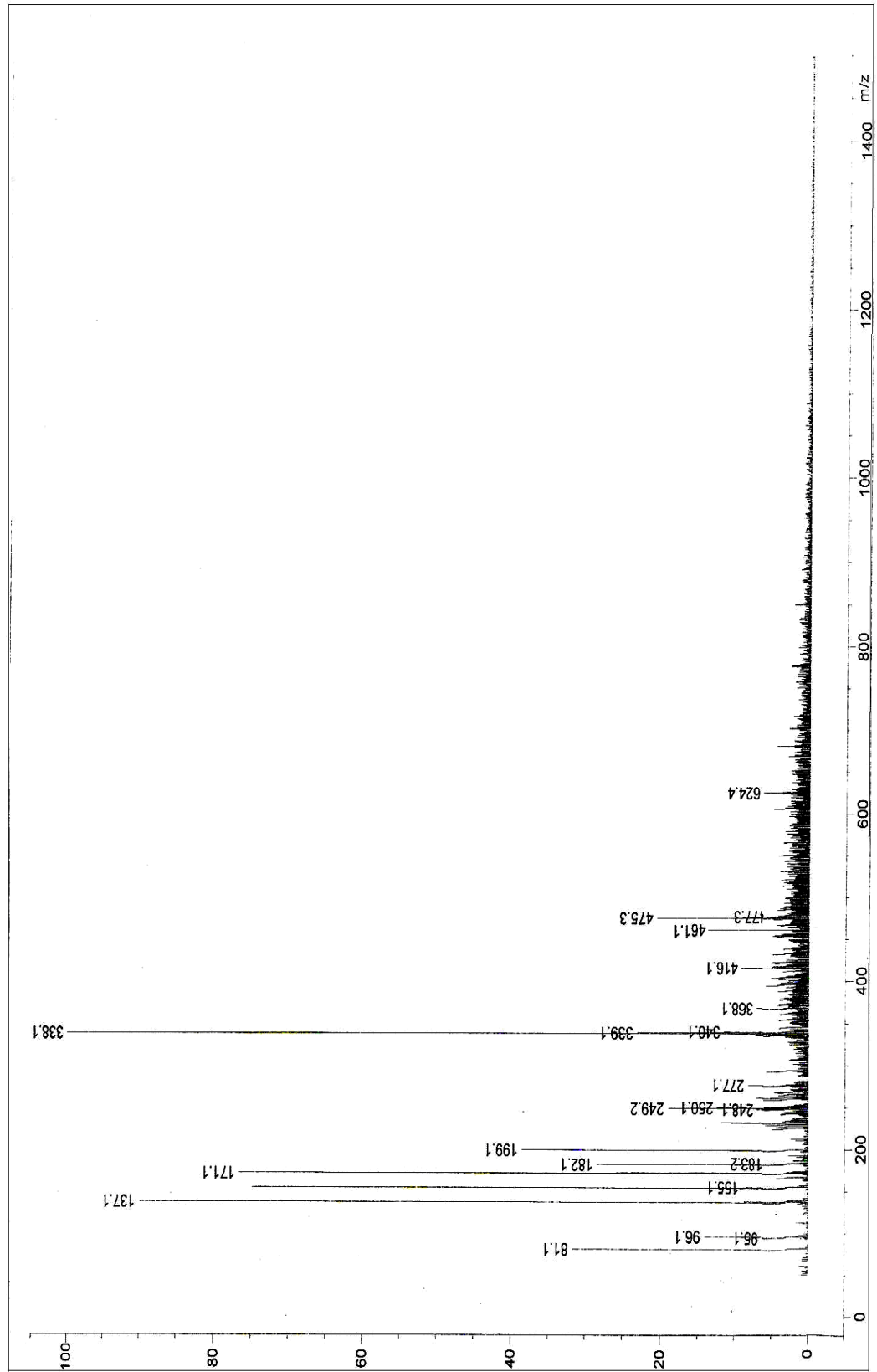
EK-36. *furadam* ligandının LC-MS Spektrumu

EK-37. *furadam* ligandının FT-IR Spektrumu

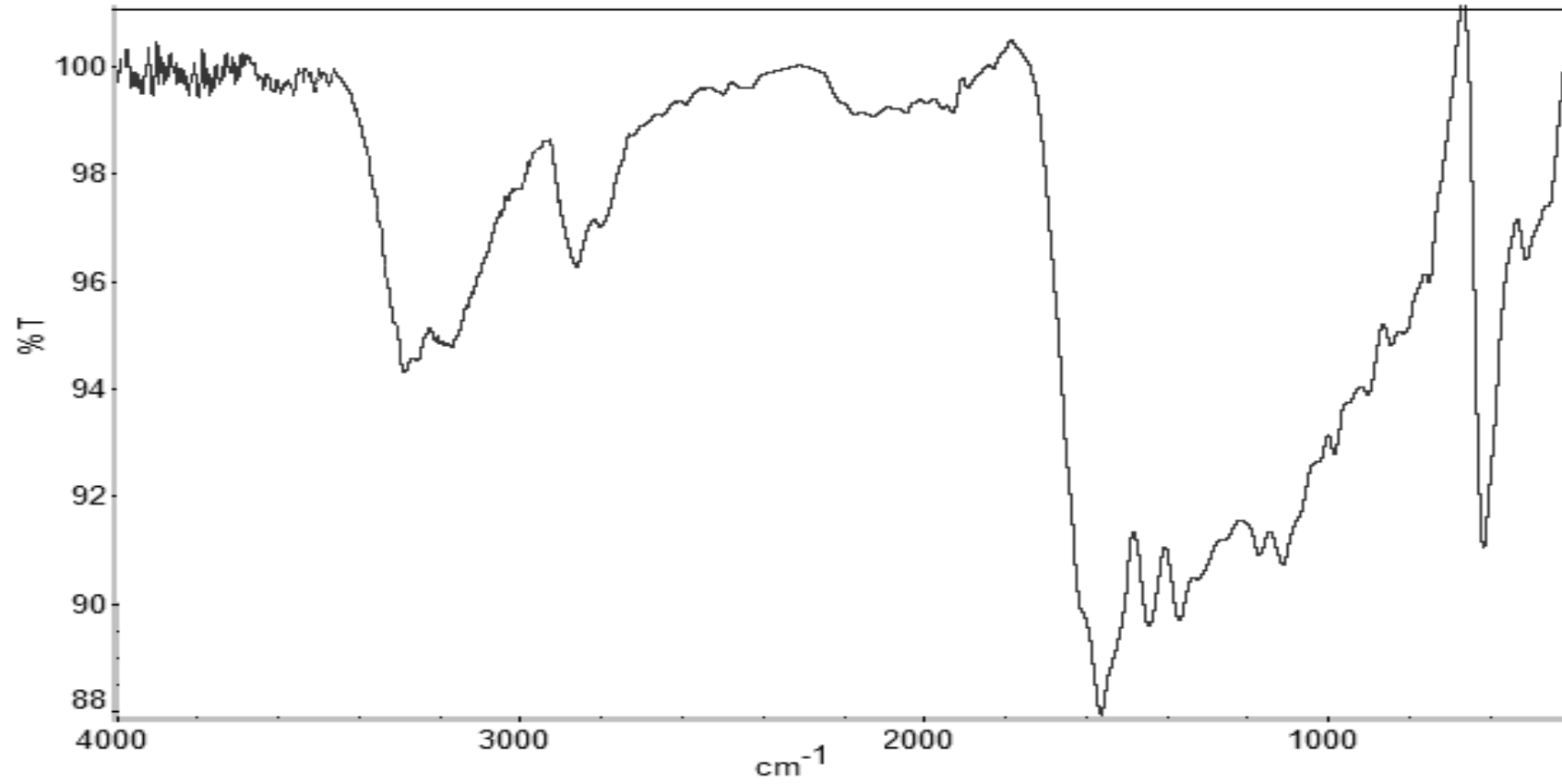


EK-38. *furadam* ligandının UV-GB Spektrumu

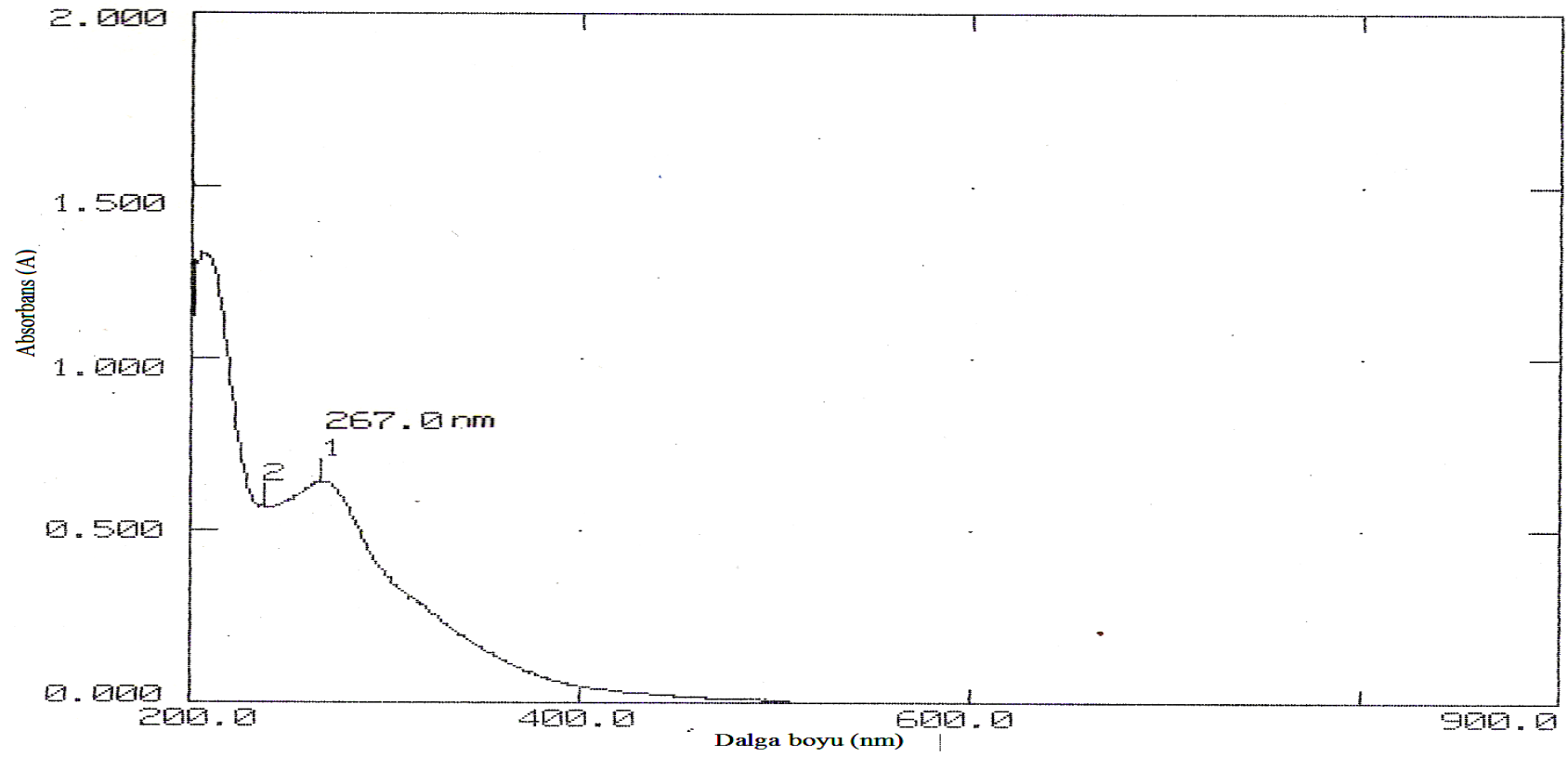


EK-39. *furadamCu* kompleksinin LC-MS Spektrumu

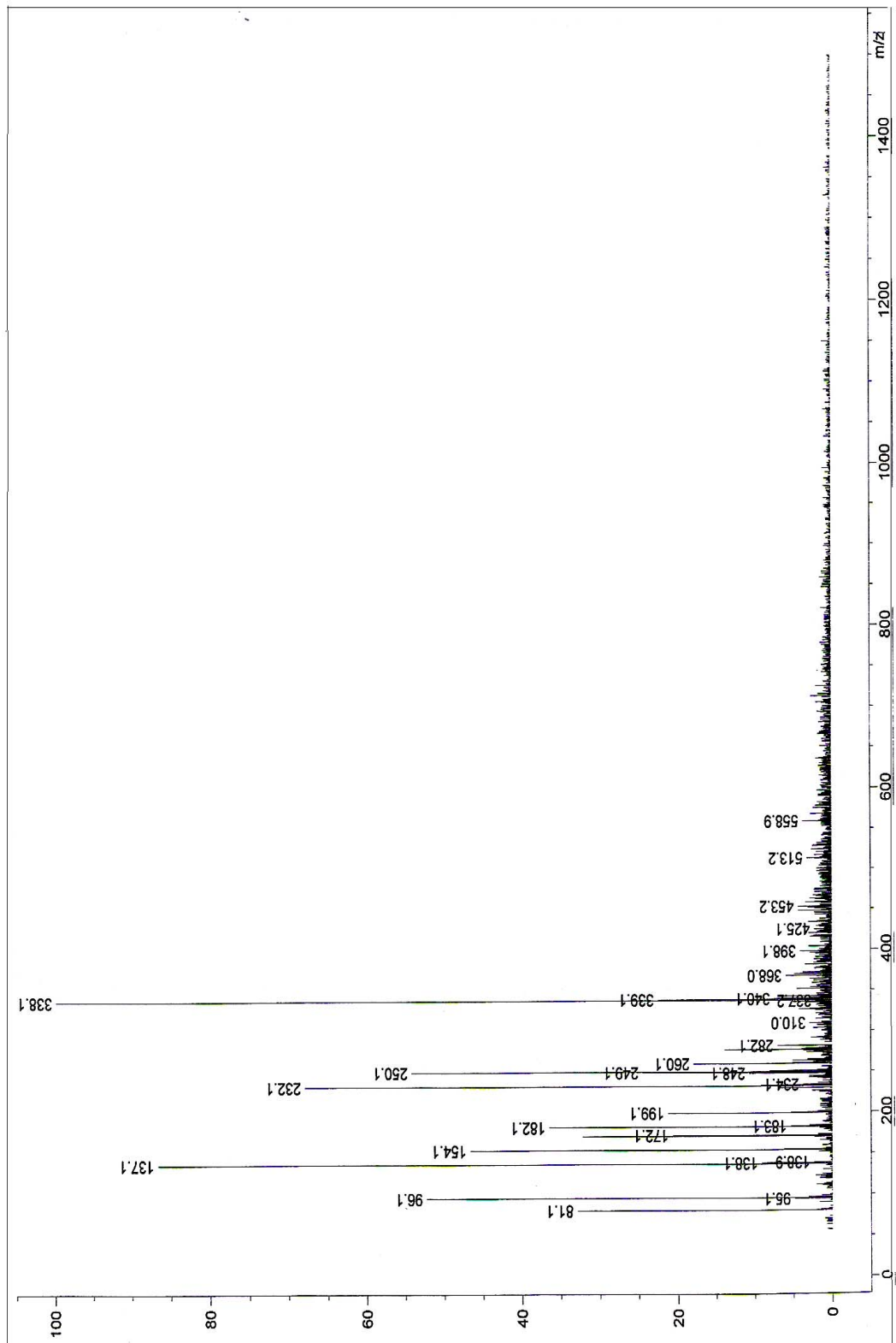
EK-40. *furadamCu* kompleksinin FT-IR Spektrumu



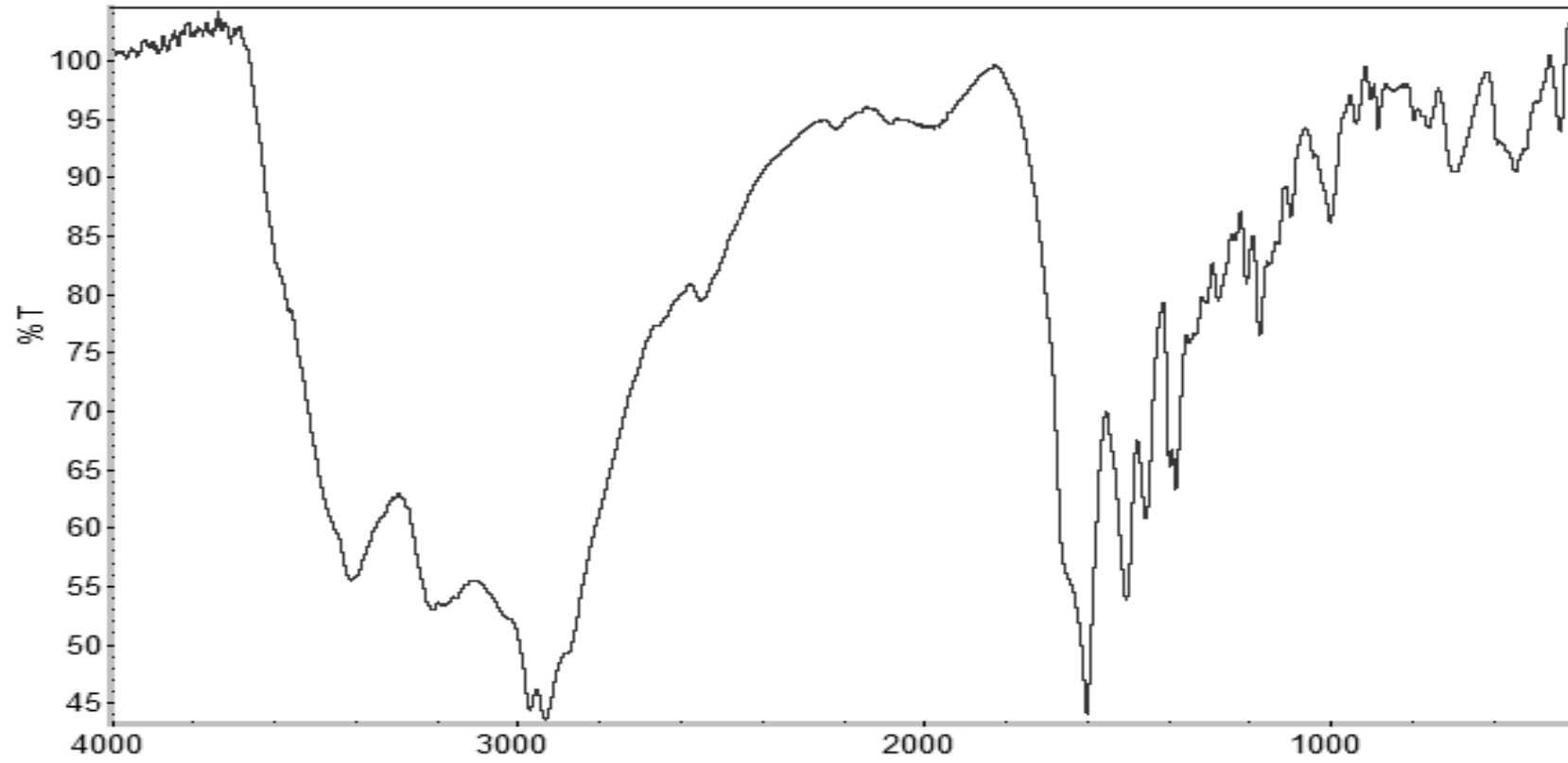
EK-41. *furadamCu* kompleksinin UV-GB Spektrumu



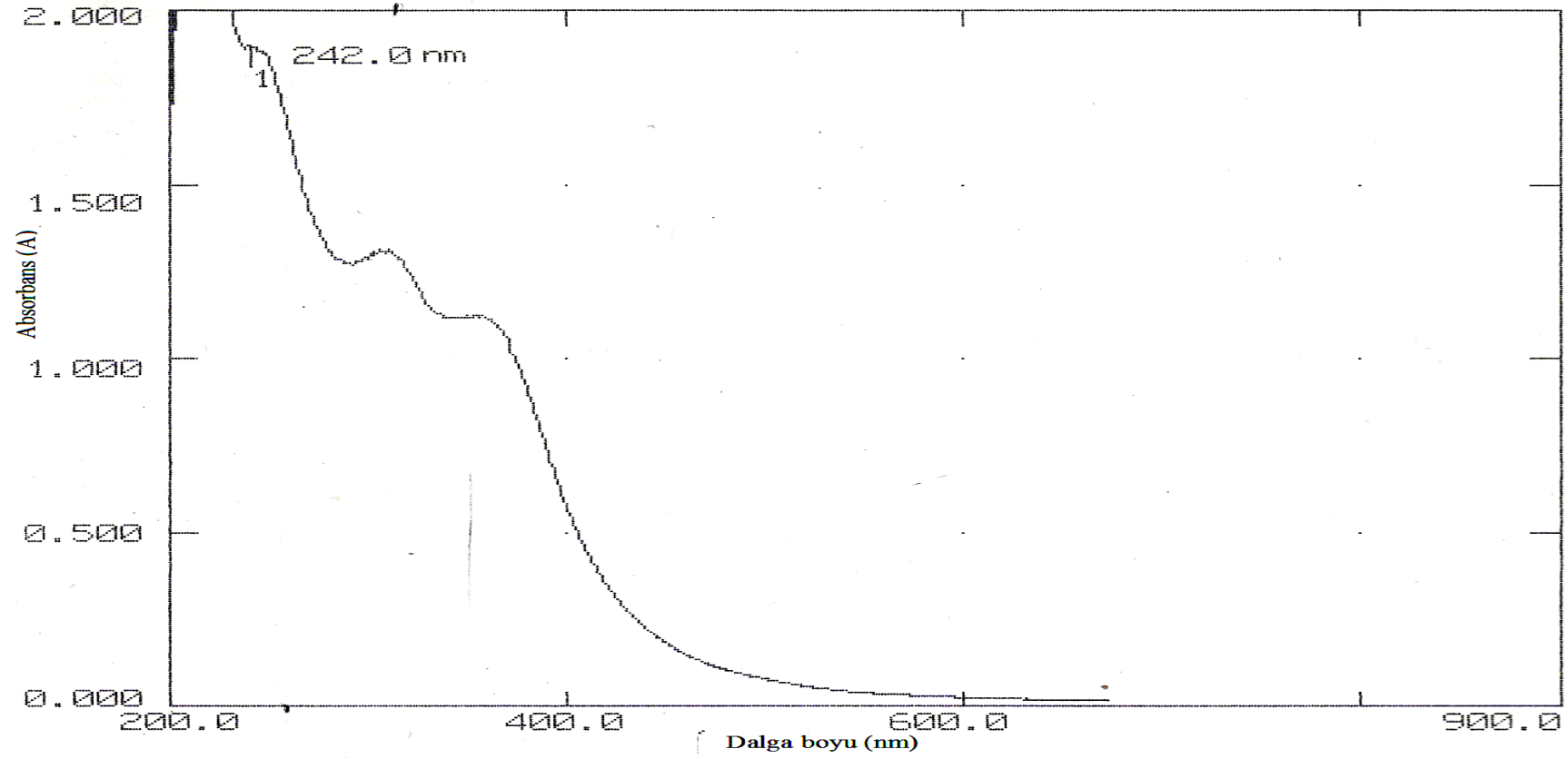
EK-42. *furadamFe* kompleksinin LC-MS Spektrumu



EK-43. *furadamFe* kompleksinin FT-IR Spektrumu



EK-44. *furadamFe* kompleksinin UV-GB Spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZSEN, İffet
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 28.09.1966 Malatya
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (312) 282 72 55
Faks :
e-mail : ozsen2008@hotmail.com

Eğitim

Derece

Eğitim Birimi

Mezuniyet tarihi

Lisans

İnönü Üniversitesi /Kimya Bölümü

1989

Lise

Atatürk Kız Lisesi

1984

İş Deneyimi

Yıl

Yer

Görev

1993-

Mustafa Kemal Sağlık Meslek Lisesi

Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Kitap okumak, müzik dinlemek, resim yapmak, yüzmek