

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**SİMETRİK VE ASİMETRİK YENİ PİRROL TÜREVLERİNİN SENTEZLENMESİ  
VE METAL KOMPLEKSLERİNİN BİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN  
İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**ESRA ŞENSES**

**EYLÜL 2012  
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**SİMETRİK VE ASİMETRİK YENİ PİRROL TÜREVLERİNİN SENTEZLENMESİ  
VE METAL KOMPLEKSLERİNİN BİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Kimyager Esra ŞENSES**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"DOKTOR (KİMYA)"  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 31 . 08. 2012  
Tezin Savunma Tarihi : 26 . 09. 2012**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK**

**Trabzon 2012**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Ana Bilim Dalında**

**Esra ŞENSES Tarafından Hazırlanan**

**SİMETRİK VE ASİMETRİK YENİ PİRROL TÜTEVLERİNİN SENTEZLENMESİ  
VE METAL KOMPLEKSLERİNİN BİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN  
İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 04 / 09 / 2012 gün ve 1472 sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

**DOKTORA TEZİ**

**olarak kabul edilmiştir.**

**Jüri Üyeleri**

**Başkan :Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU**

**Üye :Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK**

**Üye :Prof. Dr. Mehmet Arslan**

**Üye :Prof. Dr. Halit KANTEKİN**

**Üye : Doç Dr. Mustafa MACİT**

**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ**

**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Doktora Programında hazırlanmıştır.

Doktora tezimi yöneten, araştırmalarımaya yön veren ve çalışmalarım boyunca her türlü desteğini esirgemeyen, engin bilgisinden, deneyimlerinden ve danışmanlığından faydalanma imkânı bulduğum tez danışmanım Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Ana Bilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK'e teşekkür eder, saygı ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca çalışmam boyunca benden yardımımı hiçbir zaman esirgemeyen, her konuda destek olan bilgi ve deneyiminden istifade ettiğim, manevi desteğini gördüğüm sevgili hocam Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Ana Bilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Nevin KARABÖCEK'e teşekkür eder, saygı ve hürmetlerimi sunarım.

Sentezi gerçekleştirilen maddelerin antimikrobal aktivitelerinin belirlenmesinde yardımcı olan Rize Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Şengül ALPAY'a, spektroskopik ölçümlerde destek olan değerli arkadaşım Eczacılık Fakültesi Öğretim Üyesi Yrd. Doç Ahmet YASAR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak tez yazımım esnasında yardımını gördüğüm sevgili arkadaşım Aslıgül ARMUTÇU KÜÇÜKDURLU'ya ve tahsilim süresince maddi manevi desteklerini benden hiçbirzaman esirgemeyen çok sevgili aileme özellikle sevgili kardeşim Şevki ŞENSES'e ve dayım Ali ÇAKMAK'a, kıymetli dostlarıma teşekkür eder, sevgi ve saygılarımı sunmayı borç bilirim.

Esra ŞENSES

Trabzon 2012

## TEZ BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “ Simetrik ve Asimetrik Yeni Pirrol Türevlerinin Sentezlenmesi ve Metal Komplekslerinin Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi ” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK ‘in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, deneyleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 31/08/2012

Esra ŞENSES

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ .....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER .....	V
ÖZET .....	VIII
SUMMARY .....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	X
TABLolar DİZİNİ .....	XIII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Pirrol ve Türevleri.....	3
1.2.1. Pirrolün Yapısı.....	7
1.2.2. Pirrollerin Adlandırılması.....	9
1.2.3. Pirrollerin Reaksiyonları.....	10
1.3. Pirrol ve Türevlerinin Elde Ediliş Reaksiyonları.....	12
1.3.1. Furanlardan Pirrol Elde Edilmesi.....	12
1.3.2. Halka Kapanması Metodları ile Pirrol Eldesi.....	12
1.3.2.1. Paal Knorr Sentezi.....	12
1.3.2.2. Knorr Sentezi.....	13
1.3.2.3. Hantzsch Sentezi.....	14
1.3.3. Metal Katalizli Pirrol Sentezi.....	15
1.4. Pirrol ve Türevlerinin Biyolojik Aktiviteleri.....	15
1.5. Aromatik Aminler.....	17
1.6. Schiff Bazları.....	17
1.7. Schiff Bazları ve Özellikleri.....	18
1.7.1. Schiff Bazlarının İsimlendirilmesi.....	20
1.7.2. Schiff Bazlarının Reaksiyonları.....	20
1.7.2.1. Halka Kapanma Reaksiyonu.....	21

1.7.2.2.	İndirgenme Reaksiyonları.....	21
1.7.2.3.	Siklokatılma Reaksiyonu.....	21
1.7.2.4.	Hidroliz Reaksiyonu.....	22
1.7.2.5.	Polimerleşme Reaksiyonları.....	22
1.7.2.6.	Organometalik Bileşiklerle Reaksiyonu.....	23
1.7.2.7.	Aminlerin Katılması.....	23
1.7.2.8.	Alkollerle Reaksiyonları.....	24
1.8.	Metal Kompleksleri.....	24
1.8.1.	Bakır.....	24
1.8.2.	Nikel.....	26
1.8.3.	Kobalt.....	26
1.9.	Kompleksler.....	30
1.10.	Metal Kompleksleri ve Kullanım Alanları.....	42
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	43
2.1.	Kullanılan Aletler.....	43
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	43
2.3.	Orijinal Maddelerin Sentezi.....	44
2.3.1.	6-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin-2-amin Ligandının Sentezi (1).....	44
2.3.2.	2,6-bis(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin Ligandının Sentezi (2).....	45
2.3.3.	2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)anilin Ligandının Sentezi (3).....	46
2.3.4.	1,1-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)anilin Ligandının Sentezi (4).....	47
2.3.5.	6-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin-2-amin Ligandının Bakır (II) Kompleksinin Sentezi (5).....	48
2.3.6.	6-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin-2-amin Ligandının Nikel (II) Kompleksinin Sentezi (6).....	49
2.3.7.	6-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin-2-amin Ligandının Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi (7).....	49
2.3.8.	2,6-bis(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin Ligandının Bakır (II) Kompleksinin Sentezi (8).....	50
2.3.9.	2,6-bis(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin Ligandının Nikel (II) Kompleksinin Sentezi (9).....	51
2.3.10.	2,6-bis(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin Ligandının Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi (10).....	52
2.3.11.	2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)anilin Ligandının Bakır (II) Kompleksinin Sentezi (11).....	53

2.3.12.	2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)anilin Ligandının Nikel (II) Kompleksinin Sentezi (12).....	54
2.3.13.	2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)anilin Ligandının Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi (13).....	55
2.3.14.	1,1'-(1,2-fenilen)bis(2,5-dimetil-1H-pirrol) Ligandının Bakır (II) Kompleksinin Sentezi (14).....	56
2.3.15.	1,1'-(1,2-fenilen)bis(2,5-dimetil-1H-pirrol) Ligandının Nikel (II) Kompleksinin Sentezi (15).....	57
2.3.16.	1,1'-(1,2-fenilen)bis(2,5-dimetil-1H-pirrol) Ligandının Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi (16).....	58
2.4.	Agar Kuyucuk Difüzyon Metodu.....	59
3.	BULGULAR.....	60
4.	ANTİMİKROBİAL AKTİVİTE.....	69
5.	İRDELEME.....	70
5.1.	6-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin-2-amin Ligandı (1) ve Kompleksleri	70
5.2.	2,6-bis(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin Ligandı (2) ve Kompleksleri...	74
5.3.	2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)anilin Ligandı (3) ve Kompleksleri.....	77
5.4.	1,1'-(1,2-fenilen)bis(2,5-dimetil-1H-pirrol) Ligandı (4) ve Kompleksleri	80
6.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	85
7.	KAYNAKLAR.....	88
8.	EKLER.....	96
ÖZGEÇMİŞ		



Doktora Tezi

ÖZET

SİMETRİK VE ASİMETRİK YENİ PİRROL TÜREVLERİNİN SENTEZLENMESİ VE  
METAL KOMPLEKSLERİNİN BİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Esra ŞENSES

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK

2012, 95 Sayfa, 52 Sayfa Ek

Bu çalışmada, simetrik ve simetrik olmayan pirrol türevleri ile bunların Cu (II), Ni (II) ve Co (II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bu amaç için öncelikle 2,6-diaminopiridin bileşiği, 2,5-hegzadion bileşiği ile beş damla HCl varlığında metanol çözücüsü içerisinde ve azot atmosferi altında 1:1 oranında reaksiyona sokulmuş ve asimetric pirrol türevi (1) elde edilmiştir. 2,6-diaminopiridin bileşiğinin 2,5-hegzadion bileşiği ile azot atmosferi altında, HCl varlığında, metanol çözücüsü içerisinde 1:2 oranındaki reaksiyonundan ise simetrik pirrol türevi (2) elde edilmiştir. Daha sonra 1,2-fenilendiamin bileşiği ile 2,5-hegzadion bileşiği sırası ile 1:1 ve 1:2 oranlarında aynı koşullarda reaksiyona sokularak bir diğer asimetric pirrol türevi olan (3) ve simetrik pirrol türevi olan (4) bileşikleri elde edilmiştir. (1) bileşiğinin  $[Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O]$  bileşiği ile 2:1 oranında metanol çözücüsü içerisinde, 70 °C'de 4 saat geri soğutucu altında kaynatılması ile (5) bileşiği,  $[Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O]$  ve  $[Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O]$  bileşikleriyle aynı koşullar altında reflux ettirilmesi ile de (6) ve (7) bileşikleri elde edilmiştir. (2), (3) ve (4) bileşiklerinin benzer yöntemle  $[Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ ,  $[Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O]$  ve  $[Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O]$  bileşikleriyle 2:1 oranındaki reaksiyonlarından ise sırası ile (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15) ve (16) kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen yeni bileşiklerin yapıları,  $^1H$ -NMR, IR, UV-Vis, kütle spektroskopisi, elementel analiz ve magnetik susseptibilite verileri kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca elde edilen bileşiklerin hepsi bakteri ve mantarlara karşı göstermiş oldukları antimikrobiale aktivite özellikleri bakımından değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** *Simetrik Pirrol, Pirrol Metal-Kompleksleri, Antimikrobiale Aktivite*

PhD. Thesis

SUMMARY

THE SYNTHESIS OF A NEW SYMMETRICAL AND ASYMETRIC  
PYRROLE DERIVATIVES AND INVESTIGATION OF BIOLOGICAL ACTIVITIES  
OF THEIR METAL COMPLEXES

Esra ŞENSES

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Graduate Program  
Supervisor: Assoc. Prof. Serdar KARABÖCEK  
2012, 95 Pages, 52 Pages Appendix

In this work, symmetrical and asymmetric pyrrole compounds and their Cu (II), Ni (II), Co (II) metal derivatives were synthesized. For this purpose, firstly 2,6-diaminopyridine compound and 2,5-hexadione compounds were mixed in methanol, 1:1 in the ratio of and in the presence of HCl, finally asymmetric pyrrole compound (1) was obtained. Then, the compounds 2,5-hexadione and 2,6-diaminopyridine were mixed in methanol, subsequently HCl were added in to the mixture under nitrogen atmosphere, in conclusion symmetrical pyrrole compound (2) was obtained. Later on, 1,2-phenylenediamine compound and 2,5-hexadione compound were reacted under the same conditions 1:1 and 1:2 ratios respectively, the other asymmetric pyrrole derivative (3) and symmetric pyrrole derivative (4) were obtained. The synthesis of the (5) was performed by a reaction of (1) with  $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  compound in MeOH at 70 °C. The synthesis of the (6) and (7) were performed under the same conditions by a reaction of (1) with  $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  and  $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  compounds. Using the same method, (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15), (16) complexes were obtained by the reactions of Cu(II), Ni(II), Co(II) salts with (2), (3) and (4) compounds. The structures of all these original compounds were identified by using elemental analysis, mass spectrometer magnetic susceptibility,  $^1\text{H-NMR}$ , IR, and UV-vis spectroscopic data. Also, the free ligands and metal complexes were tested against to bacteria and fungi for determining their antimicrobial activities.

**Key Words:** *Symmetrical Pyrrole, Pyrrole Metal-Complexes, Antimicrobial activity*

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Triptofan ve $\beta$ -İndolilasetik asit.....	4
Şekil 2. Pirrolün doğal türevleri Klorofil-a, Klorofil-b, Vitamin B <sub>12</sub> ve Hem Bileşikleri.....	5
Şekil 3. Porfirin bileşiği.....	6
Şekil 4. Pirrol bileşiğinin molekül yapısı.....	7
Şekil 5. Pirrol bileşiğinin orbital yapısı.....	8
Şekil 6. Pirrolde rezonanstan ileri gelen kanonik şekiller.....	8
Şekil 7. Pirrol halkasının gösterilmesi.....	9
Şekil 8. Pirrolde bağ uzunluklarının gösterilmesi.....	9
Şekil 9. Pirrollerin adlandırılması.....	9
Şekil 10. Pirrolin, pirril ve pirrolidinlerin gösterilmesi.....	10
Şekil 11. Pirrol için $\alpha$ - ve $\beta$ - pozisyonlarında düşünülen rezonans yapıları.....	11
Şekil 12. Furan'dan pirrol elde edilmesi.....	12
Şekil 13. Paal-Knorr Sentezi ile 1-alkil-2,5-dimetil-pirrol'ün sentezlenmesi.....	13
Şekil 14. Knorr Sentezin'de $\alpha$ -aminokarbonil bileşiği ile bir $\beta$ -ketoesterin reaksiyonu.....	14
Şekil 15. Hantzsch Sentezi ile pirrol türevlerinin elde edilmesi.....	15
Şekil 16. Hedeflenen schiff bazı.....	18
Şekil 17. Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları.....	19
Şekil 18. Schiff bazlarının halka kapanma reaksiyonu.....	21
Şekil 19. Schiff bazlarının indirgenme reaksiyonu.....	21
Şekil 20. Schiff bazlarının siklokatalıma reaksiyonu.....	22
Şekil 21. Schiff bazlarının hidroliz reaksiyonu.....	22
Şekil 22. Schiff bazlarının polimerleşme reaksiyonları.....	23
Şekil 23. Schiff bazlarının organometalik bileşiklerle reaksiyonu.....	23
Şekil 24. Schiff bazlarının aminlerle reaksiyonu.....	24
Şekil 25. Schiff bazlarının alkollerle reaksiyonu.....	24
Şekil 26. Poly(propylene-imin) pyrroleimin ligandı.....	30
Şekil 27. Poly(propylene-imin)pyrroleimin ligandının Cu(II) ve Ni(II) kompleksi	31

Şekil 28.	1,2-bis ((1H-pyrrol-2-yl)methylene)hydrazine ligandının X-ışınları difraksiyon metodu ile elde edilen kristal molekül yapısı.....	31
Şekil 29.	a) Ligand ile Cu (II) tuzundan elde edilen dinükleer Cu (II) kompleksi b) Çift iplikli sarmal özelliği gösteren bir molekül biriminin boşluk doldurma diyagramı.....	32
Şekil 30.	<i>N</i> -(1 <i>H</i> -Pyrrol-2-ylmethylene)(2-pyridinyl)methanamine ligandı.....	32
Şekil 31.	Hidrojen bağlı dimerik bakır (II) kompleksine ait kristal yapı.....	33
Şekil 32.	[(1 <i>Z</i> )-1 <i>H</i> -Pyrrol-2-ylmethylene]{2-[2-{{[(1 <i>Z</i> )-1 <i>H</i> -pyrrol-2-ylmethylene] amino}phenoxy}ethoxy]phenyl} amine ligandı.....	34
Şekil 33.	NiL <sup>3</sup> kompleksinin X-ışınları difraksiyon metodu ile elde edilen kristal molekül yapısı.....	34
Şekil 34.	Pyrrole-2-phenylcarbaldimine (2PyN-H) kristal yapısı.....	35
Şekil 35.	(2PyN-H) ve (2IndN-H) liganlarının Cu (I) komplekslerinin sentez yöntemi.....	36
Şekil 36.	H <sub>2</sub> pyrabza ligandı.....	36
Şekil 37.	H <sub>2</sub> pyrabza ligandının Co(III) kompleksi .....	37
Şekil 38.	(a) 5-Methyl-2-phenyl-4-(p-tolyl-p-tolylimino-methyl)-2,4-dihydro-pyrazol-3-one [ PMP-T] ligandı (b) Ligandın kristal molekül yapısı.....	38
Şekil 39.	İn-situ yöntemi ile tetradent ligandın Cu(II) kompleksinin sentezlenmesi	38
Şekil 40.	Unsimetrik tetradent Cu (II) kompleksinin kristal molekül yapısı.....	39
Şekil 41.	a) 1-( <i>S</i> -methylcarbodithioate)-2-aminobenzimidazole (L2) ligandı b) L3 ligandı.....	40
Şekil 42.	L2 ligandları arasındaki hidrojen bağlarının kristal yapısı.....	40
Şekil 43.	L2 ligandının Co (II) kompleksi, [Co(L2) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] .....	41
Şekil 44.	L3 ligandının Ni (II) kompleksi, [Ni(L3) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> .....	41
Şekil 45.	(1) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	44
Şekil 46.	(2) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	45
Şekil 47.	(3) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	46
Şekil 48.	(4) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	47
Şekil 49.	(5) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	48
Şekil 50.	(6) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	49
Şekil 51.	(7) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	50
Şekil 52.	(8) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	51
Şekil 53.	(9) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	52
Şekil 54.	(10) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	53

Şekil 55.	(11) bileşğinin elde ediliş reaksiyonu.....	54
Şekil 56.	(12) bileşğinin elde ediliş reaksiyonu.....	55
Şekil 57.	(13) bileşğinin elde ediliş reaksiyonu.....	56
Şekil 58.	(14) bileşğinin elde ediliş reaksiyonu.....	57
Şekil 59.	(15) bileşğinin elde ediliş reaksiyonu.....	58
Şekil 60.	(16) bileşğinin elde ediliş reaksiyonu.....	59

## TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen ligandların <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerleri (δ=ppm).....	61
Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR değerleri (cm <sup>-1</sup> ).....	62
Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri.....	63
Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin fiziksel ve manyetik moment değerleri.....	64
Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri.....	65
Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum değerleri (m/z).....	67
Tablo 7. Sentezlenen bileşiklerin antimikrobial aktivite değerleri.....	68

## SEMBOLLER LİSTESİ

CDCl <sub>3</sub>	:Dötero kloroform
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
EBV	: Epstein-Barr virüs
en	: Etilendiamin
E.n	: Erime noktası
Et	: Etanol
g	: Gram
Ind	: İndol
IR	: Infrared spektroskopisi
Kb	: Bazlık sabiti
KBr	: Potasyum bromür
K.n	: Kaynama noktası
[M <sup>+</sup> ]	: Moleküler iyon piki
Me	: Metil alkol
[MS]	: Kütle Spektroskopisi
N <sub>2</sub>	: Diazot
N <sub>4</sub>	: Tetraazot
nm	: Nanometre
Ph	: Fenil
pH	: Çözeltinin asitlik derecesi
pKa	: Asitlik sabiti
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	: Tetrafosfor dekaoksit
Py	: Piridin
R	: Alkil
tpb	: Trigonal bipramidal
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi

BM	: Bohr magnetonu
°C	: Santigrat derece
cm	: Santimetre
cm <sup>-1</sup>	: Dalga sayısı
D	: Debye
g	: Gram
kcal	: Kilokalori
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mmol	: Milimol
nm	: Nanometre
$\lambda$	: Dalga boyu
$\delta_{\text{ppm}}$	: Kimyasal kayma değeri
<sup>1</sup> H-NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
$\mu_{\text{eff}}$	: Manyetik moment değeri
$\mu\text{g}$	: Mikrogram
$\mu\text{L}$	: Mikrolitre



## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Metal iyon ve atomlarının, ligand denilen elektron çifti verici moleküllerle oluşturduğu kompleks bileşiklerin özelliklerini inceleyen bilim dalına koordinasyon kimyası denir [1]. Çeşitli tipte ligandların geçiş metalleriyle oluşturdukları kompleksler konusunda ilk bilimsel çalışmalar Alfred Werner tarafından yapılmış ve koordinasyon kimyasının esas temelleri bu bilim adamının 1910'lu yıllardaki başarılı çalışmaları üzerine inşa edilmiştir [2].

Koordinasyon bileşikleri, merkezde bir metal iyonu ve bu metal iyonunun özelliğine göre farklı sayıda yüklü veya yüksüz grupların merkez atomuna sıkıca bağlanması sonucu oluşur. Bu şekilde meydana gelen maddeye “koordinasyon bileşiği” denir. Koordinasyon bileşiklerinde katyon veya merkez atomuna bağlı bu yüklü veya yüksüz gruplara “ligand” denir. Yüklü ligandlara  $CN^-$ ,  $Cl^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$  gibi iyonlar; yüksüz ligandlarda  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $NH_2CH_2CH_2NH_2$ ,  $PR_3$ , gibi moleküller örnek verilebilir. Merkez atomuna bağlanan bu ligandların iki veya daha fazla donör özelliğe sahip grup içermesi halinde, reaksiyon sonucunda oluşan komplekste bir veya daha fazla halkalı yapı meydana gelir. Meydana gelen bileşiğe “şelat bileşiği” veya “metal şelat” ; metal ile reaksiyona giren bu tür ligandlarda “şelat teşkil edici” denir [3]. Halen bilinen çok sayıda ligand olmasına rağmen metal ile birleşebilen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürttür [4].

Kompleks veya koordinasyon bileşiğinin gösterdiği özellikler, reaksiyona giren merkez atomun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve merkez atoma bağlı ligandların taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların elektronik yapısına bağlıdır [5].

Bir koordinasyon bileşiğinde katyona veya merkez atomuna bağlanan donör atomların sayısına o bileşiğin “koordinasyon sayısı” denir. Koordinasyon sayısı komplekslere göre iki ile oniki arasında değişmektedir. Kompleks bileşiklerinde en sık rastlanan koordinasyon sayıları 2, 4 ve 6'dır. Bunların yapıları sırasıyla çizgi, tetrahedron (veya kare düzlem) ve oktahedron'dur [6].

Ligandların donör özellikleri koordinasyon bağı teşkilinde önemli olduğundan metal ligand arasındaki koordinatif kovalent bağ (koordinasyon bağı) metal ve ligand özelliklerine bağlı olarak kovalent veya iyonik karaktere sahip olabilir. Klasik kimyasal teoriler, bu bağ karakterini açıklamada güçlük çeker bu bileşiklerin yapılarını ve bağ özelliklerini açıklamak için günümüze kadar birçok teori uygulanmıştır. Bunlar; Valens Bağ Teorisi, Kristal Alan Teorisi, Moleküler Orbital Teori ve Ligand Alan Teorisidir. Her bir teori bu yapının belli bir kısmını açıklayabilmiştir [7].

Koordinasyon bileşikleri günümüzde birçok yerde kullanılmaktadır ve canlı yapılarda hayati öneme sahiptirler. Boyarmadde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmaktadır. Yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [8].

Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri hayati öneme sahiptir. Hemoglobin ve klorofil bunun tipik örnekleridir. Bilindiği gibi hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerde oksijen üretmesindeki fonksiyonu hayati derecede önemlidir [9]. Hemoglobin yapısında demir, pirrol sistemine bağlanarak kompleks hale gelmiştir. Klorofil maddesi de magnezyum-pirrol kompleksidir. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirrol sistemiyle meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörlerdir. Miyoglobin, ftalosiyanın ve B<sub>12</sub> vitamini, canlı sistemlerdeki koordinasyon bileşiklerine verilebilecek örneklerden bazılarıdır [10].

Son yıllarda yapılan çalışmalarda anorganik kimyada, organik karakterli ligandların kullanıldığı koordinasyon bileşikleri sentezlenmektedir. Koordinasyon kimyasında yapılan çalışmalarda organik karakterli Schiff-bazlarının oluşturdukları kompleksler de önemli bir yer tutmaktadır. Bu kompleks bileşikler, koordinasyon kimyasında geniş olarak yer almış ve anorganik kimya, biyokimya ve çevre kimyasının gelişiminde önemli bir rol oynamıştır. [11].

Bilinen heterosiklik halka içeren bileşiklerin çoğu aromatik heterosiklik halkalıdır. Heteroaromatikler, ilaç, hayvan kontrol ajanları, tatlandırıcı, renklendirici ajanlar gibi ticari menfaat sağlayan pek çok sentetik bileşiğin yanı sıra primer ve sekonder metabolizma ürünlerinin her ikisinde de bulunabilen bileşiklerdir.

Heterosiklik bileşikler yaşam için çok önemli rollere sahiptirler. Çoğu koenzim ve vitamin heterosiklik bileşik içerir. Sentetik organik ve ilaç kimyasında heterohalkalı bileşiklerin sentezleri, sentez yöntemlerinin geliştirilmeleri ve biyoaktif özelliklerinin incelenmeleri hemen her zaman güncelliğini korumuştur [12].

Pirrol'ler beş üyeli heterosiklik aromatik organik bileşikler olup birçok doğal bileşikte bulunurlar. Nispeten yalnızca bir pirrol halkası içeren doğal ürünlerin sayısı oldukça azdır [13]. Pirrol ilk kez kemiğin ısı bozunmasından ele geçmiştir ve bugün endüstride furan ve amonyak'tan, alümin tarafından katalizlenen ve gaz fazında gerçekleşen bir reaksiyon ile kolaylıkla elde edilmektedir. Taş kömürü katranında da bulunan ve k.n 131 °C olan pirrol ve basit alkil türevleri renksiz sıvılardır. Pirrol, mineral asitleri ile ıslatılmış çam yongalarına kırmızı renk verir, ki bu karakteristik hareket şekli pirrol'ün ve basit türevlerinin tanınmasında kalitatif bir deneme olarak kullanılabilir [14].

Gerek simetrik, gerekse asimetrik pirrol türevleri biyolojik aktiviteleri nedeniyle antikanser, antiviral ve immunoregulator uygulamaları ayrıca doğal ürünler, non-linear optik ve supramoleküler kimyadaki rolleriyle de organik kimyadaki önemli bileşiklerdir. Substitue pirrol türevlerinin çoğu uygulanabilir antibakteriyel ve antitümör aktiviteye sahiptirler [15].

## 1.2. Pirrol ve Türevleri

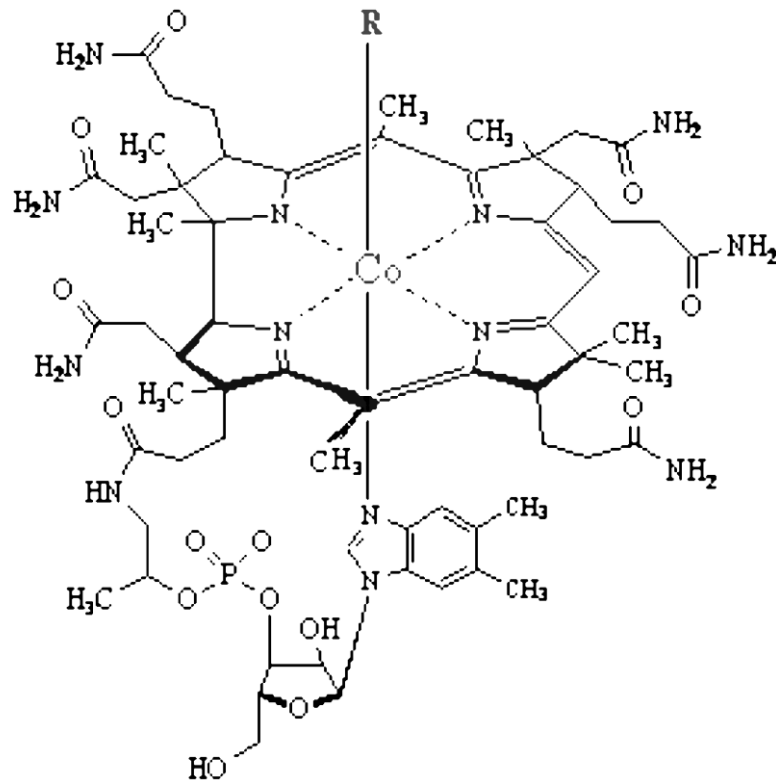
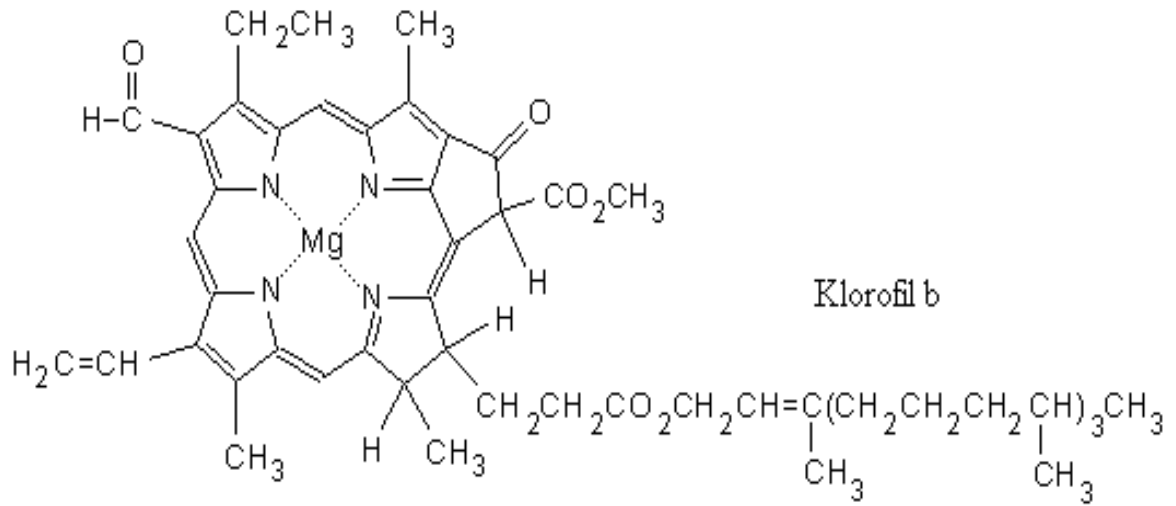
Pirrol halka sistemi, doğal bir halkadır. Pirrol'ler hava ile temasta evvela sararır, sonra esmerleşir, nihayet reçineleşir. Pirrol'ler suda çok az çözünürken çoğu organik çözücüde bol miktarda çözünür. Substitue türevleride pirrol'ler olarak adlandırılır [13].

Pirrol'ler klasik aminler ve piridin gibi diğer aromatik bileşiklerle karşılaştırıldığında çok daha düşük bazik özellik gösterirler. Bazlık kuvvetindeki bu azalmaya halka azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin delokalizasyonunun neden olduğu düşünülmektedir. Pirrol'ler zayıf asidik özellik gösterirler, bu nedenle ancak güçlü bazlar ile tuz oluşturabilirler. Alkil substitute pirrol'ler ise güçlü bazik özellik gösterirler. Tamamı ile doyurulmuş pirrol'ler  $pK_a$  11.3 ile oldukça baziktir ve baziklikleri piridin ile karşılaştırılabilir ( $pK_a$  11.1).

Pirrol'ün dipol momenti sikloheksan ve benzen gibi polar olmayan çözücülerde 1.81 D olarak bulunmuştur. Pirrol türevleri C-N bağ eksenini etrafında dönme hareketinin kısıtlanmasından dolayı kiral özellik gösterirler [16].

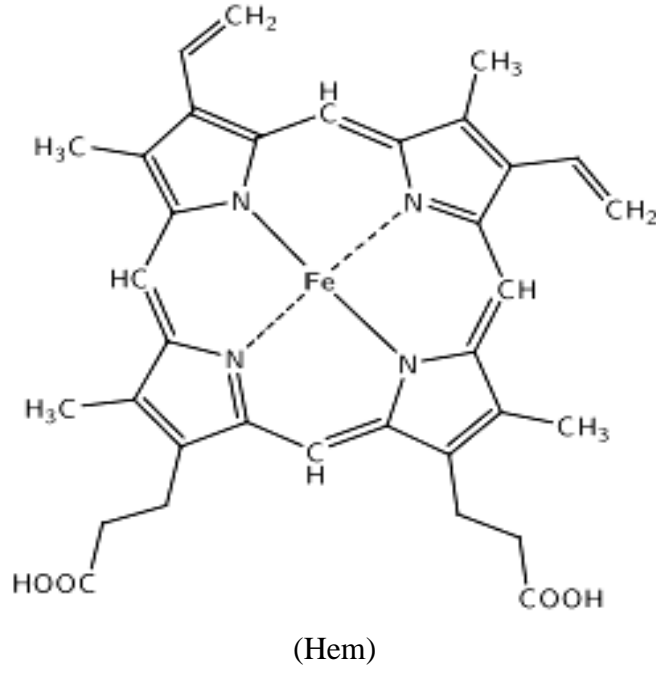


Şekil 2'nin devamı

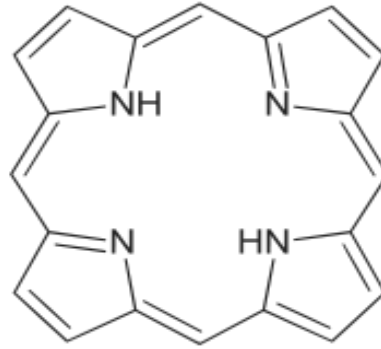


(Vitamin B<sub>12</sub>)

Şekil 2'nin devamı



Hem, Klorofil-a ve Klorofil-b moleküllerinde kaba formülü  $C_{20}H_{14}N_4$  olan “Porfin” çekirdeği bulunur. Porfin çekirdeğinde 16 üyeli bir düzlemsel halka vardır ve bu halkayı içeren bileşiklere “Porfirinler” adı verilir [14].



Şekil 3. Porfirin bileşiği

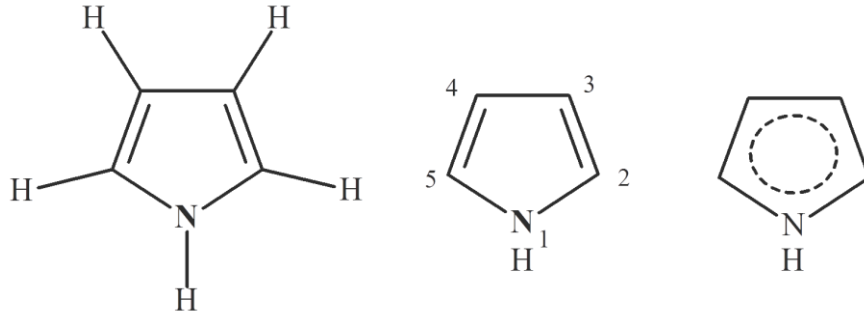
Safra pigmentlerini oluşturmak üzere gerçekleşen metabolik parçalanmada, porfirinlerdeki Porfin halkası, dört pirrol halkası içeren açık zincirli bir bileşik vermek üzere açılır. Böyle bir parçalanma ile oluşan Bilirubin porfirinlerin yapısını açıklar.

Mavi renkli bir sentetik pigment olan Monastral Blue ile koyu mavi renkli boyarmadde İndigo da önemli pirrol türevleridir [16].

Pirrol ve türevleri, ilaç ve tıbbi kimyasalların, tarımsal kimyasalların, boyaların, fotoğraf kimyasalların, parfüm ve diğer organik bileşiklerin sentezlerinde yer almaktadır. Polimerleşme yöntemleri, aşınma engelleyiciler, koruyucular için katalizör olarak, reçine ve terpenler için çözücü olarak da kullanılmaktadır. Metal kompleks katalizörleri çalışmalarında da pirrol bileşiklerine rastlanmaktadır [17].

### 1.2.1. Pirrol'ün Yapısı

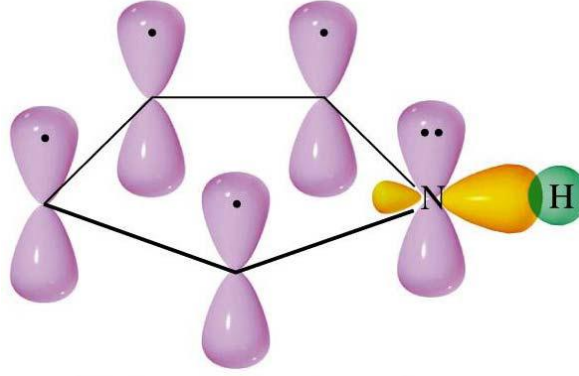
Siklopentadienil anyonu ile izoelektronik olan nötral karakterdeki pirrol'de gerek halka karbon atomları ve gerekse halka azotu  $sp^2$  hibridize haldedir. Birer elektron taşıyan  $sp^2$  hibrid orbitalleri karbon-karbon, karbon-hidrojen, karbon-azot ve azot-hidrojen  $\sigma$  bağlarının oluşumunda kullanılmıştır ve bu orbitaller aynı düzlem içerisinde olup birbirlerinden  $120^\circ$  uzaklıktadır.



Şekil 4. Pirrol bileşiğinin molekül yapısı

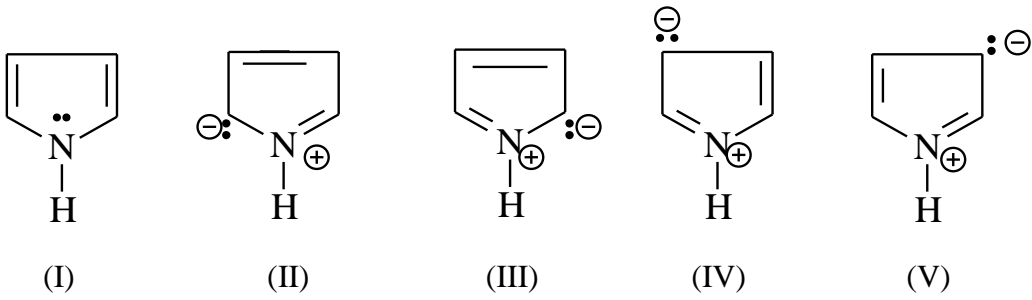
Karbon atomlarının  $\sigma$  bağları oluşumunda kullanılmayan ve birer elektron taşıyan p orbitalleri ile azot atomunun iki elektron taşıyan p orbitali halka düzlemine dik durumdadırlar. Bu orbitallerin halka düzleminin üstünden ve altından çakışmasıyla toplam olarak  $6\pi$  elektronu içeren ve halkanın aromatikliğinden sorumlu olan bir elektron bulutu oluşur. Burada, piridin halkasından farklı olarak, azot atomunun ortaklanmamış elektron çifti aromatik rezonansa katılmaktadır.  $\pi$  elektronlarının delokalizasyonu halkaya kararlılık kazandırır. Başlangıçta  $120^\circ$  olan orbitaller arasındaki açılar bağ oluşumu sırasında

yaklaşık  $108^\circ$  ye (düzgün beşgen açısı) kadar küçülmeleri, delokalizasyon sonucu halkanın kararlılık kazanması ile açıklanabilir [18].



Şekil 5. Pirrol bileşiğinin orbital yapısı

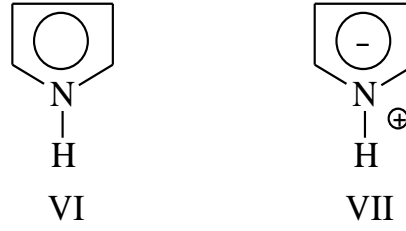
Pirrol'de aromatik rezonans, karbon atomlarında kısmi negatif yük ve azot atomunda ise kısmi pozitif yük ortaya çıkmasına yol açar. Bu nedenle, pirrol'de rezonanstan ileri gelen kanonik şekiller de gözönüne alınmalıdır ve pirrol daha doğru olarak, I, II, III, IV ve V ile gösterilen kanonik şekillerin bir rezonans hibrididir. Bu strüktürlerden II ve III ile IV ve V birbirine eşdeğerdir. Hibrit strüktüre katkının  $I > II, III > IV, V$  sırasını izlediği kabul edilir. Halkadaki rezonansıda belirtmek üzere, pirrol daha iyi olarak VI ya da VII şeklinde gösterilebilir [19].



Şekil 6. Pirrol'de rezonanstan ileri gelen kanonik şekiller

Pirrol'de azotun indüktif etkisi, başlıca  $\delta$ -bağ iskeleti üzerinden azota doğru bir polarizasyona neden olur. Ancak, pirrol'de elektron dağılımı indüktif ve mezomerik etki olmak üzere birbirine zıt iki etkiye bağlıdır ve bunlardan ikincisi daha kuvvetlidir.

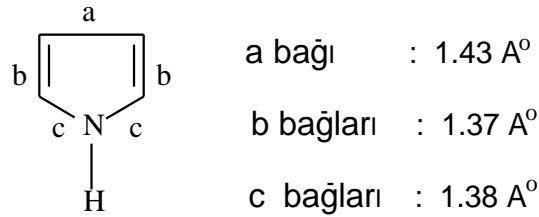




Şekil 7. Pirrol halkasının gösterilmesi

Benzen'de 36 kcal/mol olan rezonans enerjisi, pirrol'de 31 kcal/mol olarak hesaplanmıştır, bu da benzen kadar olmasa bile, pirrol'ün yüksek derecede bir aromatik karaktere sahip olduğunu göstermektedir [14].

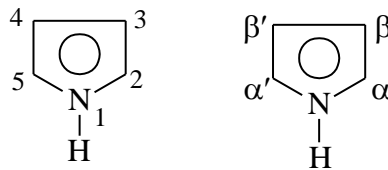
Pirrol'ler tamamıyla düzlemseldir ve moleküler boyutlar, elektron difraksiyon çalışmalarından elde edilmiştir. Elde edilen bu veriler pirrol'ün aromatik karakteri ile uyum içindedir. Pirrol'de bağ uzunlukları aşağıdaki şekilde bulunmuştur [16].



Şekil 8. Pirrol'de bağ uzunluklarının gösterilmesi

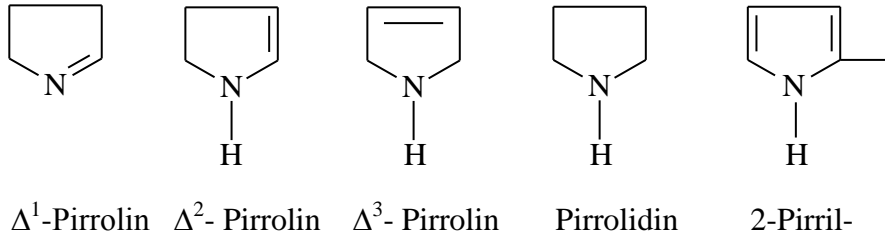
### 1.2.2. Pirrol'lerin Adlandırılması

Pirrol'de halka üyelerinin numaralandırılması aşağıda gösterildiği şekilde yapılır. Bazen de bu üyeler  $\alpha$ ,  $\beta$  harfleri ile belirlenir.



Şekil 9. Pirrol'lerin adlandırılması

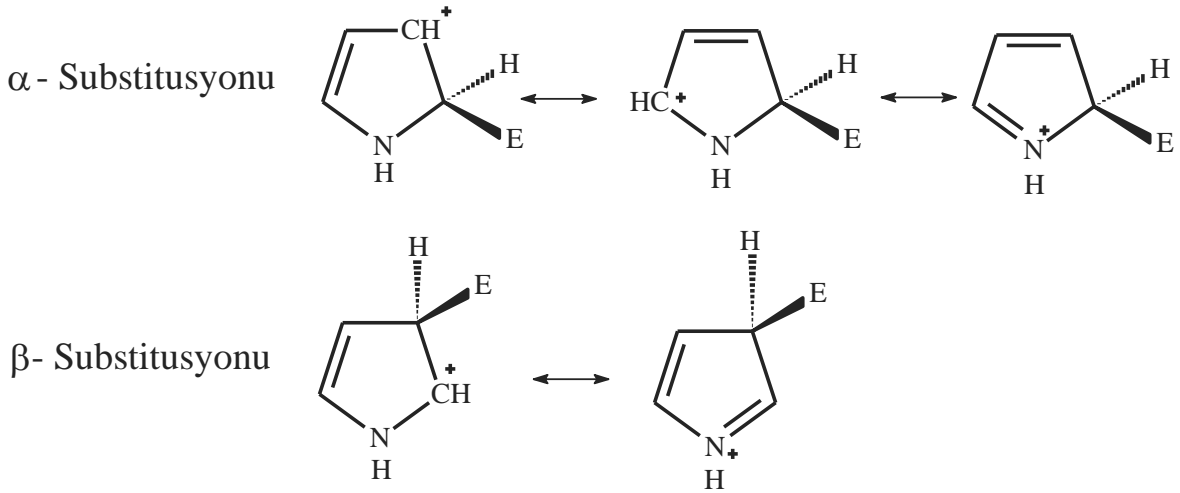
Dihidropirrol'lere Pirrolin'ler, Tetrahidropirrol'lere ise Pirrolidin'ler adı verilir. Substituent olarak bağlı pirrol halkası ise pirril olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 10. Pirrolin, pirril ve pirrolidinlerin gösterilmesi

### 1.2.3. Pirrol'lerin Reaksiyonları

Azot bileşiklerinin genellikle bazikliğinden sorumlu olan ortaklanmamış elektron çiftinin pirrol'de aromatik rezonansa katılması nedeniyle pirrol, birçok aminlerden farklı olarak, çok zayıf bir bazdır ve pirrol için  $K_b = 2.5 \times 10^{-14}$ 'dür. Pirrol ve türevleri halkada yüksek elektron yoğunluğuna sahip olan bileşiklerdir. Bu nedenle, nükleofil katılma ve substitusyon reaksiyonlarına karşı dayanıklı olmalarına karşın, elektrofil reaktiflere karşı çok duyarlıdırlar. Elektrofil saldırılar halka azotundan ziyade halka karbon atomlarında gerçekleşir, bu da halka azotunun kısmi pozitif yük ve halka karbon atomlarının kısmi negatif yük taşımasından ileri gelir [20]. Molekül orbital ve değerlik bağı metodları ile hesaplanan elektron yoğunlukları C<sub>2</sub> ve C<sub>5</sub> atomlarındaki  $\pi$  elektron yoğunluğunun C<sub>3</sub> ve C<sub>4</sub> atomlarından daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu yüzden pirrol halkasına elektrofilik saldırı C<sub>3</sub> ve C<sub>4</sub> atomlarından ziyade C<sub>2</sub> ve C<sub>5</sub> atomlarından gerçekleşir [16]. Pirrol'de elektrofil substitusyonun çok büyük oranda  $\alpha$ -konumunda gerçekleşmesi  $\alpha$ -substitusyonuna yol açan intermediat iyonun,  $\beta$ -substitusyonuna yol açan intermediat iyondan daha kararlı olmasından ileri gelir [14].



Şekil 11. Pirrol için  $\alpha$ - ve  $\beta$ - pozisyonlarında düşünülen rezonans yapıları

Elektrofil reaktiflerin saldırısı hemen daima bir substitusyon ile sonuçlanır ve aromatiklik korunur [14]. Ancak elektrofilik reaktifler genelde asit nitelikli olduğundan polimerleşme olur ve verim düşer. Ester gibi elektron çekici grupların bulunması halinde polimerizasyon önlenir ve güçlü asidik reaktifler olan nitratlayıcı ve sülfatlayıcı reaktiflerin kullanılmasına olanak verir. Uygun elektrofilik reaktifler kullanılarak, yüksek verimli süstitüe pirrol türevleri elde edilebilir [20]. Pirrol, elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarında rezonans enerjisi daha büyük olduğundan benzer koşullar altında furandan yaklaşık  $10^5$  kat daha hızlı tepkime verir [18].

Pirrol'lerin önemli ve çeşitli biyolojik özellikleri, bu bileşiklerin hazırlanması için etkin metodların geliştirilmesini hızlandırmıştır. Pirrol'ler heterosiklik bileşiklerin önemli bir sınıfını temsil eder ve bu bileşiklerin hazırlanmasında kullanılan çok sayıda sentetik metod mevcuttur. Pirrol'lerin sentezinde kullanılan pek çok elverişli metod olmasına karşın, bu metodların pekçoğu birden fazla sentez basamağı gerektirmektedir. Bu da sentezin düşük verimle sonuçlanmasına yol açmaktadır. Son zamanlarda pirrol'lerin eldesinde kullanılan tek basamaklı sentez yöntemleri bildirilmiştir. Yinede bu metodlar; reaksiyon koşulları, verim, genellik ve halka substitusyon alanı ile ilgili olarak istenilen memnuniyeti sağlayamamışlardır. Sentezlerin çoğu bir dereceye kadar kondenzasyon reaksiyonu gerektirir. Dolayısı ile bu kullanışlı heterosiklik bileşiklerin sentezi için basit, etkin ve daha genel bir metoda gereksinim vardır.

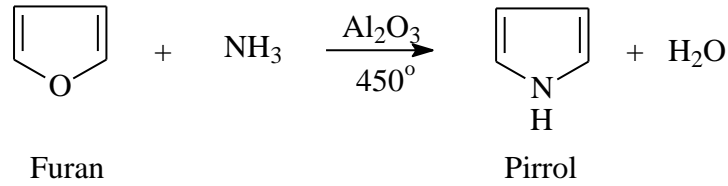
Pirrol'lerin pek çok etkin sentezi bildirilmiştir fakat gelişen yeni sentetik metodlar halen daha ilgi çeken bir alan olmaya devam etmektedir. İlk pirrol sentezinden geçen yüzyılın sonuna kadar alkil-aril substitue pirrol ve fonksiyonel yan zincir içeren pirrol sentezinde yeni metodlar geliştirebilmek amacı ile pek çok çaba sarfedilmiştir [13].

### 1.3. Pirrol ve Türevlerinin Elde Ediliş Reaksiyonları

Pirrol halka sistemlerini çok değişik metodlarla sentezlemek mümkündür. Bu yöntemlere aşağıda kısaca değinilmiştir.

#### 1.3.1. Furanlardan Pirrol Elde Edilmesi

Endüstride pirrol, furan'ın 450 °C'de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yanında NH<sub>3</sub> ile ısıtılmasından elde edilir [14].



Şekil 12. Furan'dan pirrol elde edilmesi

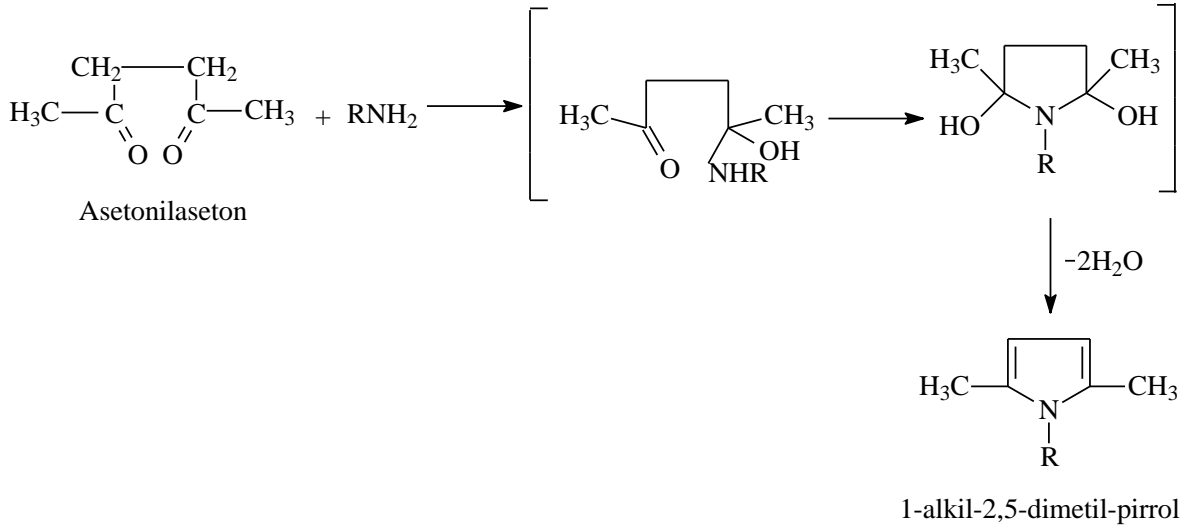
#### 1.3.2. Halka Kapanması Metotları ile Pirrol Eldesi

İlgili bileşikten başlanıp halka kapanması sonucu pirrol ve türevlerinin elde edildiği bir dizi metod bilinmektedir. Bunlar;

##### 1.3.2.1. Paal Knorr Sentezi

1,4-diketon veya 1,4-dialdehitler'in NH<sub>3</sub> ve primer aminlerle reaksiyonu, büyük bir olasılıkla, önce bir nükleofil katılma ve bunu izleyerek su ayrılması ile ilerler ve pirrol ya da pirrol türevleri ele geçer. Bu reaksiyon Paal-Knorr Sentezi olarak bilinir [14]. Pirrol sentezi, aminlerin tuzlarına tamamı ile dönüşümünü önlemek için oldukça zayıf asidik koşullar altında gerçekleşir [21]. Asetik asit gibi zayıf asitlerin ilavesi reaksiyonu

hızlandırır fakat  $pH < 3$  reaksiyon ortamında ana ürün olarak furan elde edilir [22]. Bu yönteme aşağıdaki örnek verilebilir;



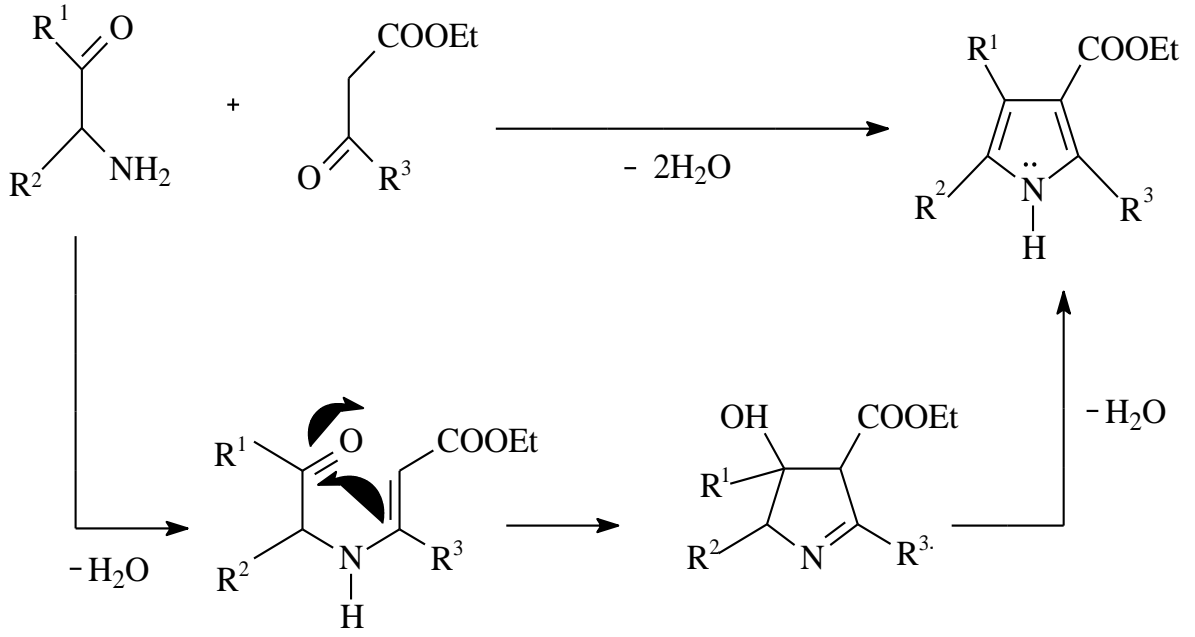
Şekil 13. Paal-Knorr Sentezi ile 1-alkil-2,5-dimetil-pirrol'ün sentezlenmesi

N-sübstitüe pirrol'lerin sentezi için, amonyak yerine alifatik ve aromatik aminler gibi bileşikler kullanılır [23]. Spesifik Paal-Knorr mekanizması, özellikle halka kapanması aşamasında sıklıkla  $pH$ , çözücü, amin ve dikarbonil yapısına bağlıdır [24].

### 1.3.2.2. Knorr Sentezi

Pirrol'ler için en önemli ve en çok kullanılan sentez yöntemidir. Bu yöntem bir  $\alpha$ -aminoketon ile bir  $\beta$ -diketon'un ya da  $\beta$ -ketoester'in kondenzasyon reaksiyonu sonucunda pirrol türevi oluşturması esasına dayanır [25]. Yaklaşık  $pH=4$ 'te ve oda sıcaklığında pirrol'ler oluşur [21]. Basit ketonların kullanılması halinde reaksiyon ürünü düşük verimle ele geçer [14].  $\alpha$ -aminokarbonil bileşikleri kolaylıkla kendi içlerinde kondenzasyona uğrarlar. Bu nedenle bu bileşikler kullanılmadan hemen önce hazırlanmalıdırlar [21]. Ayrıca  $\alpha$ -aminoketon bileşiğinin konsantrasyonunun 1,3 diokso bileşiğinin konsantrasyonuna oranı daha düşük tutularak da dimerleşme minimize edilebilir [26].

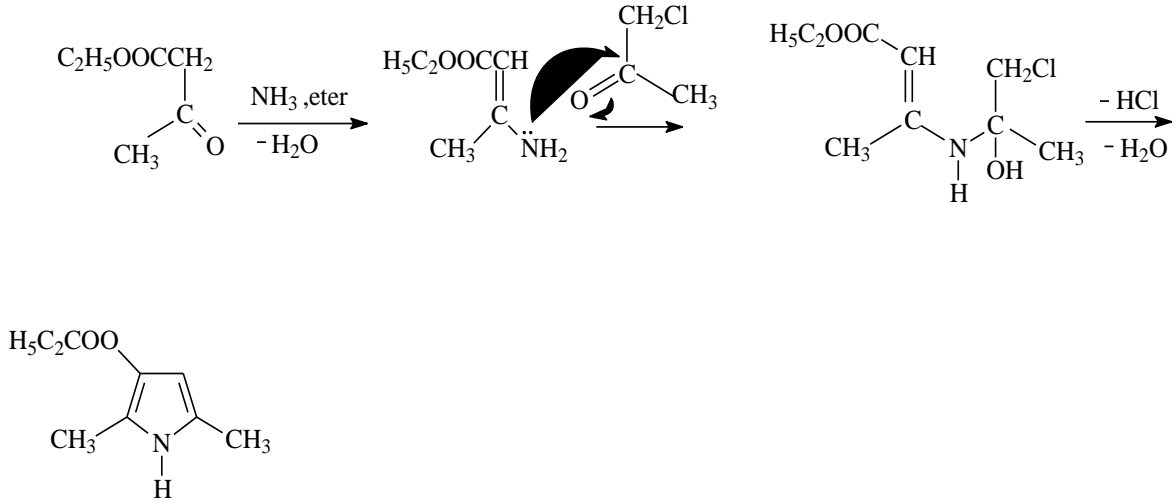
Bir asit ya da baz katalizinin gerekli olduğu Knorr Sentezinde,  $\alpha$ -aminokarbonil bileşiği ile  $\beta$ -ketoesterin reaksiyonuna aşağıdaki örnek verilebilir [14].



Şekil 14. Knorr Sentezin’de  $\alpha$ -aminokarbonil bileşiği ile bir  $\beta$ -ketoesterin reaksiyonu

### 1.3.2.3. Hantzsch Sentezi

Bu metotta pirrol halkası, amonyak veya amin gibi azot atomu içeren bir baz varlığında  $\alpha$ -haloketon veya aldehitin,  $\beta$ -ketoester ile reaksiyonu sonucunda elde edilir. Reaksiyondaki baz hem katalizör hem de reaktant olarak etki eder [16]. Bu yöntemin mekanizmasında, reaksiyonların sırası halen daha tam olarak bilinmemekle beraber amonyak veya aminlerin ketoesterin karbonil gruplarına katılması ile başladığı farz edilir [21].



Şekil 15. Hantzsch Sentezi ile pirrol türevlerinin elde edilmesi

### 1.3.3. Metal Katalizli Pirrol Sentezi

Titanyum tetraoksit tarafından katalizlenen Paal-Knorr sentezinden sonra, pirrol sentezinde kullanılmak üzere yeni katalizörler, çözücüler araştırılmaya başlanmıştır [27].

Bugün geçiş metalleri ve diğer pek çok metal atomunun template etkisinden yararlanılarak, uygun başlangıç maddelerinden pirrol ve türevleri kolaylıkla elde edilebilmektedir.

Pirrol halkası oluşumu üzerine son zamanlarda yapılan çalışmaların çoğu, azot atomunun aktiflenmiş üçlü bağa saldırısını gerektirmektedir. Bu yöntem pirrol halka kapanması için orijinal bir metot olup diğer beş üyeli halkalı heterosiklik bileşiklerin oluşumu için de geçerli bir metottur. Ancak bu saldırı sıklıkla yüksek aktivasyon enerjisi gerektirir. Bu engelin aşılabilmesi için üçlü bağın aktifleştirilmesi gerekir ki bu amaçla da sıklıkla Lewis asitleri kullanılmaktadır [28].

### 1.4. Pirrol ve Türevlerinin Biyolojik Aktiviteleri

Azot içeren heterosiklik bileşikler biyolojik veya medisinal aktiviteye sahip doğal olarak oluşan çoğu molekülün temel bileşenleridirler [29].

Pirrol türevleri, biyolojik olarak önemli pek çok bileşiğin yapısında yer almalarının yanısıra çeşitli biyolojik aktif moleküllerin sentezinde çıkış maddeleri olarak kullanılmaları nedeniyle de önem taşımaktadır [30].

Pirrol halkası, günümüzde ilaç etken maddesi olarak kullanılmaktadır. Pirrol ve türevleri, doğal ürünlerden ve sentetik olarak basit yapıda veya kompleks yapıli sistemlerin bir parçası olarak geniş bir şekilde elde edilebilmektedirler [31].

Pirrol ve türevlerinin biyolojik aktivitesi antiinflamatuvar, narkotik, antihistaminik, ve antiadrenalik özelliklerinden kaynaklanmaktadır ve ayrıca kan şeker düzeyini indirdiği de bilinmektedir [32]. Pirrol ve türevlerinin antimikrobial ajanlarla olan ilişkileri böyle yüzlerce molekülün hazırlanmasına ve antimikrobial olarak değerlendirilmesine yol açmıştır [33, 34]. Pirrol halkasında farklı substituentlerle pirrol türevlerinin hepsi, besinlerin antioksidant aktivitelerinde önemli rol oynarlar [35]. Ayrıca nispeten basit substitue pirroller, doğal olarak oluşan antibiotikler arasında bulunurlar [32].

Mevcut biyokimyasal önemlerine rağmen doğal olarak oluşan pirrol ve porfirinlerin doğrudan biyolojik aktiviteleri oldukça zayıftır. İki zayıf antibakteriyel pirrol antibiyotiği tanımlanmıştır. Bunlardan biri pirrolnitritin (pyrrolnitritin) ve diğeri paylıdiorin (pyoluteorin)'dir. Pirrolnitritin; epidermofiton (epidermophyton), mikrospora (microspora), ve trikofiton (trichophyton) içeren bazı patojenik mantar türlerine karşı aktivite gösterdiğinden dolayı klinikte daha fazla dikkat çekmiştir. Bir diğeri doğal olarak oluşan pirrol, 2-karboksi-4-metilpirrol'ün metil esteridir ve böcek feromonu olarak tanımlanır. [36].

Elliptisin (Ellipticine), antitümör etkisi olan bir bitki alkaloididir [15]. Distamisin (Distamycin), türevlerinin ise yüksek derecede antitümör etkisi gösterdiği tespit edilmiştir [37]. Ayrıca doğada bulunan 3,4-diarilpirrol'de antitümör aktiviteye sahip olan bir moleküldür [38].

Klinik olarak önemli sentetik pirrollere, şimdilerde romatoit artritin tedavisinde kullanılan Tolmetin verilebilir. Tolmetin aspirin gibi prostaglandin sentezini engelleyerek fonksiyon gösterir, bu yüzden de bir anti-enflamatuvar ajandır [36]. Piroloketoidan ailesinden doğal bir bileşik olan İndonamisin (Indanomycin), antibiyotik olarak üretilmektedir. Stavamisin (Stawamycin) ise bir çeşit deri iltihabına neden olan EBV (Epstein-Barr virus) virüsüne karşı durdurucu olarak kullanılmaktadır [39].

Tıpta yeni bir umut ışığı olarak görülen ve temel yapıtaşı pirrol olan porfirin ise biyolojik aktiviteye sahip bir pigmentdir. Porfirin yapısı, doğada bulunan bitki ve hayvanlardaki önemli biyokimyasal fonksiyonlarda yer almaktadır ve bundan dolayı biyolojik sistemlerdeki en önemli gruplar olarak bilinmektedir [40]. Porfirinler vücuttaki hücrelerin oksijen kullanmalarını sağlamak gibi yaşamsal bir işleve sahip kırmızı bir



pigment olan “hem” molekülünü oluşturmak üzere demire bağlandıklarından vücut için önemlidirler. Genellikle demir yada magnezyum metal kompleks yapısında olan porfirinler, doğada yaygın olarak bulunmaktadırlar ve hemoglobin, miyoglobin, sitokrom, katalaz, peroksidaz, klorofil ve bakteriyoklorofil gibi önemli metabolitlerde prostetik grup olarak yer almaktadırlar [41].

### 1.5. Aromatik Aminler

Amino grubunun (-NH<sub>2</sub>), doğrudan aromatik halkaya bağlı olduğu bileşiklere aromatik aminler denir [42]. Aromatik aminler NH<sub>3</sub>'ün aril veya aril-alkil türevi olarak da kabul edilirler. Alifatik aminlerde olduğu gibi bunlar da aril grubunun sayısına bağlı olarak birincil (primer), ikincil (sekonder) ya da üçüncül (tersiyer) olarak üç grupta sınıflandırılırlar [43]. Baz özelliğine sahip olma ve tuz oluşturma bakımından alifatik aminlere benzerler [42].

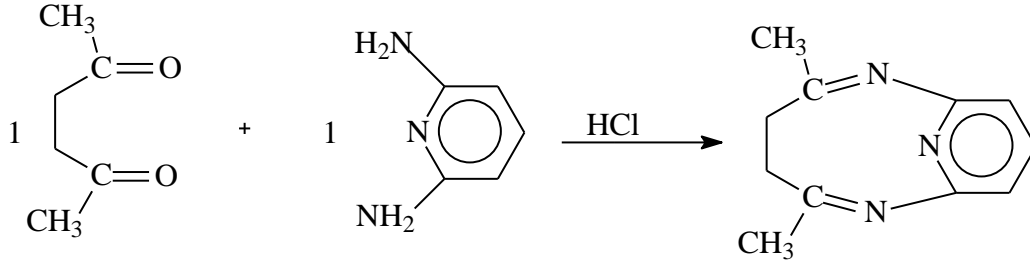
Aromatik amin bileşiklerinin aromatik grubu, homosiklik olabileceği gibi heterosiklikte olabilir. Aromatik aminler ligand olarak kullanıldıklarında içerdikleri donör atom sayısına bağlı olarak tek veya çok dişli ligand olarak davranabilirler. Amin (NH<sub>2</sub>) grubu metalle koordinasyon için kullanılacak öncelikli potansiyel donör merkezidir. Tek dişli aromatik aminlerin metalle oluşturdukları koordinatif kovalent bağın kuvveti amin grubundaki N atomunun elektron yoğunluğuna bağlıdır. Azot atomuna bağlı elektron çekici gruplar elektron yoğunluğunu azaltırken, elektron verici gruplar elektron yoğunluğunu, dolayısı ile koordinatif kovalent bağın kuvvetini artırır [44].

Arilaminler, alkilaminler gibi kötü kokulu olmamalarına rağmen çok zehirlidir ve tahriş ederler. β-Naftilamin ise kanserojen etkiye sahiptir [6]. Aromatik aminler yaygın olarak boyaların sentezinde, kimyasal sentezlerde, eczacılığa ait sentezlerde kullanıldıkları için endüstriyel açıdan büyük öneme sahiptirler [45].

### 1.6. Schiff Bazları

Bu teze; bir amin bileşiği ile bir keton bileşiğinin reaksiyonundan yararlanılarak şekil 16'da gösterilen iki dişli schiff bazını elde etmek amacıyla başlanmıştır. Fakat bu reaksiyon sonucunda elde edilen ürüne ait kristalin, X-ışınları kristalografisi ile

aydınlatılan yapısı, elde ettiğimiz ürünün schiff bazı yerine halka kapanması sonucu oluşan bir pirrol bileşiği olduğunu göstermiştir.



Şekil 16. Hedeflenen schiff bazı

Elde edilen kristale ait yapısal bulgular dikkat çekici olup, halka kapanması metoduyla farklı başlangıç materyalleri kullanılarak yeni pirrol türevleri sentezlemek amacıyla tez çalışmalarına devam edilmiş ve simetrik, asimetrik yeni pirrol türevleri elde edilmiştir.

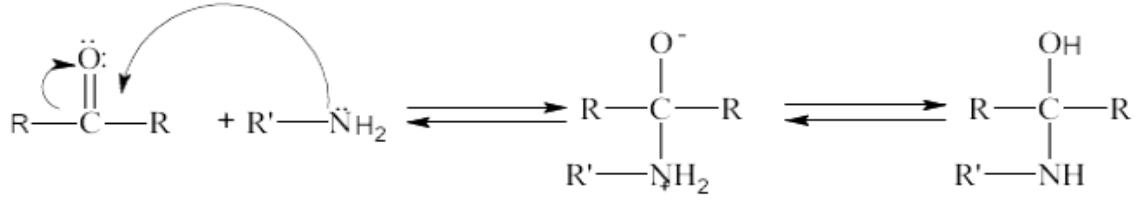
### 1.7. Schiff Bazları ve Özellikleri

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan, azometin (-CH=N) grubu içeren ve genel olarak R-CH=NR formülü ile gösterilen bileşiklere Schiff bazı denir. Bu bileşikler, adını bu bileşikleri ilk defa 1864 yılında sentezleyen Schiff'den almıştır.

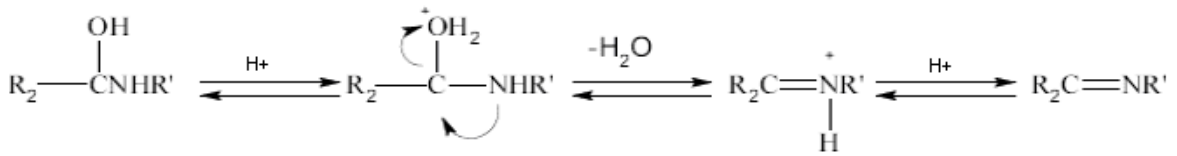
Schiff bazları karbonil bileşiklerinin, özellikle aldehit ve ketonların primer amin ile kondenzasyona girmesi ile elde edilirler [46]. Primer aminler ile aldehit veya ketonlardaki karbonil grubunun tepkimesi sonucu oluşan imin bileşikleri azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle Lewis bazı olarak davranırlar [42].

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşumunun mekanizması iki basamaklıdır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinolamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonucunda Schiff bazı oluşur [47]. Bu mekanizmaya göre reaksiyon sonucu bir mol su oluşmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle, ortamın susuz olması gerekmektedir [48].

## 1. Basamak: Katılma



## 2. Basamak: Ayrılma



Şekil 17. Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları

Amonyak, aminler ve diğer benzer bileşikler azot atomunda ortaklanmamış elektron içerirler ve karbonil karbonuna karşı nükleofil olarak davranırlar. Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi oranı ortamın pH'ı ile yakından ilgilidir. İmin oluşumunda iyi sonuç alabilmek için zayıf asidik ortam gereklidir. Çünkü zayıf asitlerle reaksiyonda karbokatyon oluşur ve oluşan karbonil grubunun elektrofil gücü artar, bu nedenle pH=3-4'de çalışılmalıdır. Protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum haline geldiği basamak reaksiyonda pH'ın önem taşıdığı basamaktır [49].

Karbonillerin  $\text{NH}_3$  ile tepkimesinden elde edilen iminler dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşir.  $\text{NH}_3$  yerine primer aminler kullanıldığında daha kararlı olan bileşikler (Schiff bazları) elde edilebilir.

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil ve aril sübtitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde ters yöne kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözeltilerde yapılır [47].

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici sübtitüentler taşıması aromatik aldehitlerle olan reaksiyonunun hızını düşürür ( $\text{NO}_2$  gibi gruplar). Çünkü azot

üzerindeki ortaklanmamış elektron halka üzerinde delokalize olur. Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler. Aromatik aminlerde halkaya elektron veren gruplar olduğunda (-OH gibi) reaksiyon hızı yükselir.

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanılarak, yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir [49].

Schiff bazları genelde kristal katılardır. Ancak aromatik olmayan aminlerden oluşan schiff bazları yağimsı olabildiği için bazen bozunmadan destillenebilirler. Zayıf bazik özelliğine sahip olan Schiff bazları kuvvetli asitlerle çözünebilir, fakat tuz oluşturma özellikleri düşüktür. Bununla birlikte su, alkol, aromatik aminler ve fenollerle tepkime verebilirler [50].

### **1.7.1. Schiff Bazlarının İsimlendirilmesi**

Literatürde, Schiff bazlarına ait farklı isimlendirilme yöntemleri mevcuttur. Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu salisilaldehit ve türevi olan bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşikler salisilaldimin, benzaldimin, imino veya salisiliden anilin şekillerinde isimlendirilmiştir [51].

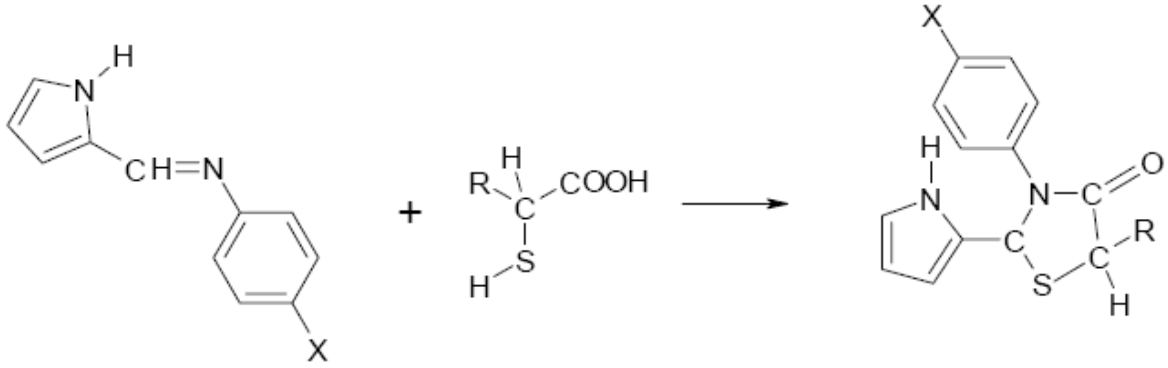
Schiff bazlarına azometinler veya iminler de denilmektedir. En yaygın adlandırma alkiliden amin şeklindeki adlandırmadır. Schiff bazları genellikle türetildikleri aldehit ya da ketonun adına –imin kelimesi eklenerek veya –aldimin ve –ketimin son ekleri kullanılarak adlandırılırlar [52].

### **1.7.2. Schiff Bazlarının Reaksiyonları**

Schiff bazlarında azot atomunda elektronegatif bir süstitüent bulunduğu takdirde imin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Örnek olarak; azot atomunda hidroksil grubu taşıyan oksimler ile –NH grubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, azot atomunda alkil ya da aril süstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize çok daha dayanıklıdırlar. Schiff bazları genel olarak alkalilere karşı kararlı oldukları halde özellikle düşük pH aralıklarında hidroliz olarak kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine ayrılırlar.

### 1.7.2.1. Halka Kapanma Reaksiyonu

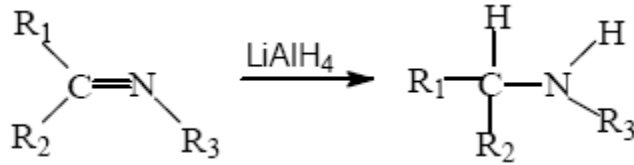
Schiff bazları tiyoglikonik asit ve tiyolaktik asitle halka kapanması sonucu tiyazolidinon türevlerini oluşturmaktadır [47].



Şekil 18. Schiff bazlarının halka kapanma reaksiyonu

### 1.7.2.2. İndirgenme Reaksiyonları

Schiff bazları  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{Na-EtOH}$  gibi bir indirgeme reaktifiyle indirgenebilirler [53].

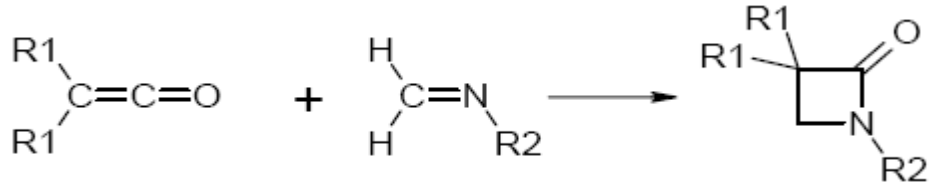


Şekil 19. Schiff bazlarının indirgenme reaksiyonu

Schiff bazlarının indirgenmesi genellikle sekonder aminlerin oluşumu ile sonuç verir ve bu reaksiyon organik kimyada önemli bir hazırlayıcı reaksiyondur [47].

### 1.7.2.3. Siklokatılma Reaksiyonu

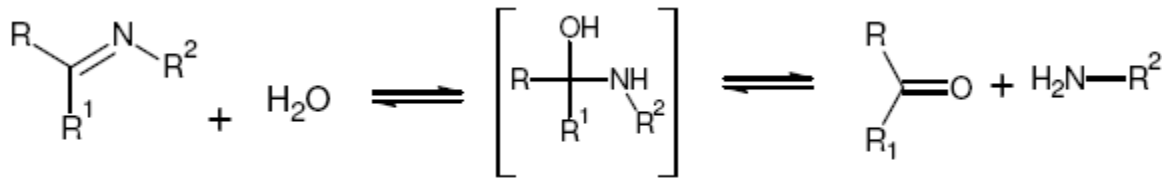
Schiff bazları keten ile siklo katılma reaksiyonu sonucunda  $\beta$ -laktamları meydana getirirler [53].



Şekil 20. Schiff bazlarının siklokatılma reaksiyonu

#### 1.7.2.4. Hidroliz Reaksiyonu

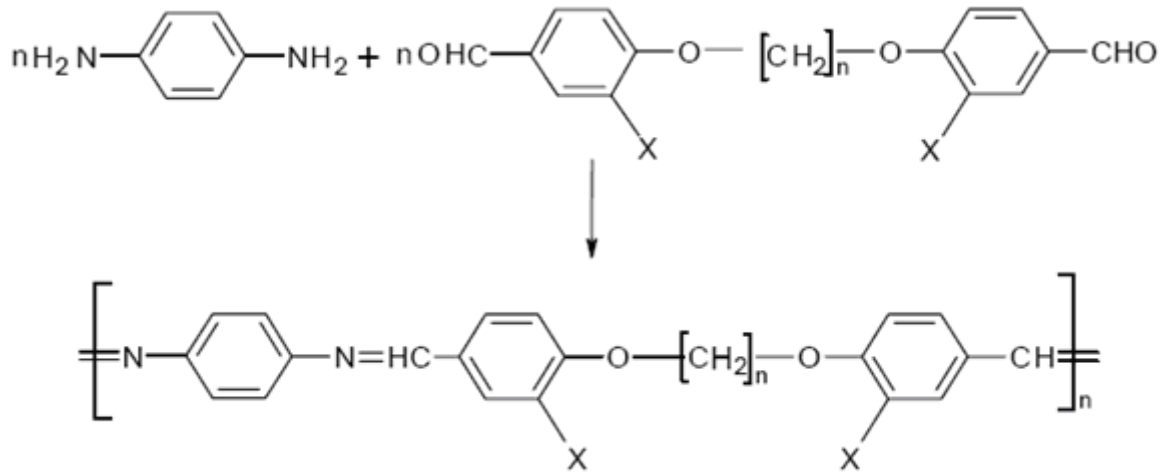
Schiff bazları kuvvetli asitli ortamda su ile ısıtıldığında başlangıç ürünlerine (karbonil bileşiği ve aminler) dönüşür, ancak sulu bazik ortamda hidroliz olmazlar [50].



Şekil 21. Schiff bazlarının hidroliz reaksiyonu

#### 1.7.2.5. Polimerleşme Reaksiyonları

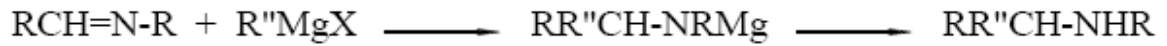
Catanescu ve arkadaşları, diaminlerle yaptıkları çalışmada dialdehitlerle olan reaksiyonları sonucunda poli(Schiff bazları) elde edildiğini bulmuşlardır [54].



Şekil 22. Schiff bazlarının polimerleşme reaksiyonları

#### 1.7.2.6. Organometalik Bileşiklerle Reaksiyonu

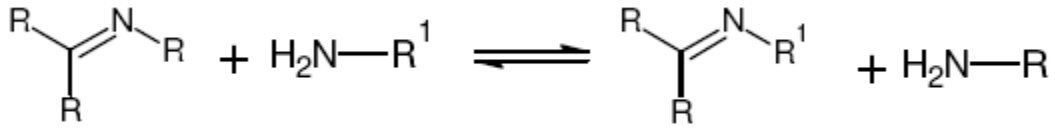
Aldiminlerin Grignard reaktifleriyle, hidrolizden sonra sekonder aminleri verdiği March tarafından bulunmuştur. Ketiminler ise genellikle katılma ürünleri yerine indirgenme reaksiyonunu verirler. Organolityum bileşikler ise hem aldimin hem ketiminlerle katılma ürünü oluştururlar [53].



Şekil 23. Schiff bazlarının organometalik bileşiklerle reaksiyonu

#### 1.7.2.7. Aminlerin Katılması

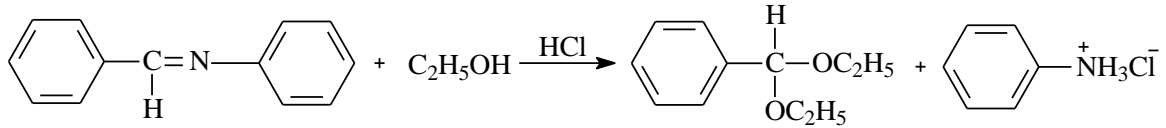
Primer aminlerin Schiff bazları ile reaksiyonu genellikle yer değiştirme ile sonuçlanır ve ortamdaki bir amin destilasyon ile uzaklaştırılmadığı sürece denge reaksiyonu halinde yürür. Sekonder aminler Schiff bazları ile reaksiyona girmezler. Reaksiyona giren primer aminin bazikliği arttıkça, yer değiştirme reaksiyonunun hızı lineer bir biçimde artar. Primer aminlerin Schiff bazları ile reaksiyonlarında asitlerin katalizörlüğüne ihtiyaç yoktur [47].



Şekil 24. Schiff bazlarının aminlerle reaksiyonu

### 1.7.2.8. Alkollerle Reaksiyonları

Schiff bazları asidik ortamda kuru alkoller ile etkileştirildiklerinde karşılık gelen asetal türevlerini oluştururlar [50].



Şekil 25. Schiff bazlarının alkollerle reaksiyonu

## 1.8. Metal Kompleksleri

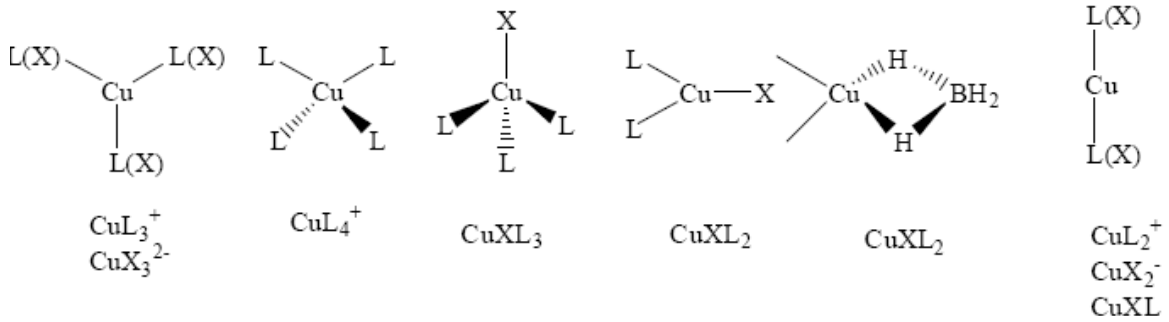
Bu çalışmada bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu üzerine çalışılmıştır.

### 1.8.1. Bakır

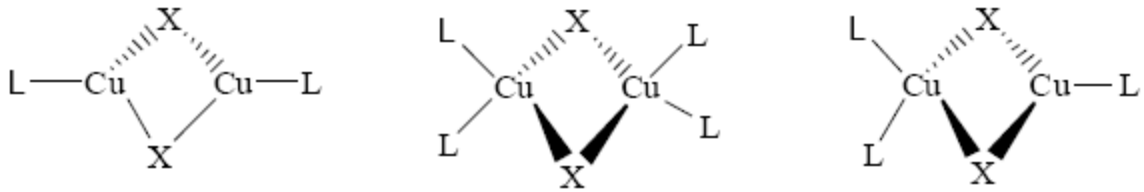
[Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>1</sup> elektron dizilişine sahip bir metal olan bakır genellikle kararlı bileşiklerinde +1, +2 ve +3 değerlik alır. Tel ve levha haline kolay gelebilen, oldukça yumuşak bir metaldir. +1 değerlikli Cu iyonu sp melezleşmesi ile koordinasyon sayısı 2 olan çizgisel kompleksler oluşturur. 3d<sup>9</sup> yapısına sahip Cu(II)'ın kompleksleri ve tuzlarının bir çoğu tetragonal bozulmaya uğrar. t<sub>2g</sub> orbitallerinde 6 ve e<sub>g</sub> orbitallerinde 3 elektron bulunur. Ligandlarla merkez atomun d orbitalleri arasındaki itmeyi azaltmak için iki elektron dz<sup>2</sup> orbitaline, bir elektronda dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup> orbitaline girer. Z ekseninde yer alan iki ligand daha çok itileceğinden tetragonal uzanmış tetrahedral yapı oluşur. Zayıf ve kuvvetli alanda bir eşlenmemiş elektrona sahip olan Cu(II), kare düzlem kompleksler de verir. Koordinasyon sayısı 5 olan komplekslerinin yapısı üçgen çift piramittir [55].



Tek çekirdekli türler, L; ligand olmak üzere aşağıdaki gibi gösterilebilir.



İki çekirdekli türlere örnek  $\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_4$  ve  $\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_3$  bileşikleri verilebilir.  $\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_3$ 'e örnek olarak üç ve dört koordinasyonlu  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_3$  bileşiği verilebilir.



Tetramerik yapılarda bakır benzoat ve diğer bileşikler dört bakır atomu bulundurlar ve paralelkenar bir yapıya sahiptirler. Tetramerik  $\text{Cu}_4$  kompleksleri paralelkenar, dikdörtgen yada kare durumunda dört bakır atomuna sahip olabilir. Beş çekirdekli kompleksler;  $[\text{Cu}_5(\mu\text{-}i\text{t-Bu})_6]^-$  bileşiğinde  $\mu\text{-SR}$  ile CuI trigonal bipyramidal'dir. Bu yapı  $\text{Cu}_4\text{MgPh}_6$ ,  $\text{Cu}_4\text{LiPh}_6$ ,  $[\text{Cu}_5\text{Ph}_6]$ ,  $[\text{Cu}_3\text{Li}_2\text{Ph}_6]^-$  ve aril türlerde bulunmuştur. Altı çekirdekli kompleksler;  $[\text{HCuPR}_3]_6$  gibi hidritler fosfinin varlığında  $(\text{CuO}i\text{-Bu})_4$ 'nun hidrojenlenmesi ile elde edilir [47].

Cu(I) bileşikler kolaylıkla Cu(II) bileşiklerine oksitlendikleri halde Cu(III)'e oksitlenmeleri oldukça zordur. Cu(II)'nin komplekslerine ilaveten suda çözünebilir pek çok sayıda anyon tuzları da elde edilmiştir. Cu(II)'nin klor kompleksleri sulu çözeltilerde oluşturulmuş ve pek çok tuz izole edilmiştir.  $\text{MCuCl}_3$  tuzları genelde  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  iyonlarını ve iyi ayrılabilir anyonları tutmak için  $(\text{Ph}_4\text{P}^+)$  gibi büyük kationları içerir.

Son zamanlara kadar Cu(III)'ün birkaç kompleksi bilinirken günümüzde Cu(III)'ün önemli biyolojik role sahip olduğu tespit edilmiştir. Pek çok deprotonat peptitlerin ve diğer ligandların Cu(III) kompleksleri yapılmıştır. Cu(III)'ün  $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$  bileşiğinden başka kare

ya da beş koordinasyonlu diğer bileşiklerinin hepsi diyamanyetiktir [11].

### 1.8.2. Nikel

[Ar]  $3d^8 4s^2$  elektron konfigürasyonuna sahip bir metal olan nikel, VIII B grubu elementidir. Yerkabuğunda bolluğu bakımından 24. sıradadır. Başlıca cevherleri sülfürler, oksitler ve silikatlardır. Nikelin en kararlı yükseltgenme basamağı +2'dir. +3 değerlikli nikel zor elde edilir. Bu özellik nikelin, nikel-kadmiyum (NiCd) hücreleri gibi elektrot maddesi olarak kullanılmasını sağlar [56].

Nikel(II) nin koordinasyon sayısı 3'ten 6'ya kadar olan pek çok sayıda kompleksi elde edilmiştir. Nikel(II)'nin maksimum koordinasyon sayısı ise altıdır. Yüksüz ligandlar özellikle aminler  $\text{trans-[Ni(H}_2\text{O)}_2(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$  ve  $[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{SO}_4$  gibi kompleksler oluşturmak için oktahedral yapı  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  iyonundaki su molekülleriyle substitüsyon tepkimesine uğrar. Oktahedral nikel(II) kompleksleri manyetik açıdan diğerlerine nazaran daha basit davranır. Yarılan d orbitallerinden ve enerji düzeyi diyagramından bu komplekslerin iki çiftleşmemiş elektrona sahip oldukları ve 2,9 ile 3,4 BM aralığında manyetik moment değeri gösterdikleri tespit edilmiştir.

Dört koordinasyonlu nikel(II) komplekslerinin büyük kısmı  $d^8$  konfigürasyonun bir sonucu olarak kare düzlem geometriyi tercih eder. Düzlemsel ligand d orbitallerinden birini yüksek enerji seviyesine ( $dx^2-y^2$ ) çıkartır ve 8 elektronu diğer dört orbitale dağıtır fakat antibağ orbitallerinden birini boş bırakır. Diğer yandan tetrahedral konfigürasyonda da antibağ orbitallerinin bulunması kaçınılmazdır. Nikel(II)'nin düzlemsel kompleksleri her zaman diyamanyetiktir ve bunlar 450–600 nm aralığında orta yoğunlukta görülen absorpsiyon bantları verirler.

$\text{Ni}^-$  ve  $\text{Ni}^0$  bileşikleri  $\pi$  bağlı ligandlarla çok az elde edilebilmiştir. Nikel(I) komplekslerinin çoğu fosfin ligandlarını içerir ve tetrahedral yada *tbp* yapıya sahiptir ayrıca  $d^9$  konfigürasyonundan zannedildiği gibi paramanyetiktir [57].

### 1.8.3. Kobalt

Kobalt doğada en çok nikel olmak üzere bakır ve hatta kurşun madeni filizleriyle karışık olarak  $\text{CoAsS}$  (kobaltin) ve  $\text{CoAs}_2$  şeklinde bulunur [58]. Atom numarası 27, atom

ağırlığı 58,933 g/mol ve elektron konfigürasyonu [Ar] 3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup> olan kobalt +2, +3 değerlikli yükseltgenme basamağına sahip, VIIIB grubu elementidir [53].

Kobalt metali çelik gibi esmer ve parlaktır. Seyreltik asitlere karşı dayanıklıdır. Kobalt demire benzemektedir. Demir gibi ferromanyetik özellik gösterir. (IV) değerlikli kobalt bileşikleri kararlı değildir, (V) değerlikli kobalt ise normal koşullarda oluşmamaktadır. (II) değerlikli kobalt bileşikleri (III) değerliklilerine göre daha kararlıdır. Fakat Co<sup>3+</sup> çok kararlı kompleks bileşikler oluşturabilmektedir [58].

Kobalt tuzlarında ya (+2) yada (+3) değerliklidir ve suda ancak kompleks bileşikler yaparak dayanıklı olurlar. Koordinasyon sayısı 4 ve 6 dır. Su ile [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> kompleksi meydana getirir [58].

Co<sup>2+</sup> sulu çözeltilerde kompleks yapıcı bir etki göstermez. [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>'nin Co<sup>3+</sup>'e oksidasyonu pek uygun değildir. Fakat Co<sup>2+</sup>'nin soğuk asidik perklorat çözeltisinde oksidasyonu sonucu [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> oluşur.

Kobalt(II) komplekslerinin çoğu ne oktahedral ne de tetrahedral kompleksler verir. Bunların genellikle kare düzlemsel kompleksleri bilinmektedir. Co<sup>2+</sup> diğer geçiş metallere göre çok daha fazla tetrahedral komplekse sahiptir. Co<sup>2+</sup> tetrahedral ve oktahedral kompleksleri arasında çok az bir kararlılık farkı olduğundan, aynı ligandlarla kompleks verebilirler. Metanoldaki tiyosiyanitler bu duruma örnek olarak verilebilir.

Tetrahedral kompleksler genellikle Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, ve OH<sup>-</sup> gibi monodentat anyonik ligandlardan meydana gelir. Kare düzlemsel kompleksler ise dimetilglioksimat, aminofenoksit, ditiyoasetilasetonat gibi bidentat monoanyon ligandlarından oluşur. Kobalt(II) bileşikleri iyonun elektronik yapısından dolayı çok farklı yapılar gösterir. Bunun sonucu olarakta iyon çeşitli manyetik ve spektral özelliklere sahiptir. Kobalt(III)'ün kompleks bileşiklerinin sayısı çok fazladır. Bunun nedeni reaksiyon esnasında ligand değişiminin çok yavaş olmasıdır. Bu konuda aşırı denemeler yapılmıştır. İzomerler, reaksiyon çeşitleri ve oktahedral komplekslerin genel özellikleri ile ilgili bilgiler Co(III) ile çalışılırken elde edilmiştir. Co(III) kompleksleri genellikle oktahedral yapı göstermesine rağmen, tetrahedral ve düzlemsel kompleksleri de bilinmektedir [59].

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir bölümünü "tetrapirrol" türevleri olarak gruplandırabileceğimiz porfirinler, ftalosiyeninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler oluşturmaktadır [60].

Metal ftalosiyanin ve porfirinler, çoğu biyolojik sistemlerde bulunan kompleks gruplardır. Bu molekül yapıları ayrıca “hem” ve “vitamin B<sub>12</sub>” ile de ilgilidir. Moleküller kararlı- kare düzlem tamamı ile aromatik halka düzlemleri ile karakterize edilir [61].

Pirrol halkalarının bölgesel seçiciliğe ve kemoselektifliğe doğru aktivitesi heterosiklinin geçiş metallerine koordinasyonu ile sağlanabilir. Koordinasyon, metal merkezin elektronik doğasına ve bağın tipine bağlıdır. Pirrol’lerin reaktivitesi büyük ölçüde değiştirilebilir.

$\eta^5$ -pirrol kompleksleri genellikle kararsız iken,  $\eta^5$ -pirrolil kompleksleri daha kararlıdır. Özellikle de elektron salıcı veya alkil grupları mevcut iken bu kararlılık daha fazladır. Bu kompleksler azot atomu üzerindeki yüksek elektron yoğunluğunun bir sonucu olarak tipik olarak N-protonlanma ve alkillenme reaksiyonlarına maruz kalırlar.

Metal merkezde elektron eksikliği olduğunda; nükleofilik saldırı pirrol halkasının  $\alpha$ -pozisyonunda gerçekleştirilebilir [62].

Amin bileşikleri geçiş metalleri için mükemmel kompleksleştiricilerdir. Amin bileşikleri beşli veya altılı şelat oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı bileşik yapabilirler [63]. İki veya daha fazla azot ihtiva eden aminlerin geçiş metalleri ile şelat teşkil edici olarak verdikleri kararlı kompleksler büyük önem taşımaktadır [64]. Metal-şelat teşekkülü birçok önemli biyolojik işlevlerde yer almaktadır [63].

Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir.

Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında, polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır [65].

Schiff bazlarının diğer adıyla iminlerin en karakteristik özelliklerinden birisi mevcut C=N grubunun metal iyonlarıyla kompleks oluşturmasıdır [66]. İmin bağındaki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır [67]. C=N grupları zayıf bazik karakterli olduklarından metallerle kararlı kompleksler oluşturamazlar [66]. Azometin grubunun ligand olarak kararlı

kompleksler oluşturabilmesinde iki önemli faktör rol oynamaktadır. Bunlardan birincisi azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sisteminin  $\Pi$  orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d-metal iyonları için koordinasyon bölgesi olmasıdır. Sonuçta; azot atomunun da bulunduğu bu grup hem  $\delta$  donör hem de  $\Pi$  donör-akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. İkinci önemli faktör, molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik OH grubu) bulunmasıdır [67].

Metal komplekslerinin sentezinde üç yöntem kullanılabilir. Bunlar [53], metal tuzu ile Schiff bazının doğrudan etkileşmesi [68], aldehit, amin ve metal tuzunun template olarak kondenzasyonu [69], aldehito komplekslerinin aminlerle kondenzasyonudur. Alkoldeki çözünürlüklerinden ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturduklarından dolayı metal asetatlar en uygun bileşiklerdir. Metal nitrür ve klorürlerinin kullanımı, ligand önce NaOH veya KOH ile etkileştirildikten sonra mümkün olmaktadır. Bilinen yöntemler arasında en etkili olanı ligandı sentezleme ve izole etmekle başlar. İki değerlikli metal iyonları (başlıca  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  ve  $\text{VO}^{+2}$ ) yaygın olarak kullanılır. Schiff bazları uygun metal tuzlarıyla metanol veya etanol çözeltisi içinde tepkimeye sokulur [70]. Genellikle ligandı deprotonlandırmak için asetat veya hidroksit tuzları kullanılır [71, 72]. Alternatif olarak trietilamin baz olarak kullanılabilir veya metanol ya da etanolde daha sonra baz olarak davranan metoksit veya etoksit iyonları oluşturmak için sodyum ya da potasyum metali kullanılabilir [73, 74].

Schiff bazı metal kompleksleri ile ilgili ilk çalışmalar spektrofotometrik olarak yapılmıştır [75]. Potansiyometrik olarak incelenmesi ise Leussing ve arkadaşlarının çalışmaları ile başlamıştır. Bu çalışmalar incelendiğinde Schiff bazlarının metal iyonları ile 1:1 ve 1:2 oranlarında kompleksler oluşturduğu görülür [76].

Schiff bazlarının iki değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin yapıları düzlemsel, tetragonal, tetrahedral veya oktahedral geometrilere olabilmektedir. Bu komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında magnetik süsseptibilite ölçümleri çok önemli ipuçları vermektedir [77].

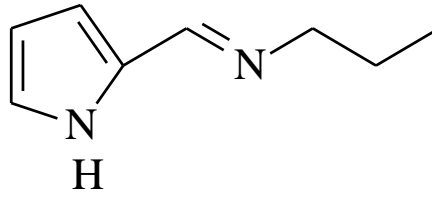
Schiff bazlarının metallerle oluşturduğu kompleks bileşiklerinin çoğu boyar madde özelliği göstermektedir. Örneğin, 2-piridin karbaldehit ve 2-hidroksi anilinden meydana gelen (2-piridil metilen amino) fenolün  $\text{Ni}^{+2}$  ve  $\text{Cr}^{+3}$  ile oluşturduğu kompleksler boyar madde özelliği gösteren bileşiklerdir [78, 79]. Schiff bazı komplekslerinin antikanser

aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmakta ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır [66, 80].

Jack-Bean'in yaptığı çalışmada üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır [81, 82].

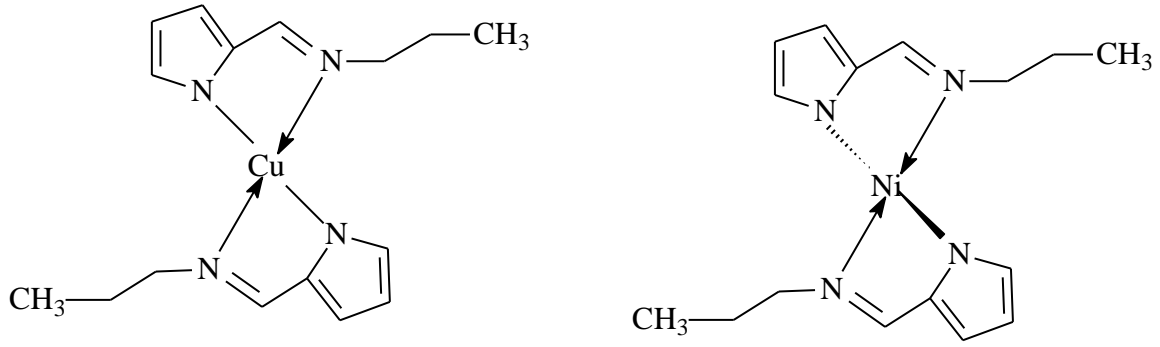
### 1.9. Kompleksler

Mugo ve arkadaşları 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada elde ettikleri poly (propylene-imine) pyrroleimine ligandının karakteristik özelliklerini  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , kütle spektroskopisi, UV-Vis ve mikroanaliz spektroskopik yöntemlerini kullanarak aydınlatmışlardır. Elde edilen bu ligandın diklorometan, dietil eter, kloroform, tetrahidrofuran ve toluen gibi genel çözücülerde çok iyi çözünürlük gösterdiği tespit edilmiştir.



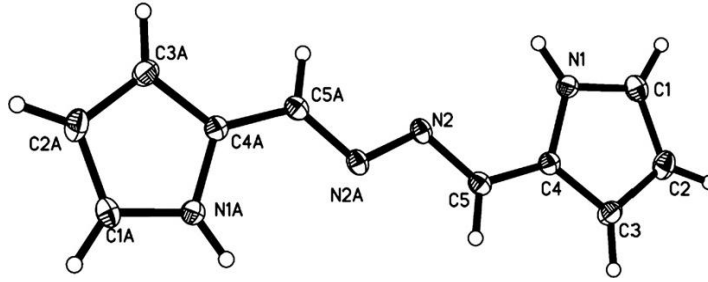
Şekil 26. Poly (propylene-imine) pyrroleimine ligandı

Mugo ve arkadaşları Poly (propylene-imine) pyrroleimine ligandını kullanarak bu liganda ait Cu (II) ve Ni (II) komplekslerini elde etmişlerdir. Bu komplekslerin her ikisi de fenolün hidroksilasyon tepkimesinde katalizör olarak kullanılmışlardır. Yapılan çalışmalar bu bileşiklerin katalitik aktivitelerinin reaksiyon ortamının pH değerine bağlı olduğunu göstermiştir. Her iki kataliz için de optimum pH, 3 ile 4 arasında gerçekleşmiştir. Ayrıca Cu (II) kompleksi Ni (II) kompleksine göre daha aktif bulunmuştur.



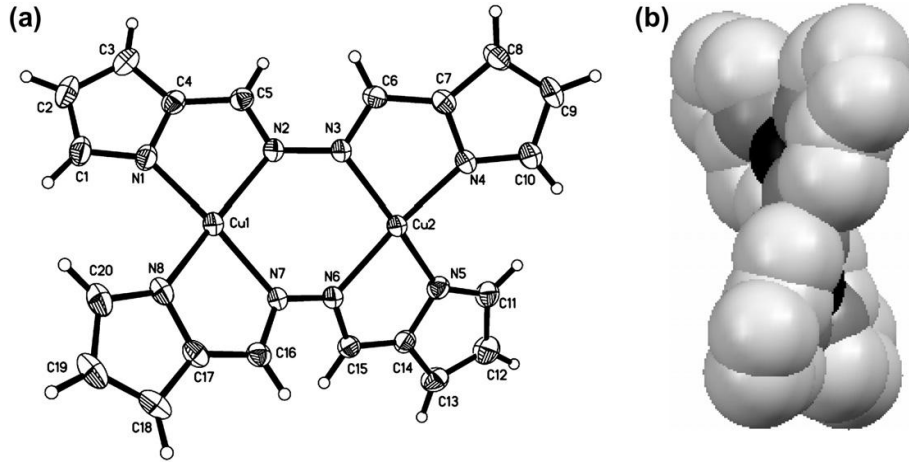
Şekil 27. Poly (propylene-imine) pyrroleimine ligandının Cu (II) ve Ni (II) kompleksleri

1,2-bis((1H-pyrrol-2-yl)methylene)hydrazine ligandı, Zhang ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yaptıkları bir çalışma esnasında elde edilmiştir. Bu ligand UV-Vis spektroskopisi, mikroanaliz ve X ışınları difraksiyon metodları kullanılarak karakterize edilmiştir. 1,2-bis((1H-pyrrol-2-yl)methylene)hydrazine ligandı, dört potansiyel koordinasyon bölgesine sahip çok dişli bir ligand olup bütün azot koordinasyon merkezleri birbirine çok yakındır. Konuk moleküller ile etkin hidrojen bağları oluşturacak donör ve akseptör potansiyel merkezlere sahip ligand, hidrojen bağı oluştururken hem donör hemde akseptör davranışlar sergiler.



Şekil 28. 1,2-bis((1H-pyrrol-2-yl)methylene)hydrazine ligandının X-ışınları difraksiyon metodu ile elde edilen kristal molekül yapısı

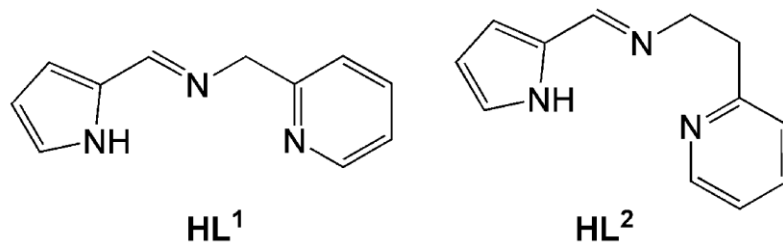
Aynı çalışmada 1,2-bis((1H-pyrrol-2-yl)methylene)hydrazine ligandı kullanılarak  $\text{Cu}^{+2}$  kompleksi elde edilmiştir. Bu çalışmada ligandın bakır (II) tuzları ile koordinasyon kompleksleştirme davranışı ve hidrojen bağı potansiyeli araştırılmıştır. Sonuç bu bileşiğin; hem 2D hidrojen bağı ağı oluşturmak üzere hidrojen bağı motifi olarak davrandığını hem de  $\text{Cu}^{+2}$  iyonları ile dinükleer sarmal düzeneği oluşturabildiğini göstermiştir.



Şekil 29. a) Ligand ile Cu (II) tuzundan elde edilen dinükleer Cu (II) kompleksi b) Çift iplikli sarmal özelliği gösteren bir molekül biriminin boşluk doldurma diyagramı

Boujemaa ve arkadaşları 2009 yılında yaptıkları bir çalışmada *N*-(1*H*-Pyrrol-2-ylmethylene)(2-pyridinyl)methanamine ligandı ile bu liganda ait dimerik Cu (II) kompleksini sentezlemişlerdir.

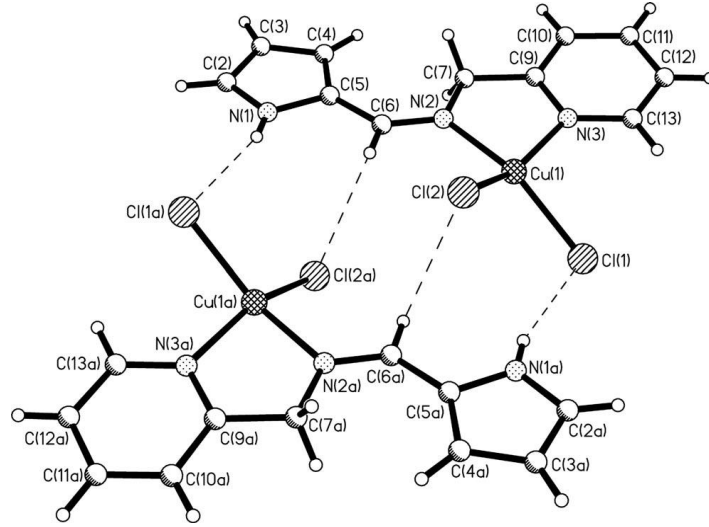
*N*-(1*H*-Pyrrol-2-ylmethylene)(2-pyridinyl)methanamine ligandının karakteristik özellikleri IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, UV-Vis ve kütle spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. HL<sup>2</sup> ligandının homoloğu olan HL<sup>1</sup> ligandı piridin ve pirrol parçalarının her ikisini de içeren potansiyel üç dişli Schiff bazı ligandır.



Şekil 30. *N*-(1*H*-Pyrrol-2-ylmethylene)(2-pyridinyl)methanamine ligandı (HL<sup>1</sup>)

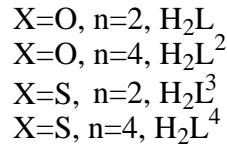
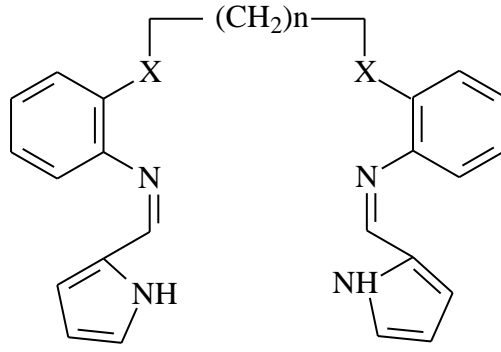
*N*-(1*H*-Pyrrol-2-ylmethylene)(2-pyridinyl)methanamine ligandının bakır (II) klorid dihidrat çözeltisi ile muamelesi sonucunda hidrojen bağlı dimerik bakır (II) kompleksi elde edilmiştir. Çeşitli sıcaklıklarda yapılan magnetik susceptibilite ölçümleri bu dimerik kompleksin ilginç magnetik davranışlar gösterdiği sonucunu ortaya koymuştur.





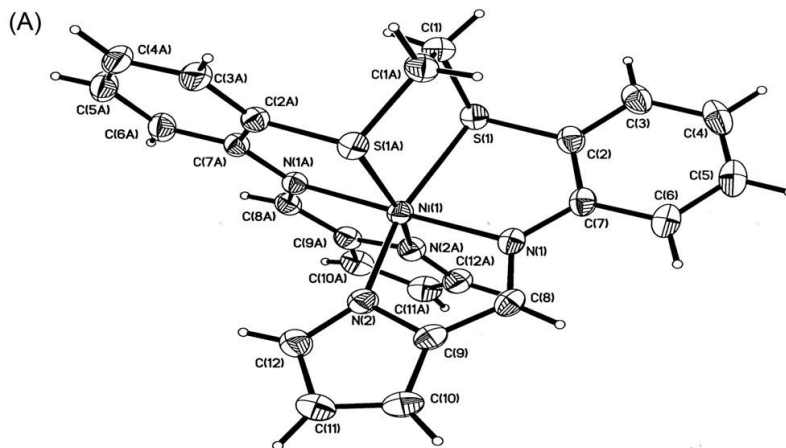
Şekil 31. Hidrojen bağılı dimerik bakır (II) kompleksine ait kristal yapı

[(1Z)- 1H-Pyrrol-2-ylmethylene] {2-[2-(2-[(1Z)- 1H-pyrrol-2-ylmethylene] amino) phenoxy)ethoxy]phenyl}amine ( $H_2L$ ) ligandı, Khandar ve arkadaşları tarafından 2010 yılında sentezlenmiş olup bu liganda ait karakteristik özellikler  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, UV-Vis ve IR spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen bu ligand 6 dişli bir ligand olup  $N_2X_2$  ve pirrol terminal parçalarından donör özellikler göstermektedir. X yerine farklı atomlar getirilerek ligandın bir dizi analogu oluşturulmuştur. Ligandların DMF çözücüsü içerisinde geri dönüşümsüz olarak okside olduğu gözlenmiştir. Ayrıca  $H_2L$  ligandının -1.27 V da geri dönüşümsüz indirgenme dalgaları verdiği kaydedilmiştir.



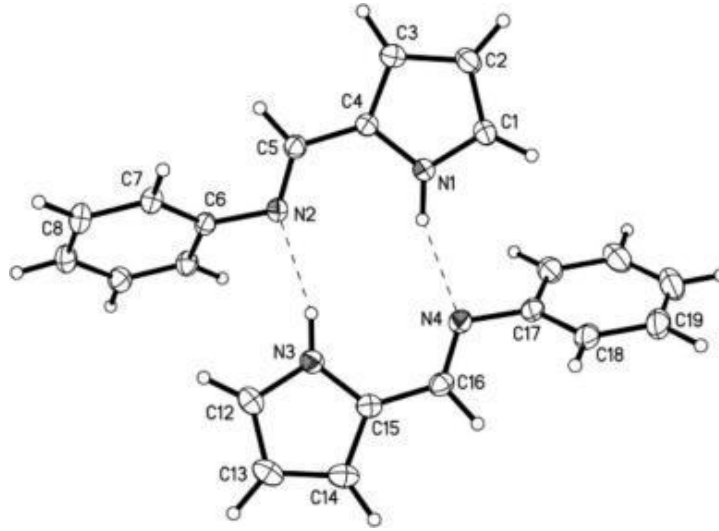
Şekil 32. [(1Z)-1H-Pyrrol-2-ylmethylene]{2-[2-{{[(1Z)-1H-pyrrol-2-ylmethylene]amino}phenoxy]ethoxy}phenyl} amine ligandı

Elde edilen ligandlar, Cu(II) ve Ni (II) asetat tetrahidrat çözeltileri ile muamele edilip  $CuL$ ,  $CuL^2$ ,  $CuL^3$ ,  $CuL^4$ ,  $NiL$ ,  $NiL^2$ ,  $NiL^3$ ,  $NiL^4$  kompleksleri elde edilmiştir. Siklik voltametri çalışmaları bütün bakır komplekslerinin elektrokimyasal olarak inaktif, nikel komplekslerinin ise daha yumuşak olan tyoeterler ile oksijen analoglarına göre daha hızlı bir şekilde okside olduğunu göstermiştir.



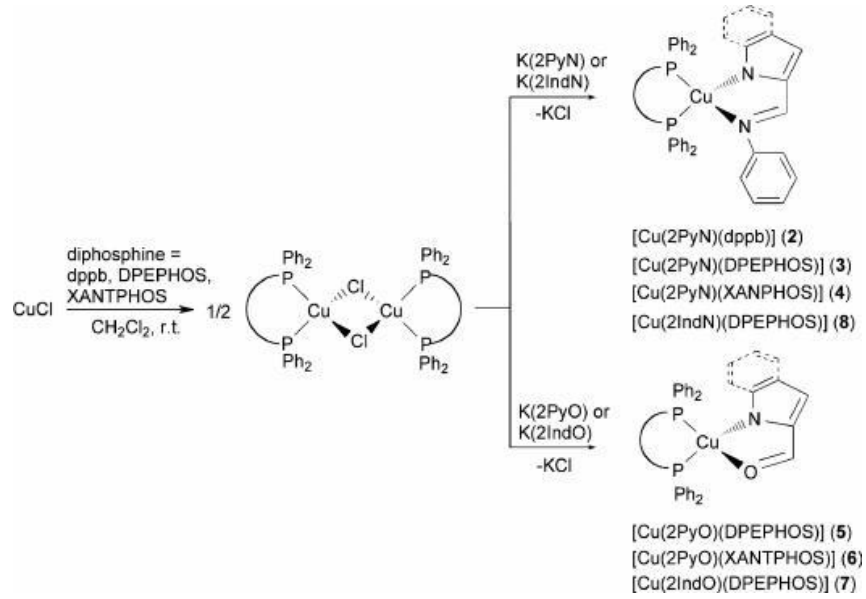
Şekil 33.  $NiL^3$  kompleksinin X-ışınları difraksiyon metodu ile elde edilen kristal molekül yapısı

Crestani ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada Pyrrole-2-phenylcarbaldimine (2PyN-H) ve indole-2-phenylcarbaldimine (2IndN-H) ligandları ile bu ligandlara ait Cu (I) komplekslerini sentezlemişlerdir. Elde edilen ligandların yapıları  $^1\text{H}$ -NMR ve X ışını difraksiyon yönteminden elde edilen veriler kullanılarak aydınlatılmıştır.



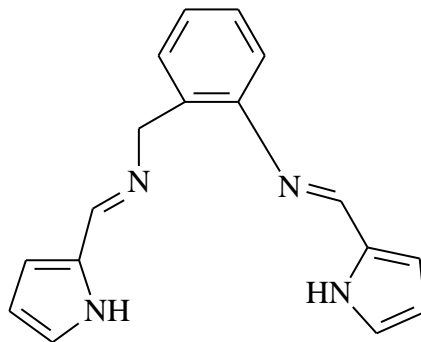
Şekil 34. Pyrrole-2-phenylcarbaldimine (2PyN-H) kristal yapısı

Karbaldimin türevleri kloroform içerisinde potasyum tersiyer butoksit kullanılarak deprotonize edilmiş ve  $(\text{N},\text{N})^-$  veya  $(\text{N},\text{O})^-$  donörlerini içeren iki dişli ligandlar elde edilmiştir. Deprotonize ligandların Cu (I) ile muamelesi sonucunda bakır (I) kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen komplekslerin fotofiziksel özellikleri katı fazda, solusyon ve dondurulmuş halde incelenmiştir. Komplekslerin termal olarak kararlı ve uzun ömürlü emisyon özelliklerine sahip oldukları gözlenmiştir.



Şekil 35. (2PyN-H) ve (2IndN-H) liganlarının Cu (I) komplekslerinin sentez yöntemi

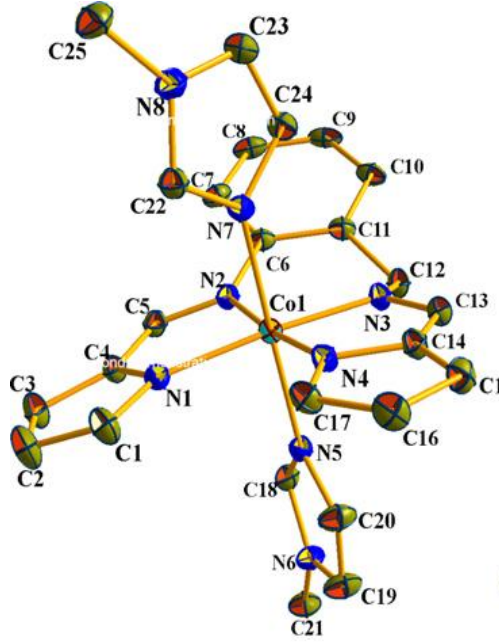
Asimetrik bir Schiff bazı liganı olan H<sub>2</sub> pyrabza, Meghdadi ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapmış oldukları bir çalışmada sentezlenip yayınlanmıştır. Elde edilen dört dişli liganın karakteristik özellikleri UV-Vis spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmıştır. H<sub>2</sub> pyrabza liganının elektrokimyasal davranışları üzerine yapılan çalışmalarda asetonitril çözücüsü içerisinde 1,5 ile 2,3 V arasında elektroaktif olduğu gözlenmiştir.



Şekil 36. H<sub>2</sub> pyrabza liganı

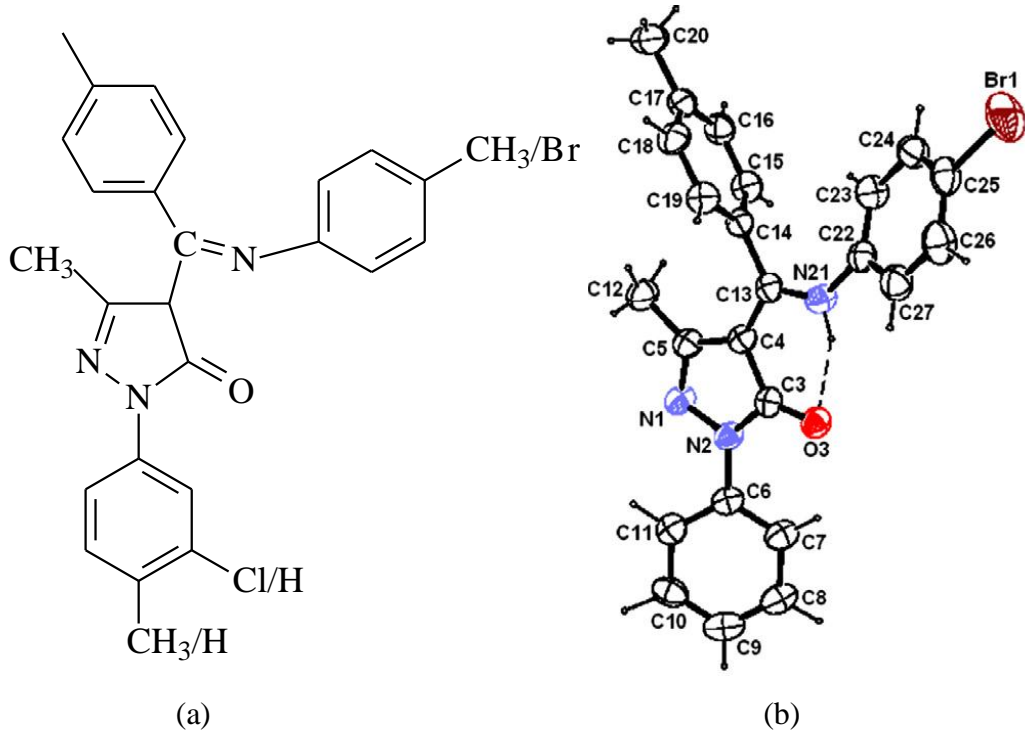
H<sub>2</sub> pyrabza liganının oda sıcaklığında Co(CH<sub>3</sub>-COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O bileşiği ve uygun amin bileşikleriyle muamelesinden Co (III) kompleksleri sentezlenmiştir. Bu kompleksler için koordinasyon geometrisi bozulmuş oktahedron olarak bulunmuştur. Yapılan

elektrokimyasal çalışmalar ilk indirgenme adımının Co (III/II), geri dönüşümsüz olduğunu ve aksiyele aminin doğasından güçlü bir şekilde etkilendiğini ortaya koymuştur. Co(II/I) indirgenme adımı ise asetonitril içerisinde ve 1.5- 2.2 V potansiyel aralığında ölçüldüğünde geri dönüşümsüz gerçekleşmiştir.



Şekil 37. H<sub>2</sub> pyrabza ligandının Co(III) kompleksi [trans-[Co(L)(N-MeIm)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub>]

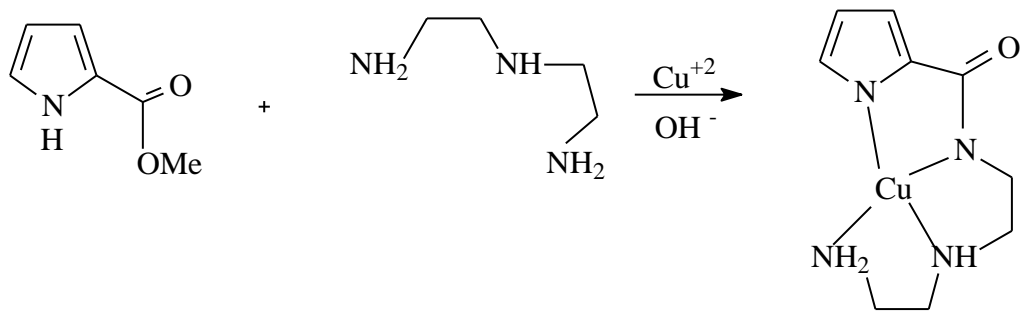
Jadeja ve arkadaşları 2011 yılında yayınladıkları bir çalışmada 5-Methyl-2-phenyl-4-(p-tolyl-p-tolylimino-methyl)-2,4-dihydro-pyrazol-3-one [PMP-T] schiff bazı ligandının ve bu liganda ait Cu (II) kompleksinin sentez yöntemlerini bildirmişlerdir. Elde edilen schiff bazı ligandının moleküler yapısı <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, UV-Vis spektroskopisi, kütle spektroskopisi ve tek kristal X ışınları difraksiyon metodu kullanılarak aydınlatılmıştır. Ligandın siklik voltametri özelliği araştırılmış ve 50-300 mV aralığında ligandın tersinmez özellik gösterdiği açıkça görülmüştür. Schiff bazlarının bitki hormonları üzerinde kayda değer aktivite gösterdiği bilindiği için ligandın buğdayın (*Triticum aestivum* L.) çimlenmesi üzerine inhibitör etkisi araştırılmıştır. Çalışmalar sonucunda ligandın büyümeyi %50 oranına kadar inhibe ettiği gözlemlenmiştir.



Şekil 38. (a) 5-Methyl-2-phenyl-4-(p-tolyl-p-tolylimino-methyl)-2,4-dihydropyrazol-3-one [ PMP-T] ligandı (b) Ligandın kristal molekül yapısı

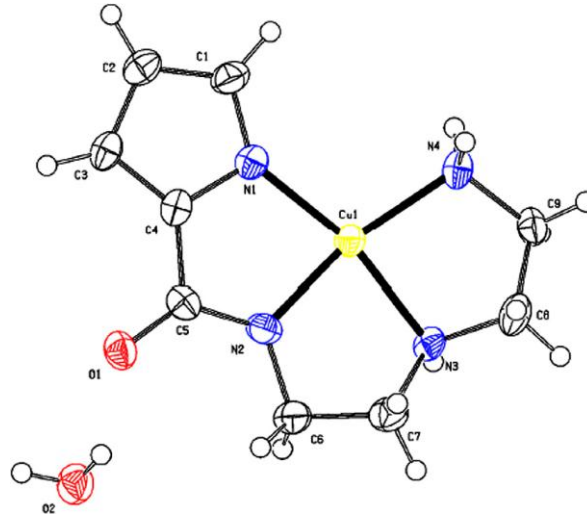
Aynı çalışmada [PMP-T] ligandının Cu (II) kompleksi sentezlenmiştir. Kompleksin genel organik çözücülerde çözünmediği yalnızca DMF ve DMSO içerisinde çözüldüğü molar iletkenlik değerlerinden de elektrolit olmayan bir doğaya sahip olduğu görülmüştür.

Golchoubian ve arkadaşları (2010), simetrik olmayan dört dişli bir ligandan yeni bir Cu (II) kompleksi sentezlemiştir. Bu sentez in-situ yöntemi ile tek basamakta gerçekleştirilmiştir.



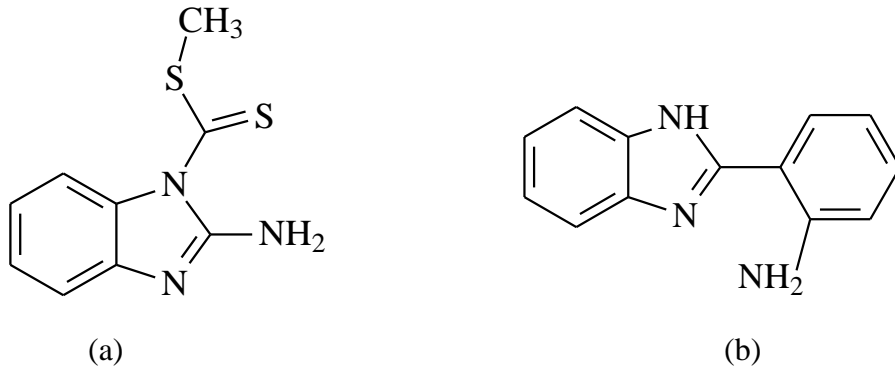
Şekil 39. İn-situ yöntemi ile tetradent ligandın Cu (II) kompleksinin sentezlenmesi

Elde edilen kompleks elemental analiz, IR, UV-Vis ve X-ışınları kristal yapı tayini metodları kullanılarak karakterize edilmiştir. Molekülün X-ışınları difraksiyon metodundan elde edilen kristal yapısı Cu(II) atomunun çevresinin kare düzlem olduğunu ortaya koymuştur. Cu(II) kompleksi pirrol ve amin grubunun deprotenize olmasından dolayı nötral karakterde bulunmuştur. Bu çalışma simetrik olmayan tetradent Cu(II) kompleksinin in- situ yöntemi ile dietilentriamin ve metil-2-pirrol karboksilatın kondenzasyonundan elde edilebileceğini göstermiştir.

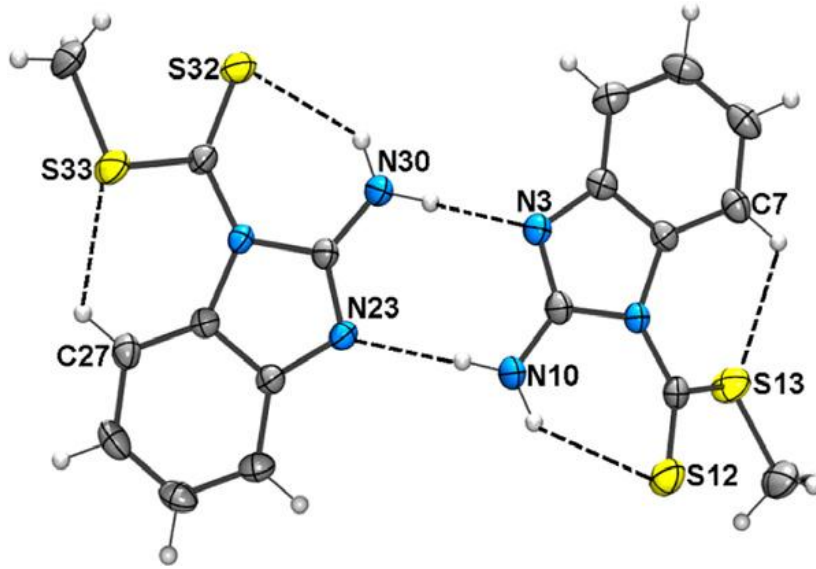


Şekil 40. Unsimetrik tetradent Cu (II) kompleksinin kristal molekül yapısı

Esparza ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada 1-(S-methylcarbodithioate)-2-aminobenzimidazole (L2) ligandı ile bu liganda ait Co (II) kompleksini ve 2-(2-Aminophenyl)-1H-benzimidazole (L3) ligandı ile bu liganda ait Ni (II) ve Co (II) komplekslerini sentezleyip yayınlamışlardır. L2 ligandının karakteristik özellikleri  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , IR, kütle spektroskopisi ve X ışınları difraksiyon yöntemi (L3) ligandının karakteristik özellikleri ise kütle, IR ve elemental analiz spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. L2 ligandı ile yapılan kompleksleştirme çalışmaları bu ligandın tek dişli bir ligand olarak davrandığı ancak ne aromatik amin ( $\text{Ar-NH}_2$ ) grubunun nede S-metil karboditiyat grubunun metal merkezle olan koordinasyonda yer almadığı, L3 ligandı ile yapılan kompleksleştirme çalışmaları ise bu ligandın iki dişli bir ligand olarak davrandığı, aromatik amin gruplarının da metalle olan koordinasyonda kullanıldığı sonuçlarını ortaya koymuştur.



Şekil 41. a) 1-(S-methylcarbodithioate)-2-aminobenzimidazole (L2) ligandı b) L3 ligandı

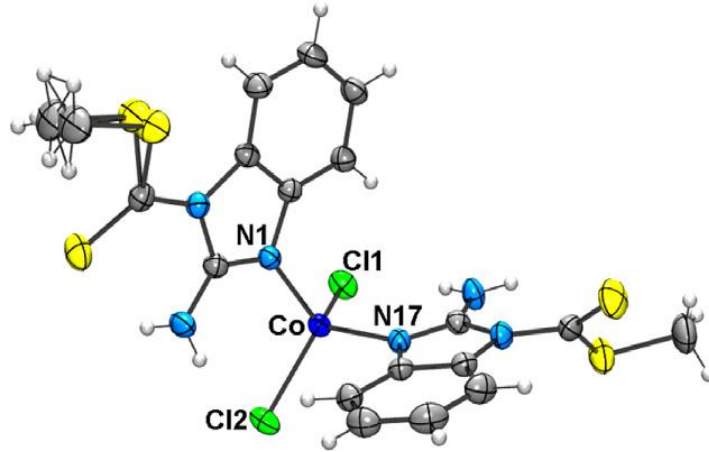


Şekil 42. L2 ligandları arasındaki hidrojen bağlarının kristal yapısı

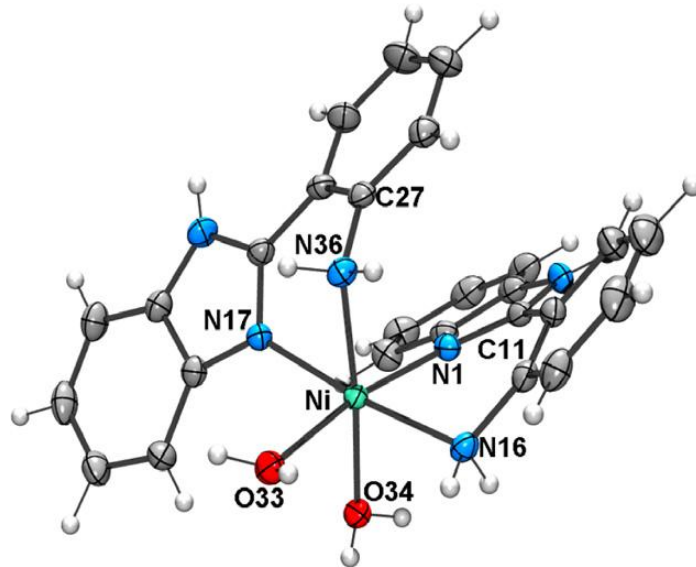
Bu çalışmada L2 ligandı kullanılarak Co (II), L3 ligandı kullanılarak Co (II) ve Ni (II) kompleksleri sentezlenmiştir. Her üç kompleksin moleküler yapısında X ışınları difraksiyon metodu ve UV-Vis spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Yapılan spektroskopik çalışmalar Co (II) iyonunun L2 ligandı ile olan koordinasyonunda tetrahedral yapıyı tercih ettiği, metil karboditiyat gruplarının ise koordinasyona katılmadığı sonuçlarını ortaya koymuştur. Tetrahedral yapının iki koordinasyonu halojen atomları tarafından sağlanmıştır. Co (II) metal iyonunun L3 ligandı ile olan kompleksleşme reaksiyonunda da metalin tetrahedral yapıyı tercih ettiği görülmüştür. Kompleksin kristal yapısı anilin grubunun azotundan metalle koordinasyonun sağlandığını teyit etmiştir. Ayrıca UV-Vis spektroskopisinden elde edilen veriler tetrahedral yapı ile uyumlu



bulunmuştur. Ni (II) metal iyonu ile L3 ligandının kompleksleştirme reaksiyonundan elde edilen ürünün kristal yapısı molekülün iki su molekülü ve iki ligand molekülü içerdiğini ortaya koymuştur. L3 ligandı bu komplekste anilin gruplarını metalle koordinasyon için kullanıp iki dişli ligand olarak davranmıştır. Molekül yapısı bozulmuş oktahedral olarak bulunmuştur.



Şekil 43. L2 ligandının Co (II) kompleksi,  $[\text{Co}(\text{L}2)_2\text{Cl}_2]$



Şekil 44. L3 ligandının Ni (II) kompleksi,  $[\text{Ni}(\text{L}3)_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

### 1.10. Metal Kompleksleri ve Kullanım Alanları

Metal komplekslerinden moleküler oksijen taşınmasında ve bazı reaksiyonların katalizlenmesinde yararlanılmaktadır. Ayrıca birçok ligand ile Cu(II) komplekslerinin biyolojik aktivite gösterdikleri de belirlenmiştir.

Aminoasitlerden oluşan Schiff bazları: nikel, krom, kobalt, kalay, rutenyum, çinko, kadmiyum ve demir gibi metal iyonları ile kompleks oluşturucu özelliğe sahip maddelerdir. Bu kompleksler, çeşitli endüstri dallarında kullanılırlar ve kimya biliminin birçok bölümünü ilgilendiren önemli bir sınıftır.

Yapılarında oksokrom grubu bulunan Schiff bazı metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır [83]. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında [84], bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak [85], kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında [86], polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak [87] ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanarak uçak yapımında, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde [88] ve daha birçok sanayi dalında kullanılırlar.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Aletler

İnfrared Spektrometresi	: Perkin Emler Spectrum One FT-IR Spektrometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
NMR Spektrofotometresi	: Varian Mercury 200 NMR Spektrometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
UV-Vis Spektrofotometresi	: Unicam-UV2-100 UV-Vis Spektrofotometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Kütle Spektrometresi	: Micromass Quatro LC/ULTIMA LC_MS MS (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Elementel Analiz	: Costech ECS 4010 Spektrometre (C, H, N, S) (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Magnetik moment ölçer	: Magnetik Süsseptibilite Balance Sherwood Scientific
Biyolojik aktivite ölçer	: Ölçümler Rize Üniversitesi'nde yapıldı.

### 2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

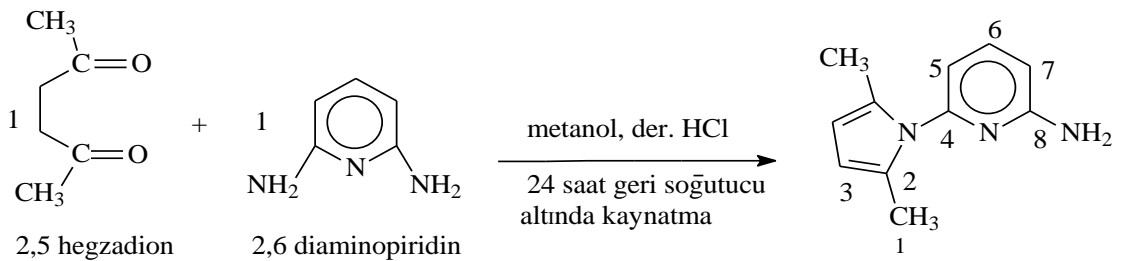
Metanol, 2,5-hegzadion, 2,6-diaminopiridin, 1,2-fenilendiamin, der. HCl, eter, bakır (II) perklorat hegzahidrat, nikel (II) perklorat hegzahidrat, kobalt (II) perklorat hegzahidrat, dimetil sülfoksit, etil alkol, dötörökloroform, kalsiyum klorür, difosfor pentaoksit. Çalışmada kullanılan ve aşağıda verilen tüm test mikroorganizmaları Hıfzıssıhha Refik Saydam Enstitüsü'nden (Ankara) elde edildi. *Escherichia coli* ATCC 25922, *Enterobacter aeruginosa* ATCC 13048, *Yersinia pseudotuberculosis* ATCC 911, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Listeria monositogenes* ATCC 43251, *Bacillus cereus* 709 ROMA, *Mycobacterium smegmatis* ATCC607, *Candida albicans* ATCC 60193, *Candida tropicalis* ATCC 13803 ve *Saccharomyces cerevisiae* RSKK 251. Kimyasallar 20 mg/ml konsantrasyonlarında DMSO'da çözüldü.

## 2.3. Orijinal Maddelerin Sentezi

### 2.3.1. 6-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin-2-amin Ligandının Sentezi (1)

100 mL lik yuvarlak dipli iki boyunlu bir balona (1.09 g, 10 mmol) 2,6-diaminopiridin ve 30 mL metanol ilave edildi. Karışım azot atmosferi altında ısıtılmak ve karıştırılmak sureti ile çözüldü. Bu çözelti üzerine (1.14 g, 10 mmol) azot atmosferi altında iken 2,5-hegzadion bileşiğinin 20 mL metanollü çözeltisi ve beş damla derişik HCl ilave edilip 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen yağimsı ürün 50 mL eter içerisinde çözümlenerek çözünmeyen kısım cam krozeden süzülerek uzaklaştırıldı. Eterli çözünen kısım oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Elde edilen açık-portakal renkli saf kristaller P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> yanında vakumda kurutuldu. E.n: 124-125 °C. Verim: 346 mg (%18.5).

Elementel Analiz	: C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 70.56; H: 6.95; N: 22.44;
Bulunan (%)	: C: 70.60; H: 6.92; N: 22.55;
IR(KBr tabletleri, cm <sup>-1</sup> )	: 3483, 3307 (NH <sub>2</sub> ) 3170 (Ar-H), 1626 (C=N);
<sup>1</sup> H-NMR(CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 7.55 (t, 1H, HC-6), 6.55 (d, 2H, HC-5, HC-7), 5.9 (s, 2H, HC-3), 3.35 (br, 2H, -NH <sub>2</sub> ), 2.13 (s, 6H, CH <sub>3</sub> -1);
UV-vis(DMSO), λ <sub>maks</sub> (nm)	: 355, 287, 254;
MS(m/z)EI	: 186 [M-1] <sup>+</sup> , 187 [M] <sup>+</sup> , 188 [M+1] <sup>+</sup> .

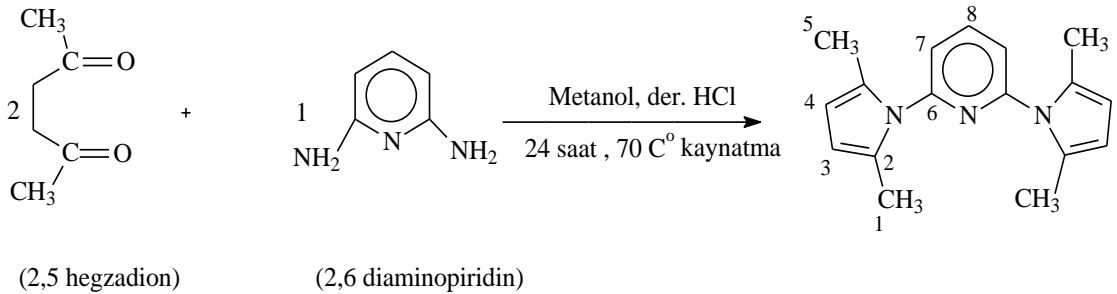


Şekil 45. (1) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.3.2. 2,6-bis(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin Ligandının Sentezi (2)

100 mL lik yuvarlak dipli iki boyunlu bir balona 2,6-diaminopiridin (1.09 g, 10 mmol) ve 30 mL metanol koyuldu. Karışım azot atmosferi altında ısıtılarak çözüldü. Üzerine (2.28 g, 20 mmol) 2,5-hegzadion bileşiğinin 20 mL metanoldeki çözeltisi azar azar ilave edildi. Karışma tamamlanınca beş damla derişik HCl ilave edilip, reaksiyon çözeltisi azot atmosferi ve geri soğutucu altında şiddetli karıştırılmak sureti ile 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen yağımsı ürün 50 mL eter içerisinde çözülerek çözünmeyen kısım cam krozeden süzülerek uzaklaştırıldı. Eterli çözünen kısım oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Elde edilen açık-portakal renkli saf kristaller P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> yanında vakumda kurutuldu. E.n: 150 °C. Verim: 1.9 g (%72).

Elementel Analiz	: C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 76.98; H: 7.16; N: 15.84;
Bulunan (%)	: C: 77.00; H: 7.26; N: 15.90;
IR(KBr tabletleri, cm <sup>-1</sup> )	: 3160 (Ar-H), 2900 (alif. C-H), 1590 (C=N);
<sup>1</sup> H-NMR(CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 2.16 (s, 6H, CH <sub>3</sub> -1), 2.17 (s, 6H, CH <sub>3</sub> -5), 5.90 (s, 4H, HC-3, HC-4), 7.27 (m, 2H, HC -7), 7.97 (m, 1H, HC-8);
UV-vis(DMSO), λ <sub>maks</sub> (nm)	: 320, 292, 246;
MS(m/z)EI	: 266 [M+1] <sup>+</sup> , 282 [M+H <sub>2</sub> O-1] <sup>+</sup> .

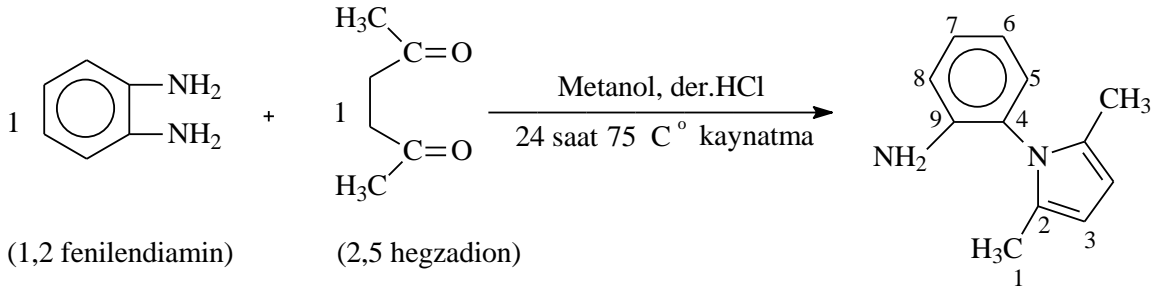


Şekil 46. (2) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.3.3. 2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)anilin Ligandının Sentezi (3)

100 mL lik yuvarlak dipli iki boyunlu bir balona 1,2-fenilendiamin (2.16 g, 20 mmol) ve 30 mL metanol koyuldu. Karışım azot atmosferi altında ısıtılarak çözüldü. Üzerine (2.28 g, 20 mmol) 2,5-hegzadion'un 20 mL metanoldeki çözeltisi azar azar ilave edildi. İlave tamamlandıktan sonra reaksiyon çözeltisine azot atmosferi altında iken beş damla derişik HCl ilave edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı azot atmosferi ve geri soğutucu altında kuvvetli şekilde karıştırılmak sureti ile 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon bittikten sonra metanol evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen yağimsı madde 50 mL eterde çözülerek çözünmeyen kısım süzgeç kağıdıyla uzaklaştırıldı. Çözülen eterli kısım oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı ve soluk pembe renkli saf kristaller izole edilerek P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> yanında vakumda kurutuldu. E.n: 75 °C. Verim: 2.046 g (%55).

Elementel Analiz	: C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 77.41; H: 7.52; N: 15.05;
Bulunan (%)	: C: 77.45; H: 7.58; N: 15.10;
IR(KBr tabletleri, cm <sup>-1</sup> )	: 3468-3366 (NH <sub>2</sub> ), 3038 (Ar-H), 2919 (alif. C-H), 1616 (C=N);
<sup>1</sup> H-NMR(CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 7.17 (m, 2H, HC-6, HC-7), 6.81 (d, 2H, HC-5, HC-8), 5.93 (s, 2H, HC-3), 3.45 (br, 2H, -NH <sub>2</sub> ), 1.98 (s, 6H, CH <sub>3</sub> -1);
UV-vis(DMSO), λ <sub>maks</sub> (nm)	: 305,270;
MS(m/z)EI	: 184 [M-2] <sup>+</sup> .

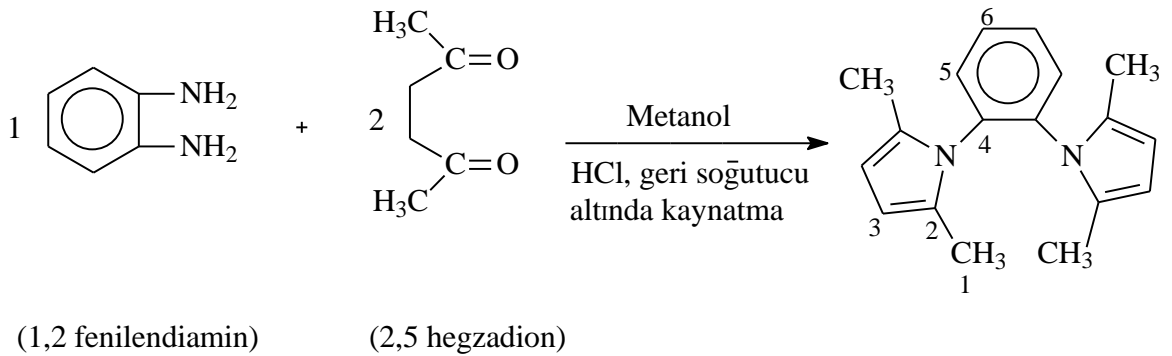


Şekil 47. (3) bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.3.4. 1,1'-(1,2-fenilen)-bis(2,5-dimetil-1H-pirrol) Ligandının Sentezi (4)

100 mL lik yuvarlak dipli iki boyunlu bir balona 1,2-fenilendiamin (1.08 g, 10 mmol) ve 30 mL metanol koyuldu. Karışım azot atmosferi altında ısıtılarak çözüldü. Üzerine (2.28 g, 20 mmol) 2,5-hegzadion'un 20 mL metanoldeki çözeltisi azar azar ilave edildi. Karışma tamamlanınca reaksiyon çözeltisine azot atmosferi altında beş damla derişik HCl ilave edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı azot atmosferi ve geri soğutucu altında kuvvetli şekilde karıştırılmak sureti ile 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çöken katı madde cam krozeden süzülerek uzaklaştırıldı. Geriye kalan reaksiyon çözeltisine damla damla su ilave edilerek katı ürün çöktürüldü. Çöken katı madde cam süzgeçten süzülerek ayrıldı. Elde edilen soluk kahve renkli katı madde vakumda P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> yanında kurutuldu. E.n: 132 °C. Verim: 1.58 g (%60).

Elementel Analiz	: C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 81.81; H: 7.57; N: 10.60;
Bulunan (%)	: C: 81.86; H: 7.61; N: 10.57;
IR(KBr tabletleri, cm <sup>-1</sup> )	: 3109 (Ar-H), 2920 (alif. C-H), 1623 (C=N);
<sup>1</sup> H-NMR(CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	: 7.45 (m, 2H, HC-6), 7.30 (m, 2H, HC-5), 1.89 (s, 12H, CH <sub>3</sub> -1), 5.83 (s, 4H, HC-3);
UV-vis(DMSO), λ <sub>maks</sub> (nm)	: 304, 291, 275, 260;
MS(m/z)EI	: 263 [M-1] <sup>+</sup> , 264 [M] <sup>+</sup> , 265 [M+1] <sup>+</sup> .

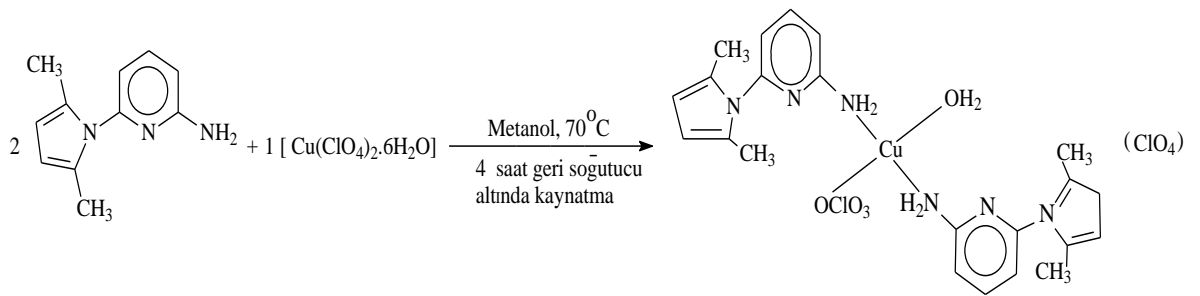


Şekil 48. (4) bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.3.5. 6-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin-2-amin Ligandının Bakır (II) Kompleksinin Sentezi (5)

0.4 g, 2.1 mmol (1) bileşiği, 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu bir balona koyuldu. Üzerine 20 mL metanol ilave edilerek karıştırılmak sureti ile çözünmesi sağlandı. 0.39 g, 1.05 mmol  $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 'ın 20 mL metanoldeki çözeltisi, ligand çözeltisi üzerine yavaşça ilave edildi. Karışım iki saat sürekli olarak karıştırıldıktan sonra  $70^\circ\text{C}$ 'de dört saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı cam krozedden süzülerek çöken kısım ayrıldı. Elde edilen koyu kahve renkli katı ürün 20 mL alkol ve daha sonra dietil eter ile yıkandıktan sonra vakumda kalsiyum klorür yanında kurutuldu. E.n:  $>300^\circ\text{C}$ . (bozunma) Verim: 0.44 g (%64).

Elementel Analiz	: $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_9\text{Cl}_2\text{Cu}$
Hesaplanan (%)	: C: 40.39; H: 4.28; N: 12.85; Cu: 9.71;
Bulunan (%)	: C: 40.44; H: 4.27; N: 12.81; Cu: 9.76;
IR(KBr tabletleri, $\text{cm}^{-1}$ )	: 3472, 3203 ( $\text{NH}_2$ ), 3540, 530 ( $\text{M}-\text{H}_2\text{O}$ ), 3070 (Ar-H), 1618 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1150, 1120, 1079, 1020, 625 ( $\text{ClO}_4$ ), 450 ( $\text{M}-\text{N}$ );
UV-vis(DMSO), $\lambda_{\text{maks}}$ (nm)	: 480, 311, 265, 234;
MS(m/z)EI	: 553 $[\text{M}-1]^+$ , 554 $[\text{M}]^+$ .



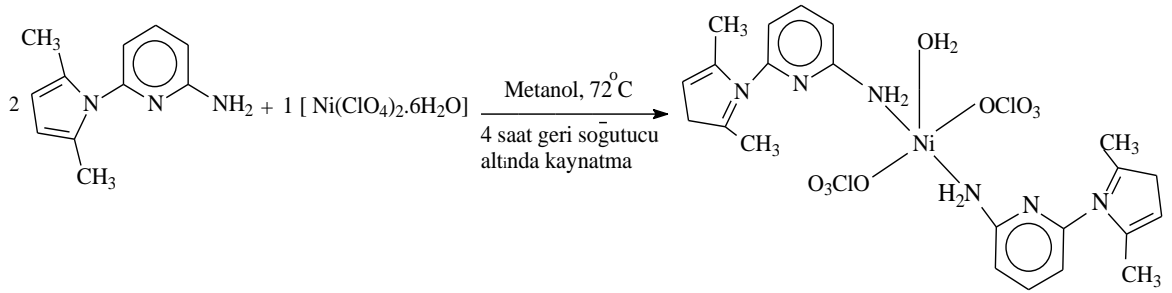
Şekil 49. (5) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu



### 2.3.6. 6-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin-2-amin Ligandının Nikel (II) Kompleksinin Sentezi (6)

100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu bir balona 0.3 g, 1.6 mmol (1) bileşiği koyulup, üzerine 20 mL metanol ilave edildi. Karıştırılmak ve ısıtılmak sureti ile ligandın çözünmesi sağlandı. Ligand çözeltisi üzerine 0.29 g, 0.80 mmol  $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 'ın 20 mL metanoldeki çözeltisi yavaşça ilave edilip, karışım iki saat sürekli olarak karıştırıldı. Daha sonra  $72^\circ\text{C}$ 'de dört saat geri soğutucu altında kaynatılarak devam ettirilen reaksiyon bu sürenin sonunda çözeltisi deriştirilerek açık havada kristallenmeye bırakıldı. Elde edilen kırmızı-kahve renkli kristaller kalsiyum klorür yanında vakumda kurutuldu. E.n:  $>300^\circ\text{C}$ . (bozunma) Verim: 0.315 g (%61).

Elementel Analiz	: $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_9\text{Cl}_2\text{Ni}$
Hesaplanan (%)	: C: 40.63; H: 4.30; N: 12.92; Ni: 9.03;
Bulunan (%)	: C: 40.60; H: 4.28; N:12.88; Ni: 9.00;
IR(KBr tabletleri, $\text{cm}^{-1}$ )	: 3545, 540 (M-H <sub>2</sub> O), 3367, 3214 (NH <sub>2</sub> ), 3080 (Ar-H), 1614 (C=N), 1080, 1020 (ClO <sub>4</sub> ), 430 (M-N);
UV-vis(DMSO), $\lambda_{\text{maks}}$ (nm)	: 477, 312, 275, 241;
MS(m/z)EI	: 663 $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}-5]^+$ .



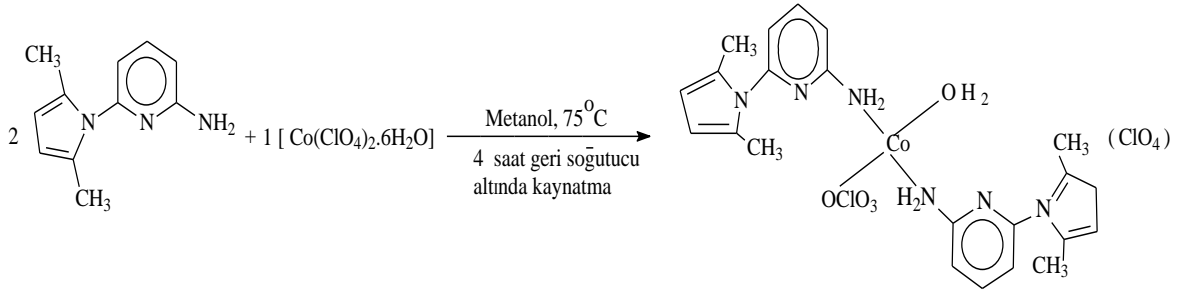
Şekil 50. (6) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.3.7. 6-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin-2-amin Ligandının Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi (7)

0.187 g, 1 mmol (1) bileşiği, 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu bir balona koyulup üzerine 20 mL metanol ilave edildi. Karıştırılmak ve ısıtılmak sureti ile ligandın

çözünmesi sağlandı. Ligand çözeltisi üzerine 0.182 g, 0.5 mmol  $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 'ın 20 mL metanoldeki çözeltisi yavaşça ilave edilip, karışım iki saat sürekli olarak karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon çözeltisi  $75^\circ\text{C}$ 'de dört saat geri soğutucu altında kaynatıldı ve bu süre sonunda reaksiyon çözücüsü evapore edilerek uzaklaştırıldı. Ele geçen kahve renkli katı ürün 20 mL alkol ve daha sonra dietil eter ile yıkandıktan sonra vakumda kalsiyum klorür yanında kurutuldu. E.n:  $150^\circ\text{C}$ . Verim: 0.175 g (%54).

Elementel Analiz	: $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_9\text{Cl}_2\text{Co}$
Hesaplanan (%)	: C: 40.64; H: 4.31; N: 12.93; Co: 9.06;
Bulunan (%)	: C: 40.59; H: 4.35; N: 12.87; Co: 9.10;
IR(KBr tabletleri, $\text{cm}^{-1}$ )	: 3554, 520 (M- $\text{H}_2\text{O}$ ), 3310, 3240 ( $\text{NH}_2$ ), 3170 (Ar-H), 1610 (C=N), 1070, 1030, 625 ( $\text{ClO}_4$ ), 425 (M-N);
UV-vis(DMSO), $\lambda_{\text{maks}}$ (nm)	: 510, 311, 297, 235;
MS(m/z)EI	: 551 $[\text{M}+1]^+$ .



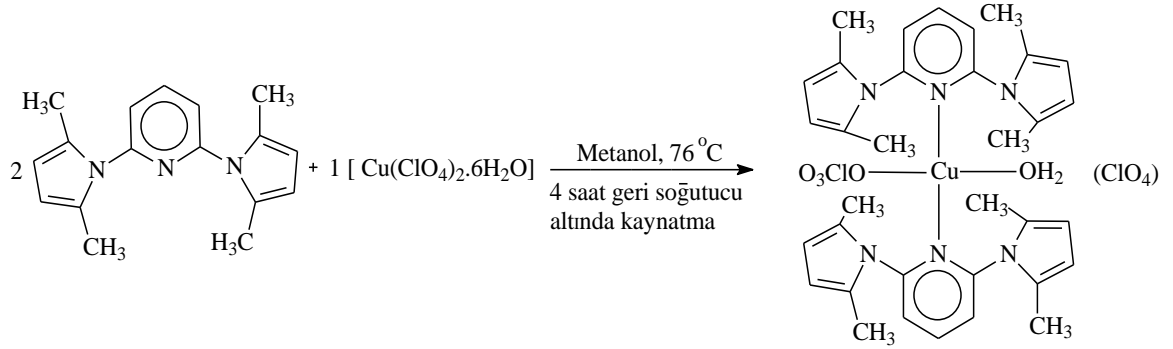
Şekil 51. (7) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.3.8. 2,6-bis(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin Ligandının Bakır (II) Kompleksinin Sentezi (8)

0.530 g, 2 mmol (2) bileşiği, 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu bir balona koyulup üzerine 20 mL metanol ilave edildi. Isıtılmak ve karıştırılmak sureti ile ligandın çözünmesi sağlandı. Ligand çözeltisi üzerine 0.370 g, 1 mmol  $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 'ın 20 mL metanoldeki çözeltisi yavaşça ilave edilerek karışım iki saat sürekli olarak karıştırıldı. Daha sonra  $76^\circ\text{C}$ 'de dört saat geri soğutucu altında kaynatılan reaksiyon karışımı, bu sürenin sonunda cam krozeden süzülerek çöken katı madde ayrıldı. Elde edilen koyu kahve

renkli katı ürün etanol ve eter ile birer kez yıkanıp vakumda kalsiyum klorür yanında kurutuldu. Verim: 276.9 g (%34).

Elementel Analiz	: C <sub>34</sub> H <sub>40</sub> N <sub>6</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> Cu
Hesaplanan (%)	: C: 50.33; H: 4.93; N: 10.36; Cu: 7.83;
Bulunan (%)	: C: 50.38; H: 4.90; N: 10.32; Cu: 7.86;
IR(KBr tabletleri, cm <sup>-1</sup> )	: 3550 (M-H <sub>2</sub> O), 3060 (Ar-H), 1570 (C=N), 1120, 1106, 1070, 1028, 625 (ClO <sub>4</sub> ), 460 (M-N);
UV-vis(DMSO), λ <sub>maks</sub> (nm)	: 487, 345, 274, 240;
MS(m/z)EI	: 711 [M] <sup>+</sup> .



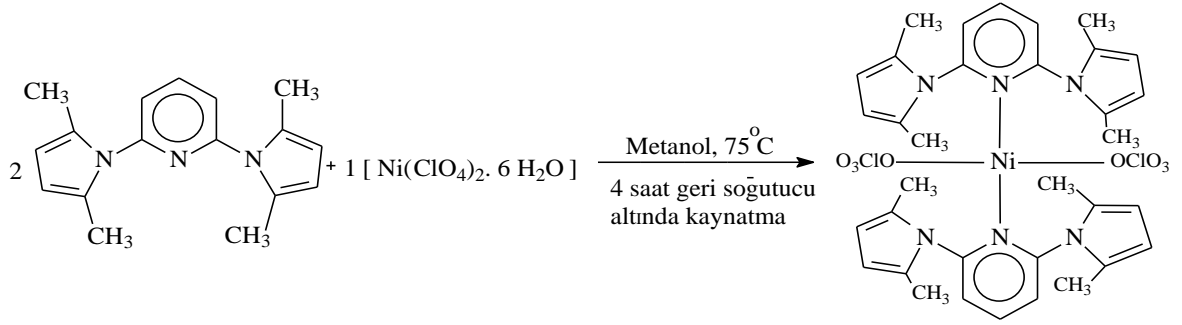
Şekil 52. (8) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.3.9. 2,6-bis(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin Ligandının Nikel (II) Kompleksinin Sentezi (9)

100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu bir balona 0.529 g, 2 mmol (2) bileşiği koyulup, üzerine 20 mL metanol ilave edildi. Isıtılmak ve karıştırılmak sureti ile ligandın çözünmesi sağlandı. Ligand çözeltisi üzerine 0.366 g, 1 mmol  $[Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ 'ın 20 mL metanoldeki çözeltisi yavaşça ilave edilerek reaksiyon iki saat süre ile sürekli olarak karıştırıldı. Daha sonra 75 °C'de dört saat geri soğutucu altında kaynatılan reaksiyon karışımı içerisinde çöken katı madde cam krozeden süzülerek ayrıldı. Ele geçen kırmızı-kahve renkli katı ürün etanol ve eter ile birer kez yıkanıp vakumda kalsiyum klorür yanında kurutuldu. Verim: 200.7 mg (%25.5).

Elementel Analiz	: C <sub>34</sub> H <sub>38</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> Ni
------------------	--

Hesaplanan (%)	: C: 51.77; H: 4.82; N: 10.65; Ni: 7.44;
Bulunan (%)	: C: 51.80; H: 4.88; N: 10.60; Ni: 7.40
IR(KBr tabletleri, $\text{cm}^{-1}$ )	: 3050 (Ar-H), 1565 (C=N), 1090, 1037 ( $\text{ClO}_4$ ), 440 (M-N);
UV-vis(DMSO), $\lambda_{\text{maks}}$ (nm)	: 477, 290, 257, 242;
MS(m/z)EI	: 788 $[\text{M}]^+$ , 791 $[\text{M}+3]^+$ .



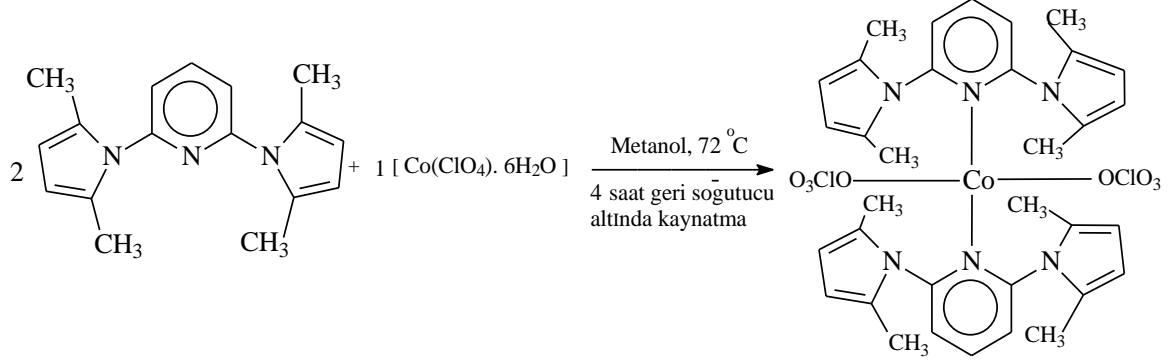
Şekil 53. (9) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.3.10. 2,6-bis(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin Ligandının Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi (10)

0.53 g, 2 mmol (2) bileşiği, 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu bir balona koyulup üzerine 20 mL metanol ilave edildi. Isıtılarak ve karıştırılarak ligandın çözünmesi sağlandı. Ligandın metanollü çözeltisi üzerine 0.366 g, 1 mmol  $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 'ın 20 mL metanoldeki çözeltisi yavaşça ilave edilip, iki saat süre ile sürekli olarak karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon çözeltisi  $72^\circ\text{C}$ 'de dört saat geri soğutucu altında kaynatıldı ve bu sürenin sonunda çözelti içerisinde çöken katı madde cam krozeden süzülerek ayrıldı. Elde edilen kahve renkli katı ürün etanol ve eter ile birer kez yıkanarak vakumda kalsiyum klorür yanında kurutuldu. E.n:  $135^\circ\text{C}$ .(bozunma) Verim: 442.5 mg (%56).

Elementel Analiz	: $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Co}$
Hesaplanan (%)	: C: 51.77; H: 4.82; N: 10.65; Co: 7.47;
Bulunan (%)	: C: 51.80; H: 4.80; N: 10.59; Co: 7.50;
IR(KBr tabletleri, $\text{cm}^{-1}$ )	: 3070 (Ar-H), 1565 (C=N), 1078, 1030 ( $\text{ClO}_4$ ), 430 (M-N);

UV-vis(DMSO),  $\lambda_{\text{maks}}$  (nm) : 479, 295, 252, 230;  
 MS(m/z)EI : 789 [M+1]<sup>+</sup>.

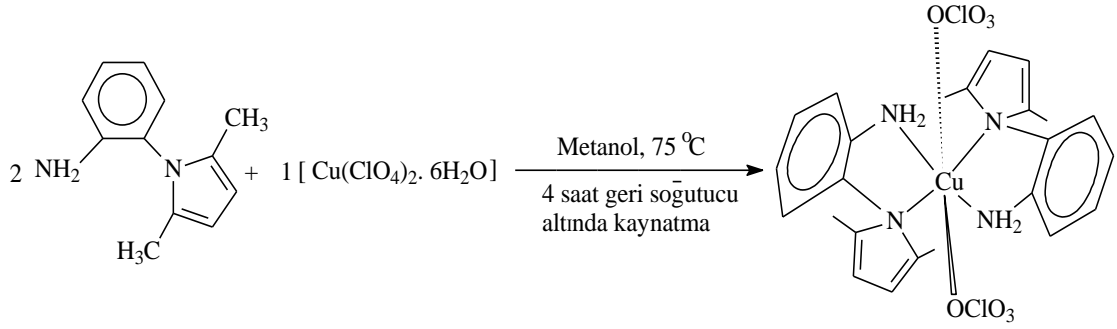


Şekil 54. (10) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.3.11. 2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)anilin Ligandının Bakır (II) Kompleksinin Sentezi (11)

0.186 g, 1 mmol (3) bileşiği, 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu bir balona koyulup üzerine 20 mL metanol ilave edildi. Isıtılmak ve karıştırılmak sureti ile ligandın çözünmesi sağlandı. Ligandın metanollü çözeltisi üzerine 0.185 g, 0.5 mmol [Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]'ın 20 mL metanoldeki çözeltisi yavaşça ilave edilip, reaksiyon çözeltisi iki saat süre ile sürekli olarak karıştırıldı. Daha sonra geri soğutucu altında dört saat kaynatılan reaksiyon karışımı içerisinde çöken katı, çözelti cam krozedden süzülerek ayrıldı. Elde edilen siyah renkli katı ürün alkol ve eter ile yıkanıp vakumda kalsiyum klorür yanında kurutuldu. Verim: 0.288 g (%91).

Elementel Analiz : C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>Cu  
 Hesaplanan (%) : C: 45.38; H: 4.41; N: 8.82; Cu: 10.00;  
 Bulunan (%) : C: 45.35; H: 4.44; N: 8.90; Cu: 10.05;  
 IR(KBr tabletleri, cm<sup>-1</sup>) : 3420-3368 (NH<sub>2</sub>), 3066 (Ar-H), 1618 (C=N), 1087-1020 (ClO<sub>4</sub>), 450 (M-N);  
 UV-vis(DMSO),  $\lambda_{\text{maks}}$  (nm) : 677, 626, 466, 340, 270;  
 MS(m/z)EI : 636.6 [M+2]<sup>+</sup>, 663.5 [M+1.5(H<sub>2</sub>O)+2H]<sup>+</sup>.

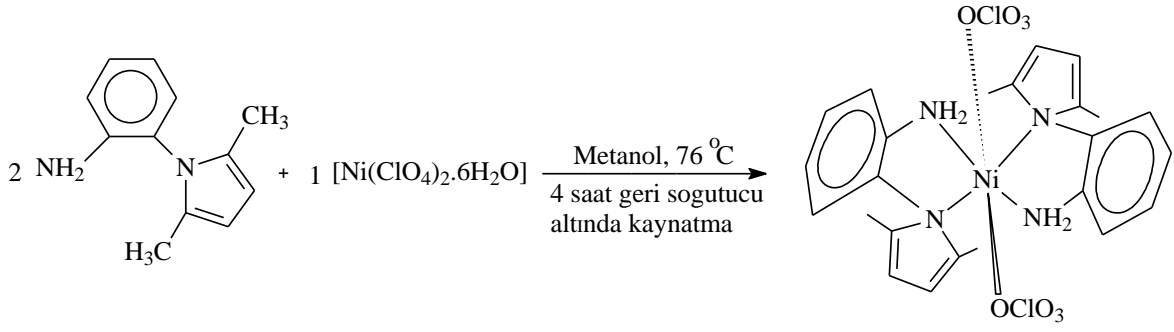


Şekil 55. (11) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.3.12. 2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)anilin Ligandının Nikel (II) Kompleksinin Sentezi (12)

0.186 g, 1 mmol (3) bileşiği, 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu bir balona koyulup üzerine 20 mL metanol ilave edildi. Isıtılmak ve karıştırılmak sureti ile ligandın çözünmesi sağlandı. Ligandın metanollü çözeltisi üzerine 0.183 g, 0.5 mmol  $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 'ın 20 mL metanoldeki çözeltisi azar azar ilave edilip, reaksiyon çözeltisi iki saat süre ile sürekli olarak karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon geri soğutucu altında dört saat devam ettirildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı cam krozedden süzülerek çöken katı madde ayrıldı. Elde edilen mavi renkli katı ürün alkol ve eter ile yıkayıp vakumda kalsiyum klorür yanında kurutuldu. Verim: 0.185 g (%59).

Elementel Analiz	: $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Ni}$
Hesaplanan (%)	: C: 45.78; H: 4.45; N: 8.90; Ni: 9.33;
Bulunan (%)	: C: 45.76; H: 4.42; N: 8.94; Ni: 9.37;
IR(KBr tabletleri, $\text{cm}^{-1}$ )	: 3445-3368 ( $\text{NH}_2$ ), 3038 (Ar-H), 1617 (C=N), 1088-1021 ( $\text{ClO}_4$ ), 430 (M-N);
UV-vis(DMSO), $\lambda_{\text{maks}}$ (nm)	: 690, 414, 325, 292, 260;
MS(m/z)EI	: 625 $[\text{M}-4]^+$ , 627 $[\text{M}-2]^+$ , 629 $[\text{M}]^+$ .

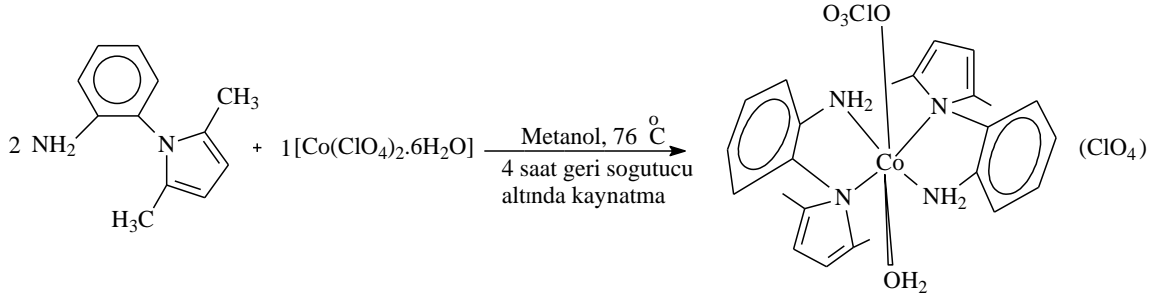


Şekil 56. (12) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.3.13. 2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)anilin Ligandının Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi (13)

100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu bir balona 0.186 g, 1 mmol (3) bileşiği koyulup, üzerine 20 mL metanol ilave edildi. Isıtılmak ve karıştırılmak sureti ile ligandın çözünmesi sağlandı. Ligandın metanollü çözeltisi üzerine 0.183 g, 0.5 mmol [Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O]'ın 20 mL metanoldeki çözeltisi azar azar ilave edilip, reaksiyon çözeltisi iki saat süre ile sürekli olarak karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon çözeltisi 76 °C'de dört saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı cam krozedden süzülerek çöken katı madde ayrıldı. Elde edilen füme renkli katı ürün alkol ve eter ile yıkanıp vakumda kalsiyum klorür yanında kurutuldu. E.n: 156-157 °C. Verim: 0.125 g (%38.5).

Elementel Analiz	: C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> Co
Hesaplanan (%)	: C: 44.41; H: 4.62; N: 8.63; Co: 9.08;
Bulunan (%)	: C: 44.37; H: 4.65; N: 8.68; Co: 9.12;
IR(KBr tabletleri, cm <sup>-1</sup> )	: 3467-3413 (NH <sub>2</sub> ), 3410 (O-H), 3025 (Ar-H), 1617 (C=N), 1150, 1120, 1080, 1030, 624 (ClO <sub>4</sub> ), 520 (M-H <sub>2</sub> O), 445 (M-N);
UV-vis(DMSO), λ <sub>maks</sub> (nm)	: 685, 441, 350, 275;
MS(m/z)EI	: 567 [M+H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> .



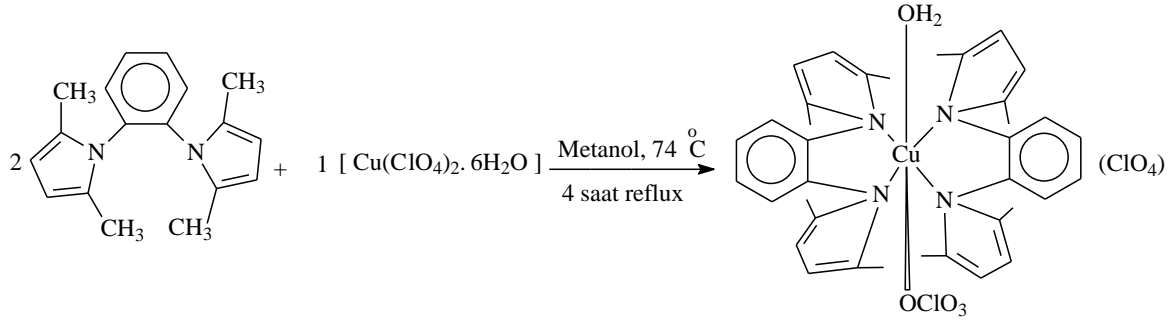
Şekil 57. (13) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.3.14. 1,1'-(1,2-fenilen)bis(2,5-dimetil-1H-pirrol) Ligandının Bakır (II) Kompleksinin Sentezi (14)

0.18 g, 0.68 mmol (4) bileşiği, 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu bir balona koyulup üzerine 20 mL metanol ilave edildi. Isıtılarak ve karıştırılarak ligandın çözünmesi sağlandı. Ligandın metanollü çözeltisi üzerine 0.126 g, 0.34 mmol  $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 'ın 20 mL metanoldeki çözeltisi azar azar ilave edilip, reaksiyon çözeltisi iki saat süre ile sürekli olarak karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon 74 °C'de dört saat geri soğutucu altında kaynatılarak devam ettirildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı cam krozedden süzülerek çöken katı madde ayrıldı. Elde edilen koyu pembe renkli katı ürün alkol ve eter ile yıkanıp vakumda kalsiyum klorür yanında kurutuldu. Verim: 0.140 g (%51).

Elementel Analiz	: $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_9\text{Cl}_2\text{Cu}$
Hesaplanan (%)	: C: 53.36; H: 5.18; N: 6.91; Cu: 7.84;
Bulunan (%)	: C: 53.40; H: 5.24; N: 6.86; Cu: 7.82;
IR(KBr tabletleri, $\text{cm}^{-1}$ )	: 3406 (O-H), 3107 (Ar-H), 1622 (C=N), 1146, 1113, 1083, 1023, 636 ( $\text{ClO}_4$ ), 556 (M- $\text{H}_2\text{O}$ ), 460 (M-N);
UV-vis(DMSO), $\lambda_{\text{maks}}$ (nm)	: 630, 499, 379, 363, 253;
MS(m/z)EI	: 711 $[\text{M}+1]^+$ .



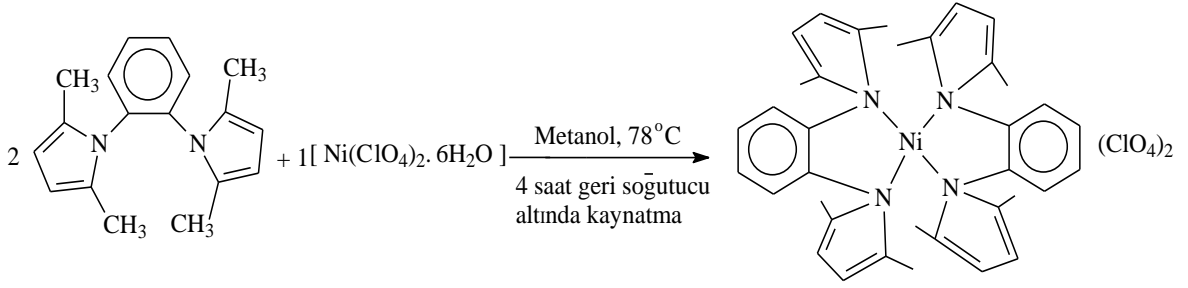


Şekil 58. (14) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.3.15. 1,1'-(1,2-fenilen)bis(2,5-dimetil-1H-pirrol) Ligandının Nikel (II) Kompleksinin Sentezi (15)

100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu bir balona 0.272 g, 1.03 mmol (4) bileşiği koyulup, üzerine 20 mL metanol ilave edildi. Isıtılmak ve karıştırılmak sureti ile ligandın çözünmesi sağlandı. Ligand çözeltisi üzerine 0.188 g, 0.515 mmol  $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 'ın 20 mL metanoldeki çözeltisi yavaşça ilave edilerek, reaksiyon karışımı iki saat süre ile sürekli olarak karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon çözeltisi  $78\text{ }^\circ\text{C}$ 'de dört saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı cam krozedden süzülerek çöken katı madde ayrıldı. Elde edilen krem renkli madde alkol ve eter ile yıkanıp vakumda kalsiyum klorür yanında kurutuldu. Verim: 0.22 g (%54.5).

Elementel Analiz	: $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Ni}$
Hesaplanan (%)	: C: 55.03; H: 5.09; N: 7.13; Ni: 7.47;
Bulunan (%)	: C: 55.05; H: 5.13; N: 7.15; Ni: 7.52;
IR(KBr tabletleri, $\text{cm}^{-1}$ )	: 3054 (Ar-H), 1623 (C=N), 1144, 1120, 627 ( $\text{ClO}_4$ ), 475 (M-N);
UV-vis(DMSO), $\lambda_{\text{maks}}$ (nm)	: 479, 440, 345, 299, 284;
MS(m/z)EI	: 585 $[\text{M}-1]^+$ .

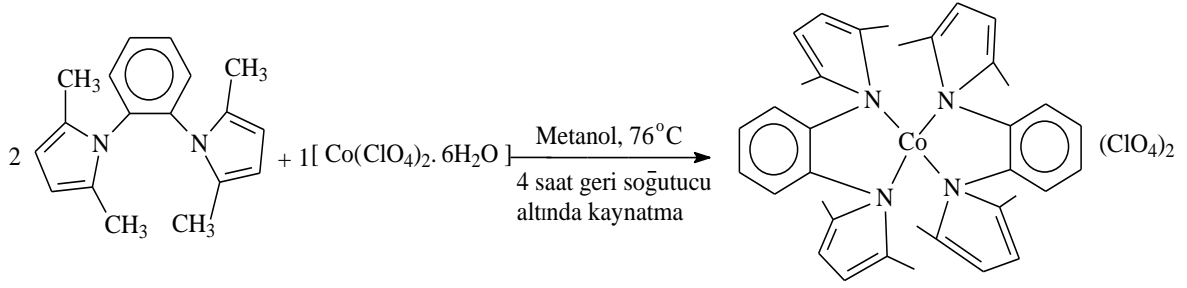


Şekil 59. (15) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.3.16. 1,1'-(1,2-fenilen)bis(2,5-dimetil-1H-pirrol) Ligandının Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi (16)

0.264 g, 1 mmol (4) bileşiği, 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu bir balona koyulup üzerine 20 mL metanol ilave edildi. Isıtılmak ve karıştırılmak sureti ile ligandın çözünmesi sağlandı. Ligandın metanollü çözeltisi üzerine 0.183 g, 0.5 mmol [Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]'ın 20 mL metanoldeki çözeltisi azar azar ilave edilerek, reaksiyon çözeltisi iki saat süre ile sürekli olarak karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon 76 °C'de dört saat geri soğutucu altında kaynatılarak devam ettirildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı cam krozedden süzülerek çöken katı madde ayrıldı. Elde edilen kahve-bordo renkli katı madde alkol ve eter ile yıkanıp vakumda kalsiyum klorür yanında kurutuldu. E.n: 156-157 °C. Verim: 0.28 g (%71).

Elementel Analiz	: C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> Co
Hesaplanan (%)	: C: 54.89; H: 5.08; N: 7.11; Co: 7.48;
Bulunan (%)	: C: 54.93; H: 5.13; N: 7.09; Co: 7.51;
IR(KBr tabletleri, cm <sup>-1</sup> )	: 3099 (Ar-H), 1619 (C=N), 1140,1120, 624 (ClO <sub>4</sub> ), 455 (M-N);
UV-vis(DMSO), λ <sub>maks</sub> (nm)	: 520, 467, 330, 305, 284;
MS(m/z)EI	: 587 [M-1] <sup>+</sup> .



Şekil 60. (16) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyon

#### 2.4. Agar Kuyucuk Difüzyon Metodu

Kimyasalların antimikrobiyal aktivitelerinin ölçülmesinde agar kuyucuk difüzyon metodu kullanıldı [89, 90]. Test edilecek bakterilerin bir gecelik kültürlerinden Mueller Hinton sıvı besiyeri içinde (MHB) (Difco, Detroit, MI) yaklaşık olarak  $10^6$  cfu/ml (koloni oluşturan birim=colony forming unit) olacak şekilde dilüsyonları hazırlandı. Önceden hazırlanmış MH agar besiyeri üzerine ekimleri yapıldı. Mayalar için maya ekstrelı sıvı besiyeri (YE) (Difco, Detroit, MI) kullanılarak  $10^7$  cfu/ml olacak şekilde dilüsyonları hazırlandı ve önceden hazırlanmış Poteto Dextrose agar (PDA) (Difco, Detroit, MI) besiyerlerine ekildi. Ekimleri tamamlanan besiyerleri üzerinde, steril cam boru yardımıyla 2 cm aralıklarda, 5 mm çapında kuyucuklar açıldı. Her bir kuyucuğa kimyasal stok çözeltilerinden 500  $\mu\text{g}/50 \mu\text{l}$  olacak şekilde damlatıldı. Bakteri ihtiva eden petriler 24 saat, maya ihtiva eden petriler 48 saat  $35^\circ\text{C}$ 'de inkübe edildiler. İnkübasyondan sonra bir cetvel yardımıyla üremenin engellendiği zon çapları ölçüldü. Standart kontrol ilaç olarak bakteriler için Ampisilin (10 $\mu\text{g}$ ) ve Streptomycin (10 $\mu\text{g}$ ), mayalar için fluconazole (5 $\mu\text{g}$ ) ve standart çözücü kontrolü olarak DMSO kullanıldı.

### 3. BULGULAR

Bu çalışmada literatüre kayıtlı olmayan 14 yeni bileşik sentezlenmiştir. Ayrıca literatüre kayıtlı 2 bileşik de farklı bir yöntemle sentezlenmiş olup, elde edilen tüm bileşikler antimikrobiyal aktiviteleri bakımından değerlendirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR, kütle, elementel analiz ve magnetik susseptibilite verileri kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklere ait magnetik susseptibilite ölçümleri ile antimikrobiyal özelliklerin incelenmesi Rize Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları alınırken çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklere ait UV-Vis spektrumları alınırken çözücü olarak DMSO kullanılmış, spektrumda ortaya çıkan  $\lambda_{maks}$  değerleri saptanmıştır. Çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri hazırlanarak alınmış ve bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. Oda sıcaklığında magnetik susseptibiliteleri ölçülen bu yeni bileşiklerin yapıları, LC-MS/ MS tekniğine göre alınan kütle spektrumları ile desteklenmiştir. Antimikrobiyal aktiviteler değerlendirilirken Agar kuyucuk difüzyon metodu kullanılan basit hassasiyet tarama testinden yararlanılmıştır. Çalışmada kullanılan tüm test mikroorganizmaları Hıfzıssıhha Refik Saydam Enstitüsü'nden (Ankara) elde edilmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H-NMR, kütle ve UV-Vis spektral verileri ile elde edilen bileşiklerin DMSO çözücüsü içerisinde hazırlanan çözeltilerinden elde edilen biyolojik aktivite değerleri tablolar halinde topluca verilmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen ligandların <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri (δ=ppm)

<b>Bileşik</b>	<b>H-Aromatik</b>	<b>H-Pirrol</b>	<b>CH<sub>3</sub></b>	<b>NH<sub>2</sub></b>
<b>(1)</b>	7.55 (t, 1H), 6.55 (d, 2H)	5.9 (s, 2H)	2.13 (s, 6H)	3.35 (br, 2H)
<b>(2)</b>	7.97 (m, 1H), 7.27 (m, 2H)	5.90 (s, 4H)	2.16 (s, 6H) 2.17 (s, 6H)	-
<b>(3)</b>	7.17 (m, 2H), 6.81 (d, 2H)	5.93 (s, 2H)	1.98 (s, 6H)	3.45 (br, 2H)
<b>(4)</b>	7.45 (m, 2H), 7.30 (m, 2H)	5.83 (s, 4H)	1.89 (s, 12H)	-

**s**:singlet; **d**:dublet; **t**:triplet; **m**:multiplet; **br**:broad

Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR değerleri (cm<sup>-1</sup>)

<b>Bileşik</b>	<b>C=N</b>	<b>NH<sub>2</sub></b>	<b>Ar-H</b>	<b>ClO<sub>4</sub></b>	<b>M- H<sub>2</sub>O</b>	<b>M-N</b>
(1)	1626	3483, 3307	3170	-	-	-
(2)	1590	-	3160	-	-	-
(3)	1616	3468, 3366	3038	-	-	-
(4)	1623	-	3109	-	-	-
(5)	1618	3472, 3203	3070	1150, 1120, 1079, 1020, 625	3540, 530	450
(6)	1614	3367, 3214	3080	1080, 1020	3545, 540	430
(7)	1610	3310, 3240	3170	1070,1030, 625	3554, 520	425
(8)	1570	-	3060	1120, 1106, 1070, 1028, 625	3550	460
(9)	1565	-	3050	1090, 1037	-	440
(10)	1565	-	3070	1078, 1030	-	430
(11)	1618	3420, 3368	3066	1087, 1020	-	450
(12)	1617	3445, 3368	3038	1088, 1021	-	430
(13)	1617	3467, 3413	3025	1150, 1120, 1080, 1030, 624	3410, 520	445
(14)	1622	-	3107	1146, 1113, 1083, 1023, 636	3406, 556	460
(15)	1623	-	3054	1144, 1120, 627	-	475
(16)	1619	-	3099	1140, 1120, 624	-	455

Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)						
	(1) <sup>a</sup>	355	287	254			
(2) <sup>a</sup>	320	292	246				
(3) <sup>a</sup>	305	270					
(4) <sup>a</sup>	304	291	275	260			
(5) <sup>a</sup>	480	311	265	234			
(6) <sup>a</sup>	477	312	275	241			
(7) <sup>a</sup>	510	311	297	235			
(8) <sup>a</sup>	487	345	274	240			
(9) <sup>a</sup>	447	290	257	242			
(10) <sup>a</sup>	479	295	252	230			
(11) <sup>a</sup>	677	626	466	340	270		
(12) <sup>a</sup>	690	626	414	325	292	260	
(13) <sup>a</sup>	685	624	441	350	275		
(14) <sup>a</sup>	630	499	379	363	253		
(15) <sup>a</sup>	479	440	345	299	284		
(16) <sup>a</sup>	520	467	330	305	284		

<sup>a</sup>dimetilsülfoksit

Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin fiziksel ve manyetik moment değerleri

<b>Bileşik</b>	<b>e.n. (°C)</b>	<b>Verim (%)</b>	<b>Renk</b>	<b><math>\mu_{\text{eff}}</math> (BM)</b>
(1)	124-125	%18.5	Açık portakal	-
(2)	150	%72	Açık portakal	-
(3)	75	%55	Açık pembe	-
(4)	132	%60	Soluk kahve	-
(5)	>300	%64	Koyu kahve	1.77
(6)	>300	%61	Kırmızı kahve	2.7
(7)	150	%54	Kahve	3.9
(8)	*	%34	Koyu kahve	1.82
(9)	*	%25.5	Kırmızı kahve	2.6
(10)	135 (bozunma)	%56	Kahverengi	3.7
(11)	*	%91	Siyah	1.83
(12)	*	%59	Mavi	2.80
(13)	156-157	%38.5	Füme	4.65
(14)	*	%51	Koyu pembe	1.76
(15)	*	%54.5	Krem	2.70
(16)	156-157	%71	Kahve bordo	4.20

\* Perklorat tuzları potansiyel patlayıcı olduğu için komplekslerin erime noktaları belirlenememiştir.



Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri

<b>Hesaplanan (Bulunan Elementel Analiz Sonuçları) (%)</b>						
<b>Bileşik</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>
<b>(1)</b>	70.56 (70.60)	6.95 (6.92)	22.44 (22.55)	-	-	-
<b>(2)</b>	76.98 (77.00)	7.16 (7.26)	15.84 (15.90)	-	-	-
<b>(3)</b>	77.41 (77.45)	7.52 (7.58)	15.05 (15.10)	-	-	-
<b>(4)</b>	81.81 (81.86)	7.57 (7.61)	10.60 (10.57)	-	-	-
<b>(5)</b>	40.39 (40.44)	4.28 (4.27)	12.85 (12.81)	9.71 (9.76)	-	-
<b>(6)</b>	40.63 (40.60)	4.30 (4.28)	12.92 (12.88)	-	9.03 (9.00)	-
<b>(7)</b>	40.64 (40.59)	4.31 (4.35)	12.93 (12.87)	-	-	9.06 (9.10)
<b>(8)</b>	50.33 (50.38)	4.93 (4.90)	10.36 (10.32)	7.83 (7.86)	-	-
<b>(9)</b>	51.77 (51.80)	4.82 (4.88)	10.65 (10.60)	-	7.44 (7.40)	-
<b>(10)</b>	51.77 (51.80)	4.82 (4.80)	10.65 (10.59)	-	-	7.47 (7.50)
<b>(11)</b>	45.38 (45.35)	4.41 (4.44)	8.82 (8.90)	10.00 (10.05)	-	-
<b>(12)</b>	45.78 (45.76)	4.45 (4.42)	8.90 (8.94)	-	9.33 (9.37)	-
<b>(13)</b>	44.41 (44.37)	4.62 (4.65)	8.63 (8.68)	-	-	9.08 (9.12)
<b>(14)</b>	53.36 (53.40)	5.18 (5.24)	6.91 (6.86)	7.84 (7.82)	-	-

Tablo 5' in devamı

<b>(15)</b>	55.03 (55.05)	5.09 (5.13)	7.13 (7.15)	-	7.47 (7.52)	-
<b>(16)</b>	54.89 (54.93)	5.08 (5.13)	7.11 (7.09)	-	-	7.48 (7.51)

Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum değerleri (m/z)

<b>Bileşik</b>	<b>Molekül Kütlesi (g/mol)</b>	<b>Spektrum Değerleri</b>
(1)	187	186 [M-1] <sup>+</sup> , 187 [M] <sup>+</sup> , 188 [M+1] <sup>+</sup>
(2)	265	266 [M+1] <sup>+</sup> , 282 [M+H <sub>2</sub> O-1] <sup>+</sup>
(3)	186	184 [M-2] <sup>+</sup>
(4)	264	263 [M-1] <sup>+</sup> , 264 [M] <sup>+</sup> , 265 [M+1] <sup>+</sup>
(5)	554	553 [M-1] <sup>+</sup> , 554 [M] <sup>+</sup>
(6)	650	663 [M+ (H <sub>2</sub> O)-5] <sup>+</sup>
(7)	550	551 [M+1] <sup>+</sup>
(8)	711	711 [M] <sup>+</sup>
(9)	788	788 [M] <sup>+</sup> , 791 [M+3] <sup>+</sup>
(10)	788	789 [M+1] <sup>+</sup>
(11)	634.5	636.6 [M+2] <sup>+</sup> , 663.5 [M+1.5(H <sub>2</sub> O)+2H] <sup>+</sup>
(12)	629	625 [M-4] <sup>+</sup> , 627 [M-2] <sup>+</sup> , 629 [M] <sup>+</sup> .
(13)	549	567 [M+H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>
(14)	710	711 [M+1] <sup>+</sup>
(15)	586	585 [M-1] <sup>+</sup>
(16)	588	587 [M-1] <sup>+</sup>

Tablo 7. Sentezlenen bileşiklerin antimikrobiale aktivite değerleri (100 µl)

Bileşik	Stok µg/ml	Mikroorganizma ve inhibisyon bölgesi (mm)											
		Ec	Ea	Yp	Pa	Sa	Ef	Li	Bc	Ms	Ca	Ct	Sc
1	37	-	-	-	-	5	-	-	-	10	-	-	25
2	53	-	-	-	-	4	-	-	-	11	-	-	20
3	40	-	-	-	-	5	-	-	-	9	-	-	20
4	50	-	-	-	-	6	-	-	-	12	-	-	20
5	127	-	-	-	-	12	-	-	-	-	-	-	-
6	125	-	-	-	-	9	-	-	-	-	-	-	-
7	125	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-
8	162	-	-	-	-	15	-	-	-	10	-	-	-
9	158	-	-	-	-	14	-	-	-	-	-	-	-
10	158	-	-	-	-	11	-	-	-	-	-	-	-
11	165	-	-	-	-	14	-	-	-	-	-	-	-
12	651	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-
13	125	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-
14	175	-	-	-	-	12	-	-	-	11	-	-	-
15	150	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-
16	150	-	-	-	-	9	-	-	-	-	-	-	-
<b>Amp.</b>	-	10	10	18	18	35	10	10	15	-	-	-	-
<b>Str.</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35	-	-	-
<b>Flu</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	25	>25

Ec: *Escherichia coli* ATCC 25922, Ea: *Enterobacter aeruginosa* ATCC 13048 Yp: *Yersinia pseudotuberculosis* ATCC 911, Pa: *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 43288, Sa: *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, Ef: *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, Li: *Listeria monocytogenes* ATCC 43251, Bc: *Bacillus cereus* 702 Roma, Ms: *Mycobacterium smegmatis* ATCC607, Ca: *Candida albicans* ATCC 60193 Ct: *Candida tropicalis* ATCC 13803, Sc: *Saccharomyces cerevisiae* RSKK 251, Amp.: Ampicillin, Str.: Streptomycin, Flu.: Fluconazole, (—): aktivite yok.

#### 4. ANTİMİKROBİAL AKTİVİTE

Serbest ligandlar (1, 2, 3, 4) ile bu bileşiklerin bakır (II), nikel (II) ve Co (II) kompleksleri bakteri morfolojisine karşı, bir dizi gram negatif basili (*E. coli*, *E. aeruginosa*, *Y. pseudotuberculosis*, *P. aeruginosa*), gram pozitif koküs (*S. aureus*, *E. faecalis*), gram pozitif basili (*L. monocytogenes*), gram pozitif spor oluşturan bakteri (*B. cereus*) ve tüberküloz etmeni *M. Smegmatis* karşı da anti-tüberküloz aktivite gösterme özelliklerine göre test edilmişlerdir. Bakterilere karşı test edilen serbest ligand ve metal komplekslerinden sadece serbest ligandlar (1, 2, 3, 4) ile bakır (II) komplekslerinin (8, 14) *S. aureus* ve *M. Smegmatis* 'nin her ikisine karşı antibakteriyel aktiviteye sahip oldukları gözlenmiştir. Serbest ligandlar (1, 2, 3, 4) ve metal kompleksleri antifungal aktivite için *C. albicans*, *C. tropicalis* ve *S. Cerevisiae* 'e karşı test edilmiştir fakat kompleks bileşiklerin maya benzeri mantarlara karşı hiçbir antifungal aktivite göstermedikleri (Tablo 7), serbest ligandların ise (1, 2, 3, 4) *Saccharomyces cerevisiae* (Sc)'e karşı aktiviteye sahip oldukları görülmüştür.

## 5. İRDELEME

### 5.1. 6-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin-2-amin Ligandı (1) ve Kompleksleri

Yapılan çalışmalar kısmında sentezi verilen 6-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin-2-amin (1), 2,6-diaminopiridin ile 2,5-hegzadion'un azot atmosferi altında, derişik HCl varlığında, metanol çözücüsü içerisinde 1:1 oranındaki reaksiyonundan %60 verimle elde edilmiştir. Bu bileşğin yapısı IR, <sup>1</sup>H-NMR, UV-Vis, kütle spektrum ve elementel analiz verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. 2,6 diaminopiridin bileşğinin IR spektrumunda 3443-3300 cm<sup>-1</sup> ve 3334-3198 cm<sup>-1</sup>'de görülen iki primer amin grubuna (-NH<sub>2</sub>) ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşim bandları katılma gerçekleştikten sonra 3483-3307 cm<sup>-1</sup>'de keskin inek memesi şeklinde görüldü. 2,5-hegzadion bileşğinin IR spektrumunda 1745 cm<sup>-1</sup>'de görülen C=O grubu gerilme titreşim frekansı, karbonil grubunun yapıya katılmasından sonra kayboldu. 2,6-diaminopiridin bileşğinin IR spektrumunda 1626, 1594 ve 1574 cm<sup>-1</sup>'de uç yapan geniş C=N grubu gerilme titreşim bandı C=O grubunun yapıya katılmasından sonra 1626 ve 1605 cm<sup>-1</sup>'de uç veren kuvvetli ve dar bir pik haline dönüştü. 2,6-diaminopiridin'in IR spektrumunda gözlenmeyen alifatik -CH<sub>3</sub> gruplarına ait gerilme titreşimlerinin (1) bileşğinin IR spektrumunda 2900 cm<sup>-1</sup>'de görülmesi, (1) bileşği için önerilen yapının doğruluğunu IR spektrumu yönünden desteklemektedir. (1) bileşğinin CDCl<sub>3</sub> çözücüsü içerisinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda; δ=2.13 ppm'de integral alanı 6H olacak şekilde gözlenen singlet pirrol halkasındaki CH<sub>3</sub>-1 protonlarının varlığına işaret eder. Ayrıca piridin halkasına ait aromatik protonlardan bir tanesi (C-6); δ=7.55 ppm'de 1H integral değerinde ve triplet şeklinde, diğer iki tanesi (C-5, C-7); δ=6.55 ppm'de 2H integral değerinde ve dublet şeklinde gözlenmiştir. δ=5.9 ppm'de gözlenen 2H integral değerindeki singlet pirrol halkasına bağlı protonların (C-3) varlığını göstermektedir. 2,6-diaminopiridin bileşğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 4H integral değerinde gözlenen primer amin (-NH<sub>2</sub>) protonlarına ait sinyal, (1) bileşğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda δ=3.35 ppm'de 2H integral değerinde gözlenmiştir. Spektrumda δ=7.2 ppm'de gözlenen pik çözücüye ait olup, 2,5- hegzadion bileşğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 4H integral değerinde gözlenen -CH<sub>2</sub> gruplarına ait tripletin katılma gerçekleştikten sonra gözlenmemesi yapının doğruluğunu <sup>1</sup>H-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir.

Kütle spektrumunda ligandın (1),  $m/z= 186 [M-1]^+$ ,  $187 [M]^+$  ve  $188 [M+1]^+$  sinyalleri gözlenmiştir. Bu sinyal değerleri de moleküler iyonun ve ligandın (1) oluşumunu kütle spektrumu yönünden desteklemektedir. (1) bileşiğinin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda ise 254, 287, 355 nm'de maksimum absorpsiyon bandları gözlenmiştir. Bunlardan 254 ve 287 nm'de görülen absorpsiyon bandları  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine tekabül edip piridin veya pirrol halkasındaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait olduğu düşünülmektedir. 355 nm'de görülen maksimum absorpsiyon bandı ise pirrol veya piridin halkası üzerinde bulunan bağ yapmamış elektrondan kaynaklanan  $n \rightarrow \pi^*$  geçişine tekabül etmektedir [91].

(1) bileşiğinin metanol çözücüsü içerisinde  $[Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ ,  $[Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O]$  ve  $[Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O]$  bileşikleriyle ile 2:1 oranındaki reaksiyonlarından sırası ile karedüzlem Cu(II) (5), karepiramidal Ni(II) (6) ve tetrahedral Co(II) (7) kompleksleri sentezlenmiştir. (1) bileşiğinin IR spektrumunda  $1626 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen (C=N) gerilme titreşim bandı (5) bileşiğinin IR spektrumunda  $1618 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. Cu(II) (5) kompleksinin IR spektrumunda  $1079, 1020 \text{ cm}^{-1}$  görülen iki band perklorat iyonunun tipik koordine iyonlarını,  $1150, 1120$  ve  $625 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler de koordine olmamış perklorat iyonunun varlığını göstermektedir [92, 93].  $3540 \text{ cm}^{-1}$  gözlenen geniş ve şiddetli band ile  $530 \text{ cm}^{-1}$  'de görülen (M-H<sub>2</sub>O) bağına ilişkin band Cu(II) (5) kompleksine bağlı su molekülüne,  $450 \text{ cm}^{-1}$  de görülen band ise (M-N) bağına ilişkin olup metal ile ligandın koordine olduğunu göstermektedir [94, 95]. (1) bileşiğinde keskin inek memesi şeklinde gözlenen primer amin gruplarına (-NH<sub>2</sub>) ait gerilme titreşim frekansı (5) bileşiğinde yayvanlaşmış ve gerilme titreşim frekans değeri değişmiştir. Bu sapmaların nedeninin primer amin grubunun (-NH<sub>2</sub>) metale ortaklanmamış elektron çifti ile koordine olmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Diğer fonksiyonel gruplar ligand ile aynı olup ligandın metale koordine olmasından dolayı gerilme titreşim frekans değerleri az miktarda değişme göstermiştir. Ni(II) (6) bileşiğinin IR spektrumunda C=N gerilme titreşim frekansı  $1614 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. (1) bileşiğinde keskin inek memesi şeklinde gözlenen primer amin gruplarına (-NH<sub>2</sub>) ait gerilme titreşim frekansı (6) bileşiğinde yayvanlaşmış ve gerilme titreşim frekans değeri değişmiştir. Ayrıca  $1080, 1020 \text{ cm}^{-1}$ 'deki iki band koordine perkloratın karakteristik özelliği olup komplekste perklorat iyonunun varlığını gösterir [92, 93].  $3545 \text{ cm}^{-1}$  'de gözlenen geniş ve şiddetli band ile  $540 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen band su molekülüne ait olup Ni(II) (6) kompleksine koordine olmuş su molekülünün varlığına işaret eder. Ayrıca  $430 \text{ cm}^{-1}$  de görülen band (M-N) bağına ilişkin olup metal ile ligandın koordine olduğunu doğrular niteliktedir [94, 95]. Co(II) (7) bileşiğinin IR spektrumunda C=N gerilme titreşim frekansı değerinin  $1610 \text{ cm}^{-1}$

<sup>1</sup>'e kayması ve (1) bileşiğinde 3483-3307 cm<sup>-1</sup>'de görülen keskin inek memesi şeklindeki primer -NH<sub>2</sub> grubuna ait gerilme titreşim frekanslarının yayvanlaşarak 3310-3240 cm<sup>-1</sup>'e değişmesi ligandın metale koordine olduğunu göstermektedir. IR spektrumunda 1070, 1030 cm<sup>-1</sup> görülen iki band perklorat iyonunun kovalent bağlı, 625 cm<sup>-1</sup> de görülen band ise iyonik bağlı iyonlarını gösterirken; 3554' de gözlenen geniş ve şiddetli band ile 540 cm<sup>-1</sup>'de görülen band da komplekste su molekülünün varlığını destekler niteliktedir. Ayrıca 425 cm<sup>-1</sup> de görülen band (M-N) bağına ilişkin olup metal ile ligandın koordine olduğunu teyit eder [94, 95]. IR spektrumundan elde edilen tüm bu veriler; Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının ligand ile N<sub>2</sub> donör grubu ile bağlandığını desteklemektedir. (C=N) ve (N-H) gruplarının frekans değerlerinde görülen önemli miktardaki değişimler de kompleks oluşumunu ve ligandın azot atomu ile metale koordine olduğunu destekler niteliktedir.

Cu(II) (5), Ni(II) (6) ve Co(II) (7) bileşiklerine ait kütle spektrum değerleri Tablo 6'de toplu halde verilmektedir. Cu(II) (5) bileşiğine ait kütle spektrumunda m/z = 553 [M-1]<sup>+</sup> ve 554 [M]<sup>+</sup> görülen moleküler iyon pikleri sentezi gerçekleştirilen bileşiğin (5) yapısını desteklemektedir. Ni(II) (6) bileşiği için spektrumda m/z = 663 [M+ (H<sub>2</sub>O)-5]<sup>++</sup> de görülen sinyal bu bileşik için önerilen yapıyı (6), kütle spektrumu yönünden destekler niteliktedir. Co(II) (7) kompleksine ait kütle spektrumu incelendiğinde ise m/z=551 [M+1]<sup>++</sup> de görülen moleküler iyon pikinin Co(II) (7) kompleksinin oluşumunu desteklediği görülür.

Bütün kompleksler için oda sıcaklığında ölçülen manyetik moment değerleri Tablo 4'te verilmiştir. Cu(II) (5) kompleksi için manyetik moment değeri teorik olarak 1.73 BM iken yapılan ölçümler sonucunda 1.77 BM olarak bulunmuştur. Teorik değerden görülen bu sapma Cu(II) (5) kompleksindeki çiftlenmemiş tek elektronun manyetik alanda ferromanyetik etkileşime uğradığına yorulmuştur. Ni(II) (6), kompleksi için ölçülen manyetik moment değeri 2.7 BM olup komplekste çiftlenmemiş elektronların varlığını gösterir. Dolayısı ile bileşik paramagnetik bulunmuştur. Teorik olarak iki elektron için ölçülmesi gereken manyetik moment değerinden (2.83 BM) görülen sapmaya, kompleksteki çiftlenmemiş elektronlar arasındaki antiferromanyetik etkileşimin neden olduğu düşünülmektedir. Co(II) (7) kompleksinin manyetik momenti ise 3.9 BM olarak ölçülmüş olup teorik olarak yüksek spinli Co(II) kompleksi için beklenen 3.87 BM değerinden gözlenen sapmaya kompleksteki ferromanyetik etkileşimin neden olduğu düşünülebilir. Bu değerlerden de anlaşılacağı gibi Cu(II) (5), Ni(II) (6) ve Co(II) (7) iyonları için sırasıyla bir, iki, ve üç ortaklanmamış elektrona işaret etmektedir. Bu metal iyonlarının elektronik dağılımları yapıldığında; Cu(II) kompleksleri genellikle karedüzlem



yapısındadır. Çözeltilerinde bozulmuş oktahedral yapı gösterir çünkü çözücü molekülleri, molekül düzlemine dik koordinasyon konumlarına girer. Ni(II)'nin ise genellikle kare düzlem ve tetrahedral yapıli kompleksler olmak üzere nadirde olsa oktahedral yapıli kompleksler ile karepiramidal yapıli kompleksler oluşturduğu görölür. Co(II) iyonu ise oktahedral ve tetrahedral kompleksler oluşturur. Bazı şelatların koordinasyon konumlarını belirli geometride tutması nedeniyle oluşan kare düzlem kompleksleri de vardır.

Komplekslerin UV-Vis ölçümleri DMSO (dimetilsülfoksit) çözücüsü içerisinde alındı. UV-Vis ölçümlerinden elde edilen değerler Tablo 3'de verilmiştir. Ligand ile metal komplekslerinin UV-Vis spektrumları karşılaştırıldıklarında ligandın  $n-\pi^*$  ve  $\pi-\pi^*$  geçişlerinde değışikliklerin olduğu gözlenmiştir. Cu(II) (5) bileşığının 265, 234 nm, Ni(II) (6) bileşığının 241, 275 nm ve Co(II) (7) kompleksinin 235, 297 nm'de görülen maksimum absorpsiyon bandlarının piridin veya pirrol'un  $\pi\rightarrow\pi^*$  elektronik geçişlerinden kaynaklandığı düşünölmektedir [96, 97]. Cu(II) (5) bileşığı için 311 nm, Ni(II) (6) bileşığı için 312 nm ve Co(II) (7) kompleksi için 311 nm'de gözlenen maksimum absorpsiyon bandlarının ise piridin veya pirrol halkaları üzerinde mevcut bağ yapmamış elektronların  $n-\pi^*$  elektronik geçişleri olduğu düşünölebilir. Cu(II) (5) kompleksi için 480 nm'de görülen zayıf şiddetli absorpsiyon bandı d-d geçişine tekaböl etmektedir. Ni(II) (6) kompleksinin UV-Vis spektrumunda 477 nm'de, Co(II) (7) kompleksinin UV-Vis spektrumunda ise 510 nm'de görülen zayıf şiddetli absorpsiyon bandları d-d geçişlerine karşılık gelmektedir. Dolayısı ile metal ile ligandın koordine olduğunu desteklemektedir.

Elde edilen tüm spektroskopik veriler ligand (1) ve kompleksleri Cu(II) (5), Ni(II) (6), Co(II) (7) için önerilen yapıları doğrular niteliktedirler.

Serbest ligand (1) ve metal kompleksleri olan Cu(II) (5), Ni (II) (6), Co (II) (7) bileşikleri bakterilere karşı test edilmişlerdir. Bunlardan yalnızca serbest ligandın *S. aureus* ve tüberküloz etmeni *M. Smegmatise*'in her ikisine karşı antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir. Metal komplekslerinin ise yalnızca *S. Aureus*'a karşı antibakteriyel etki gösterdiği görölmüştür. Serbest ligand (1) ve metal komplekslerinin (5, 6, 7) mantarlarla yapılan aktivite testinde maya benzeri mantarlara karşı antifungal aktiviteye sahip olmadıkları tespit edilmiştir. Serbest ligandın ise (1) *Saccharomyces cerevisiae* (Sc)'e karşı aktiviteye sahip olduğu görölmüştür.

## 5.2. 2,6-bis(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin Ligandı (2) ve Kompleksleri

2,6-bis(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin ligandı (2), 2,6-diaminopiridin ile 2,5-hegzadion'un azot atmosferi altında, der. HCl varlığında, metanol çözücüsü içerisinde 1:2 oranındaki reaksiyonundan %70 verimle elde edilmiştir. Bu bileşiğin yapısı IR, <sup>1</sup>H-NMR, UV-Vis, kütle spektrum ve elementel analiz verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. 2,6-diaminopiridin bileşiğinin IR spektrumunda 3443-3300 cm<sup>-1</sup> ve 3334-3198 cm<sup>-1</sup>'de görülen, primer amin gruplarına (-NH<sub>2</sub>) ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşim bandları katılma gerçekleşikten sonra gözlenmemiştir. 2,5-hegzadion bileşiğinin IR spektrumunda görülen C=O grubu gerilme titreşim frekansı karbonil grubunun yapıya katılmasından sonra kayboldu. 2,6-diaminopiridin bileşiğinin IR spektrumunda C=N grubuna ait 1626, 1594 ve 1574 cm<sup>-1</sup>'de uç yapan geniş gerilme titreşim bandı C=O grubunun yapıya katılmasından sonra 1590 cm<sup>-1</sup>'de tekli dar bir pik şeklinde görüldü. 2,6-diaminopiridin bileşiğinin IR spektrumunda gözlenmeyen alifatik -CH<sub>3</sub> gruplarına ait gerilme titreşim frekanslarının 2900 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmesi ve elde edilen diğer bulgular (2) bileşiği için önerilen yapının doğruluğunu IR spektrumu yönünden destekler. (2) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda δ=2.16 ppm ve δ=2.17 ppm'de integral alanları 6H olacak şekilde gözlenen singletler pirrol halkarındaki CH<sub>3</sub>-1 ve CH<sub>3</sub>-5 protonlarının varlığına işaret eder. Ayrıca piridin halkasına ait aromatik protonlardan bir tanesi (C-8); δ=7.97 ppm'de 1H integral değerinde ve multipler şeklinde, diğeri (C-7); δ=7.27 ppm'de 2H integral değerinde ve multipler şeklinde gözlenmiştir. δ=5.90 ppm'de görülen 4H integral değerindeki singlet pirrol halkalarına bağlı (C-3), (C-4) H'lerinin varlığını gösterir. 2,6-diaminopiridin bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 4H integral değerinde gözlenen primer amin grubu (-NH<sub>2</sub>), protonlarına ait sinyal (2) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda gözlenmemiştir. 2,5-hegzadion bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 4H integral değerinde gözlenen alifatik -CH<sub>2</sub> gruplarına ait tripletin katılma gerçekleşikten sonra gözlenmemesi yapının doğruluğunu <sup>1</sup>H-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. Kütle spektrumunda ligandın (2), m/z=266 [M+1]<sup>+</sup>, 282 [M+H<sub>2</sub>O-1]<sup>+</sup> sinyalleri gözlenmiştir. Bu sinyal değerleri de moleküler iyonun ve ligandın (2) oluşumunu kütle spektrumu yönünden desteklemektedir. (2) bileşiğinin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda ise 320, 292, 246 nm'de maksimum absorpsiyon bandları gözlenmiştir. Bunlardan 292, 246 nm'de görülen maksimum absorpsiyon bandları π→π\* geçişlerine tekabül edip, piridin veya pirrol halkasındaki π→π\* geçişlerine karşılık geldiği düşünülmektedir. 320 nm'de görülen

maksimum absorpsiyon bandları ise pirrol veya piridin halkası üzerinde bulunan bağ yapmamış elektronun konjuge “ $\pi$ ” sistemine geçişinden kaynaklanan  $n \rightarrow \pi^*$  geçişine tekabül etmektedir [91].

(2) bileşiğinin metanollü ortamda  $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  ve  $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  bileşikleriyle 2:1 oranındaki reaksiyonlarından sırası ile karedüzlem Cu(II) (8), tetrahedral Ni(II) (9) ve tetrahedral Co(II) (10) kompleksleri sentezlenmiştir. (2) bileşiğinin IR spektrumunda  $1590 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen (C=N) gerilme titreşim frekansı (8) bileşiğinde  $1570 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. Gerilme titreşim frekansının değişmesi liganda bir değişimin olduğunu gösterir. Bu değişimin metalin liganda koordine olması olduğu düşünülebilir. Cu(II) (8) kompleksinin IR spektrumunda  $1070$ ,  $1028 \text{ cm}^{-1}$  görülen iki band perklorat iyonunun tipik koordine iyonlarını,  $1120$ ,  $1106$  ve  $625 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler de koordine olmamış perklorat iyonunun varlığını göstermektedir [92, 93].  $3550 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen güçlü ve geniş band komplekse bağlı su molekülünün varlığına işaret ederken  $460 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen band da metal-azot bağına ilişkin olup metal ile ligandın koordine olduğunu destekler niteliktedir [94, 95]. (2) bileşiğinin IR spektrumunda  $1590 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen (C=N) gerilme titreşim frekansı, (9) bileşiğinde  $1565 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. (C=N) gerilme titreşim frekansının değişmesi ligandın metale koordine olduğunu desteklemektedir. Ayrıca  $1090$ ,  $1037 \text{ cm}^{-1}$ 'deki iki band koordine perkloratın karakteristik özelliğidir [92, 93].  $440 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen band da metal-azot bağına ilişkin olup metal ile ligandın koordine olduğunu destekler niteliklidir [94]. Co(II) (10) bileşiğinin IR spektrumunda (C=N) gerilme titreşiminin (2) bileşiğinden farklı olarak  $1565 \text{ cm}^{-1}$ 'e kayması ve ligand ile aynı olan diğer fonksiyonel grupların gerilme titreşim frekanslarının farklı dalga boylarında titreşim vermesi metalin liganda koordine olduğunu destekler. Ayrıca  $1078$ ,  $1030 \text{ cm}^{-1}$ 'deki iki band koordine perkloratın karakteristik özelliğidir [92, 93]. (M-N) bağına ilişkin  $430 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen band da metal ile ligandın koordine olduğunu destekler niteliktedir [94]. IR spektrumundan elde edilen tüm veriler Cu(II) (8), Ni(II) (9) ve Co(II) (10) kompleksleri için önerilen yapıları desteklemektedir.

Cu(II) (8) bileşiğine ait kütle spektrumunda  $m/z = 711 [\text{M}]^+$  sinyali gözlenmiştir. Bu sinyal değeri moleküler iyonun ve kompleksin oluştuğunu göstermektedir. Cu(II) (8) kompleksine ait moleküler iyon piki komplekste iki mol ligand molekülünün, bir mol bakırın, bir mol perklorat iyonunun ve bir mol su molekülünün bulunduğunu göstermektedir. Kütle spektrumundan elde edilen veriler Cu(II) (8) bileşiği için önerilen yapı ile uyum içerisindedir. Ni(II) (9) bileşiği için moleküler iyon pikinin spektrumunda  $m/z$

= 788  $[M]^+$ , 791  $[M+3]^+$  değerlerinde gözlenmesi bileşik için önerilen (9) yapısını kütle spektrumu yönünden destekler niteliktedir. Ni(II) (9) bileşiğine ait moleküler iyon piki komplekste iki mol ligand molekülünün, bir mol nikelin ve iki mol perklorat iyonunun bulunduğunu göstermektedir. Co(II) (10) kompleksine ait kütle spektrumu incelendiğinde ise  $m/z = 789 [M+1]^+$ te görülen moleküler iyon pikinin Co(II) (10) kompleksinin oluşumunu desteklediği görülür. Co(II) (10) kompleksine ait moleküler iyon piki kompleksin iki mol ligand molekülü, bir mol kobalt ve iki mol perklorat iyonundan oluştuğunu gösterir. Bu bulgular Co(II) (10) kompleksi için önerilen yapı ile uyum içerisindedir.

(8), (9) ve (10) kompleksleri için oda sıcaklığında ölçülen manyetik moment değerleri Tablo 4'te verilmiştir. Cu(II) (8), kompleksi için teorik olarak beklenen 1.73 BM değerinden biraz daha yüksek bir değer ( $\mu_{\text{eff}} = 1.82$  BM) çıkması Cu(II) (8) kompleksindeki çiftlenmemiş tek elektronun manyetik alanda ferromanyetik etkileşime uğradığına yorulmuştur. Ni(II) (9), kompleksi için ölçülen manyetik moment değeri "2.6 BM" olup komplekste çiftlenmemiş elektronların varlığını gösterir. Ölçülen değer yüksek spinli Ni(II) (9) kompleksi için manyetik alanda beklenen manyetik moment değerinden (2.83 BM) düşük çıkması kompleksteki çiftlenmemiş elektronların antiferromanyetik etkileşim içerisinde olduklarını düşündürmektedir. Co(II) (10) kompleksinin manyetik alanda ölçülen manyetik momenti 3.7 BM olup, bu değer üç çiftlenmemiş elektrona tekabül etmektedir. Bu değer yüksek spinli Co(II) kompleksleri için beklenen değerden (3.87 BM), düşük olup komplekste antiferromanyetik etkileşimin olduğuna yorulmuştur. Bu değerlerden anlaşılacağı gibi Cu (II) (8), Ni (II) (9), ve Co (II) (10) kompleksleri için sırası ile bir, iki ve üç ortaklanmamış elektrona işaret etmektedir.

Komplekslerin UV-Vis ölçümleri DMSO çözücüsü içerisinde alınmıştır. Bu kompleksler için UV-Vis ölçümlerinden elde edilen değerler Tablo 3'de toplu halde verilmiştir. Cu(II) (8) kompleksinin 240, 274 nm, Ni(II) (9) kompleksinin 242, 257 nm ve Co(II) (10) kompleksinin 252 nm'lerde görülen maksimum absorpsiyon bandlarının piridin veya pirrol'ün  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Cu(II) (8) kompleksinin 345 nm, Ni(II) (9) kompleksinin 290 nm ve Co(II) (10) kompleksinin 295 nm'de görülen maksimum absorpsiyon bandları ise  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişlerine tekabül etmektedir [91]. Kompleksler için d-d geçişleri Cu(II) (8) bileşiği için 487 nm, Ni(II) (9) bileşiği için 477 nm ve Co(II) (10) kompleksi için 479 nm'de gözlenen maksimum absorpsiyon bandlarına tekabül etmektedir.

(2) ligandı ve kompleksleri Cu(II) (8), Ni(II) (9), Co(II) (10) için önerilen yapılar ile spektroskopik çalışmalardan elde edilen tüm bulguların uyum içerisinde oldukları gözlenmektedir.

Serbest ligand (2) ve metal kompleksleri olan (8), (9), (10) bileşikleri ile yapılan antimikrobiale aktivite testinde, serbest ligand (2) ve Cu(II) kompleksinin (8) *Mycobacterium smegmatis* ve *S. Aureus*'un her ikisine karşı, diğer komplekslerin ise sadece *S. Aureus*'a karşı antibakteriyel aktiviteye sahip oldukları bulunmuştur. Bileşiklerin mantarlarla yapılan antifungal aktivite testinde ise yalnızca serbest ligandın (2) *Saccharomyces cerevisiae*'e karşı aktivite gösterdiği diğer bileşiklerin (8), (9), (10) maya benzeri mantarlara karşı hiçbir aktiviteye sahip olmadıkları tespit edilmiştir.

### 5.3. 2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)anilin Ligandı (3) ve Kompleksleri

2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)anilin ligandı (3), 1,2-fenilendiamin ile 2,5-hegzadion bileşiklerinin azot atmosferi altında, der. HCl varlığında, metanol çözücüsü içerisinde 1:1 oranındaki reaksiyonundan %55 verimle elde edilmiştir. Bu bileşiğin yapısı IR, <sup>1</sup>H-NMR, UV-Vis, kütle spektrum ve elementel analiz verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. 1,2-fenilendiamin bileşiğinin IR spektrumunda 3386-3364 cm<sup>-1</sup> ve 3300-3287 cm<sup>-1</sup>'de görülen iki -NH<sub>2</sub> grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşim bandlarından biri katılma gerçekleştikten sonra kaybolmuş, diğeri 3468-3366 cm<sup>-1</sup>'de keskin inek memesi şeklinde görülmüştür. 2,5-hegzadion bileşiğinin IR spektrumunda görülen (C=O) grubu gerilme titreşim frekansı karbonil grubunun yapıya katılmasından sonra kayboldu. 1,2-fenilendiamin bileşiğinin IR spektrumunda 1634 cm<sup>-1</sup> ve 1591 cm<sup>-1</sup>'de uç veren (C=N) grubuna ait gerilme titreşim bandı, C=O grubunun yapıya katılmasından sonra 1616 cm<sup>-1</sup>'de şiddetli ve tek pik olarak gözlemlendi. 1,2-fenilendiamin bileşiğinin IR spektrumunda gözlenmeyen alifatik -CH<sub>3</sub> gruplarına ait gerilme titreşimlerinin 2919 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmesi ve IR spektrumundan elde edilen diğer bulgular (3) bileşiği için önerilen yapının doğruluğunu IR spektrumu yönünden destekler. Ligandın kloroform içerisinde hazırlanan çözeltisi ile alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunun kimyasal kayma değerleri Tablo 1'de verilmiştir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 1.98 ppm 'deki singlet (6H), ligandın CH<sub>3</sub>-1 protonlarını açıkça göstermektedir. 3.45 ppm'deki yayvan sinyal (2H), -NH<sub>2</sub> protonlarına aittir. δ=5.93 ppm'de görülen 2H integral değerindeki singlet pirrol halkalarına bağlı H'lerin (C-3) varlığını gösterir. Ayrıca fenil halkasına ait aromatik protonlardan bir tanesi

(C-6),  $\delta=7.17$  ppm'de 2H integral değerinde ve multipler şeklinde, diğeri ise (C-5),  $\delta=6.81$  ppm'de 2H integral değerinde ve dublet şeklinde gözlenmiştir. Ligandın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundan elde edilen verileri ve 2,5- hegzadion bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 4H integral değerinde gözlenen alifatik  $-\text{CH}_2$  grubuna ait tripletin katılma gerçekleştiğinden sonra gözlenmemesi yapının doğruluğunu  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu yönünden desteklemektedir. Kütle spektrumunda ligandın (3),  $m/z=184$   $[\text{M}-2]^+$  sinyali gözlenmiştir. Bu sinyal değeri de moleküler iyonun ve ligandın (3) oluşumunu kütle spektrumu yönünden desteklemektedir. (3) bileşiğinin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda ise 305, 270 nm'lerde maksimum absorpsiyon bandları gözlenmiştir. Bunlardan 270 nm'de görülen maksimum absorpsiyon bandı  $\pi\rightarrow\pi^*$  geçişine tekabül edip, benzen veya pirrol halkasındaki  $\pi\rightarrow\pi^*$  geçişlerine ait olduğu düşünülmektedir. 305 nm'de görülen maksimum absorpsiyon bandı ise ligandın azometin grubundaki azot üzerinde bulunan bağ yapmamış elektronların konjuge " $\pi$ " sistemine geçişinden kaynaklanan  $n\rightarrow\pi^*$  geçişine tekabül etmektedir [91].

(3) bileşiğinin metanollü ortamda  $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  ve  $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  bileşikleriyle 2:1 oranındaki reaksiyonlarından oktahedral Cu(II) (11), oktahedral Ni(II) (12) ve oktahedral Co(II) (13) kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerde, pirrolün azotu vasıtasıyla önerilen metal koordinasyonu (C=N) ve (N-H) gerilme titreşim frekanslarında  $5-10\text{ cm}^{-1}$  alçalma veya yükselmeye neden olmuştur. Cu(II) (11), Ni(II) (12), Co(II) (13) bileşiklerine ait IR spektrumları incelendiğinde ligandın (3), IR spektrumunda  $1616\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen (C=N) bağı gerilme titreşim frekansının (11), (12) ve (13) bileşiklerinde sırası ile  $1618\text{ cm}^{-1}$ ,  $1617\text{ cm}^{-1}$  ve  $1617\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkması pirrolün azot atomundan metale koordinasyonun gerçekleştiğini gösterir. Kompleks bileşiklerde (N-H) grubu gerilme titreşim frekansından kaynaklanan bandın liganda göre farklı dalga sayılarına kayarak,  $3368-3214\text{ cm}^{-1}$  aralığına gelmesi de primer amin grubundaki "N" atomundan metalle bir koordinasyonun sağlandığını gösterir. Cu(II) (11) kompleksinin IR spektrumunda  $1087, 1020\text{ cm}^{-1}$ 'de, Ni(II) (12) bileşiğinin IR spektrumunda da  $1088, 1021\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen dublet şeklindeki bandlar perklorat iyonunun tipik koordine iyonlarına işaret etmektedir [92, 93]. Co(II) (13) bileşiğinin IR spektrumunda ise  $1080, 1030\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen iki band koordine perkloratın,  $1150, 1120$  ve  $624\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bandlar ise koordine olmamış perkloratın varlığına işaret eder [92, 93]. Ayrıca Co(II) (13) bileşiğinin IR spektrumunda  $3410\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen geniş ve kuvvetli band (O-H),  $520\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen band ise (M-H<sub>2</sub>O) bağına ait olup komplekse

bağlı su molekülünün varlığını gösterirler [95]. IR spektrumundan elde edilen tüm veriler (3) ligandının kompleksleri olan Cu(II) (11), Ni(II) (12) ve Co(II) (13) bileşikleri için önerilen yapıları desteklemektedir.

Cu(II) (11) kompleksi için moleküler iyon pikinin spektrumunda  $m/z = 636.6 [M+2]^+$ ,  $663.5 [M+1.5(H_2O)+2H]^+$  değerlerinde gözlenmesi bileşik için önerilen (11) yapısını kütle spektrumu yönünden destekler niteliktedir. Cu(II) (11) kompleksine ait moleküler iyon piki komplekste iki mol ligand molekülünün, bir mol bakırın ve iki mol perklorat iyonunun bulunduğunu göstermektedir. Kütle spektrumundan elde edilen veriler Cu(II) (11) bileşiği için önerilen yapı ile uyum içerisindedir. Ni(II) (12) bileşiği için kütle spektrumunda  $m/z = 625 [M-4]^+$ ,  $627 [M-2]^+$ ,  $629 [M]^+$  değerlerinde görülen  $[M]^+$  pikleri bileşik için önerilen (12) yapısını kütle spektrumu yönünden doğrular. Ni(II) (12) bileşiğine ait moleküler iyon piki komplekste iki mol ligand molekülünün, bir mol nikelin ve iki mol perklorat iyonunun bulunduğunu göstermektedir. Co(II) (13) bileşiğine ait kütle spektrumu incelendiğinde ise  $m/z = 567 [M+H_2O]^+$  de görülen moleküler iyon pikinin Co(II) (13) kompleksinin oluşumunu desteklediği görülür. Co(II) (13) bileşiğine ait moleküler iyon piki kompleksin iki mol ligand molekülü, bir mol kobalt, bir mol perklorat iyonu ve bir mol su molekülünden oluştuğunu gösterir. Bu bulgular Co(II) (13) kompleksi için önerilen yapı ile uyum içerisindedir.

Bütün kompleksler için oda sıcaklığında ölçülen manyetik moment değerleri Tablo 4'te verilmiştir. Cu(II) kompleksi için manyetik moment değeri teorik olarak 1.73 BM iken, yapılan ölçümler sonucunda 1.83 BM olarak bulunmuştur. Teorik değerden görülen bu sapma Cu(II) (11) kompleksindeki çiftlenmemiş tek elektronun manyetik alanda kuvvetli ferromanyetik etkileşime uğradığına yorulmuştur. Ni(II) (12), kompleksi için ölçülen manyetik moment değeri 2.80 BM olup komplekste çiftlenmemiş elektronların varlığına işaret eder. Dolayısı ile bileşik paramanyetiktir. Ölçülen değer yüksek spinli Ni(II) kompleksi için beklenen teorik değer olan 2.83 BM dan düşük olması, komplekste çiftlenmemiş elektronlar arasında antiferromanyetik etkileşim olduğunu düşündürmektedir. Co(II) (13) kompleksinin manyetik alanda ölçülen manyetik momenti 4.65 BM olup, üç çiftlenmemiş elektrona tekabül etmektedir. Bu değer yüksek spinli Co(II) kompleksleri için beklenen değerden (3.87 BM), yüksek olup komplekste kuvvetli ferromanyetik etkileşimin olduğuna yorulmuştur. Tüm bu değerlerden anlaşılacağı gibi Cu(11), Ni(12) ve Co(13) kompleksleri için sırası ile bir, iki ve üç ortaklanmamış elektrona tekabül etmektedir.

Komplekslerin UV-Vis ölçümleri DMSO çözücüsü içerisinde alındı. UV-Vis ölçümlerinden elde edilen değerler Tablo 3’de toplu halde verilmiştir. Cu(II) (11) kompleksi için 677, 626 ve 466 nm’de görülen absorpsiyon bandları d-d geçişlerine ve yük transfer geçişlerine tekabül etmektedir. Cu(II) “d<sup>9</sup>” iyonları UV-Vis spektrumunda, düzgün oktahedral yapıli kompleksleri için tek absorpsiyon bandı verirken uzama yönünde tetragonal bozulmaya uğramış oktahedral yapıli komplekslerinde üç absorpsiyon bandı beklenmektedir. Cu(II) (11) bileşiğı için elde edilen üç absorpsiyon bandı bu kompleks için önerilen oktahedral yapıyı desteklemektedir. Ni(II) (12) kompleksinin UV-Vis spektrumunda da 690, 626, ve 414 nm’lerde görülen zayıf şiddetli absorpsiyon bandları d-d geçişlerine karşılık gelmektedir. Dolayısı ile metal ile ligandın koordine olduğunu destekler. Co(II) (13) kompleksinde ise 685, 624 ve 441 nm’de görülen zayıf şiddetli üç absorpsiyon bandı d-d geçişine tekabül etmektedir. Ayrıca tüm komplekslerin UV-Vis spektrumlarında 325, 350 nm arasında orta şiddetli n→π\*, 260, 292 nm arasında ise π→π\* geçişlerine karşılık gelen keskin ve şiddetli bandlar görülmüştür.

Spektroskopik çalışmalardan elde edilen tüm veriler ligand (3) ve kompleksleri (11), (12), (13) için önerilen yapıları doğrular niteliktedirler.

Serbest ligand (3) ve metal kompleksleri olan Cu(II) (11), Ni (II) (12), Co (II) (13) bileşikleri bakterilere karşı test edilmişlerdir. Bunlardan yalnızca serbest ligandın *S. aureus* ve tuberküloz etmeni *M. Smegmatise*’in her ikisine karşı antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir. Metal komplekslerinin ise yalnızca *S. Aureus*’a karşı antibakteriyel etki gösterdiği görülmüştür. Serbest ligand (3) ve metal komplekslerinin (11, 12, 13), *C. albicans*, *C. tropicalis* ve *S. cerevisiae* ile yapılan antifungal aktivite testinde komplekslerin maya benzeri mantarlara karşı antifungal aktiviteye sahip olmadıkları tespit edilmiştir. Serbest ligandın ise (3) *Saccharomyces cerevisiae* (Sc)’e karşı aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur.

#### **5.4. 1,1'-(1,2-fenilen)bis(2,5-dimetil-1H-pirrol) Ligandı (4) ve Kompleksleri**

1,1'-(1,2-fenilen)bis(2,5-dimetil-1H-pirrol) ligandı (4), 1,2-fenilendiamin bileşiğı ile 2,5-hegzadion bileşiğinin azot atmosferi altında der. HCl varlığında, metanol çözücüsü içerisinde 1:2 oranındaki reaksiyonundan %60 verimle elde edilmiştir. Bu bileşiğın yapısı IR, <sup>1</sup>H-NMR, UV-Vis, kütle spektrum ve elementel analiz verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. 1,2- fenilendiamin bileşiğinin IR spektrumunda 3386-3364 cm<sup>-1</sup> ve 3300-



3287  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen iki primer amin grubuna ( $-\text{NH}_2$ ), ait simetrik ve asimetric gerilme titreşim bandları katılma gerçekleşikten sonra kaybolmuştur. 2,5-hegzadion bileşiğinin IR spektrumunda görülen  $\text{C}=\text{O}$  bağı gerilme titreşim frekansı karbonil grubunun yapıya katılmasından sonra kayboldu. 1,2-fenilendiamin bileşiğinin IR spektrumunda 1634  $\text{cm}^{-1}$  ve 1591  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen  $\text{C}=\text{N}$  bağına ait simetrik ve asimetric gerilme titreşim bandları,  $\text{C}=\text{O}$  grubunun yapıya katılmasından sonra 1623  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. 1,2-fenilendiamin bileşiğinin IR spektrumunda gözlenmeyen alifatik  $-\text{CH}_3$  gruplarına ait gerilme titreşim frekanslarının 2920  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmesi ve bu bileşiğe ait diğer IR bulguları, (4) bileşiği için önerilen yapının doğruluğunu IR spektrumu yönünden doğrular niteliktedir. Ligandın kloroform içerisinde hazırlanan çözeltisi ile alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunun rezonans değerleri Tablo 1'de verilmiştir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 1.89 ppm'deki singlet (12H), ligandın  $\text{CH}_3$ -1 protonlarını açıkça göstermektedir.  $\delta=5.83$  ppm'de görülen 4H integral değerindeki singlet pirrol halkalarına bağlı H'lerin (C-3) varlığını gösterir. Ayrıca fenil halkasına ait aromatik protonlardan bir tanesi (C-6)  $\delta=7.45$  ppm'de, 2H integral değerinde ve multipler şeklinde, diğeri ise (C-5),  $\delta=7.30$  ppm'de 2H integral değerinde ve multipler şeklinde gözlenmiştir. 1,2-fenilendiamin bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 4H integral değerinde gözlenen primer amin grubuna ( $-\text{NH}_2$ ) ait yayvan pikin ve 2,5- hegzadion bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 4H integral değerinde gözlenen alifatik  $-\text{CH}_2$  grubuna ait tripletin de katılma gerçekleşikten sonra gözlenmemesi yapının doğruluğunu  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunu yönünden desteklemektedir. LC-MS / MS (EI) tekniğine göre alınan kütle spektrumunda 263  $[\text{M}-1]^+$ , 264  $[\text{M}]^+$ , 265  $[\text{M}+1]^+$  değerlerinde gözlenen sinyaller moleküler iyonun ve ligandın (4) oluşumunu kütle spektrumu yönünden desteklemektedir. (4) bileşiğinin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda ise 260, 275, 291, 304 nm'lerde maksimum absorpsiyon bandları gözlenmiştir. Bunlardan 275 ve 260 nm'lerde görülen maksimum absorpsiyon bandları  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine tekabül edip benzen halkasındaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait oldukları düşünülmektedir. 304 nm'de görülen maksimum absorpsiyon bandı ise ligandın azometin grubunda bulunan azot üzerindeki bağ yapmamış elektronların konjuge " $\pi$ " sistemine geçişinden kaynaklanan  $n \rightarrow \pi^*$  geçişine tekabül etmektedir [91].

(4) bileşiğinin metanollü ortamda  $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  ve  $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  bileşikleriyle 2:1 oranındaki reaksiyonlarından sırası ile oktahedral Cu(II) (14), tetrahedral Ni(II) (15) ve tetrahedral Co(II) (16) kompleksleri sentezlenmiştir. Cu(II) (14), Ni(II) (15), Co(II) (16) bileşiklerine ait IR spektrumları incelendiğinde

ligandın (4), IR spektrumunda  $1623\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen C=N bağı gerilme titreşim frekansının; (14), (15) ve (16) bileşiklerinde sırası ile  $1622\text{ cm}^{-1}$ ,  $1623\text{ cm}^{-1}$  ve  $1619\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıktığı görülmüştür. Cu(II) (14) kompleksinin IR spektrumunda  $1083$ ,  $1023\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen dublet şeklindeki band perklorat iyonunun tipik koordine iyonlarını,  $1146$ ,  $1113$  ve  $636\text{ cm}^{-1}$ 'deki üç band ise koordine olmamış perklorat iyonlarının varlığını gösterir [92, 93]. Ayrıca  $3406\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen (O-H) bağına ilişkin geniş ve güçlü band ile  $556\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen M-H<sub>2</sub>O bağına ilişkin band da komplekse bağlı su molekülünün varlığına işaret etmektedir [95]. Cu(II) (14) bileşiğinin IR spektrumunda  $460\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen band ise M-N bağı için karakteristiktir [94]. (15) bileşiğine ait IR spektrumu incelendiğinde  $1144$ ,  $1120\text{ cm}^{-1}$  ve  $627\text{ cm}^{-1}$ 'de koordine olmamış perkloratın karakteristik özelliği olan üç band görülmüştür [92, 93]. Ni(II) (15) bileşiğinin IR spektrumunda  $475\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen band ise M-N bağı için karakteristiktir [94]. Co(II) (16) bileşiğine ait IR spektrumunda C=N bağı gerilme titreşim frekansının  $1619\text{ cm}^{-1}$ 'e değişmesi ve  $455\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen M-N bağına ait karakteristik band metal ile ligandın koordine olduğunu destekler niteliktedir [94]. Ayrıca  $1140$ ,  $1120$ ,  $624\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen üç band da koordine olmamış perkloratın varlığına işaret etmektedir [92, 93]. IR spektrumundan elde edilen tüm veriler Cu(II) (14), Ni(II) (15) ve Co(II) (16) kompleksleri için önerilen yapıları desteklemektedir.

Cu(II) (14) bileşiğine ait kütle spektrumunda  $m/z = 711\text{ [M+1]}^+$  sinyali gözlenmiştir. Bu sinyal değeri moleküler iyonun ve kompleksin oluştuğunu göstermektedir. Cu(II) (14) kompleksine ait moleküler iyon piki komplekste iki mol ligand molekülünün, bir mol bakırın, bir mol perklorat iyonunun ve bir mol su molekülünün bulunduğunu göstermektedir. Kütle spektrumundan elde edilen veriler Cu(II) (14) bileşiği için önerilen yapı ile uyum içerisindedir. Ni(II) (15) bileşiği için moleküler iyonun spektrumunda  $m/z = 585\text{ [M-1]}^+$  değerinde gözlenmesi bileşik için önerilen (15) yapısını kütle spektrumu yönünden desteklemektedir. Ni(II) (15) bileşiğine ait moleküler iyon piki komplekste iki mol ligand molekülünün ve bir mol nikelin bulunduğunu göstermektedir. Co(II)'ye (16) ait kütle spektrumu incelendiğinde ise  $m/z = 587\text{ [M-1]}^+$  da görülen moleküler iyon pikinin Co(II) (16) kompleksinin oluşumunu desteklediği görülür. Co(II)'ye (16) ait moleküler iyon piki kompleksin iki mol ligand molekülü ve bir mol kobalt iyonundan oluştuğunu gösterir. Bu bulgular Co(II) (16) kompleksi için önerilen yapı ile uyum içerisindedir.

Bütün kompleksler için oda sıcaklığında ölçülen manyetik moment değerleri Tablo 4'te verilmiştir. Cu(II) (14) kompleksi için manyetik moment değeri teorik olarak  $1.73\text{ BM}$

iken yapılan ölçümler sonucunda 1.76 BM olarak bulunmuştur. Teorik değerden görülen bu sapma Cu(II) (14) kompleksindeki çiftlenmemiş tek elektronun manyetik alanda ferromanyetik etkileşime uğradığına yorulmuştur. Ni(II) (15), kompleksi için ölçülen manyetik moment değeri olan 2.70 BM, yüksek spinli “d<sup>8</sup>” iyonu için beklenen teorik değer olan 2.83 BM dan düşüktür. Bunun nedeni olarak, kompleksteki çiftlenmemiş elektronların manyetik alanda antiferromanyetik etkileşim içerisinde oldukları düşünülebilir. Co(II) (16) kompleksinin manyetik momenti 4.20 BM olarak ölçülmüş olup üç çiftlenmemiş elektrona tekabül etmektedir. Teorik olarak, yüksek spinli Co(II) kompleksi için beklenen 3.87 BM değerinden gözlenen sapmanın nedeninin manyetik alanda Co(II) iyonunun çiftlenmemiş elektronları arasındaki kuvvetli ferromanyetik etkileşimin olabileceği düşünülmektedir.

Komplekslerin UV-Vis ölçümleri DMSO (dimetilsülfoksit) çözücüsü içerisinde alındı. UV-Vis ölçümlerinden elde edilen değerler Tablo 3’de verilmiştir. Ligand ile metal komplekslerinin UV-Vis spektrumları karşılaştırıldıklarında ligandın n- $\pi^*$  ve  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerinde değişikliklerin olduğu gözlenmektedir. Cu(II) (14) bileşiğinin 253 nm, Ni(II) (15) bileşiğinin 299, 284 nm ve Co(II) (16) kompleksinin 305, 284 nm’ lerde görülen maksimum absorpsiyon bandlarının benzen veya pirrol’ün  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Cu(II) (14) bileşiği için 363 nm’de gözlenen maksimum absorpsiyon bandı ile Ni(II) (15) bileşiğinin 345 nm ve Co(II) (16) bileşiğinin 330 nm’de görülen maksimum absorpsiyon bandlarının ise n- $\pi^*$  elektronik geçişlerinden kaynaklandıkları düşünülebilir [91]. Cu(II) (14) kompleksi için 499 ve 630 nm’de görülen absorpsiyon bandları d-d geçişine karşılık gelmektedir. Ni(II) (15) kompleksinin UV-Vis spektrumunda ise 479 nm’de görülen zayıf şiddetli absorpsiyon bandı d-d geçişine karşılık gelmektedir. Dolayısı ile metal ile ligandın koordine olduğunu desteklemektedir. Co(II) kompleksinde de 520 ve 467 nm’de görülen zayıf şiddetli absorpsiyon bandları d-d geçişlerine tekabül etmektedir. Ayrıca tüm komplekslerin UV-Vis spektrumlarında 414, 467 nm’ ler arasında keskin bir şekilde görülen bandlar yük transfer (C-T) geçişlerine tekabül etmektedir.

(4) ligandı ve kompleksleri Cu(II) (14), Ni(II) (15), Co(II) (16) için önerilen yapılar ile spektroskopik çalışmalardan elde edilen tüm bulguların uyum içerisinde oldukları gözlenmektedir.

Serbest ligand (4) ve metal kompleksleri olan (14), (15), (16) bileşikleri ile yapılan antimikrobial aktivite testinde, serbest ligand (4) ve Cu(II) kompleksinin (14)

*Mycobacterium smegmatis* ve *S. Aureus*'un her ikisine karşı, diğer komplekslerin ise sadece *S. Aureus*'a karşı antibakteriyel aktiviteye sahip oldukları bulunmuştur. Bileşiklerin *C. albicans*, *C. tropicalis* ve *S. cerevisiae* ile yapılan antifungal aktivite testinde ise yalnızca serbest ligandın (4) *Saccharomyces cerevisiae*'e karşı aktivite gösterdiği diğer bileşiklerin (14), (15), (16) maya benzeri mantarlara karşı hiçbir aktiviteye sahip olmadıkları tespit edilmiştir.

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında literatüre kayıtlı olmayan 14 adet yeni bileşiğin sentezi yapılmış, sentezlenen bileşikler yapılan çalışmalar ve bulgular bölümünde belirtilen spektral ve analitik metotlar kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca elde edilen bileşikler, agar-kuyucuk difüzyon tekniği kullanılarak antimikrobiale ve antifungal aktivite özellikleri bakımından değerlendirilmiştir.

6-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin-2-amin (1) ligandı, 2,6-diaminopiridin ile 2,5-hegzadion bileşiklerinin azot atmosferi altında, derişik HCl varlığında, metanol çözücüsü içerisinde 1:1 oranındaki reaksiyonundan %60 verimle elde edilmiştir. Bu ligandın sahip olduğu N<sub>2</sub> düzenindeki fonksiyonel grupları kullanılarak Cu(II), Ni(II), Co(II) metalleri ile mononükleer kompleksleri (5), (6), (7) hazırlanmıştır. Metal iyonu, ligandın azot atomu veya su molekülünün ve perklorat iyonunun oksijen atomu ile kompleksleştirilmiştir. Elementel analiz sonuçları ile hesaplanan değerler uyum ( $\pm 0.2\%$ ) içerisinde. Spektral çalışmalardan elde edilen tüm veriler ligand (1) ve ligandın Cu (II), Ni (II), Co (II) metal komplekslerinin yapısal özelliklerini destekler niteliktedir. Sentezlenen ligand (1) ve metal komplekslerinin (5), (6), (7) antibakteriyel ve antifungal özellikler gösterdikleri tespit edilmiştir (Tablo 7). Bunlardan yalnızca serbest ligand *S. aureus* ve *M. Smegmatise*'in her ikisine karşı, metal kompleksleri ise sadece *S. Aureus*'a karşı antibakteriyel etki göstermiştir. Serbest ligand (1) ve metal komplekslerinin (5, 6, 7), *C. albicans*, *C. tropicalis* ve *S. cerevisiae* ile yapılan antifungal aktivite testinde komplekslerin maya benzeri mantarlara karşı aktif olmadıkları, serbest ligandın ise (1) *Saccharomyces cerevisiae* (Sc)'e karşı antifungal aktiviteye sahip olduğu görülmüştür.

2,6-diaminopiridin bileşiği ile 2,5-hegzadion bileşiğinin azot atmosferi altında, der. HCl varlığında, metanol çözücüsü içerisinde 1:2 oranındaki reaksiyonundan %70 verimle 2,6-bis(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)piridin ligandı (2), elde edilmiştir. Bu ligandın sahip olduğu N<sub>2</sub> düzenindeki fonksiyonel grupları kullanılarak Cu(II), Ni(II), Co(II) metalleri ile mononükleer olmak üzere üç kompleksi sentezlenmiştir. Her üç komplekste paramanyetik bulunmuştur. Metal iyonu, ligandın azot atomu veya su molekülünün ve perklorat iyonunun oksijen atomu ile kompleksleştirilmiştir. Spektral çalışmalardan elde edilen tüm veriler ligand (2) ve Cu(II) (8), Ni(II) (9), Co(II) (10) metal komplekslerinin

yapısal özelliklerini destekler niteliktedir. Sentezlenen ligand (2) ve metal komplekslerinin (8, 9, 10) antibakteriyel ve antifungal özellikler gösterdikleri saptanmıştır (Tablo 7). Cu (II) (8) kompleksi, diğer komplekslere nazaran bakteriyel ve fungal etkenlerin her ikisine karşı da daha fazla aktivite göstermiştir. Bu nedenle bu kompleks metal bazlı bakterisit ve mantar öldürücü ajanların yeni bir sınıfı olarak gösterilebilir. Serbest ligand ve metal kompleksleri yalnızca *S. Aureus*'e karşı antimikrobial aktivite göstermiş olup, maya benzeri mantarlara karşı herhangi bir aktivite göstermemişlerdir. Buna karşın (2) bileşiği ile Cu(II) (8) kompleksinin *Mycobacterium smegmatis* 'e karşı sınırlı oranda inhibitör aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. (2) ligandı ayrıca mantarlardan *Saccharomyces cerevisiae*'e (Sc) karşı da aktif özellik göstermiştir.

(3) ile gösterilen 2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)anilin ligandı, 1,2-fenilendiamin ve 2,5-hegzadion bileşiklerinin azot atmosferi altında, der. HCl varlığında, metanol çözücüsü içerisinde 1:1 oranındaki reaksiyonundan %55 verimle elde edilmiştir. Bu ligandın sahip olduğu N<sub>4</sub> düzenindeki fonksiyonel grupları kullanılarak Cu(II), Ni(II), Co(II) metal tuzları ile mononükleer kompleksleri (11), (12), (13) hazırlanmıştır. Metal iyonu, ligandın azot atomu veya su molekülünün ve perklorat iyonunun oksijen atomu ile kompleksleştirilmiştir. Elde edilen metal kompleksleri paramanyetik olup, elementel analiz sonuçları ile hesaplanan değerler uyum ( $\pm 0.3\%$ ) içerisinde bulunmuştur. (3) bileşiği ve Cu(II) (11), Ni(II) (12), Co(II) (13) metal komplekslerinin önerilen yapısal özellikleri elde edilen spektral verilerin tümü tarafından desteklenmektedir. Bakteri ve mantarlarla yapılan antimikrobial testler sonucunda serbest ligand (3) ve metal komplekslerinin (11), (12), (13) antibakteriyel ve antifungal özelliklere sahip oldukları görülmüştür (Tablo 7). Bunlardan yalnızca serbest ligandın *S. aureus* ve *M. Smegmatis*'in her ikisine karşı, metal komplekslerin ise sadece *S. Aureus*'a karşı antibakteriyel aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir. Serbest ligand (3) ve metal komplekslerinin (11, 12, 13), *C. albicans*, *C. tropicalis* ve *S. cerevisiae* ile yapılan antifungal aktivite testinde komplekslerin maya benzeri mantarlara karşı antifungal aktivite göstermedikleri, serbest ligandın (3) ise *Saccharomyces cerevisiae* (Sc)'e karşı antifungal aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir.

1,1'-(1,2-fenilen)bis(2,5-dimetil-1H-pirrol) ligandı (4), 1,2-fenilendiamin bileşiği ile 2,5-hegzadion bileşiğinin azot atmosferi altında der. HCl varlığında, metanol çözücüsü içerisinde 1:2 oranındaki reaksiyonundan %60 verimle elde edilmiştir. Bu ligandın sahip olduğu N<sub>4</sub> düzenindeki fonksiyonel grupları kullanılarak Cu(II), Ni(II), Co(II) metalleri ile mononükleer kompleksleri (14), (15), (16) hazırlanmıştır. Metal iyonu, ligandın azot atomu

veya su molekülünün ve perklorat iyonunun oksijen atomu ile kompleksleştirilmiştir. Elde edilen metal komplekslerinin tümü paramanyetik bulunmuştur. Spektral çalışmalardan elde edilen tüm değerler, ligand (4) ve onun Cu(II) (14), Ni(II) (15), Co(II) (16) metal kompleksleri için önerilen yapıları desteklemektedir. Sentezlenen ligand (4) ve metal komplekslerinin (14), (15), (16) antibakteriyel ve antifungal özellikler gösterdikleri yapılan antimikrobial testler sonucunda belirlenmiştir (Tablo 7). Bunlardan serbest ligand (4) ve Cu(II) kompleksinin (14) *Mycobacterium smegmatis* (sınırlı oranda) ve *S. Aureus*'un her ikisine karşı, diğer komplekslerin ise sadece *S. Aureus*'a karşı antibakteriyel aktiviteye sahip oldukları bulunmuştur. Cu (II) (14) kompleksi, diğer komplekslere nazaran bakteriyel ve fungal etkenlerin her ikisine karşı da daha fazla aktivite göstermiştir. Bu nedenle bu kompleks, metal bazlı bakterisit ve mantar öldürücü ajanların yeni bir sınıfı olarak tanımlanabilir. Bileşiklerin mantarlarla yapılan antifungal aktivite testinde ise yalnızca serbest ligandın (4) *Saccharomyces cerevisiae*'e (Sc) karşı aktif olduğu, diğer bileşiklerin (14), (15), (16) maya benzeri mantarlara karşı hiçbir aktivite göstermedikleri tespit edilmiştir.

Sentezlenen 14 yeni bileşiğin tümünün gram pozitif koküs olan *S.Aureus*'a, 6' sının tüberküloz etmeni olan Ms.'ye karşı iyi-orta derecede aktiviteye sahip oldukları anlaşılmışken, sentezlenen yeni bileşiklerden komplekslerin maya benzeri mantarlara karşı etkili olmadıkları, serbest ligandların ise Sc.'ye karşı iyi derecede aktiviteye sahip oldukları görülmüştür.

Yapıları ve literatür bilgileri göz önüne alındığında bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin antimikrobiyal özellik dışında değişik biyolojik ve farmakolojik aktivitelerin araştırılmasına olanak sağlayacak özellikler taşıdıkları açıkça görülmektedir.

## 7. KAYNAKLAR

1. Basolo, F., XXXIII. International Conference on Coordination Chemistry, 1998, 19 s.
2. Tunalı, N. K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya. Gazi Kitapevi, Ankara, 1999, 579 s.
3. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
4. Black, D.S.C. ve Hartshorn, A.J., Ligand Design and Synthesis, Coord. Chem. Rev., 9 (1972) 219- 274.
5. Schrauzer, G. N. ve Kohnle, J., Coenzym B<sub>12</sub>-Modelle, Chem. Ber., 97 (1964) 3056-3064.
6. Selçuk, A., Aromatik Diamin Ligandlarının Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2006.
7. Pedersen, C.S., Cyclic Polyethers ve Their Complexes with Metal Salts, J.Am.Chem.Soc., 89 (1967) 7017-7036.
8. Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y. ve Changhai, H., XXV. International Conference on Coordination Chemistry, 1987, 663 s.
9. Keskin, H., Gıda Kimyası, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 3. Baskı, İstanbul, 1975.
10. Karataş, İ., Besin Kimyası Kontrol ve Analizleri Ders Notları, Prizma, Konya, 2002.
11. Genç, F., 2-[(Bisiklo(2,2,1)-Hept-5-En-2-Ylmetilen)- Amino] Fenol Schiff Bazının Bazı Geçiş Metallerle Oluşturduğu Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi, Yapısı ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 2005.
12. Dede, B., [http:// fbe.erciyes.edu.tr/ mka-2005/dergi/2006-vol22-no-1-2/14- 05-nmkim-01\\_sonhali\\_.pdf](http://fbe.erciyes.edu.tr/mka-2005/dergi/2006-vol22-no-1-2/14-05-nmkim-01_sonhali_.pdf) 9Aralık 2009
13. İğdir, A. Ç., Reinvestigation of the Synthetic and Mechanistic Aspects of Manganese (III) Acetate Mediated Reactions Synthesis of 1,2,4- trisubstituted Pyrroles via Amination/ Annulation Reactions of hloroenones with Chiral Amine Compounds, Doktora Tezi, O.D.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2006.
14. İkizler. A., K.T.Ü., Heterohalkalı Bileşikler, Trabzon, 1996.



15. Aytaç, S., Synthesis of  $\alpha$ -oxo- $\beta,\gamma$ -Unsaturated Esters and Their Reactions with Pyrroles, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
16. Bansal, R. K., Heterocyclic Chemistry, Third Edition, New Age International (P) Limited Publishers., India, 1999.
17. Dyatkina, N. B., Roberts, C. D., Keicher, J. D., Dai, Y., Nadherny, J. P., Zhang, W., Schmitz, U., Kongpachith, A., Fung, K., Novikov, A. A., Lou, L., Velligan, M., Khorlin, A.A. ve Chen, M. S., Minor Groove DNA Binders as Antimicrobial Agents. 1. Pyrrole Tetraamides are Potent Antibacterials Against Vancomycin Resistant Enterococci and Methicillin Resistant Staphylococcus Aureus, Journal of Medicinal Chemistry, 45,4 (2002) 805-817.
18. Aydoğan, C., Yeni 3-pirolin 2-on Türevlerinin Amino Asitlerden Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2009.
19. Gilchrist, T. L., Five-Membered Ring Compounds with One Heteroatom, Heterocyclic Chemistry, Pitman, London, 1985, 127-141.
20. Joule, J. A. ve Mills, K., Heterocyclic Chemistry, Fourth Edition, Blackwell, UK, 2000.
21. Balon, M. ve Carmona, M. A., The Acid-Base Properties of Pyrrole and Its Benzologs Indole and Carbanole. A Reexamination from the Excess Acidity Method, J., Tetrahedron, 45 (1989) 7501.
22. [http:// www. organic-chemistry. org/namedreactions/ paal-knorr-pyrrole-synthesis.shtm](http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/paal-knorr-pyrrole-synthesis.shtm) site=Paal-knorr pyrrole synthesis. 08.02.2010.
23. Norman, R. O. C. ve Coxon, J. M., Principles of Organic Synthesis, Third Edition, Blackie, London, 1993.
24. Li, J. J., Name Reactions in Heterocyclic Chemistry, United States of America, 2005.
25. Palmer, M. H., The Structure and Reactions of Heterocyclic Compounds, First Edition, University of Edinburg, London, 1967.
26. Fuhrhop, J. H. ve Li, G., Organic Synthesis: Concepts and Methods, Third Edition, Free University of Berlin, Berlin, 2003.
27. Gribble, G. W. ve Joule, J. A., Progress in Heterocyclic Chemistry, First Edition, Oxford, UK, 2009.

28. Aybey, A., Synthesis of Chiral Lactones via the Baeyer Villiger Oxidation of Cyclic Aromatic Acetoxy Ketones-Novel Annulation Reactions of 2-Propynyl-1,3-Dicarbonyl Compounds to Form Pyrroles-Addition of Acyl Phosphonates to Diethyl Cyanophosphonate (DEPC), Doktora Tezi, O.D.TÜ., Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
29. <http://chemistry.dal.ca/Research/Thompson.php> Pyrroles. 10 Şubat 2010.
30. Lawrence, S. A., Amines: Synthesis, Properties and Applications, Cambridge University, UK, 2004.
31. Tareq, M., Khan, H. ve Carlucci, M. J., Bioactive Heterocycles V, New York, 2007.
32. <http://www.springerlink.com/content/106490> Pyrrole. 5 Kasım 2009.
33. Petruso, S., Bonanno, S., Caronna, S., Ciofalo, M., Maggio, B. ve Schillaci, D., A New Synthesis of Bioactive Analogs of Monodeoxyphyoluteorin, J. Heterocyclic Chem., 31 (1994) 941–945.
34. Raimondi, M. V., Cascioferro, S., Schillaci, D. ve Petruso, S., Synthesis and Antimicrobial Activity of New Bromine - Rich Pyrrole Derivatives Related to Monodeoxyphyoluteorin, Eur. J. Med. Chem., 41 (2006) 1439–1445.
35. Hui, Y. H., Food Biochemistry and Food Processing, Blackwell, UK 2006.
36. Brown, E. G., Ring Nitrogen and Key Biomolecules: The Biochemistry of N-Heterocycles, Kluwer Academic Publisher, Great Britain, 1998.
37. Khalaf, A. I., Waigh, R. D., Drummond, A. J., Pringle, B., McGroarty, I., Skellern, G. ve Suckling, C. J., Distamycin Analogues with Enhanced Lipophilicity: Synthesis and Antimicrobial Activity, Journal of Medicinal Chemistry, 47,8 (2004) 2133- 2156.
38. Gribble, G. W., Progress in Heterocyclic Chemistry, First Edition, 19, Oxford, UK, 2008.
39. Dias, L. C., Jardim, L. S. A., Ferreira, A. A. ve Soares, H. U., Towards the Total Synthesis . Synthesis of C11-C21 Fragment, J. Braz. Chem. Soc., 12,4 (2001) 463-466.
40. Balaz, M., Holmes, A. E., Benedetti, M., Proni, G. ve Berova, N., Porphyrin Substituted Phosphoramidites: New Building Blocks for Porphyrin-Oligonucleotide Syntheses, Bioorganic & Medicinal Chemistry, 13,7 (2005) 2413-2421.
41. Vicente, M.G.H. ve Smith, K. M., Porphyrins and Derivatives: Synthetic Strategies and Reactivity Profiles, Current Organic Chemistry, 4,2 (2000) 139-174.

42. Nartop, D., Aromatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesiyle Hazırlanan Aminlerden Yeni Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2006.
43. Sezen, Ü., Organik Kimya Alifatik ve Aromatik bileşikler, 135, Özarkadaş Matbaası, İstanbul, 1980.
44. Liao, Q., Zhang, L., Wong, F. ve Li, S., N-Vinylation of Aromatic Amines: An Efficient Synthesis of Various Substituted N-Arylpyrroles, European Journal of Organic Chemistry, (2010) 5426–5431.
45. Sürücüoğlu, K., Aromatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesiyle Hazırlanan Aminlerden Yeni Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Potansiyometrik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008.
46. Serin, S. ve Gök, Y., Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, T. Kimya D.C., 12,3 (1988) 325-331.
47. Küçükumlu, A., Bazı Oksim ve Schiff Bazları ile Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2010.
48. Işıklan, M., 2-Hidroksi-1-Naftaldehitin Primer Aminlerle Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 1997.
49. Greenwood, N. N. ve Earnshaw, A., Chemistry of The Elements, Pergamon Press Elmford, N.Y., 1984, 1077.
50. Kirk, R. E. ve Othmer, D. F., Encyclopedia of Chemical Technolog, 1954, 12, ABD.
51. Özelcanat, Ç., Yeni Tip Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2008.
52. Sylvan, E. F., Synthesis of Oximes, J. Org. Chem., 29,11 (1964) 3323-3327.
53. March, J., Advanced Organic Chemistry, Wiley, NY, USA, 1972.
54. Catanescu, O., Grigoras, M., Colotin, G., Dobreanu, A., Hurduc, N. ve Simionescu, C. I., Synthesis and Characterization of Some Alifatik-aromatic Poly(Schiff bases), Eurepan Polymer Journal, 37 (2001) 2213-2216.
55. Tunalı, N.K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi Yayınları, Ankara, 1999.
56. Petrucci R. H. ve Harwood W.S., General Chemistry, USA, 1995, 792-893.

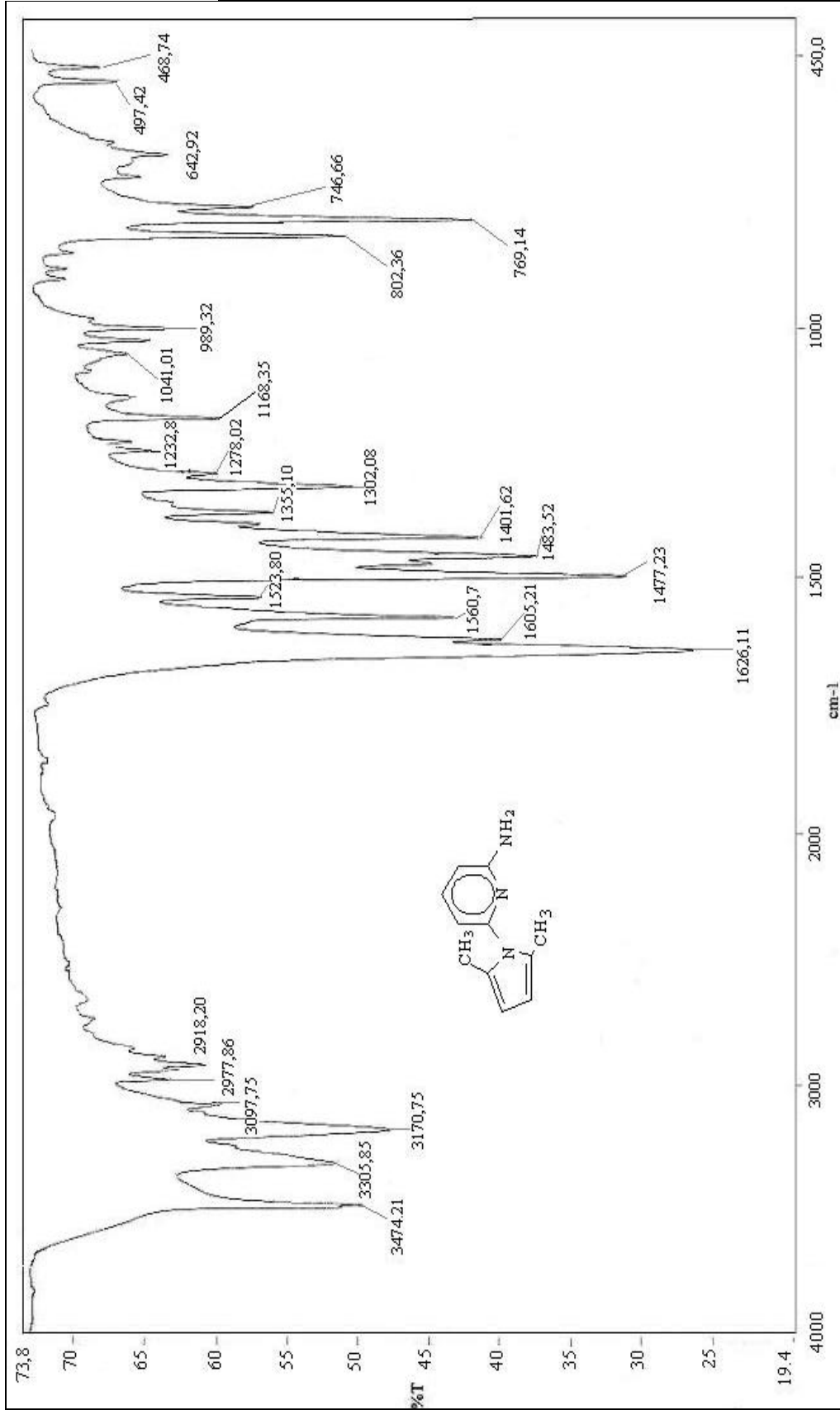
57. Cotton, F.A. ve Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 1988, 1.
58. Lee C.D., *Concise Inorganic Chemistry*, 1991, 783-789.
59. Cotton, F.A. ve Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 1988, 1, 265-774.
60. Ener, M. K., Koçak, M. B. ve Han, A., Hacimli Esterik Sübstitüentler İçeren Ftalosiyaninler. [http://www.itudergi.itu.edu.tr/tammetin/itu-c\\_2005\\_3\\_1\\_mk\\_Sener.pdf](http://www.itudergi.itu.edu.tr/tammetin/itu-c_2005_3_1_mk_Sener.pdf) 13.01.2010
61. Emeleus, H. J., *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, USA, 1976.
62. Moody, C. J., *Advances in Nitrogen Heterocycles*, 3, USA. 1998.
63. Özbülbül, A., Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2006.
64. Duman, S., 1,3-Dioksalan Grubu İçeren Amino Bileşiklerinin Geçiş Metal Asetatları ile Komplekslerinin Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2002.
65. Çelik, Cumali., 2-Amino Piridin Esaslı Schiff Bazları ile Onların Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 1999.
66. Scovill, J. P., Klayman, D. ve Franchino, F., 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones 3. Complexes with Transition-Metals as Antimalarial and Antlekkemic Agents, *J. Med. Chem.*, 25 (1982) 126.
67. Öztürk, N.S., Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1998.
68. Fernandez-G, J.M., del Rio-Portillo, F., Quiroz-García, B., Toscano, R.A. ve Salcedo, R., The Structures of Some Orto-hydroxy Schiff Base Ligands, *Journal of Molecular Structure*, 561 (2001) 197-207.
69. Krygowski, T.M., Wozniak, K., Anulewicz, R., Pawlak, D., Kolodziejcki, W., Grech, E. ve Szady, A., Through-Resonance Ionic Hydrogen Bonding in 5-Nitro-N-salicylideneethylamine, *Journal Physical Chemistry A*, 101 (1997) 9399-9404.
70. Nathan, L.C. ve Traina, C.A., Tautomerism in Complexes with Neutral Tetradentate Schiff Base Ligands: The X-Ray Structures of Cadmium(II) Nitrate Complexes of Bis(Acetylacetonate)-M-Phenylenediimine and Bis(Acetylacetonate)-P-Phenylene dimine, *Polyhedron*, 22 (2003) 3213-3221.

71. Hovey, R.J., O'Connell, J.J. ve Martell, A.E., Inner Complex Chelates. II. Analogs and Polar Substituted Analogs of Bisacetylacetonethylenediimine and Its Metal Chelates, Journal of the American Chemical Society, 81 (1959) 3189-3192.
72. McCarthy, P.J., Ueno, K. ve Martell, A.E., Inner Complex Chelates. I. Analogs of Bisacetylacetonethylenediimine and Its Metal Chelates, Journal of the American Chemical Society, 77 (1955) 5820-5824.
73. Yamada, S., Recent Aspects of the Stereochemistry of Schiff Base-Metal Complexes, Coordination Chemistry Reviews, 1,4 (1966) 415-437.
74. Srivastava, T.N., Chauhan, A.K.S. ve Mehrotra, G.K., Indian Journal of Chemistry, 22,712 (1983).
75. Metzler, C.M., Cahill, A. ve Metzler, D.E., Equilibriums and Absorption Spectra of Schiff Bases, Journal of the American Chemical Society, 102,19 (1980) 6075-6082.
76. Helmut, S., Metal Ions Biological Systems, Marcel Dekker Inc., New York, 1976.
77. Demirhan, F., Reactions of Tin(IV) Tetrachloride with some Transition Metal Ion Schiff Base Complexes, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., İzmir, 1997.
78. Papić, S., Koprivanac, N., Grabarić, Z. ve Parac-Osterman, D., Metal Complex Dyes of Nickel with Schiff Bases, Dyes Pigment, 25 (1994) 299-240.
79. Grabarić, Z., Koprivanac, N., Papić, S., Parac-osterman, D. ve Matanić, H., Synthesis, Application Biodegradation of a Chromium Azomethine Dye, Dyes Pigment, 23 (1993) 255-265.
80. West D. X., Galloway, C. P. ve Paulson, C., Cobalt(II) Halide-Complexes of N-2-(4-Picolyl)-N'-Phenylthioureas N-2-(6-Picolyl)-N'-Phenylthioureas and N-2-(4,6-Lutidyl)-N'-Phenylthioureas, Transition Met. Chem., 14,6 (1989) 420-424.
81. Busch, D. H., Transition Metal Complexes of New Synthetic Macrocyclic Ligands, Helv. Chim. Acta., 171, 1967.
82. Wasiać, W. ve Urbaniak, W., Chemically Bonded Chelates as Selective Complexing Sorbents for Gas Chromatography .5. Silica Chemically Modified by Cu(II) Complexes via Amino Groups, Journal of Chromotography A, 757 (1997) 137-143.
83. Tarafder, M.T.H. ve Miah, M.A.L., Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic-Ligands, Inorganic Chemistry, 25,13 (1986) 2265-2268.
84. Allan, J.R., Structural and Thermal Studies of the Colorocomplexes of Cobalt, Nickel and Copper with 2,6-Diaminopyridine and Assessment of their Suitability as Antistatic Additives for Polyethylene, Thermochemica Acta, 208 (1992) 125-131.

85. Costamagna, J., Vargas, J., Latorre, R., Alvarado, A. ve Mena, G., Coordination Compounds of Copper, Nickel and Iron with Schiff Bases Derived from Hydroxynaphthaldehydes and Salicylaldehydes, Coordination Chemistry Reviews, 119 (1992) 67-88.
86. El-Sonbatı, A. Z., El-Bindary, A. A. ve Shoair, A. F., Stereochemistry of New Nitrogen Containing Heterocyclic Aldehyde. VIII. Spectral and Coordination Modes of Mixed-Ligand of Novel Ruthenium(III) Complexes, Spectrochimica Acta Part A, 58 (2002) 3003-3009.
87. Scovill, J.P., 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones 3. Complexes with Transition-Metals as Antimalarial and Antlekekemic Agents, J. Med. Chem., 25,10 (1982) 1261-1264.
88. Sing, A.N. ve Chakravorty, A., Chemistry of Tetravalent Nickel and Related Species. 4. The Sıtuation Where Ni(III) Is Stabilized by Amine-Imine-Oxime Ligands and Ni(IV) Is not Formed, Inorg. Chem. 19 (1980) 969.
89. Tarafder, M.T.H., Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic-Ligands, Inorg. Chem., 25,13 (1986) 2265-2268.
90. Smith, P.A.S., The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, 2, New York, Benjamin, 1966, 29-68.
91. Allan, J.R., Structural and Thermal Studies of the Colorocomplexes of Cobalt, Nickel and Copper with 2,6-Diaminopyridine and Assessment of Their Suitability as Antistatic Additives for Polyethylene, Thermochimica Acta, 208 (1992) 125-131.
92. Öztürk, Z.Z., Zhou, R., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö. ve Göpel, W., Molecular Recognition with Metal Containing Supramolecular Compounds: Soluble Tetradentate Dithioglyoximes for the Detection of Organic Solvents in The Gas Phase, Sensors and Actuators B, 36 (1996) 404-408.
93. Perez, C., Pauli, M. ve Bazerque, P., An Antibiotic Assay by the Agar-Well Diffusion Method, Acta Biologia et Medicine Experimentalis, 15 (1990) 113.
94. Ahmad, I., Mehmood, Z. ve Mohammed, F., Screening of Some Indian Medicinal Plants for Their Antimicrobial Properties, J. Ethnopharmacology., 62 (1998) 183.
95. Chakravorty, A., Structural Chemistry of Transition-Metal Complexes of Oximes, Coord. Chem. Rev., 13 (1974) 12.
96. Bonomo, R.P., Conte, E., Marchelli, R., Santoro, M. ve Tabbi, G., O-2(-) Scavenger Properties of Copper(II) Complexes with Diamino-Diamide-Type Ligands, Inorg. Biochem., 53 (1994) 127.
97. Abou-Mussen, A. A., El-Metwally, N. M., Saad, E. M. ve El-Asym, A. A., Spectral, Magnetic, Thermal and Electrochemical Studies on Phthaloyl Bis(Thiosemicarbazide) Complexes, J. Coord. Chem., 58 (2005) 1735.

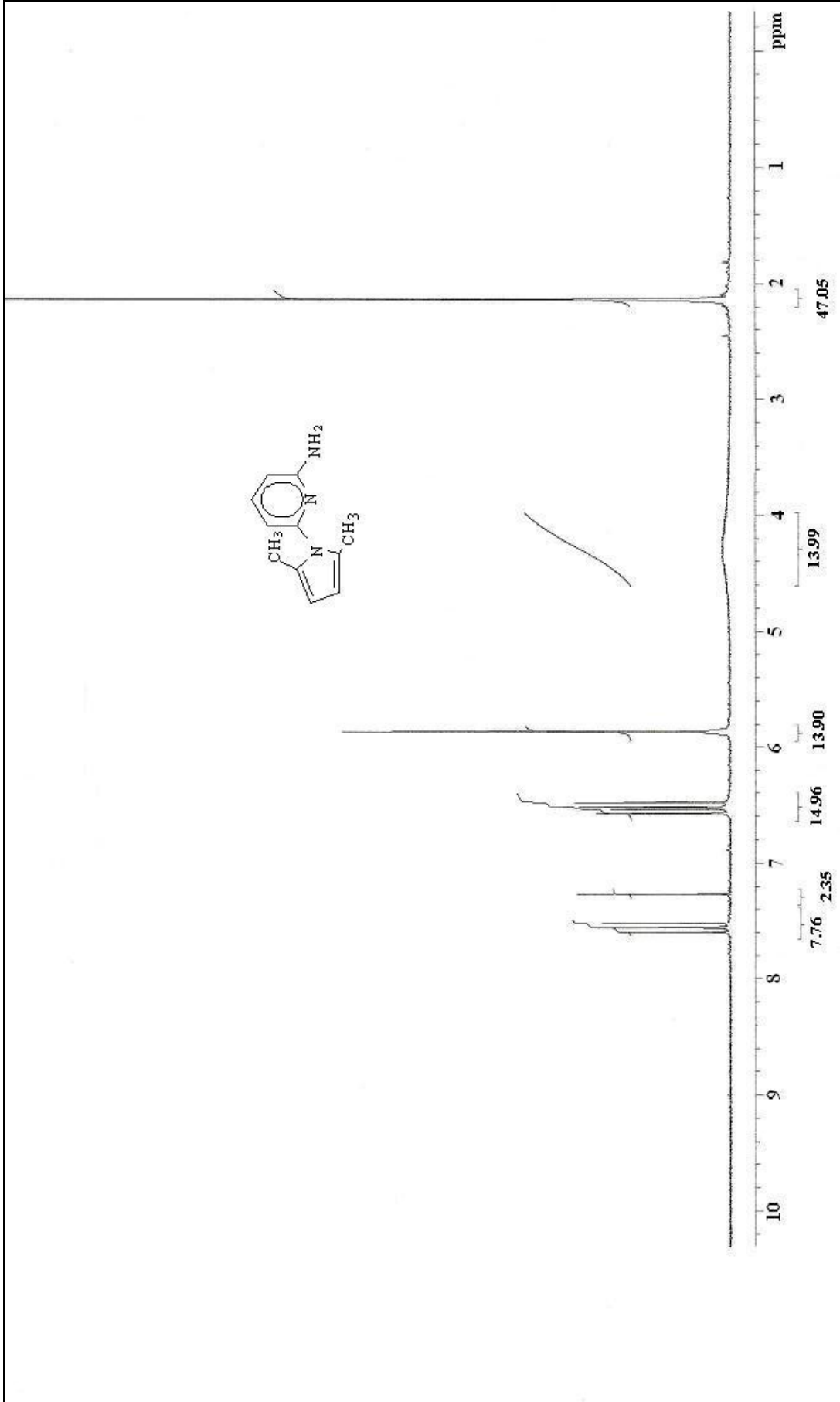
98. Samanta, B., Chakraborty, J., Choudhury, C. R., Dey, S. K., Dey, D. K., Batten, S.R., Jensen, P., Yap, G.P.A. ve Mitra, S., New Cu(II) Complexes with Polydentate Chelating Schiff Base Ligands: Synthesis, Structures, Characterisations and Biochemical Activity Studies, Struct. Chem., 18 (2007) 33.
99. Eichhorn, G. L. ve Bailar, J. C., Metal Ion Catalysis in the Hydrolysis of Schiff Bases, J. Am. Chem. Soc., 75 (2003) 2905.
100. Atkins, R., Brewer, G., Kokot, E., Mockler, G. M. ve Sinn, E., Copper(II) and Nickel (II) Complexes of Unsymmetrical Tetradentate Schiff-Base Ligands, Inorg. Chem., 24 (1985) 127.
101. Canpolat, E., Yazıcı, A. ve Kaya, M., Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff-base Ligands (Part 10): Synthesis and Characterization of a New 4-hydroxysalicyliden-p- aminoacetophenoneoxime and Its Complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II), J. Coord. Chem., 60 (2007) 473.

## 8.EKLER

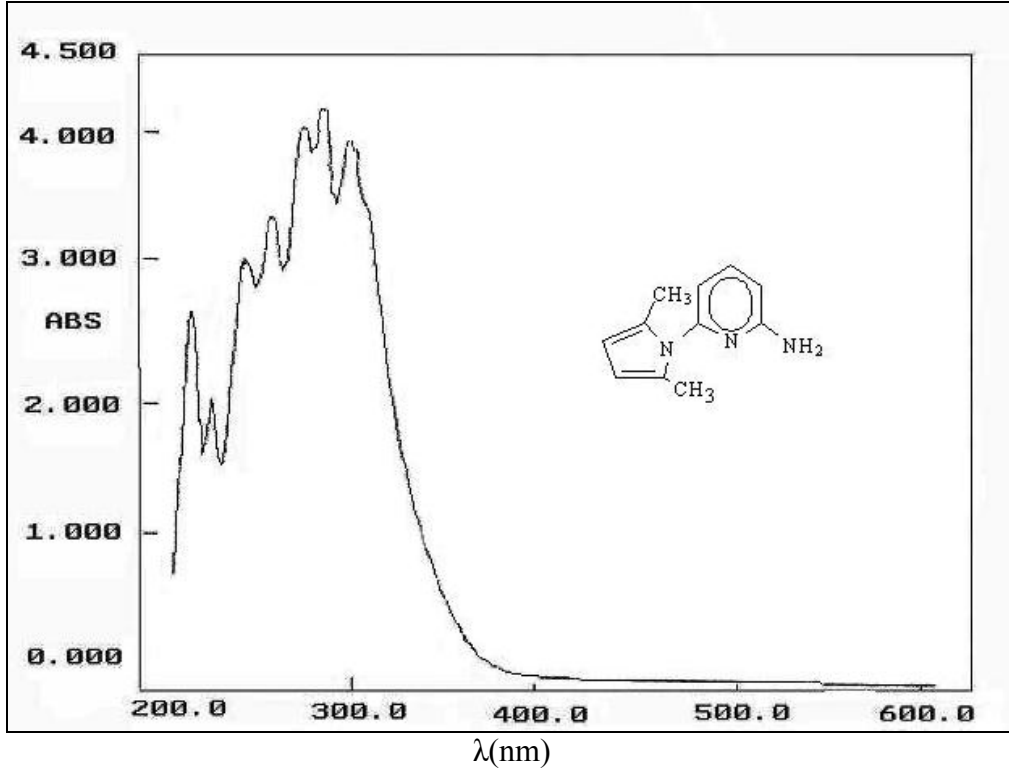


Ek Şekil 1. (I) Bileşiğinin IR spektrumu

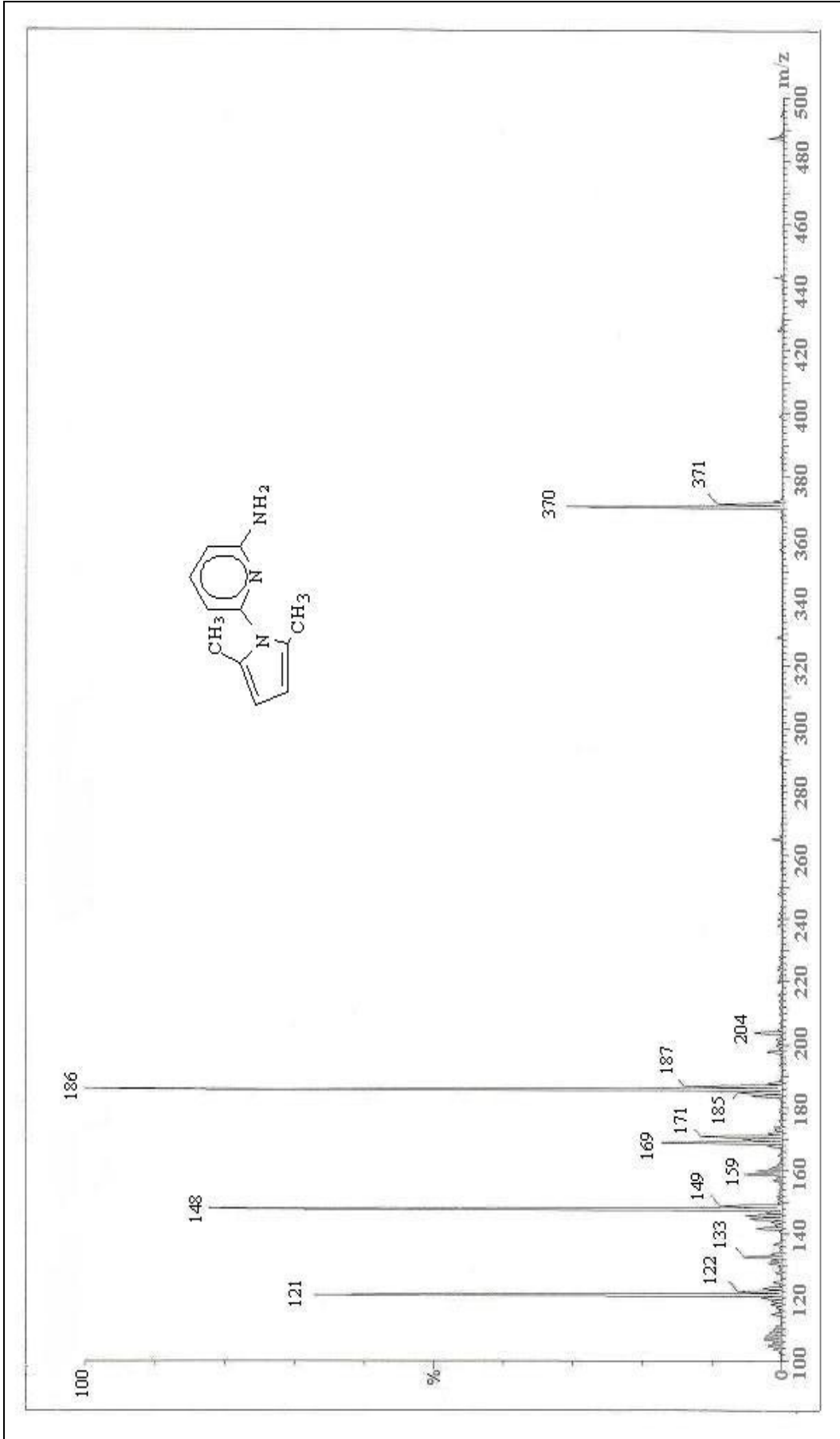




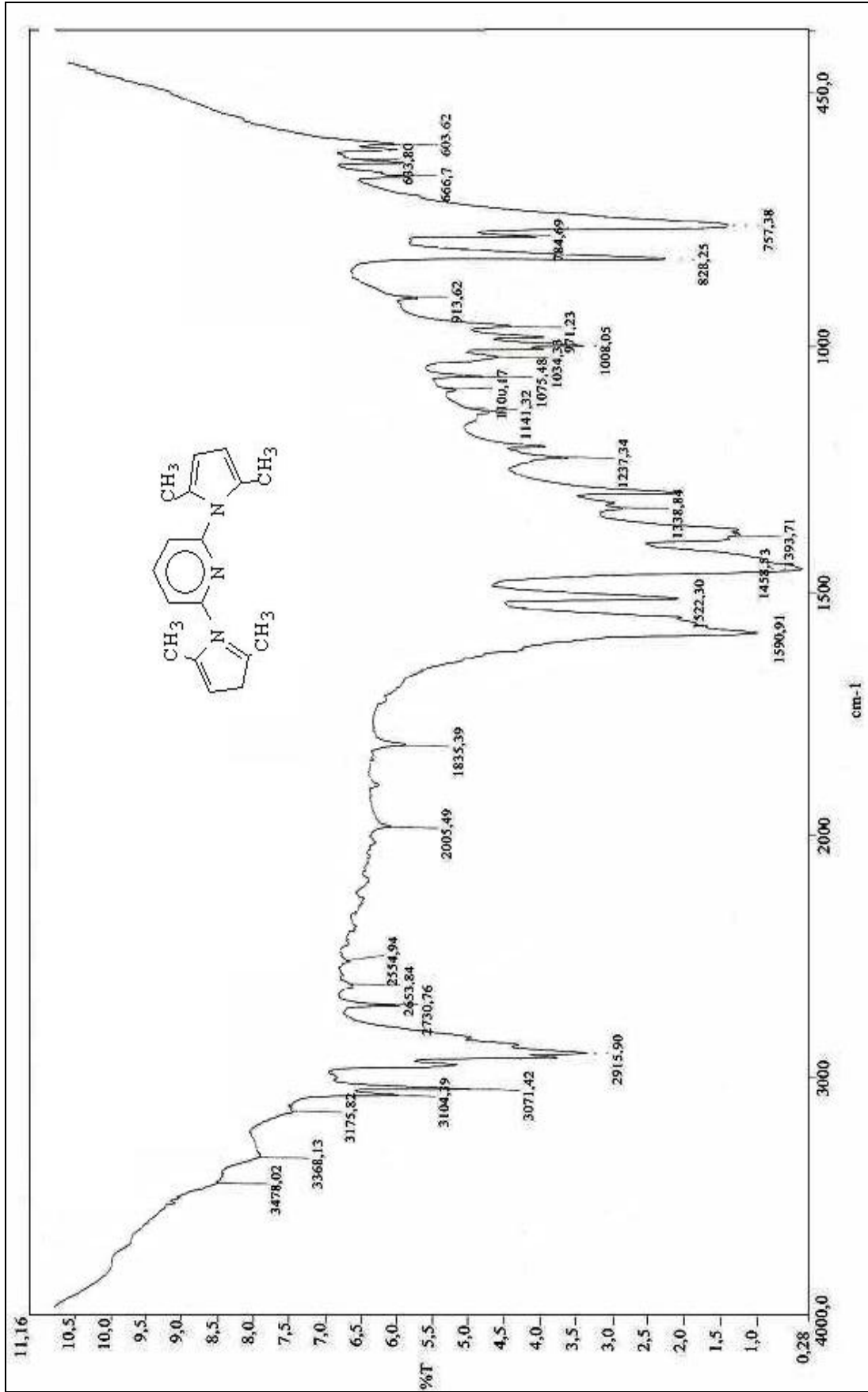
Ek Şekil 2. (1) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



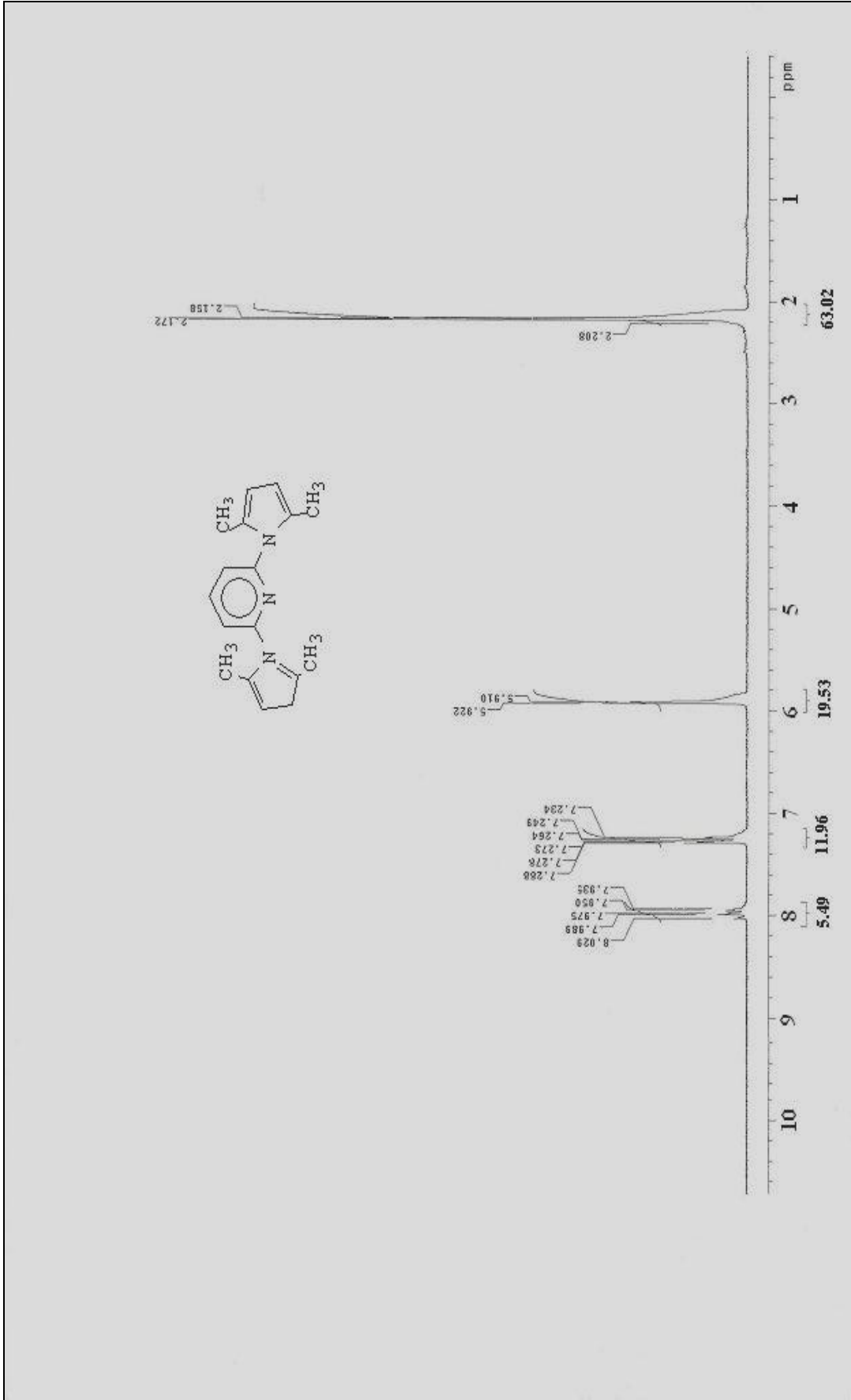
Ek Şekil 3. (1) Bileşğinin UV-Vis spektrumu



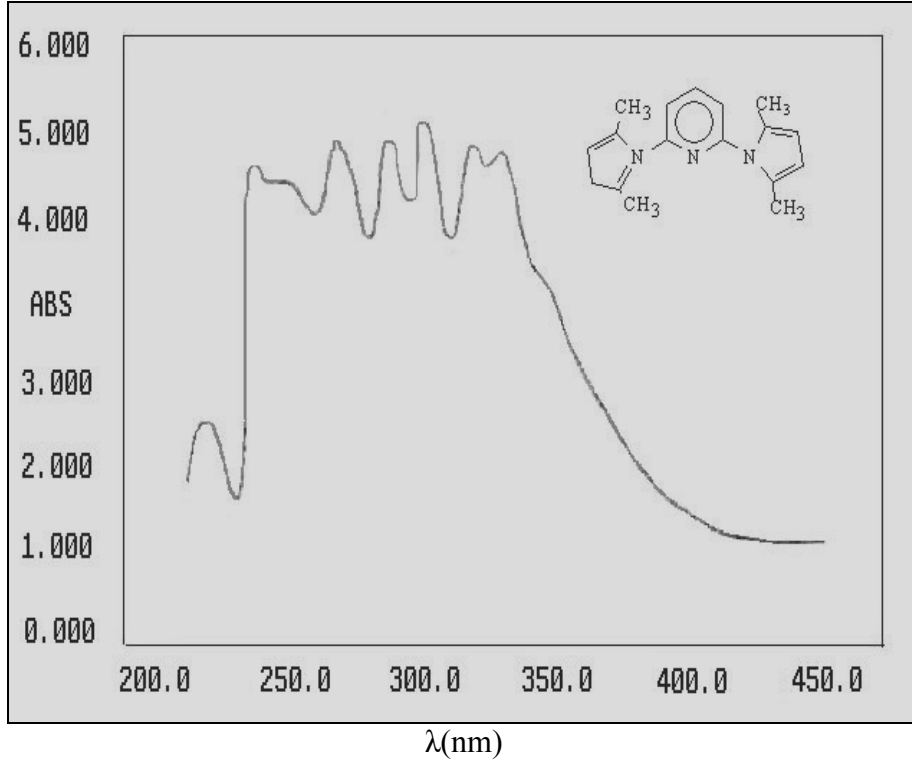
Ek Şekil 4. (I) Bileşiğinin kütle spektrumu



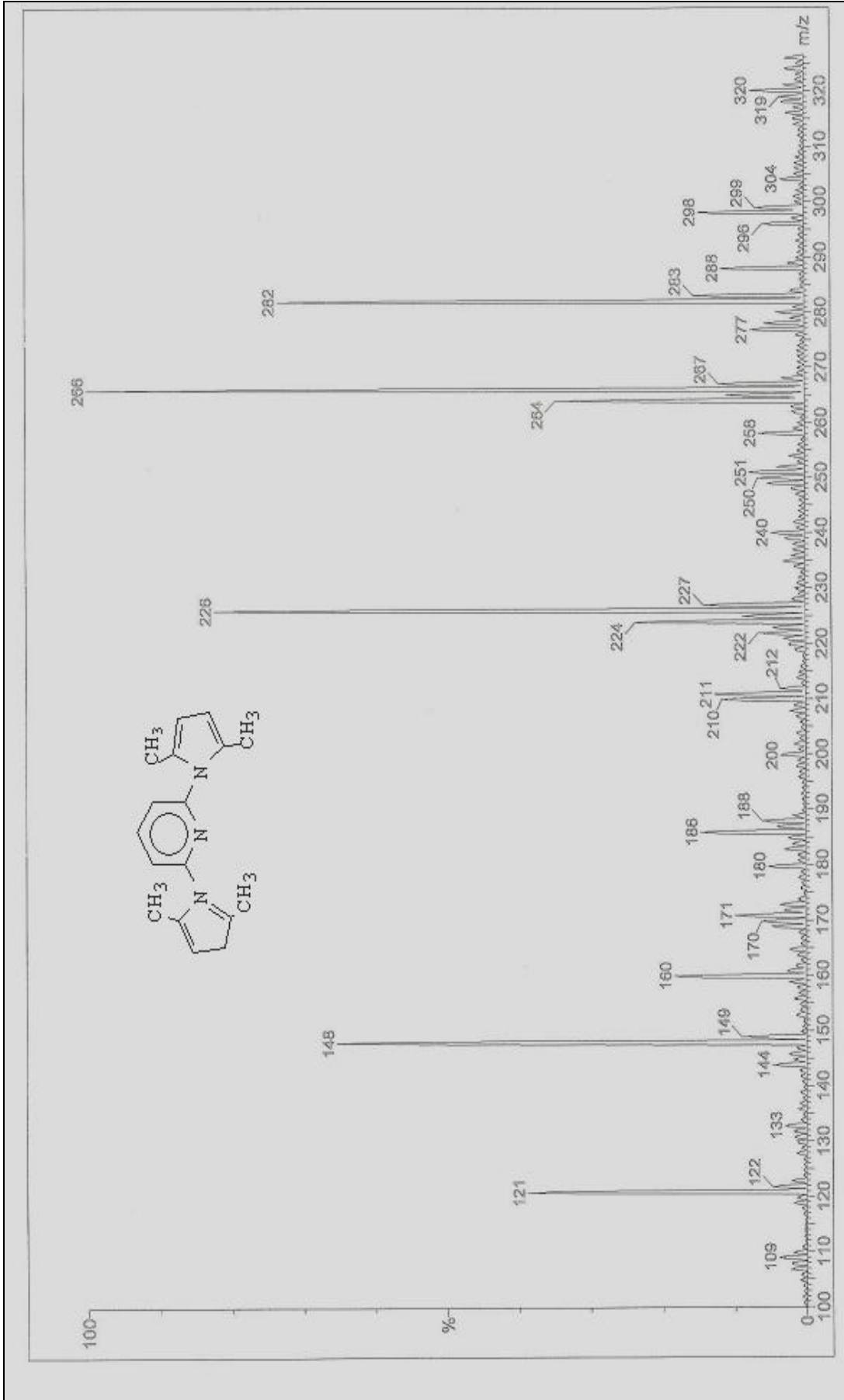
Ek Şekil 5. (2) Bileşiğinin IR spektrumu



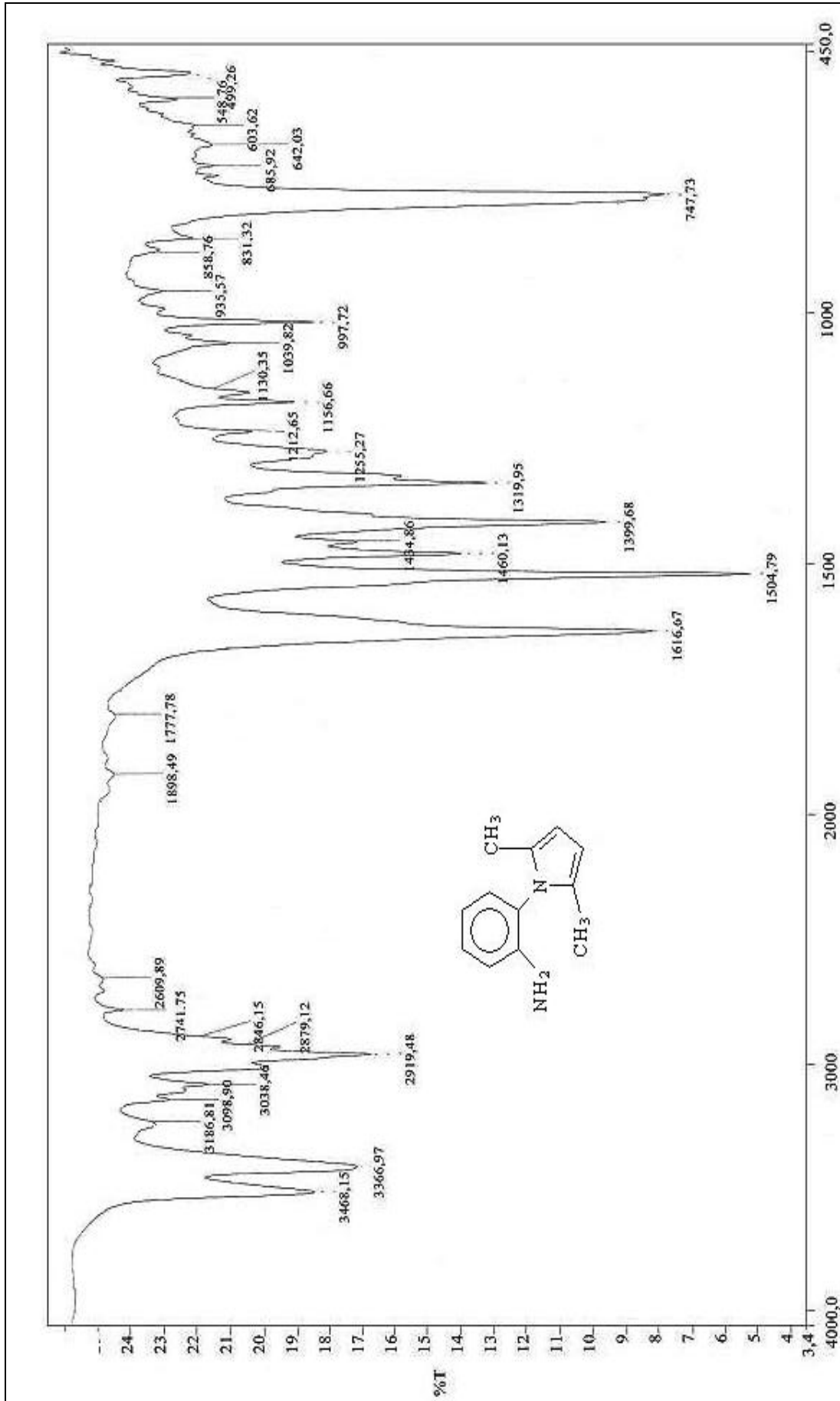
Ek Şekil 6. **(2)** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Ek Şekil 7. (2) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

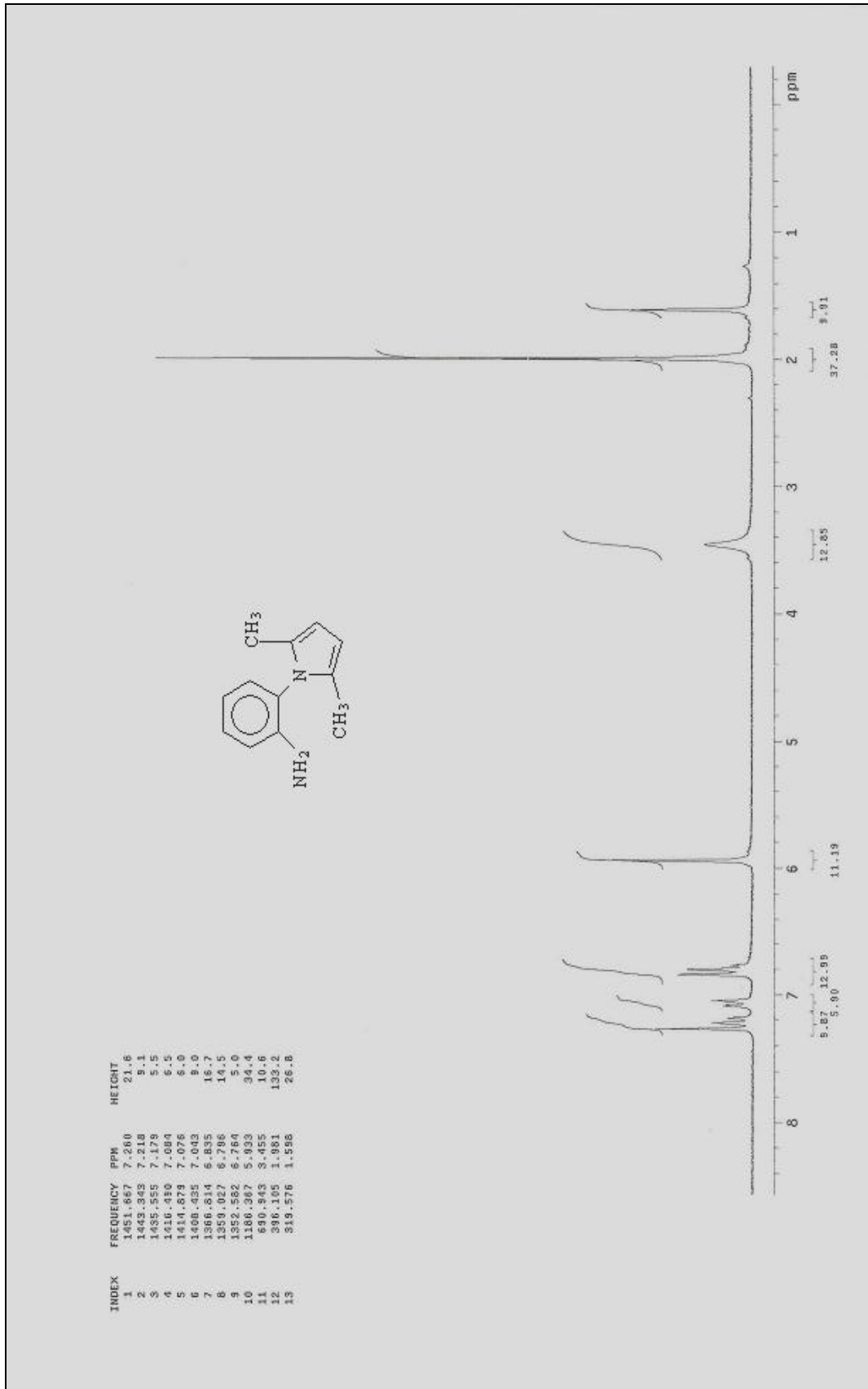


Ek Şekil 8. (2) Bileşiğinin kütle spektrumu

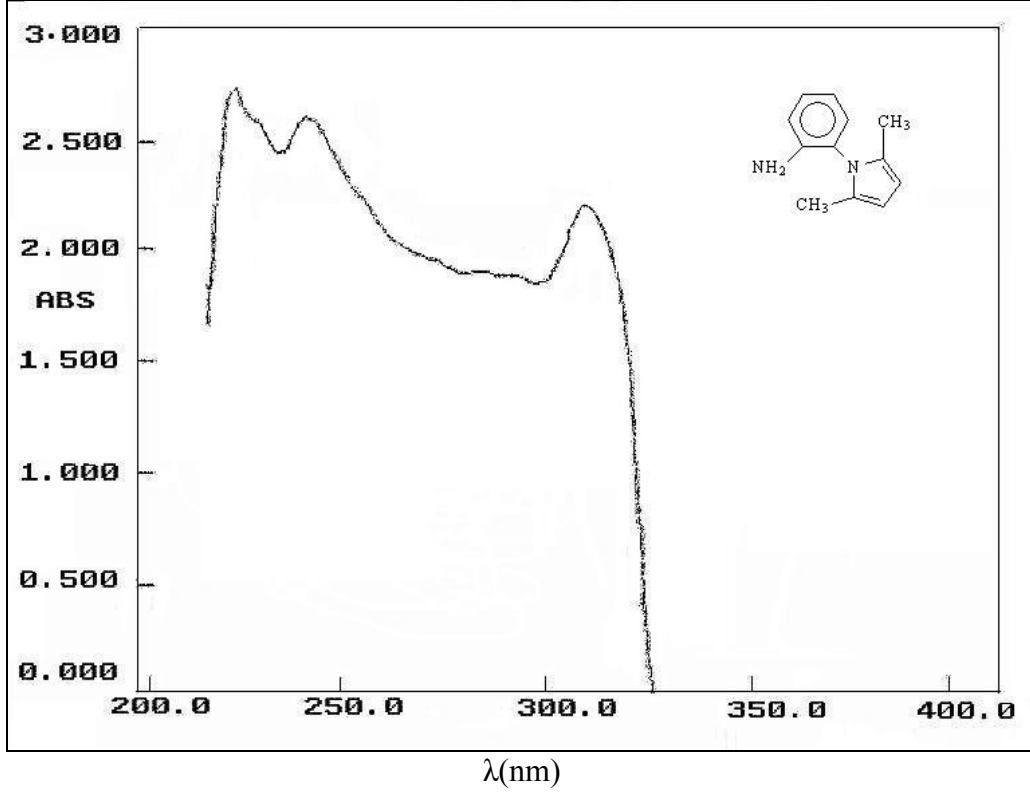


Ek Şekil 9. (3) Bileşiğinin IR spektrumu

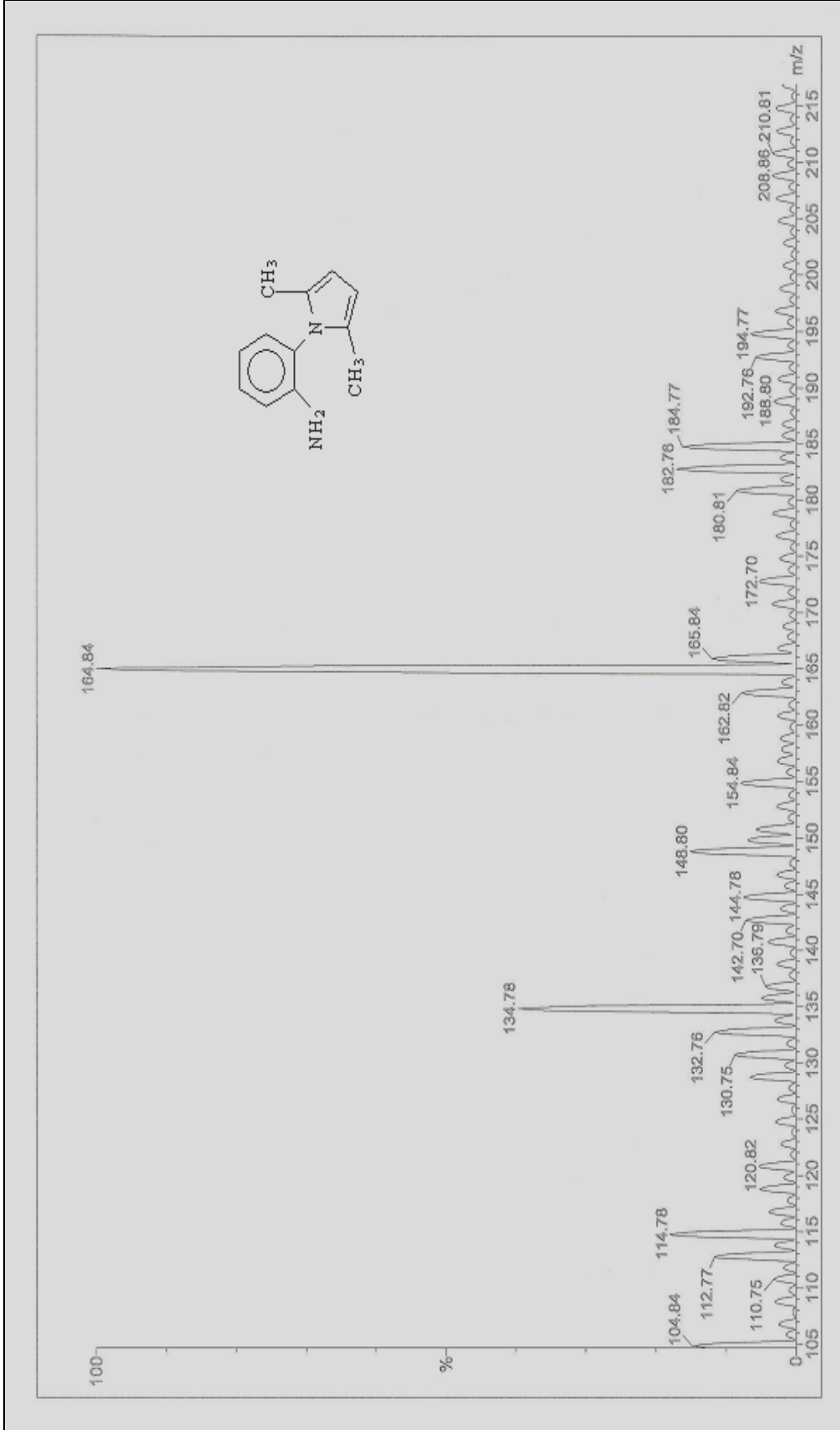




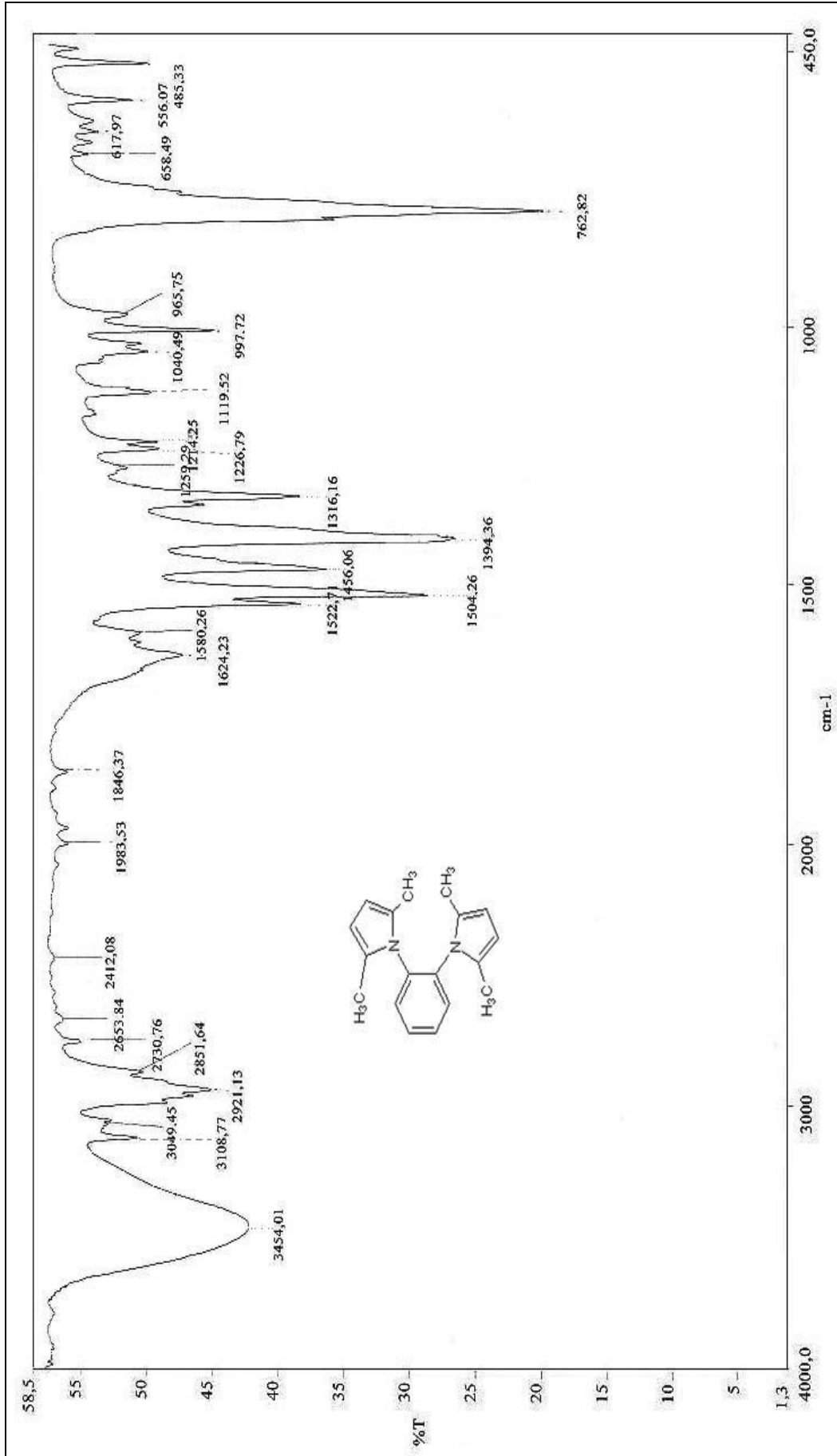
Ek Şekil 10. (3) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



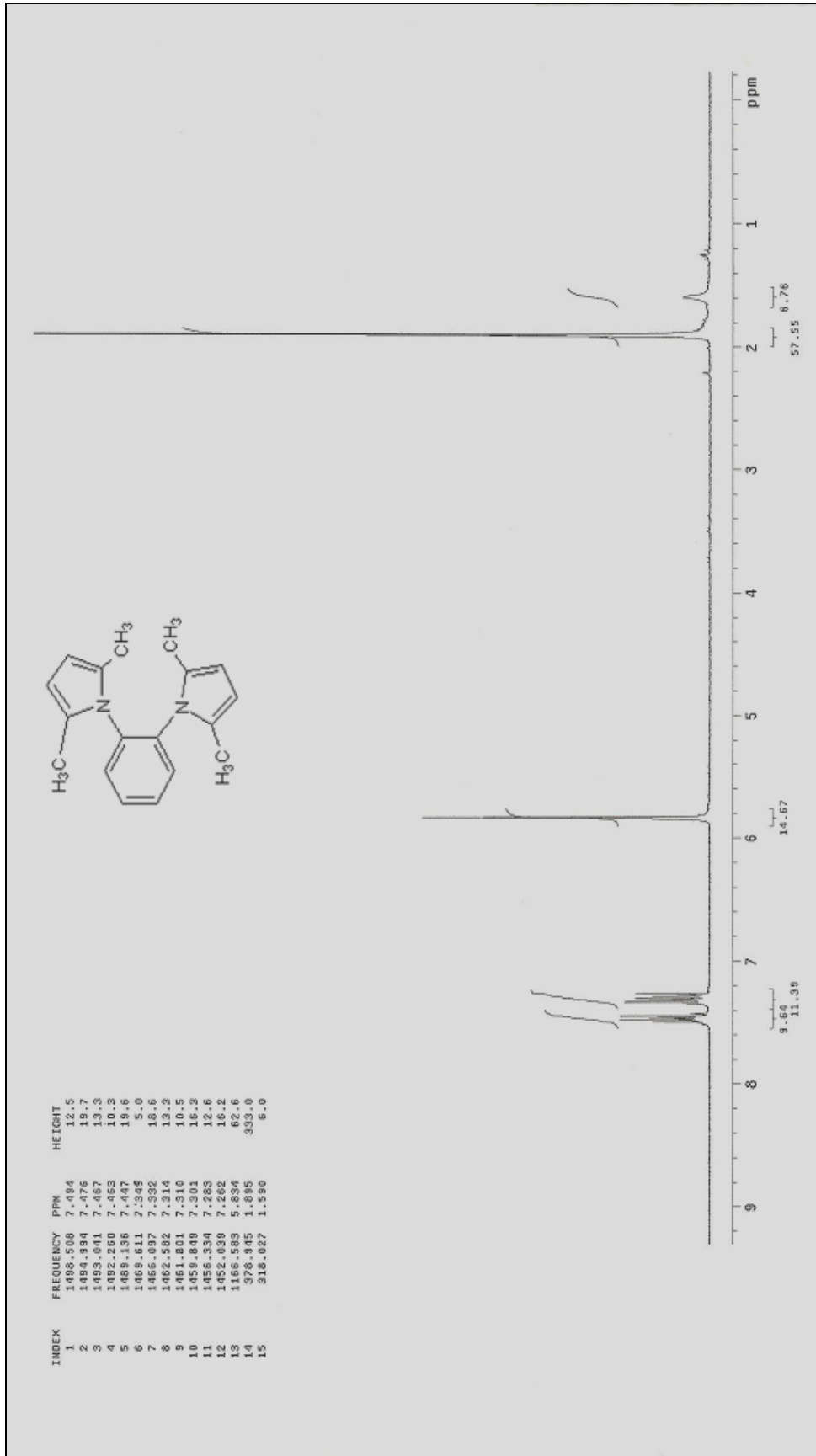
Ek Şekil 11. (3) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

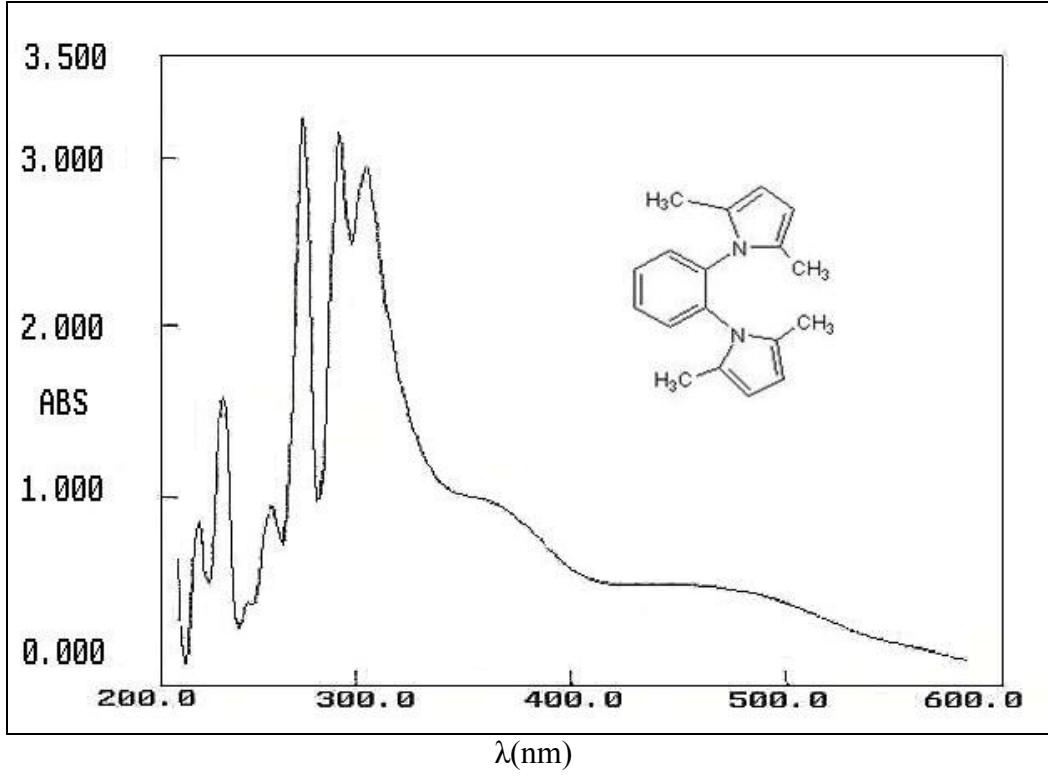


Ek Şekil 12. (3) Bileşiğinin kütle spektrumu

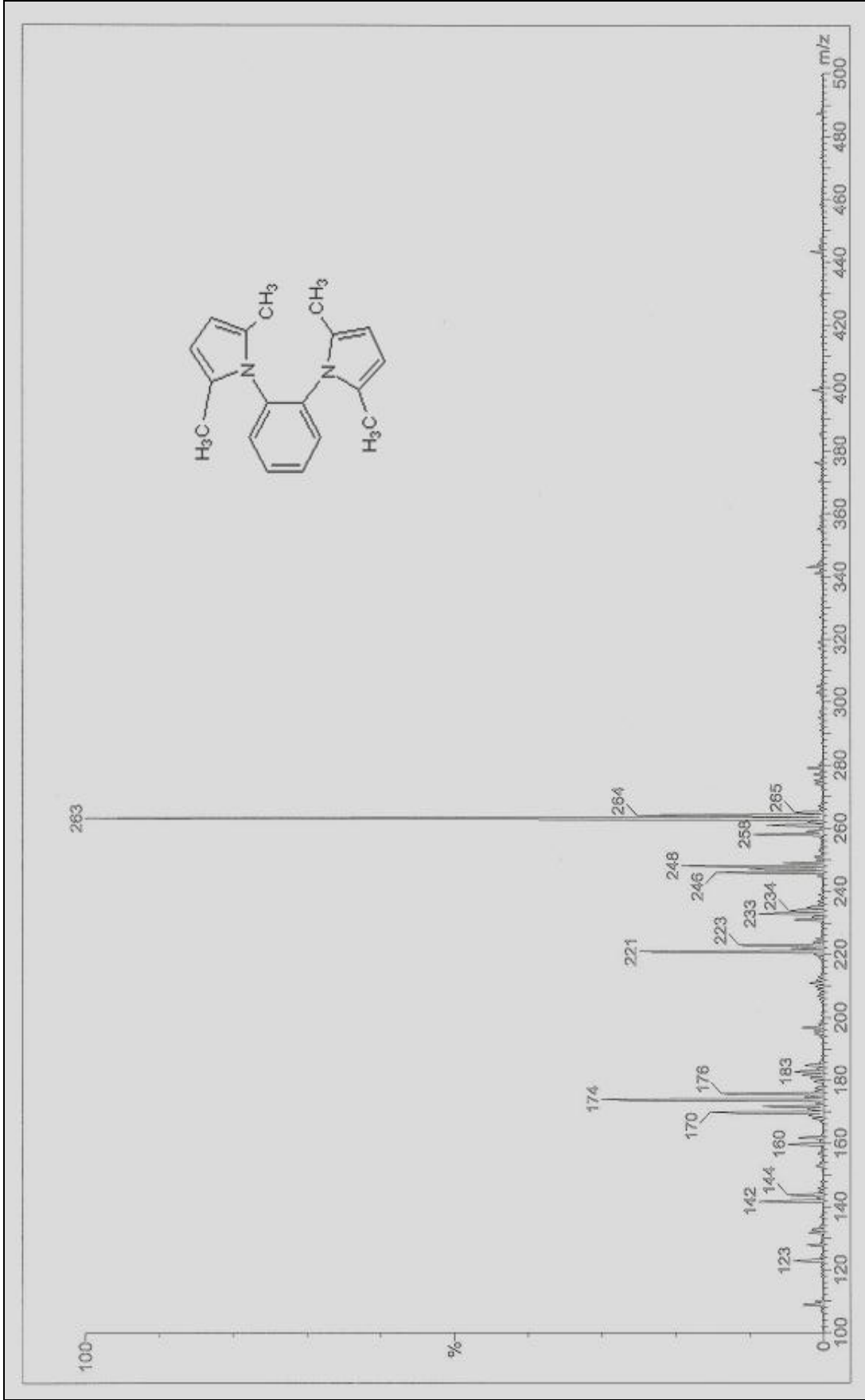


Ek Şekil 13. (4) Bileşiğinin IR spektrumu

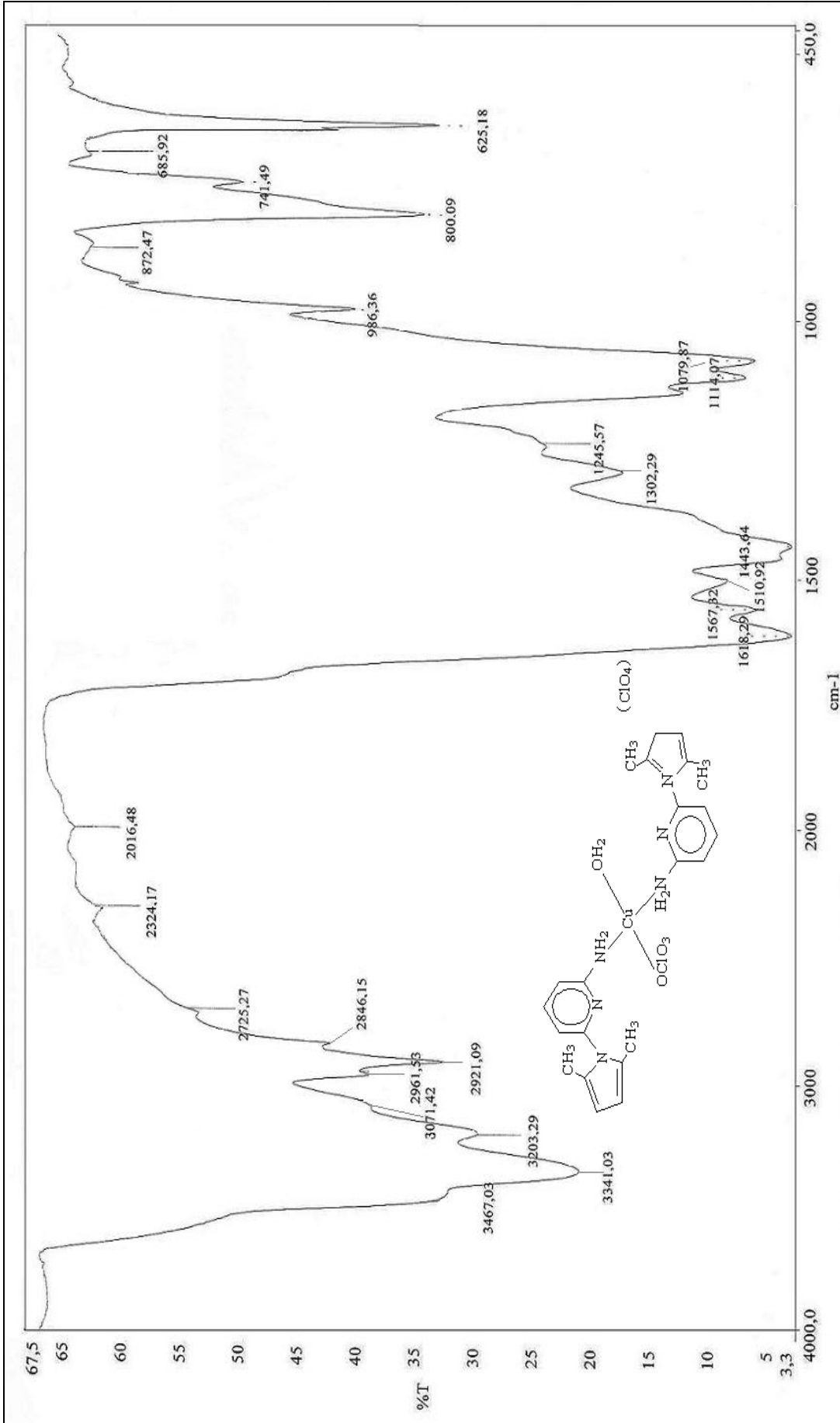
Ek Şekil 14. (4) Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Ek Şekil 15. (4) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

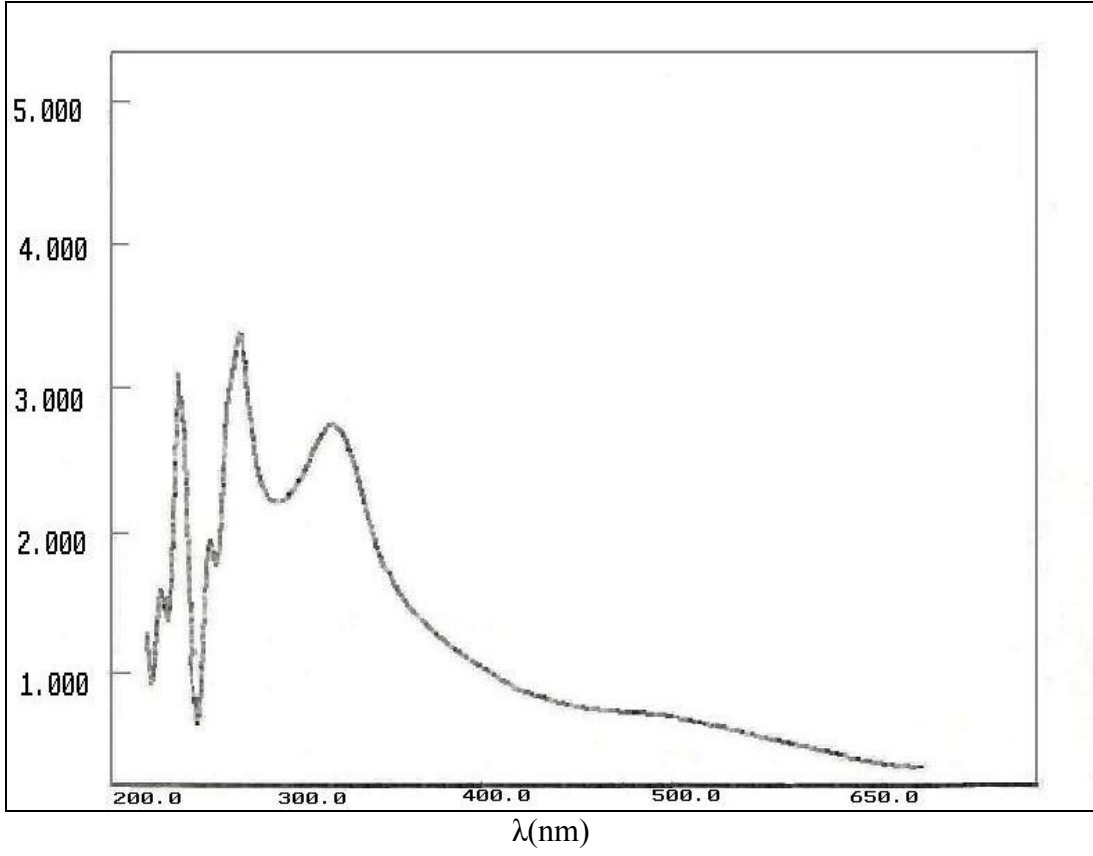


Ek Şekil 16. (4) Bileşiğinin kütle spektrumu

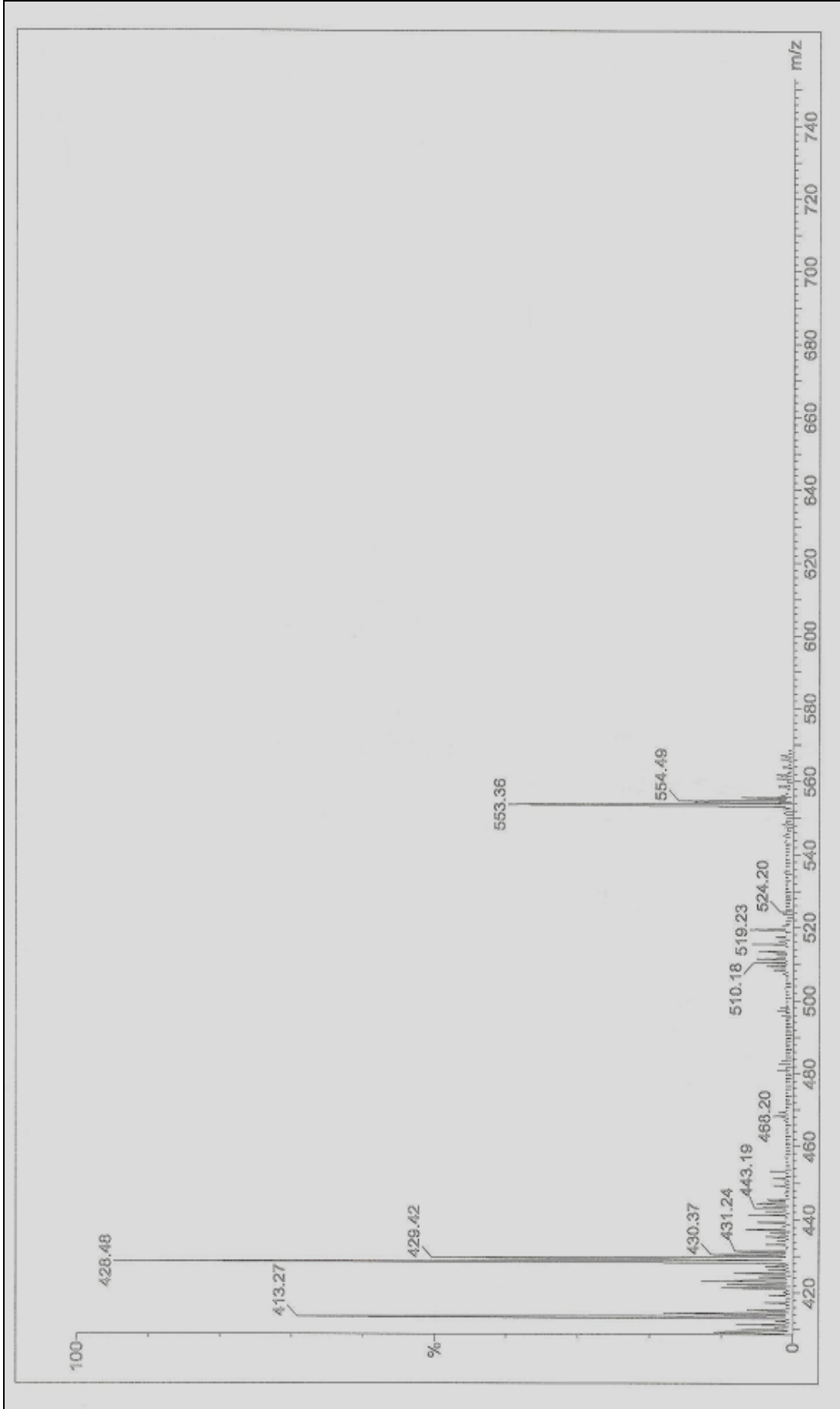


Ek Şekil 17. (5) Bileşiğinin IR spektrumu

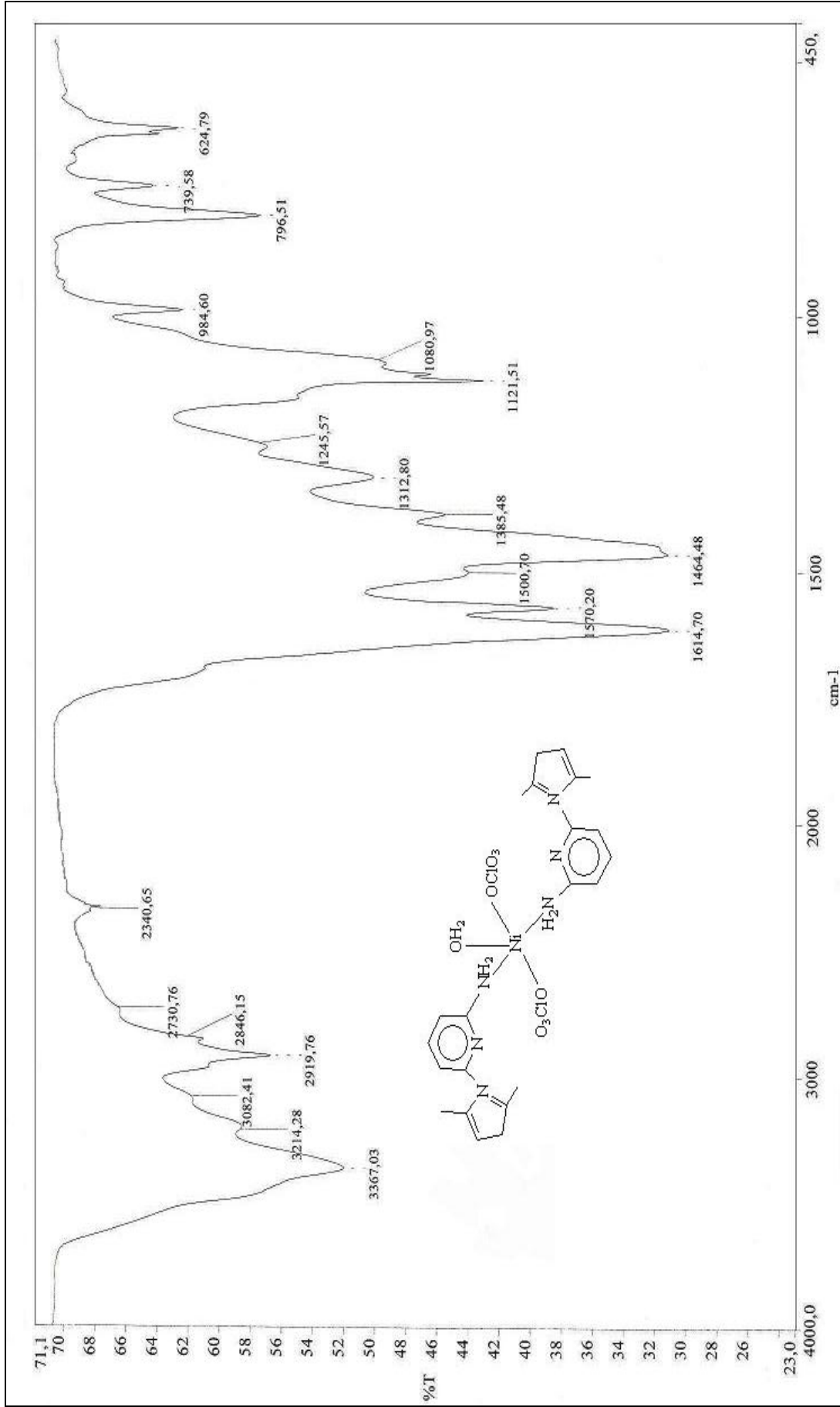




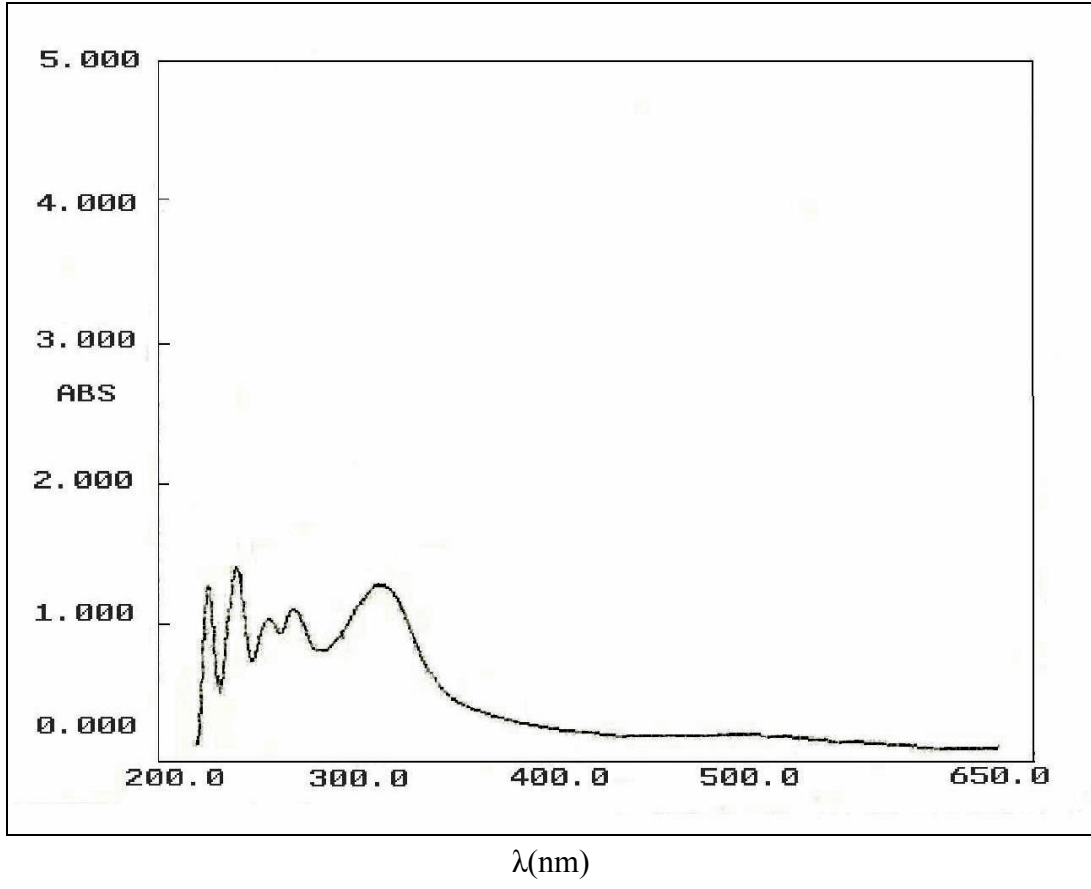
Ek Şekil 18. (5) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



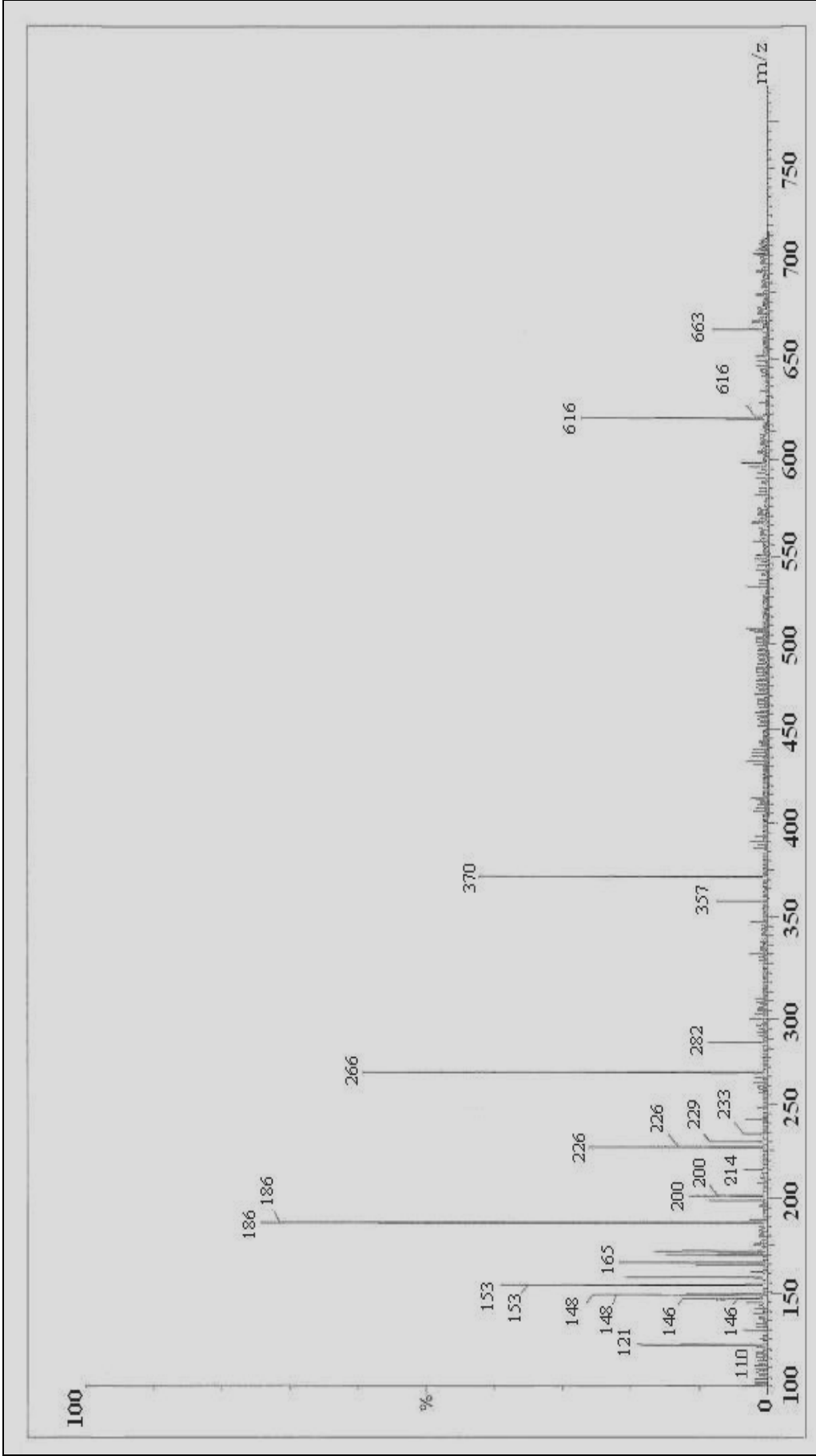
Ek Şekil 19. (5) Bileşiğinin kütle spektrumu



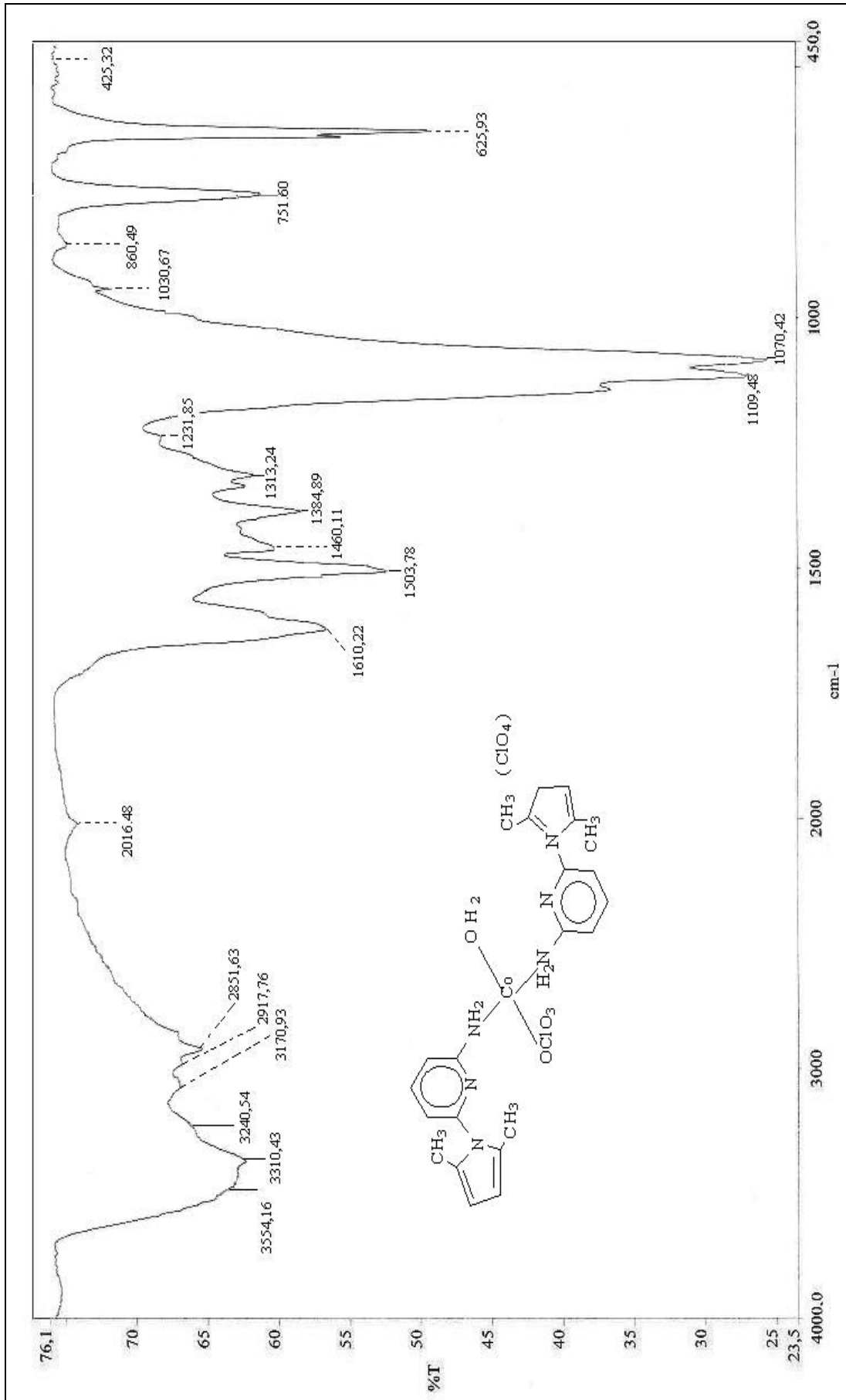
Ek Şekil 20. (6) Bileşiğinin IR spektrumu



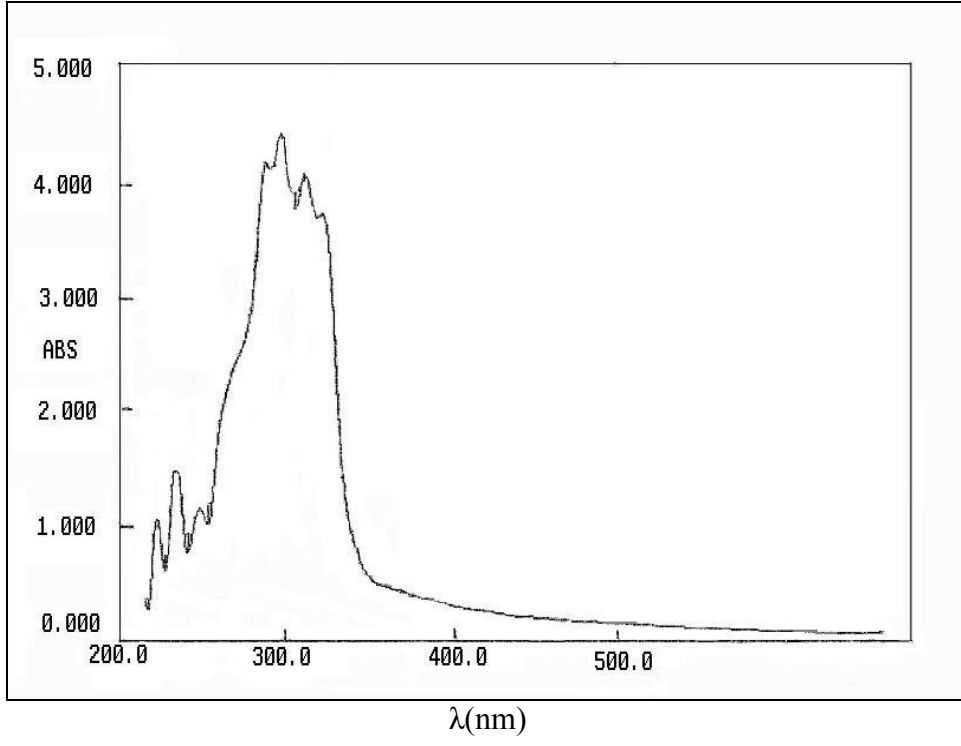
Ek Şekil 21. (6) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



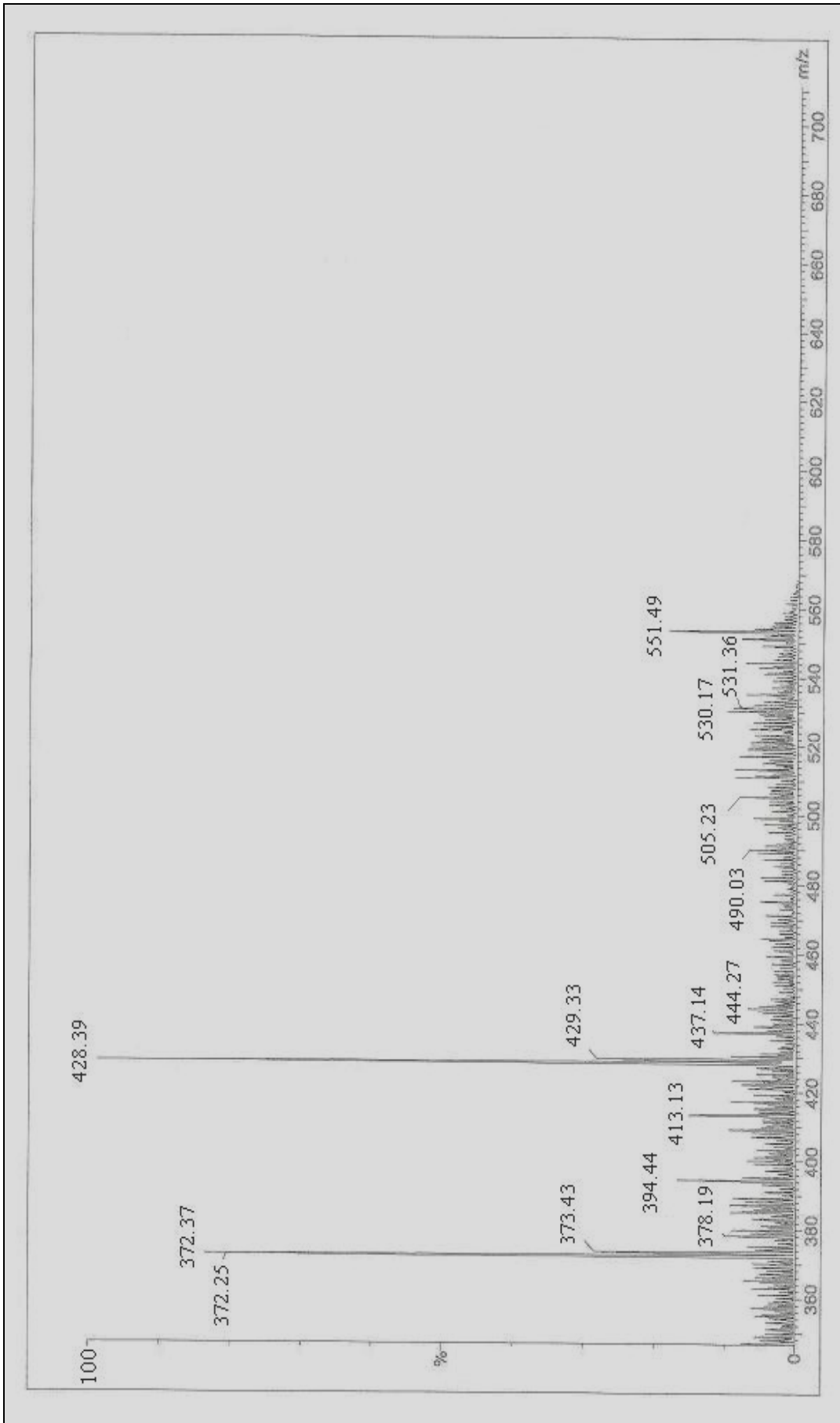
Ek Şekil 22. (6) Bileşiğinin kütle spektrumu



Ek Şekil 23. (7) Bileşiğinin IR spektrumu

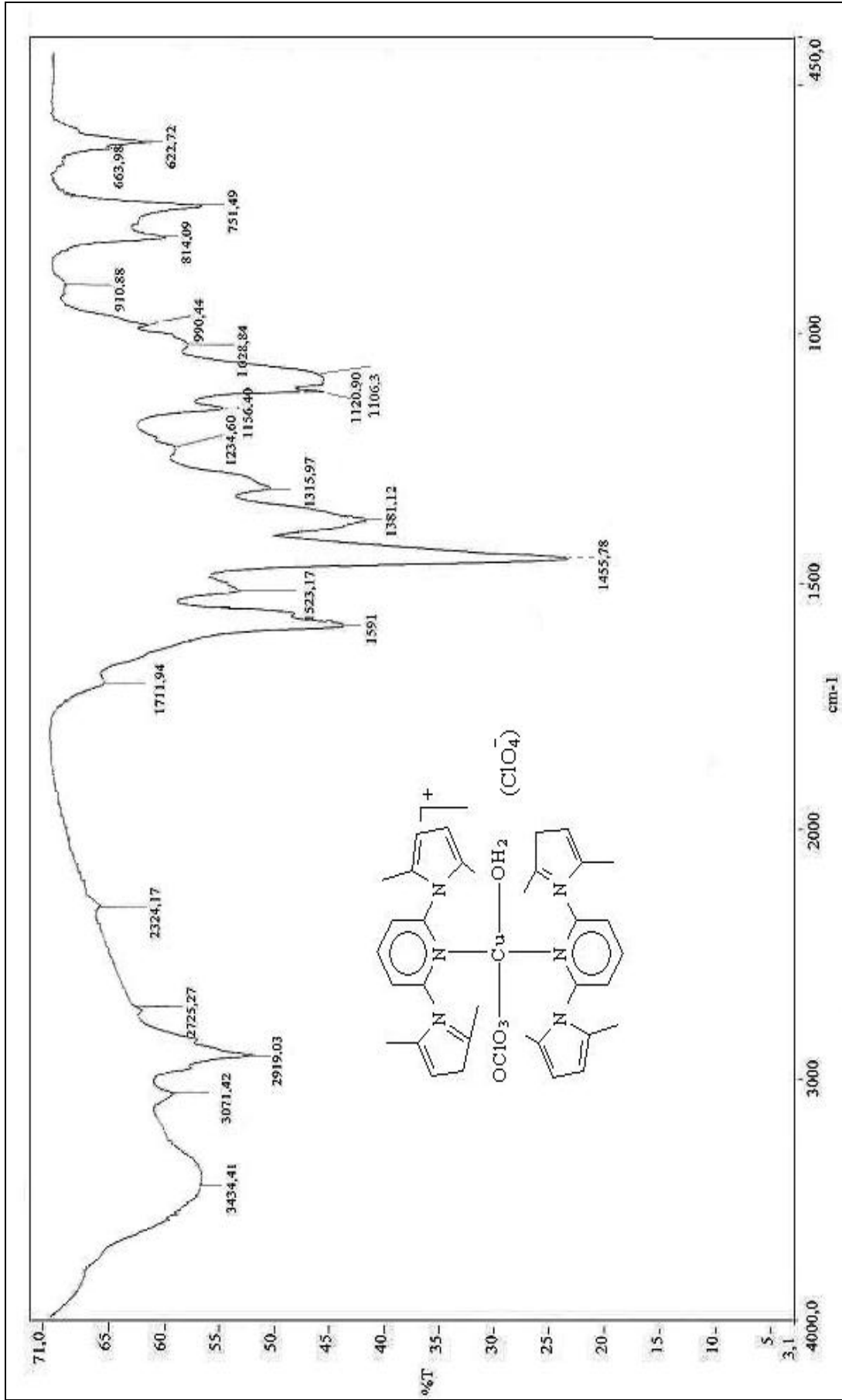


Ek Şekil 24. (7) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

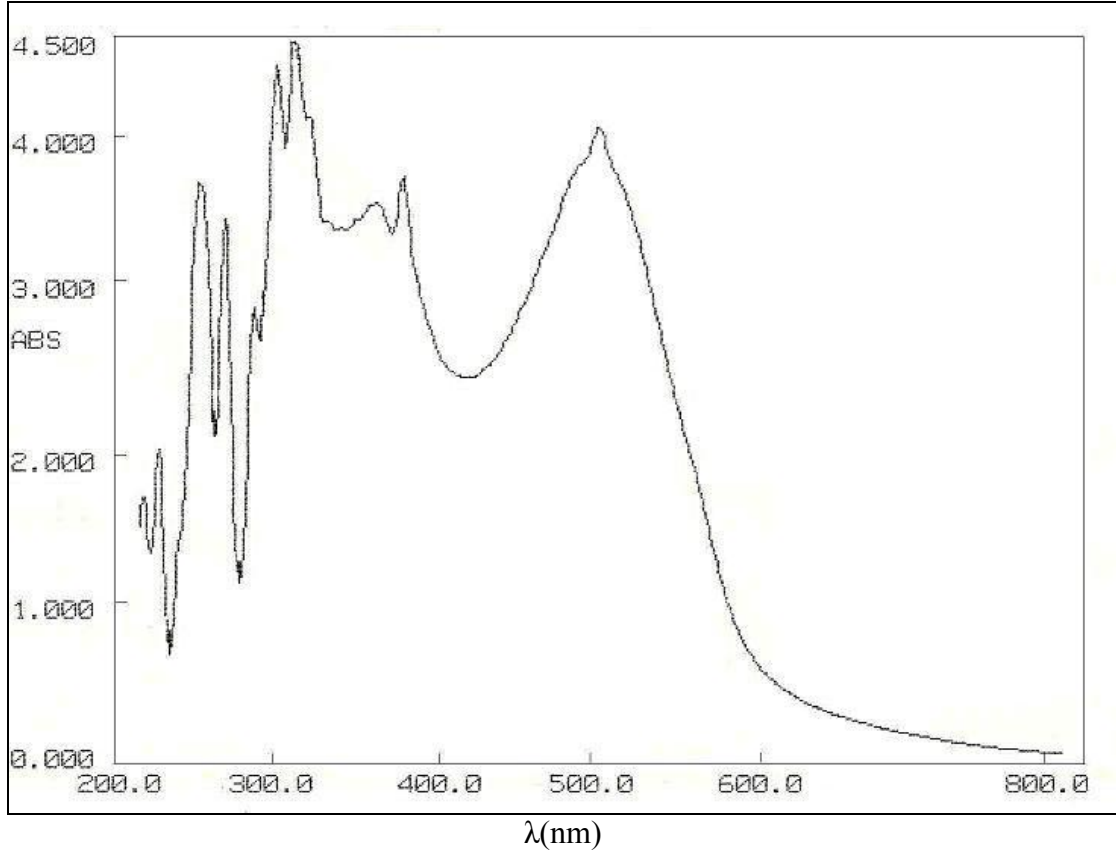


Ek Şekil 25. (7) Bileşiğinin kütle spektrumu

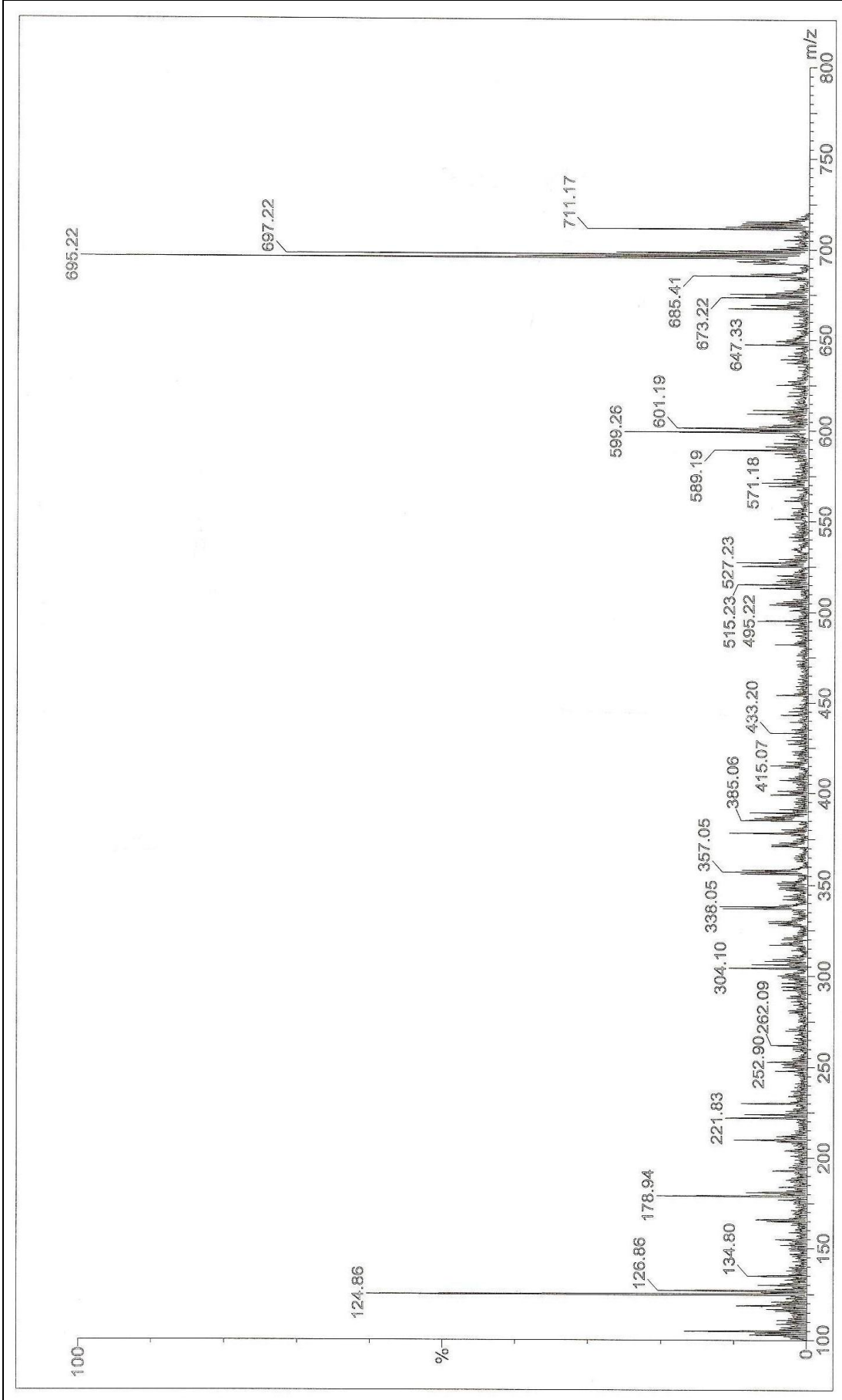




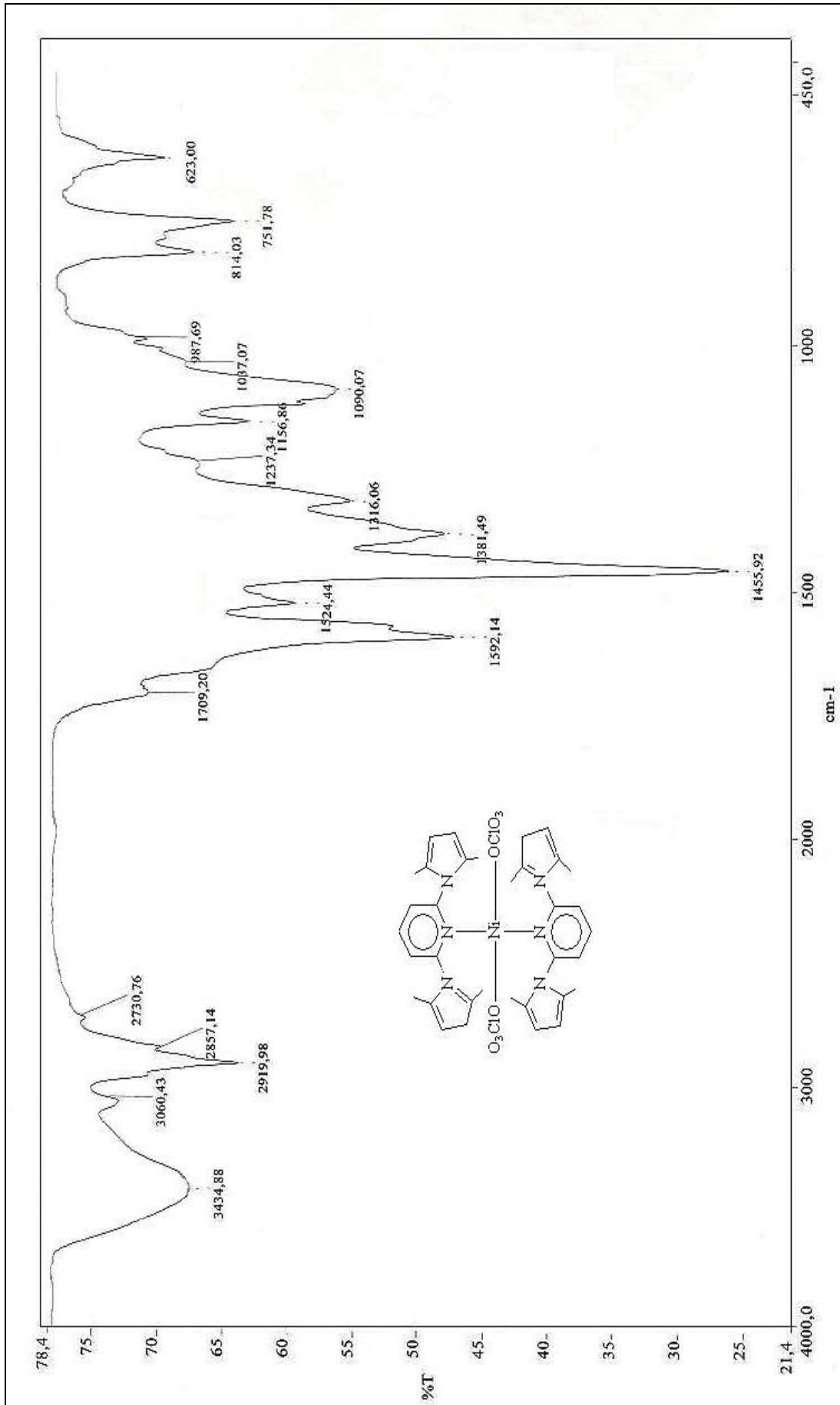
Ek Şekil 26. (8) Bileşiğinin IR spektrumu



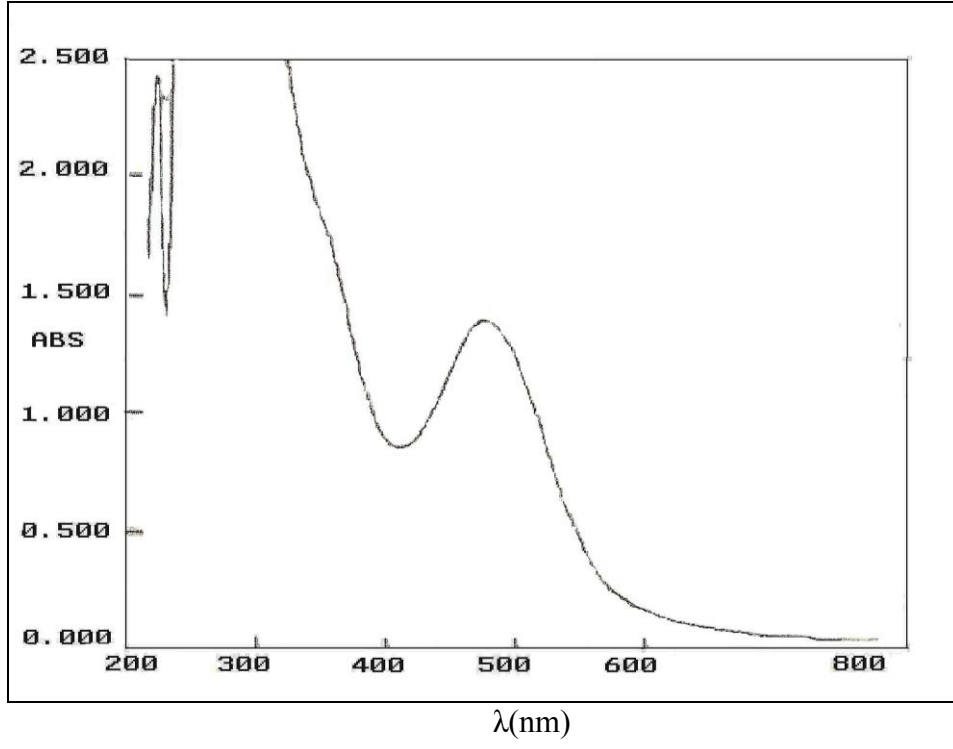
Ek Şekil 27. (8) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



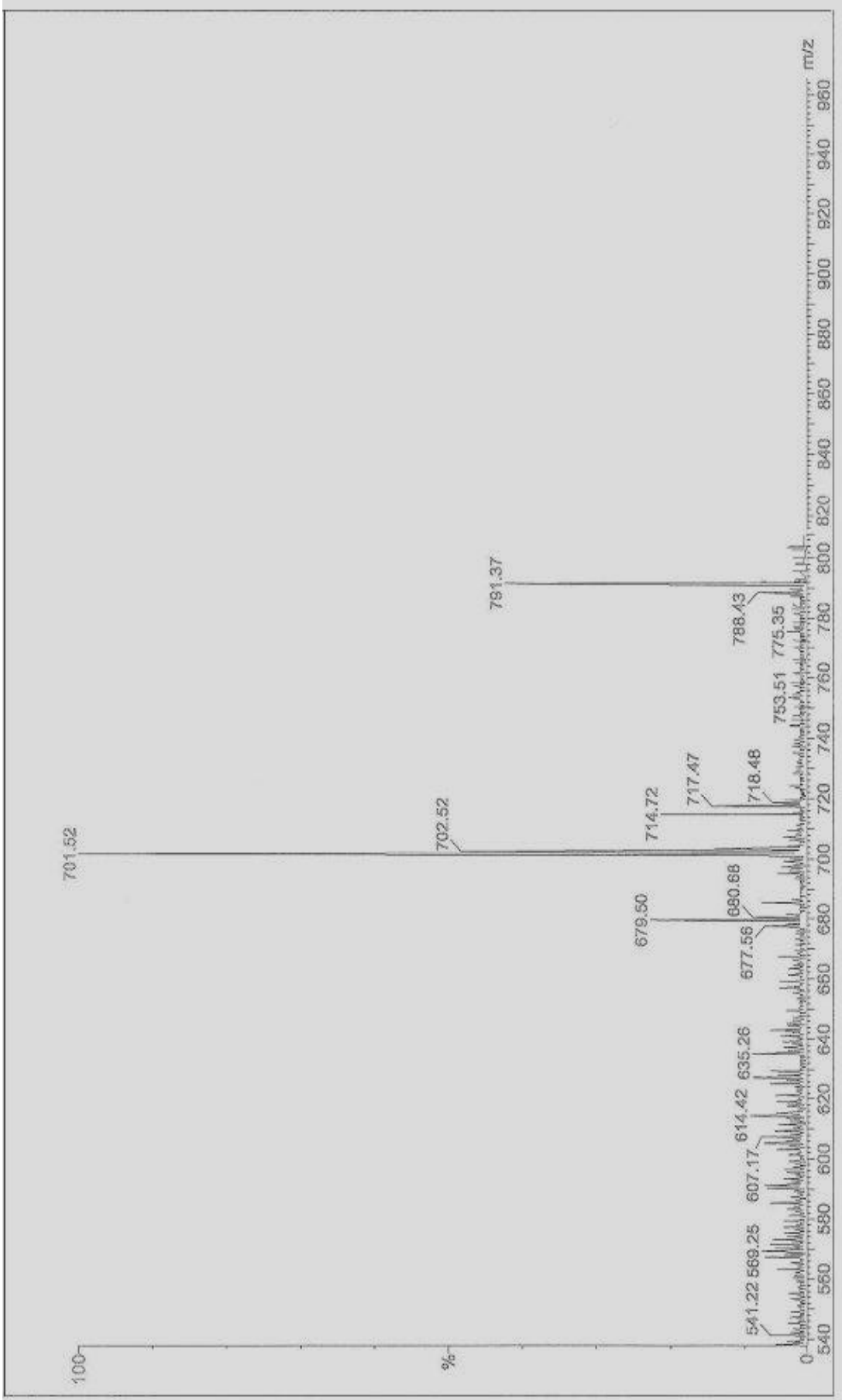
Ek Şekil 28. (8) Bileşiğinin kütle spektrumu



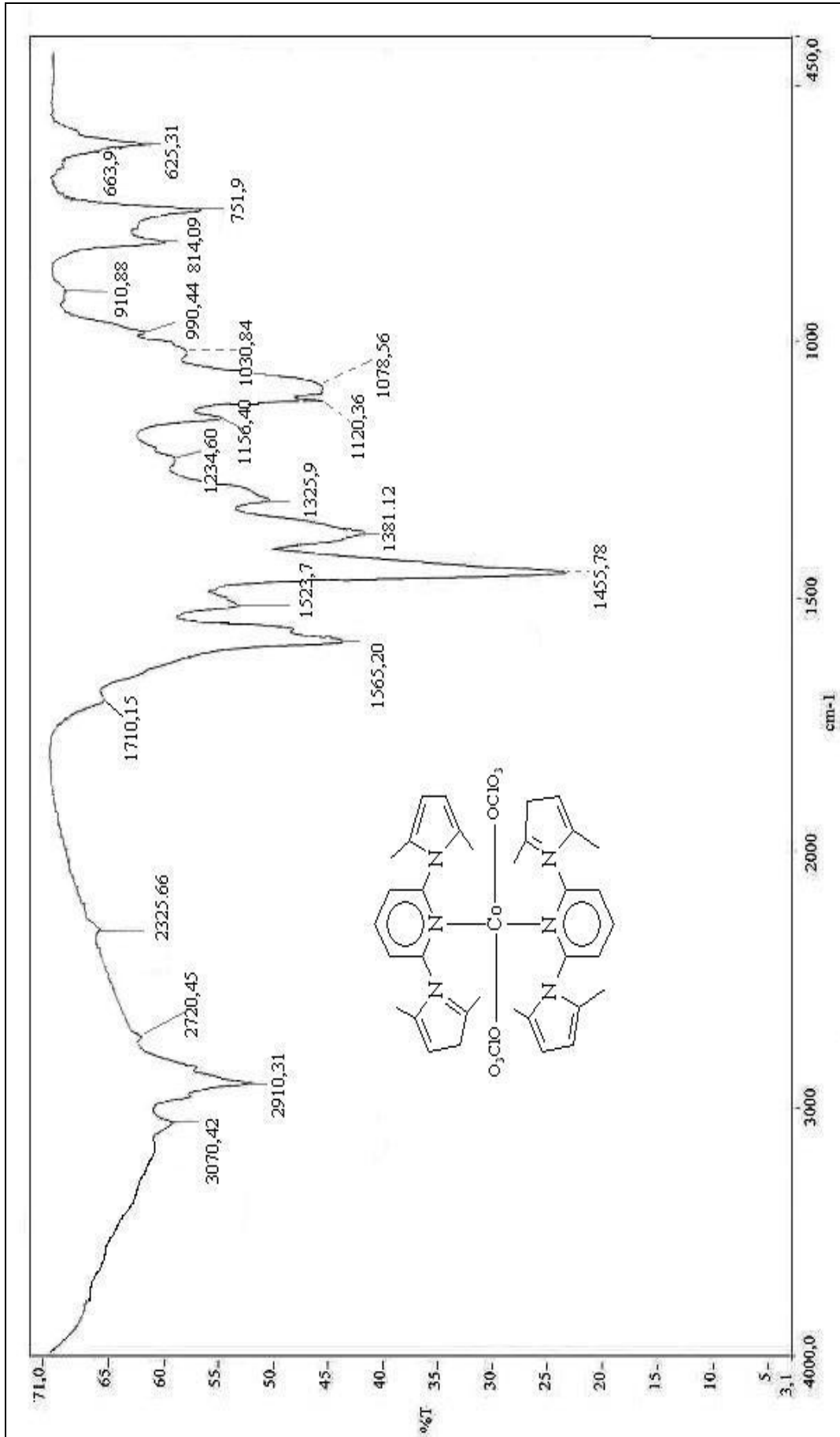
Ek Şekil 29. (9) Bileşiğinin IR spektrumu



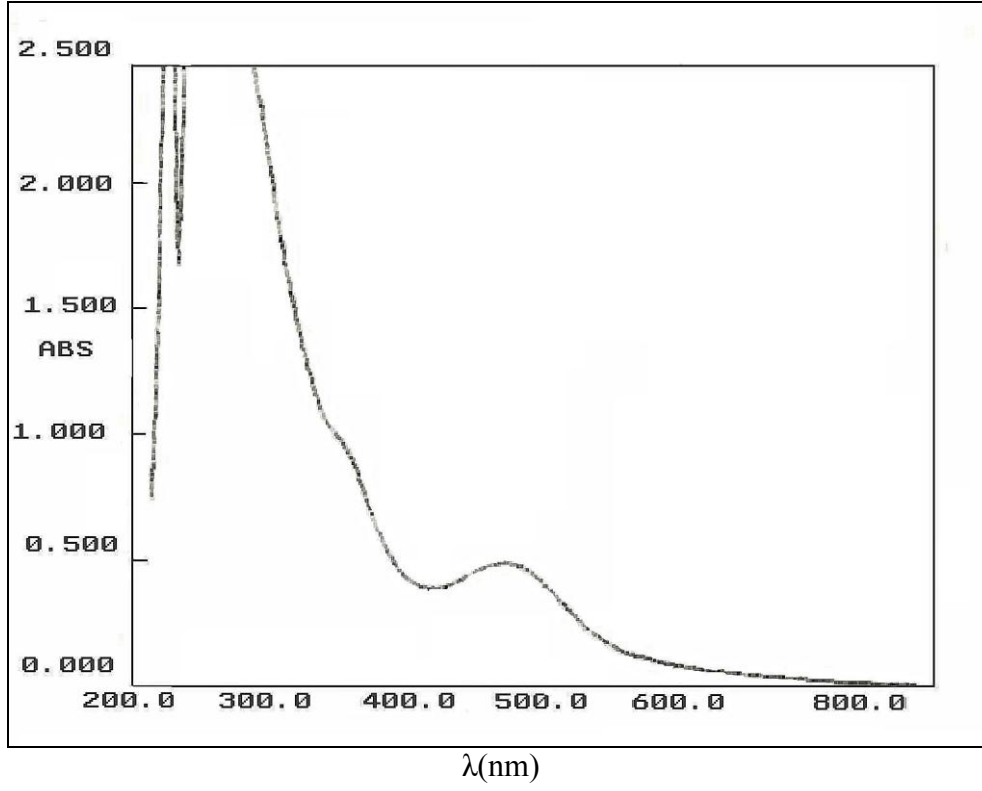
Ek Şekil 30. (9) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 31. (9) Bileşiğinin kütle spektrumu

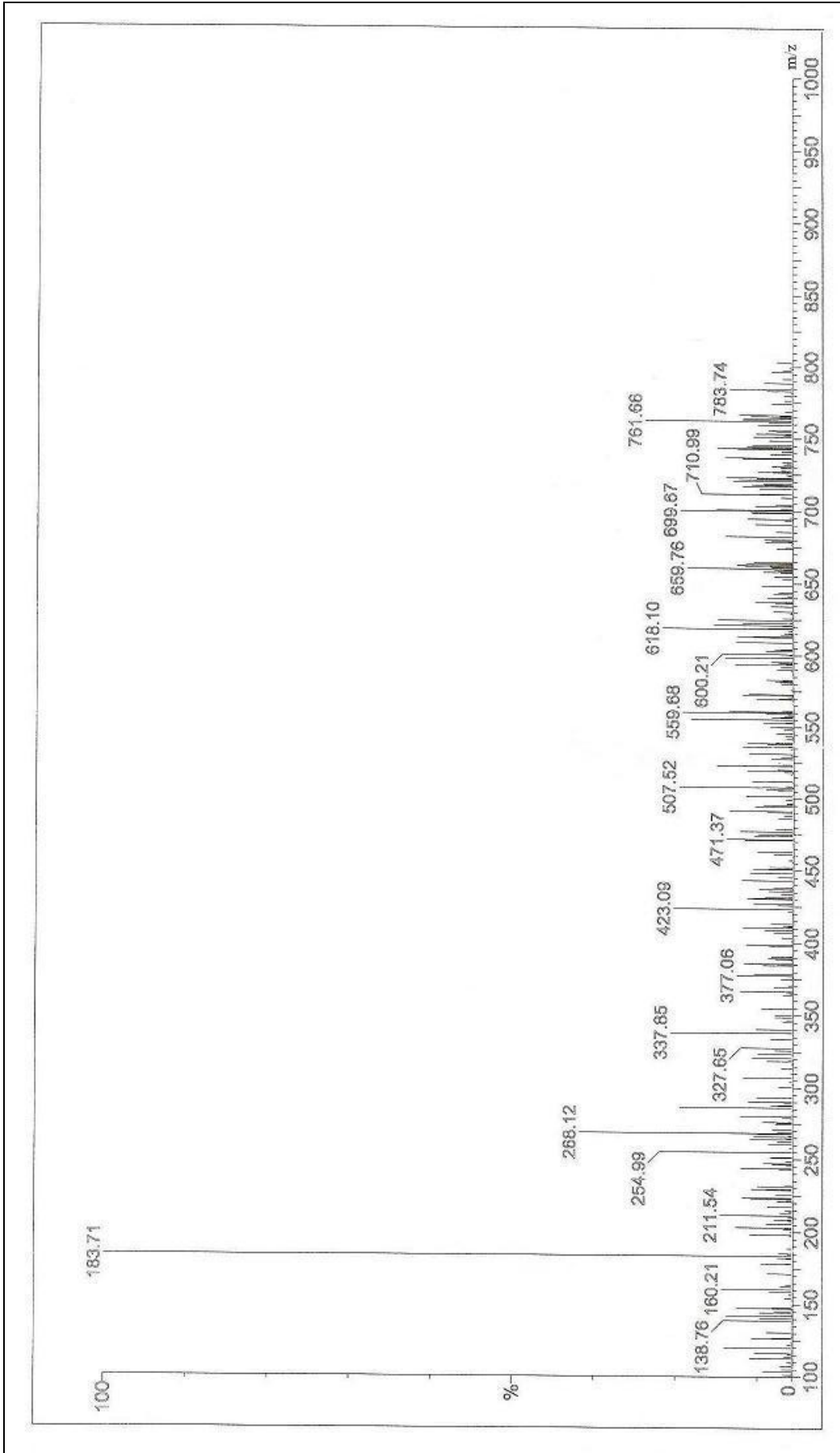


Ek Şekil 32. (10) Bileşiğinin IR spektrumu

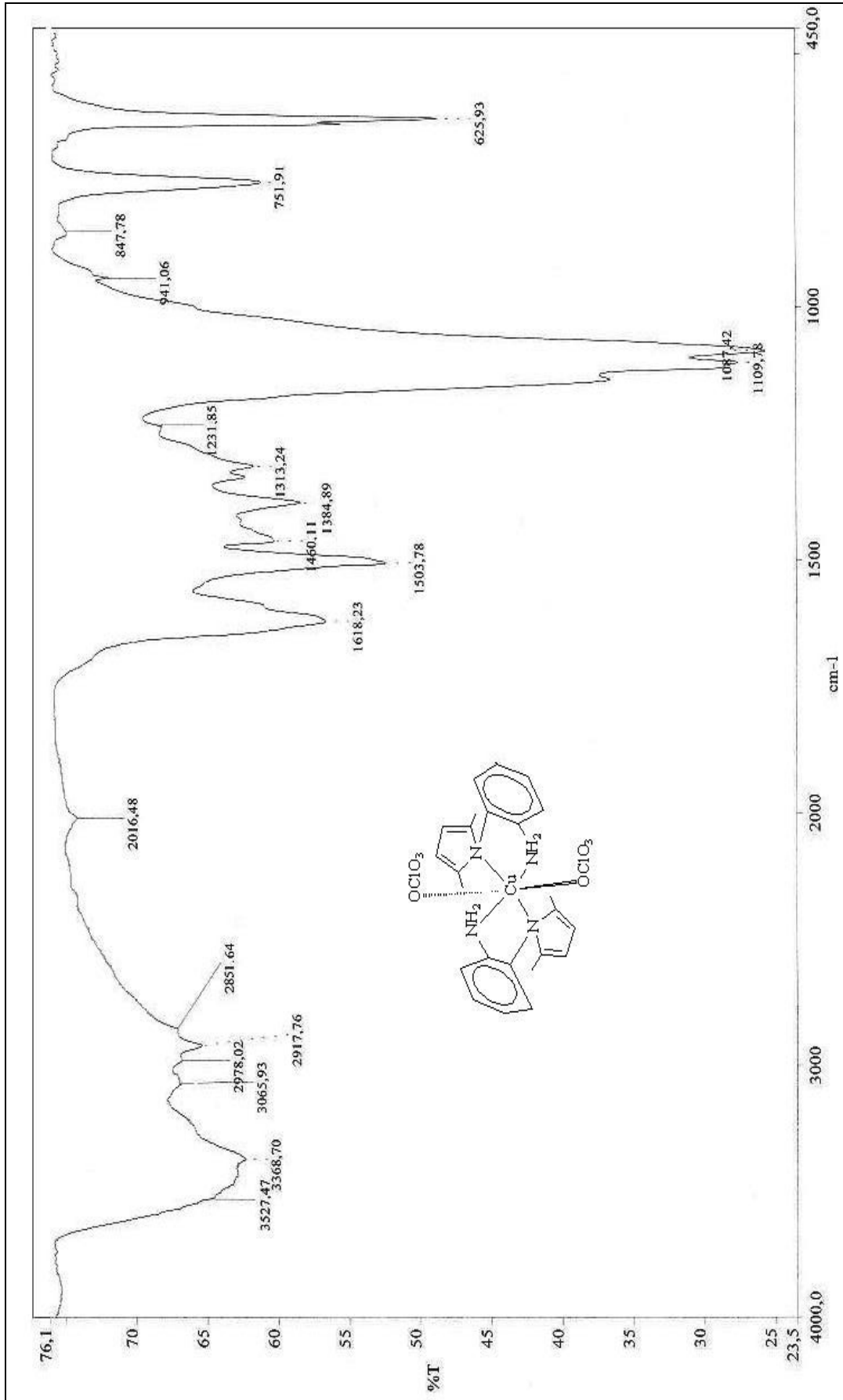


Ek Şekil 33. (10) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

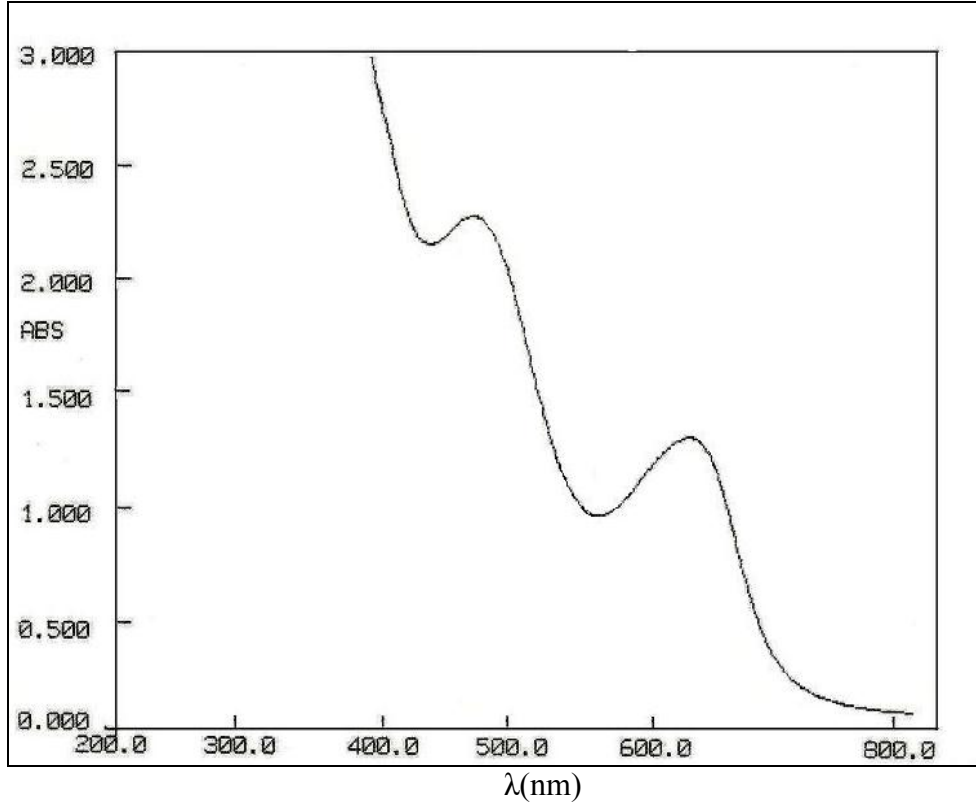




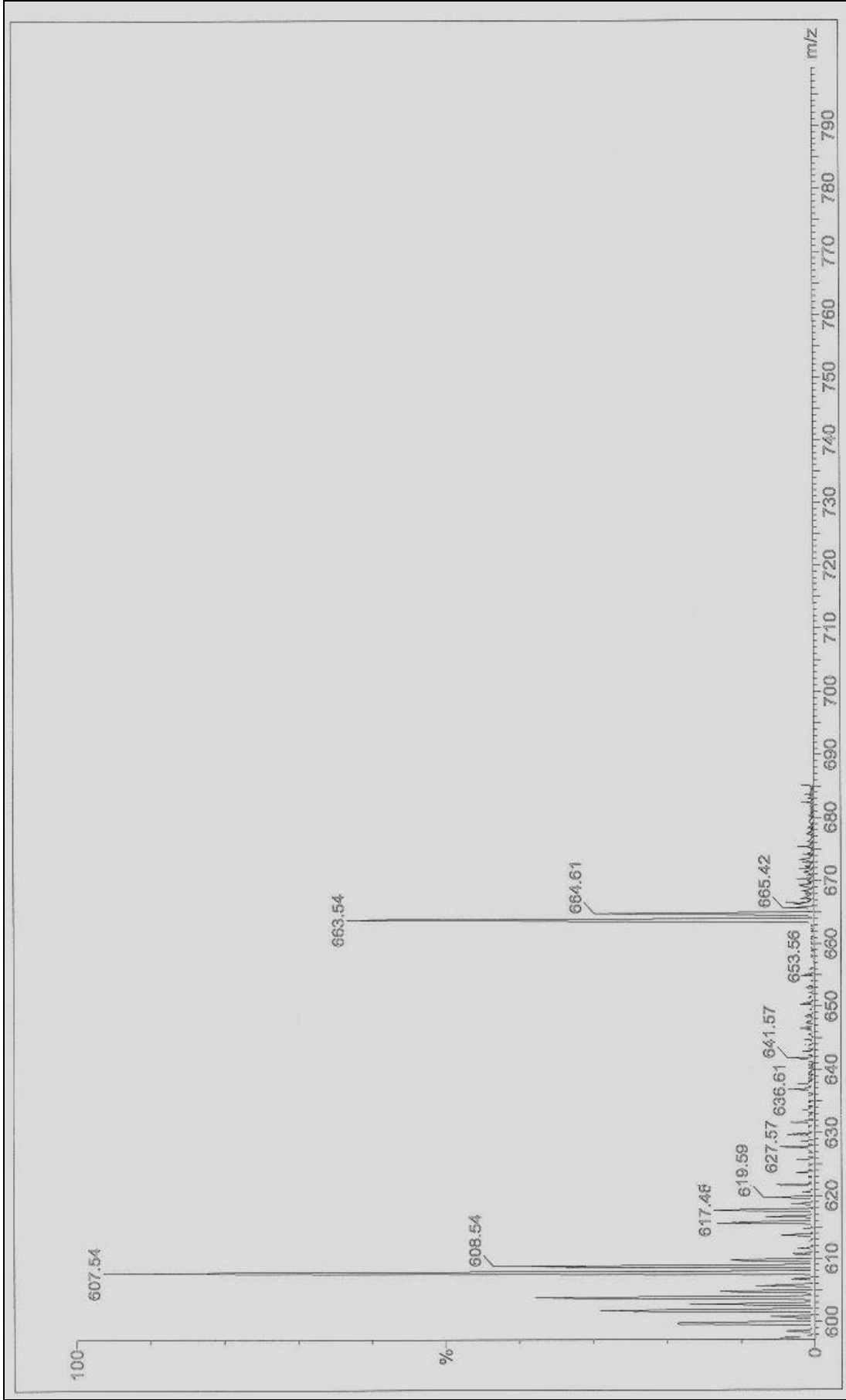
Ek Şekil 34. (10) Bileşiminin kütle spektrumu



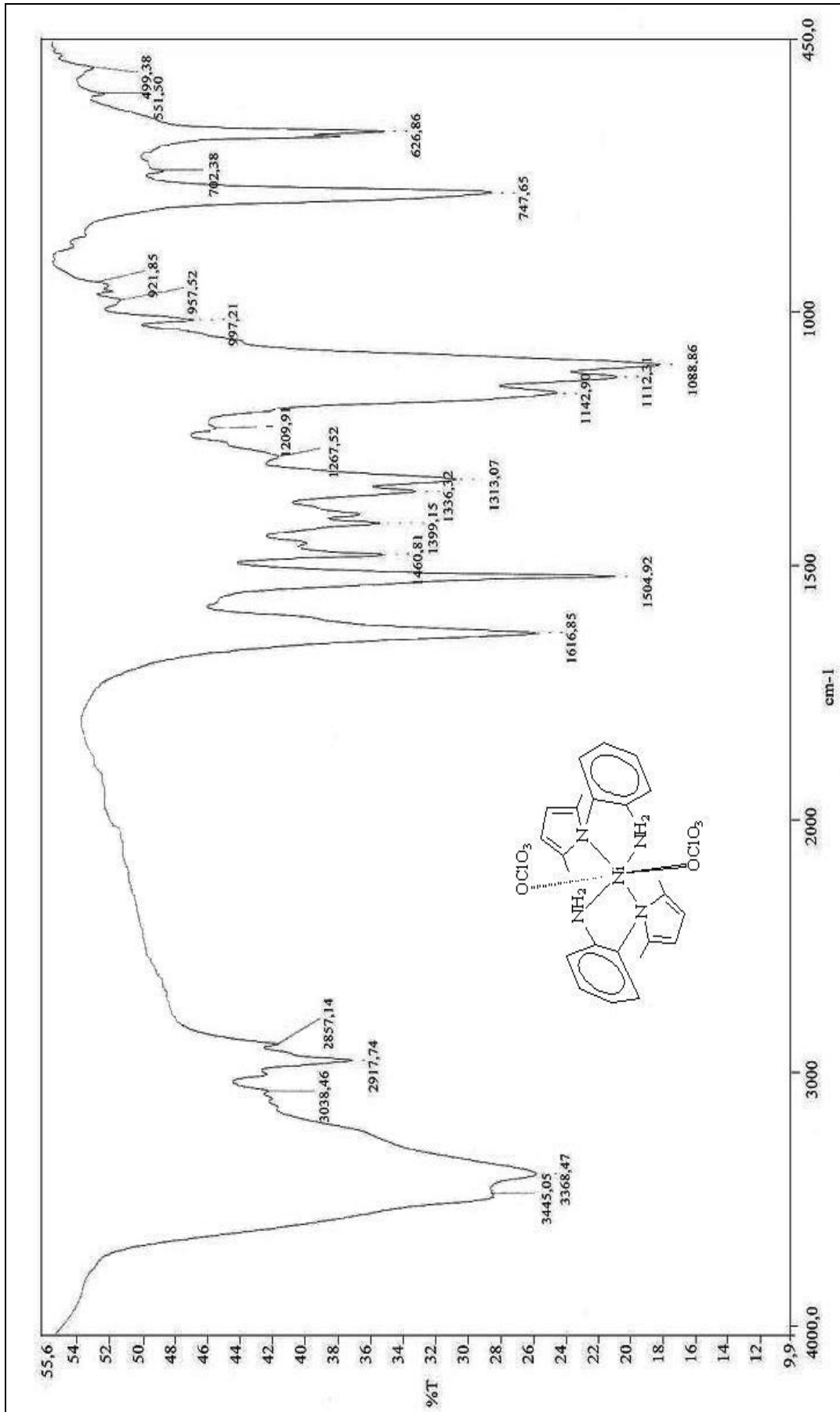
Ek Şekil 35. (II) Bileşiğinin IR spektrumu



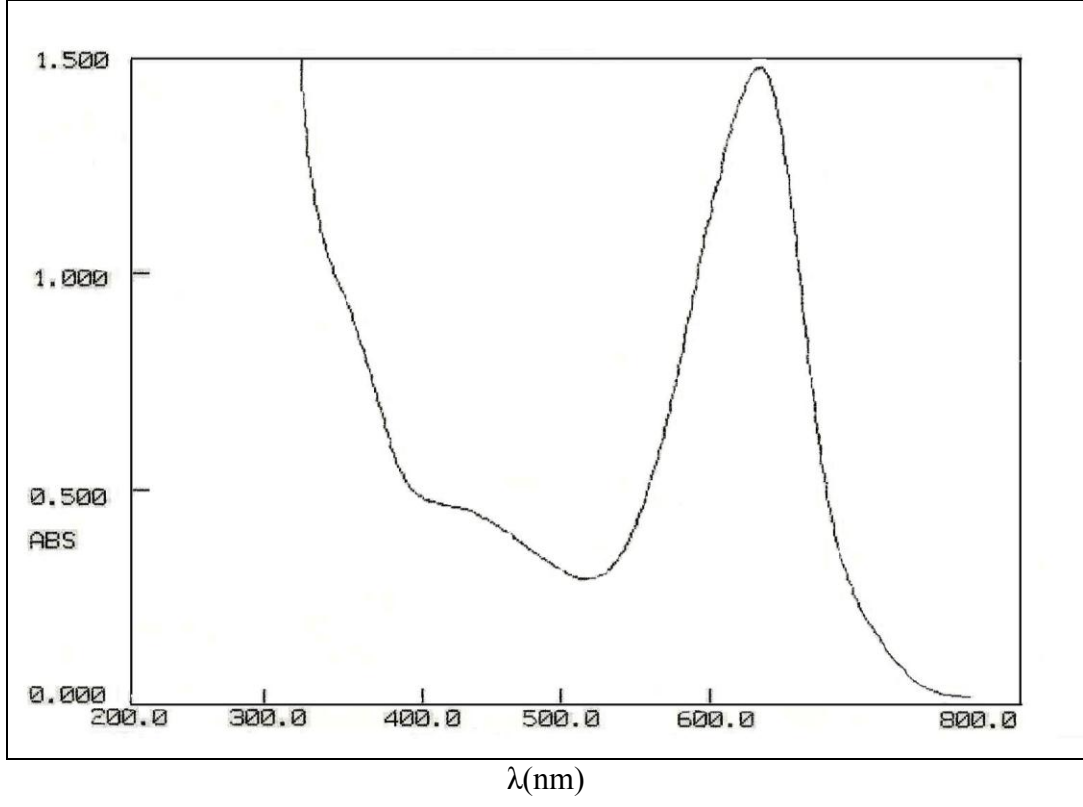
Ek Şekil 36. (11) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



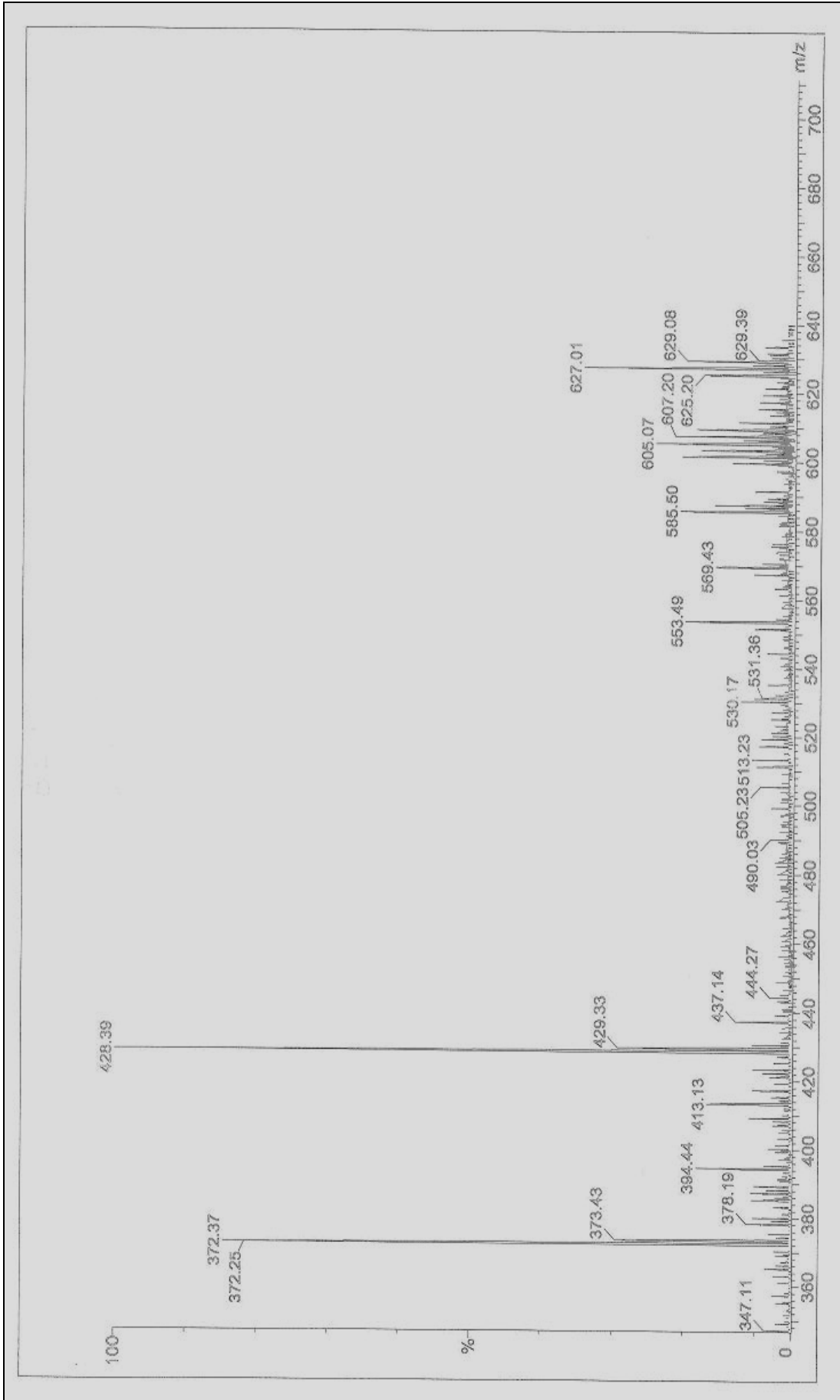
Ek Şekil 37. (II) Bileşiğinin kütle spektrumu



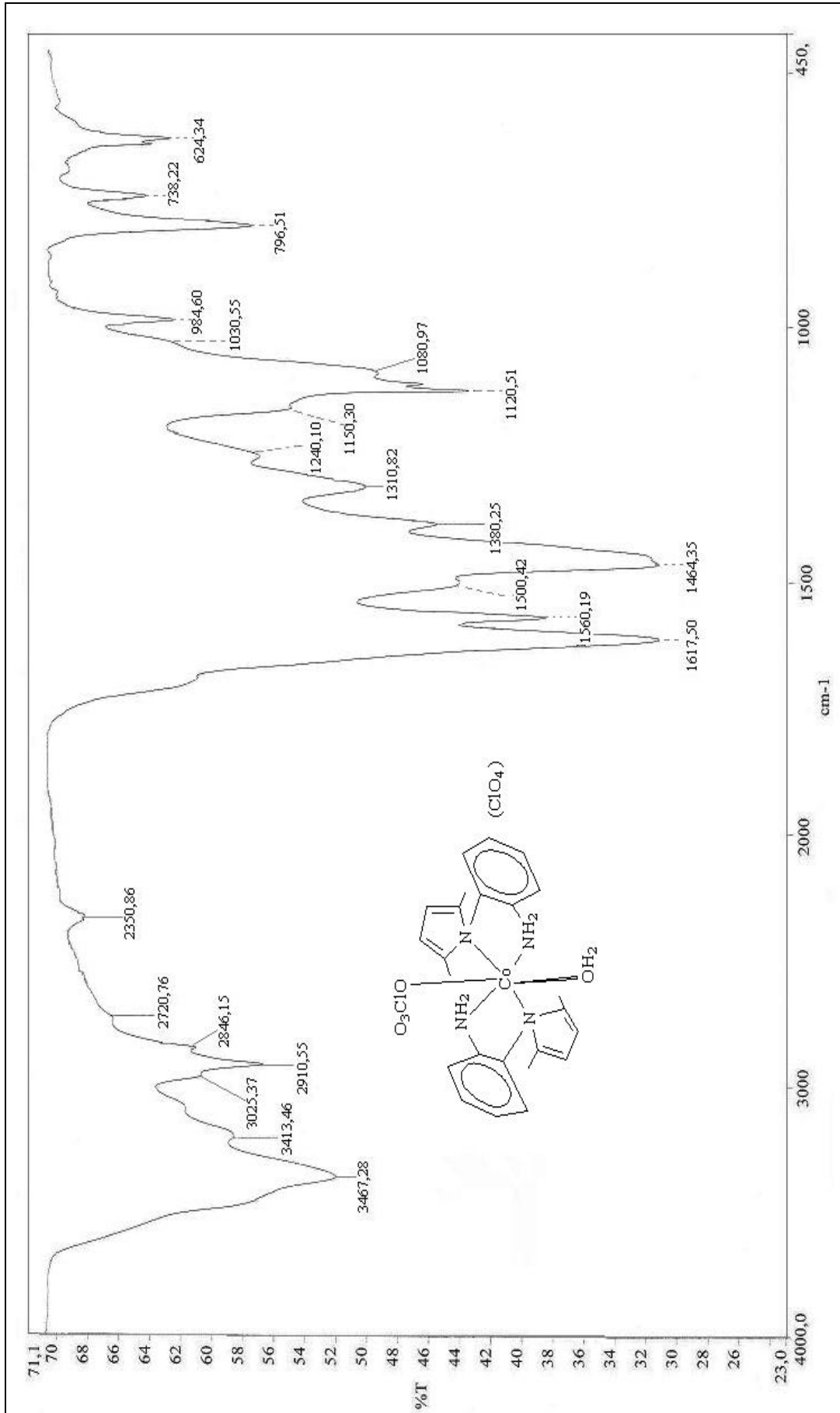
Ek Şekil 38. (12) Bileşiğinin IR spektrumu



Ek Şekil 39. (12) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

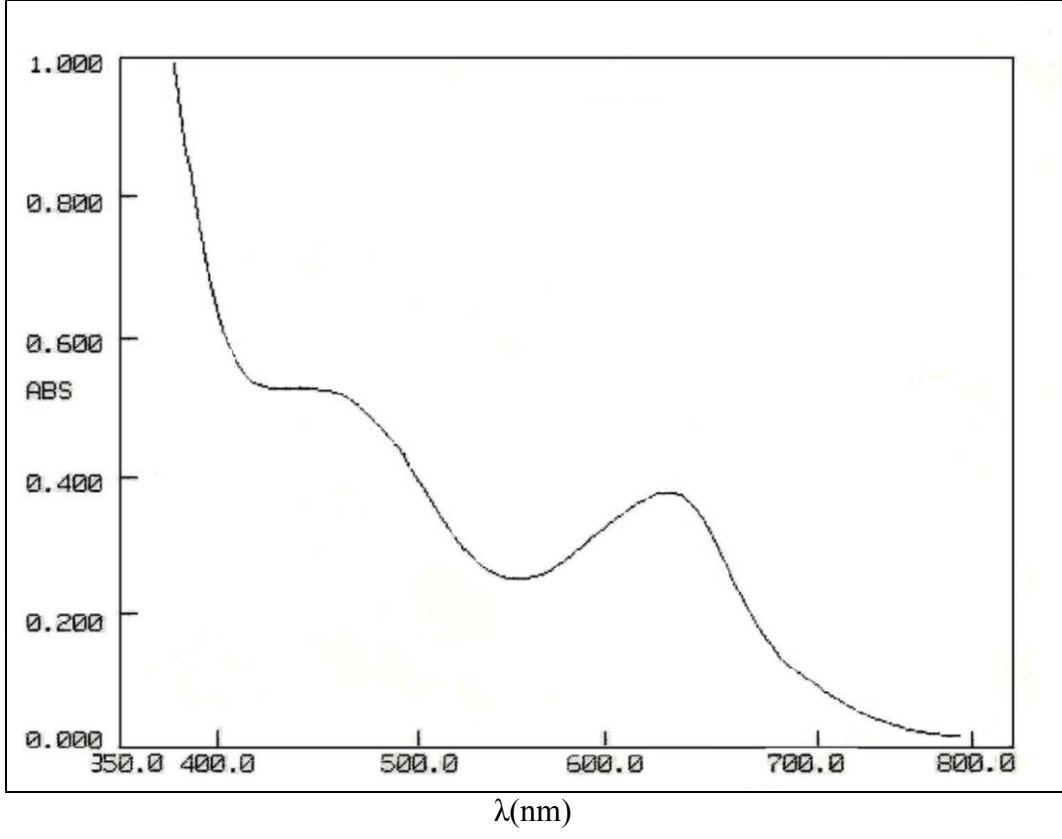


Ek Şekil 40. (12) Bileşiğinin kütle spektrumu

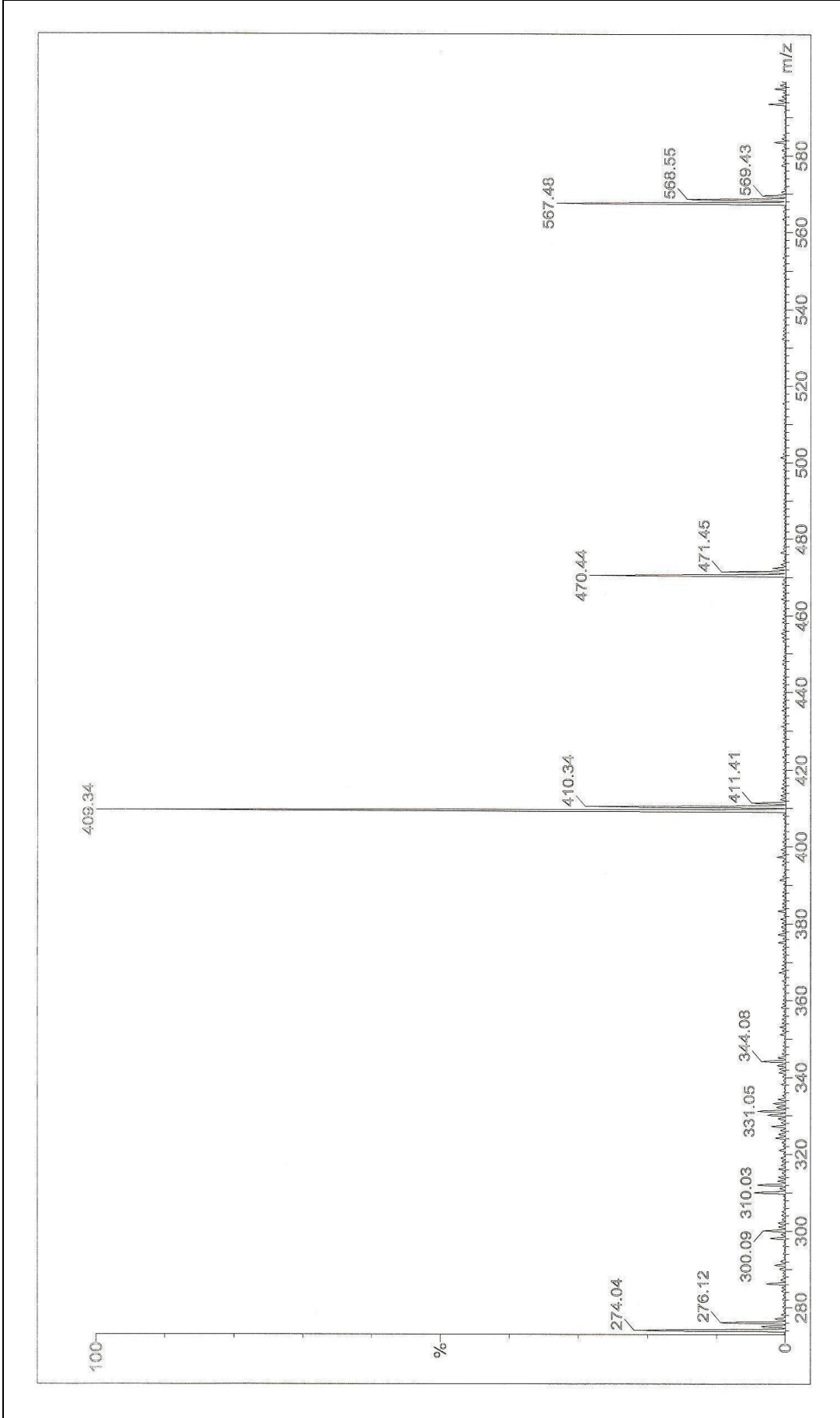


Ek Şekil 41. (13) Bileşiğinin IR spektrumu

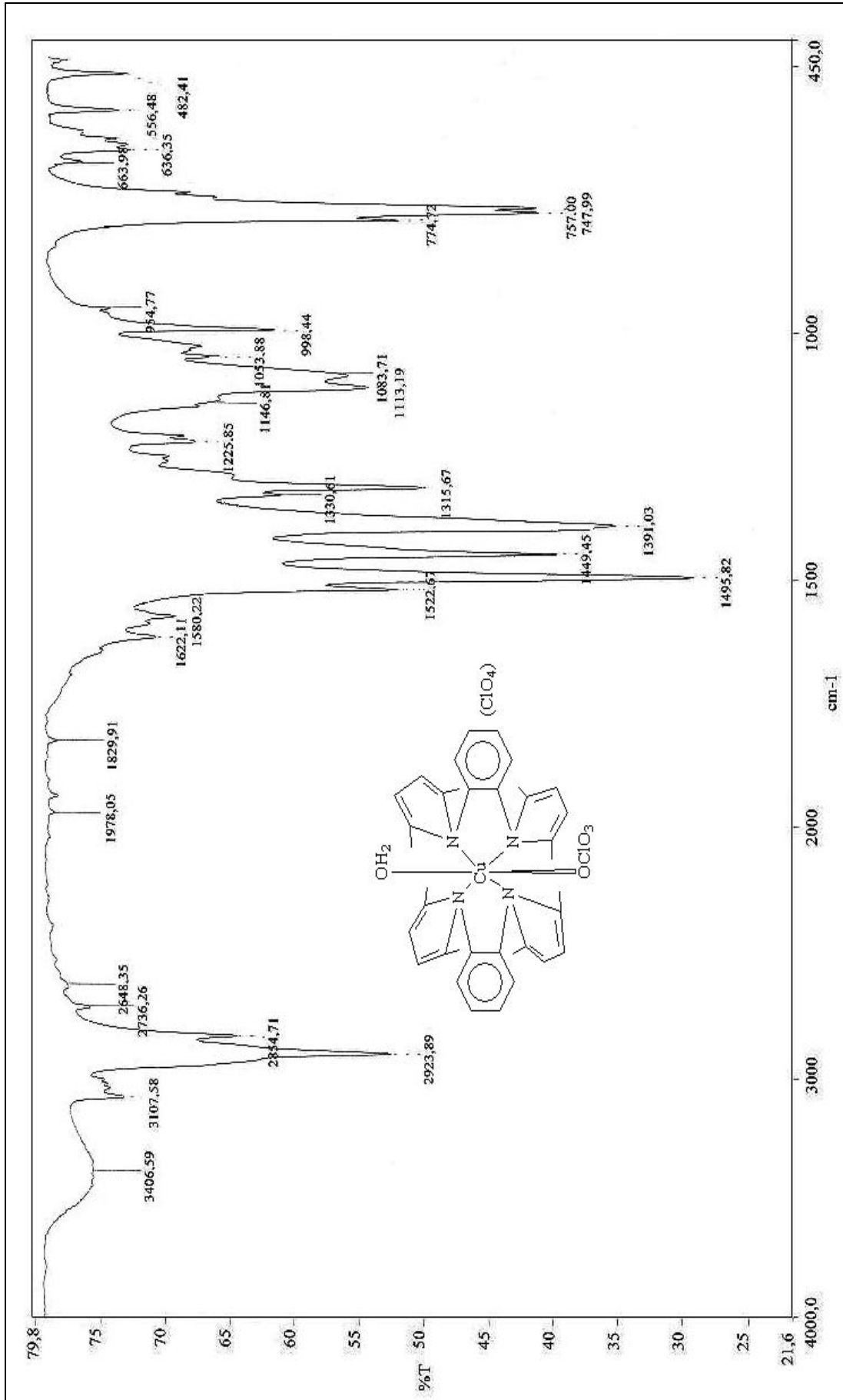




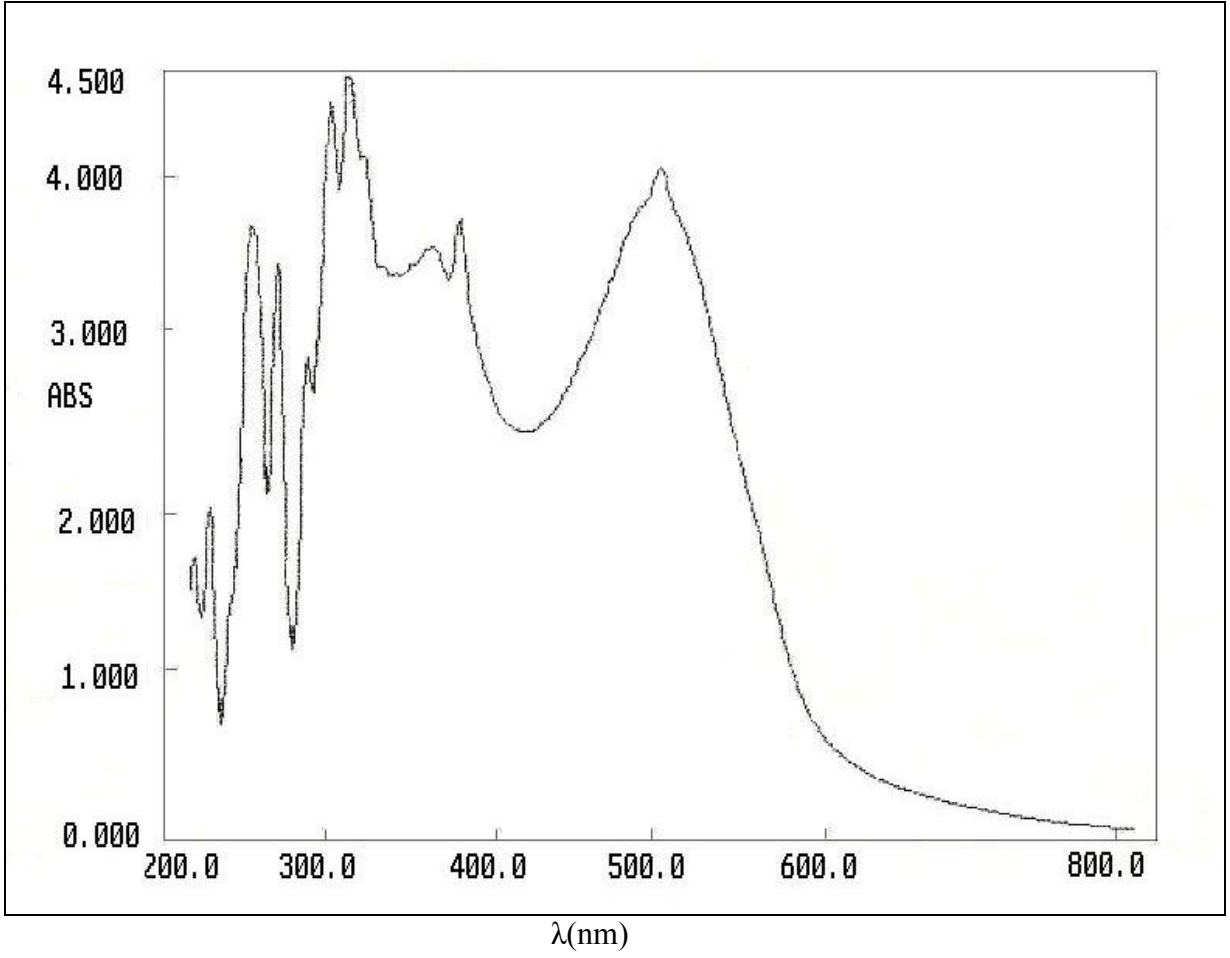
Ek Şekil 42. (13) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



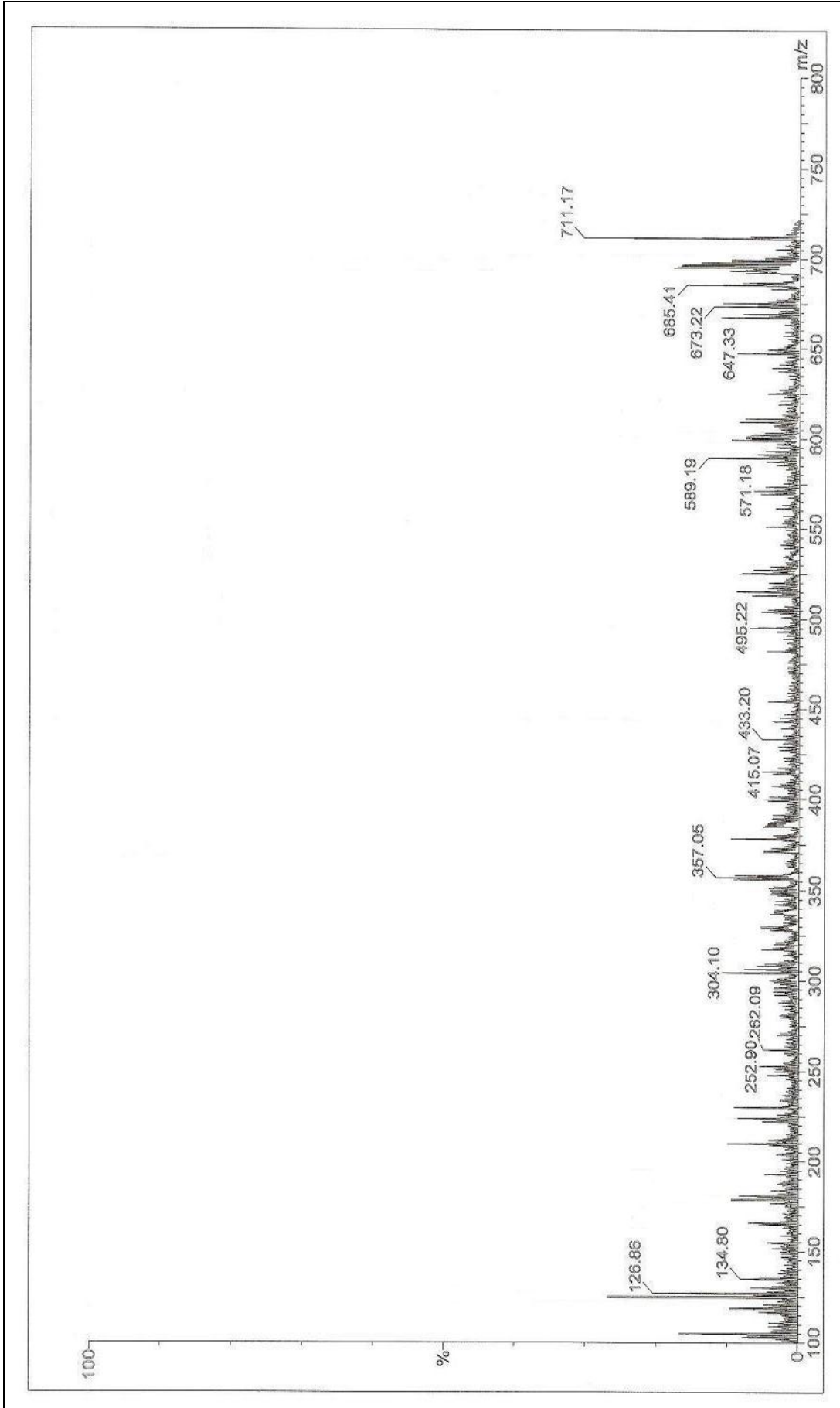
Ek Şekil 43. (13) Bileşiğinin kütle spektrumu



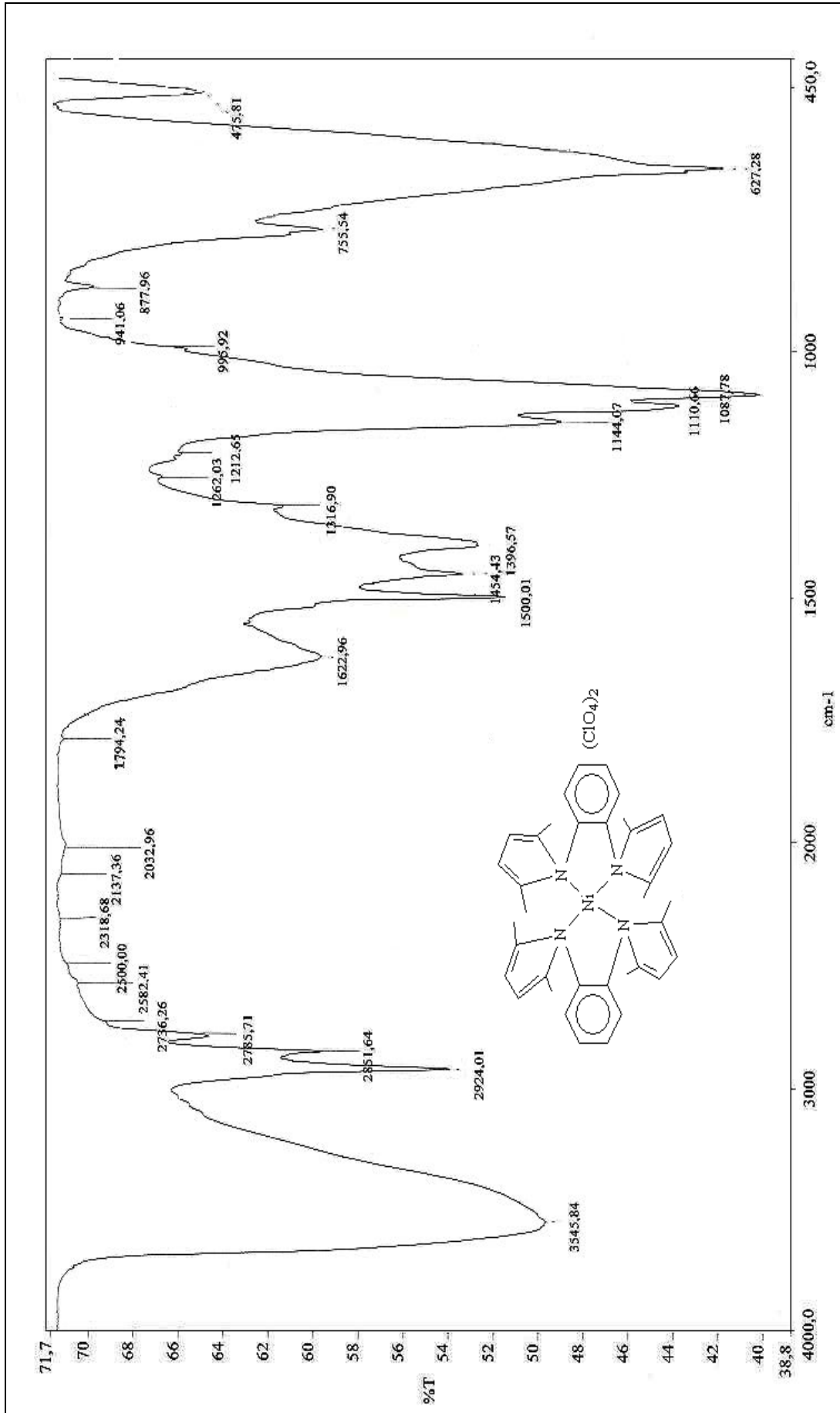
Ek Şekil 44. (14) Bileşiğinin IR spektrumu



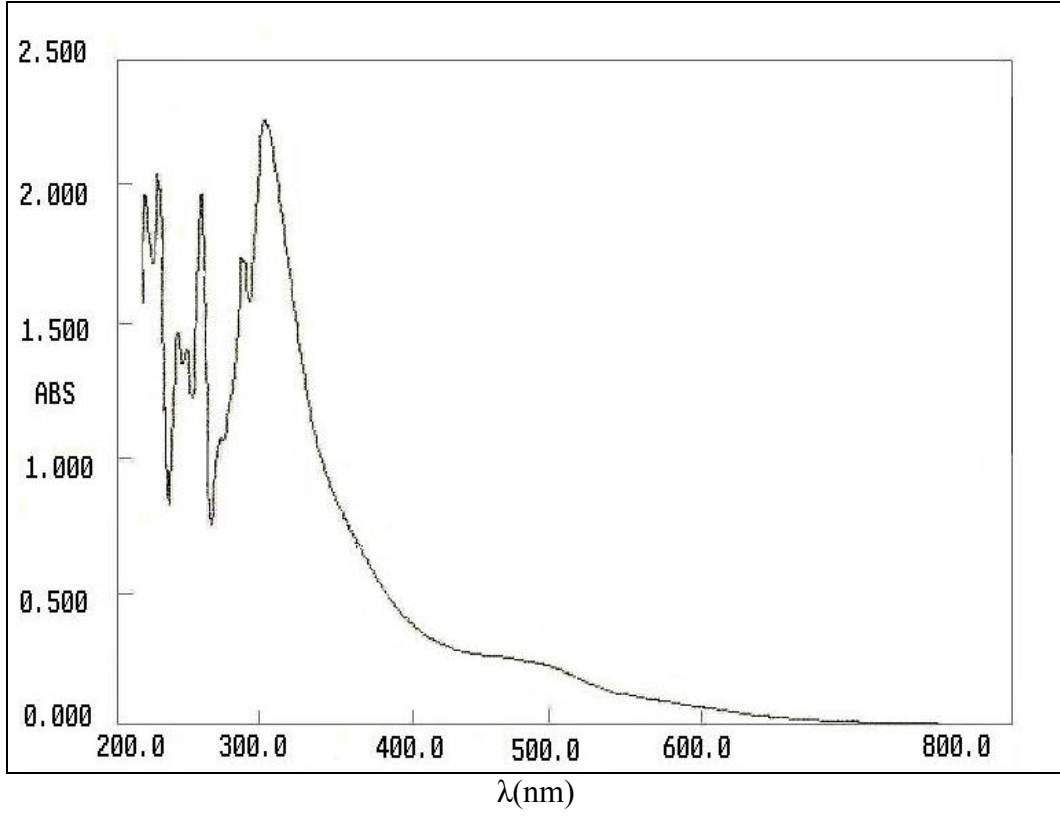
Ek Şekil 45. (14) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



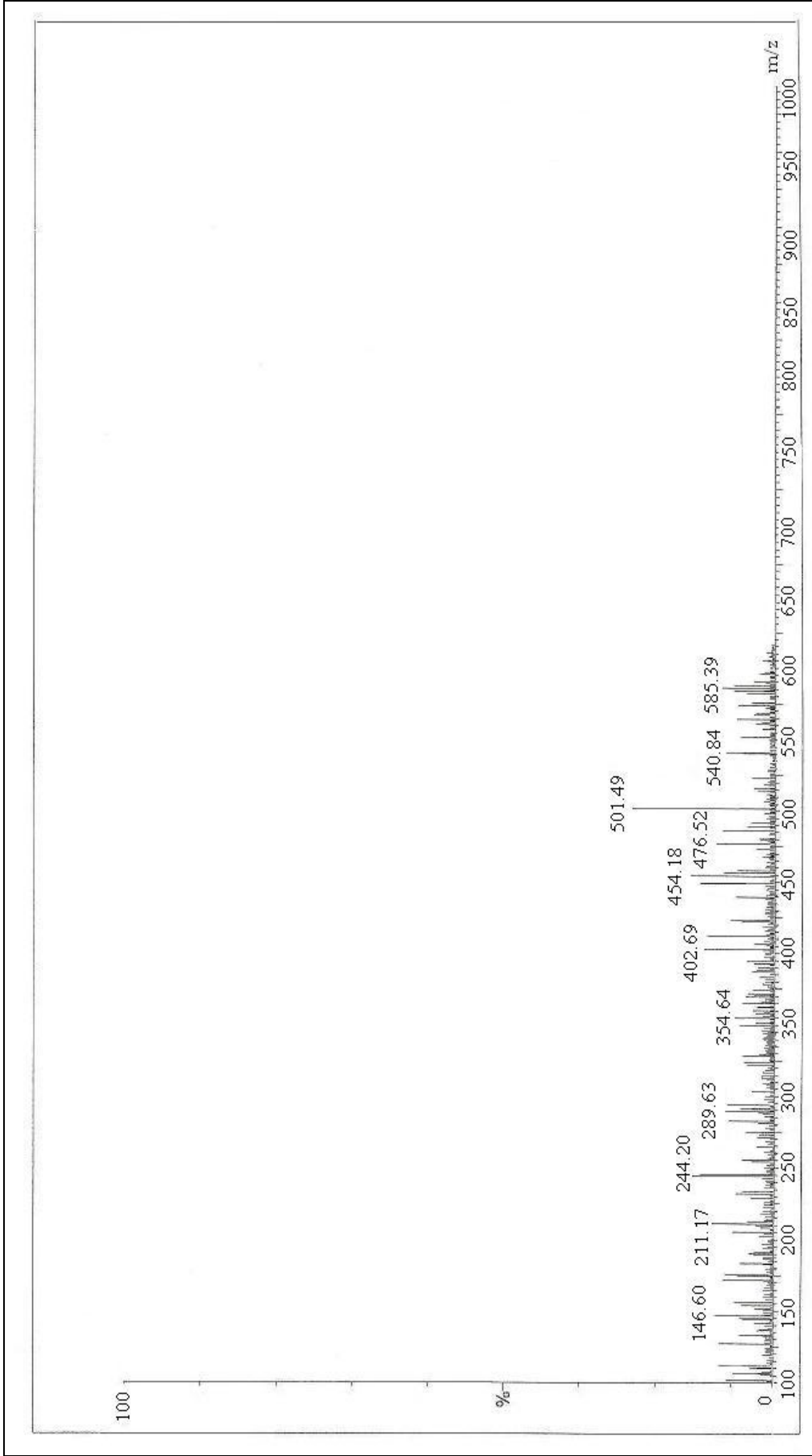
Ek Şekil 46. (14) Bileşiğinin kütle spektrumu



Ek Şekil 47. (15) Bileşiğinin IR spektrumu

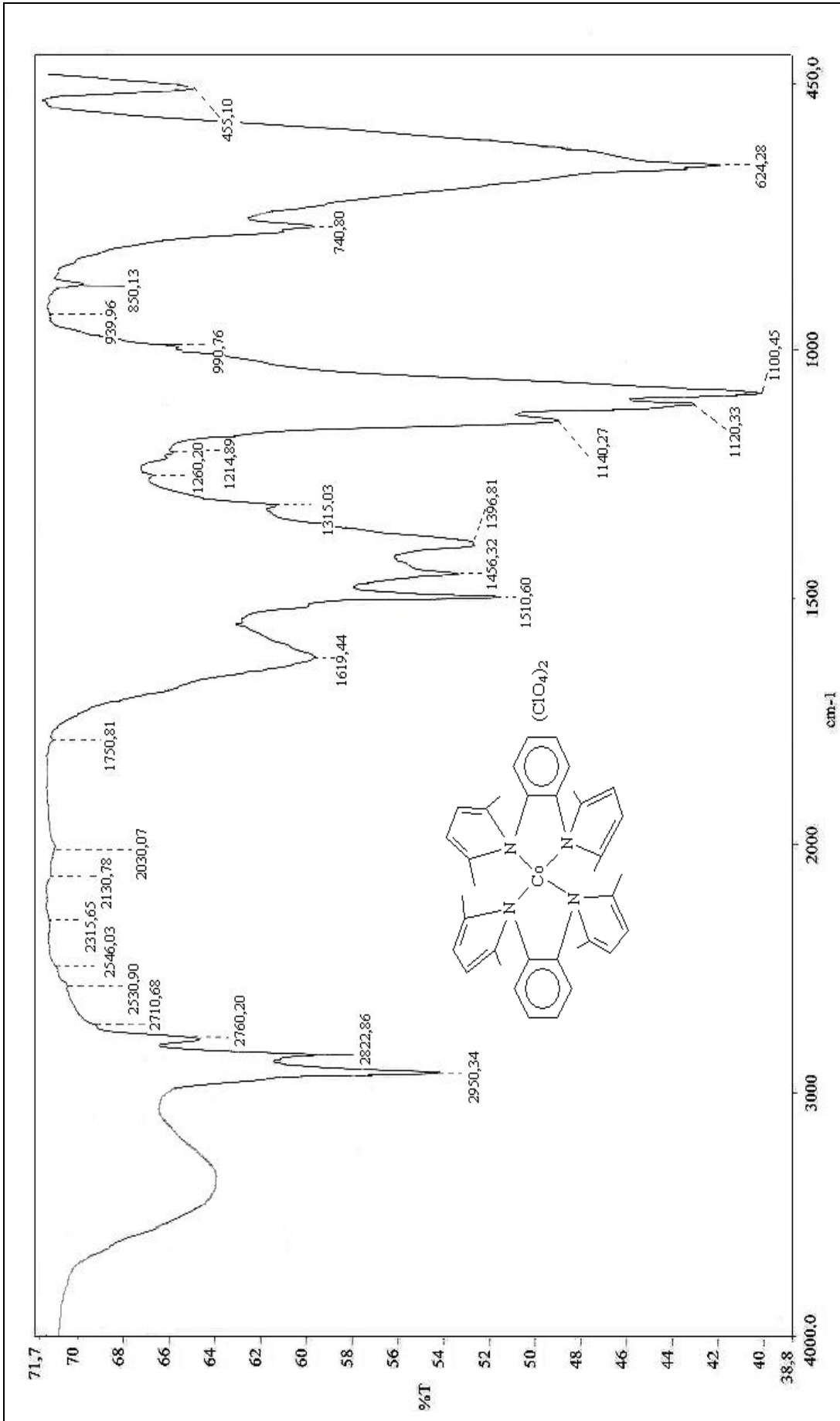


Ek Şekil 48. (15) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

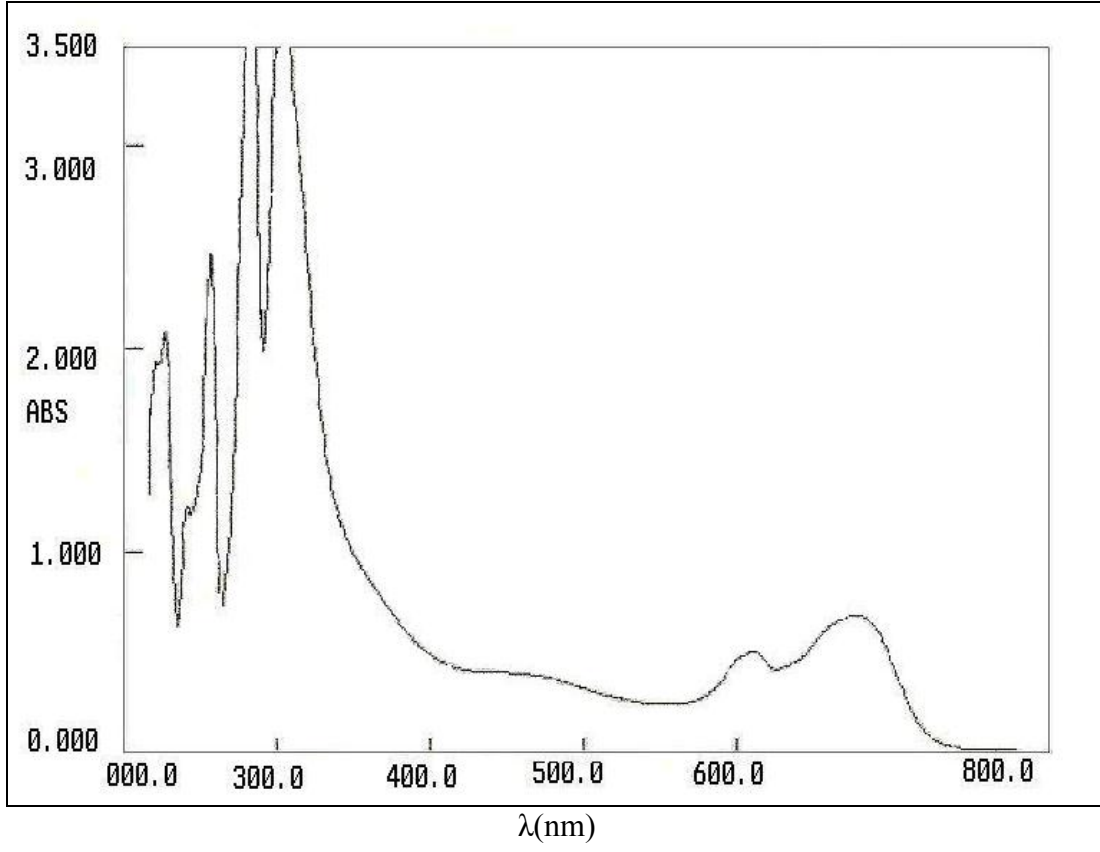


Ek Şekil 49. (15) Bileşiğinin kütle spektrumu

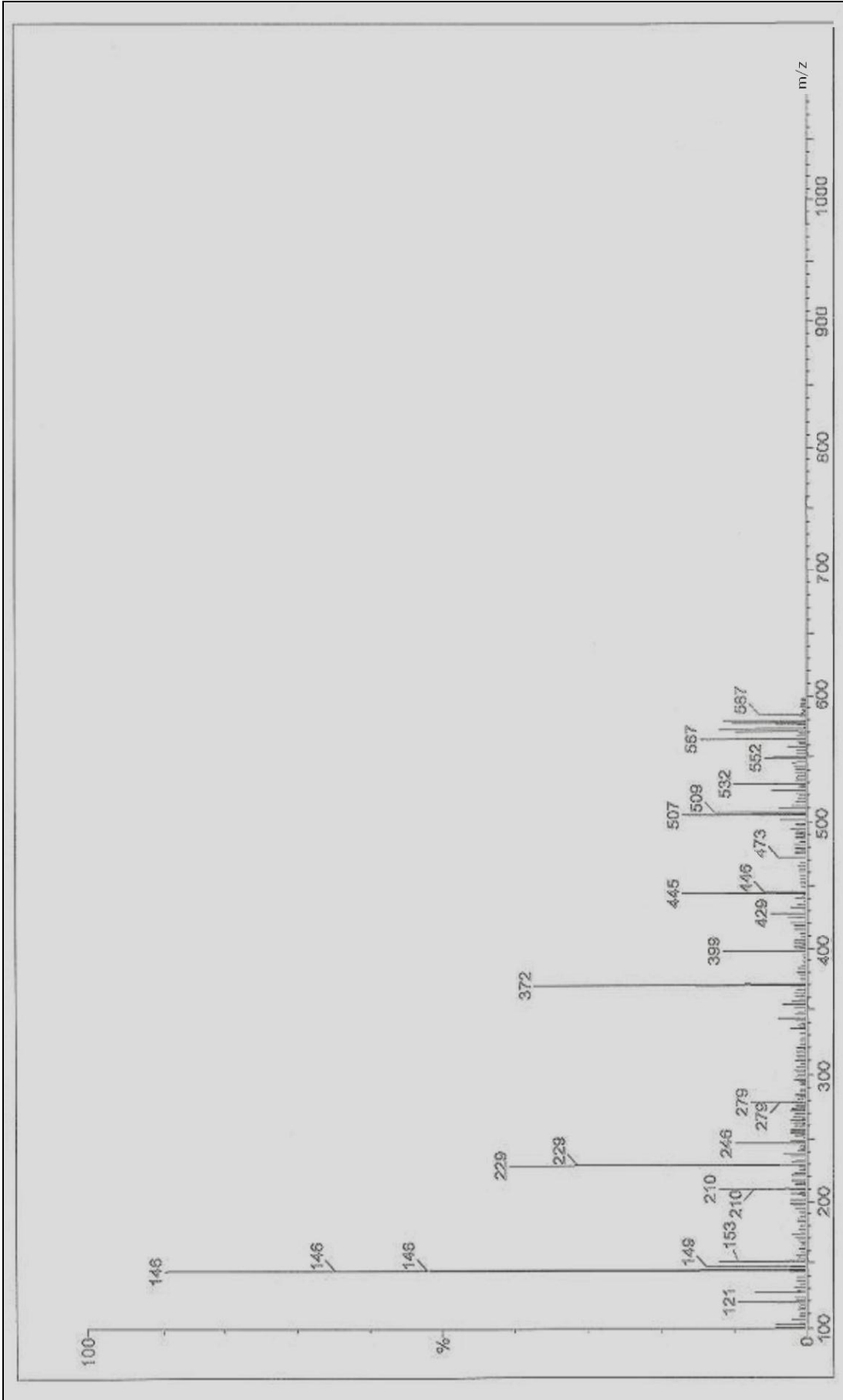




Ek Şekil 50. (16) Bileşiğinin IR spektrumu



Ek Şekil 51. (16) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 52. (16) Bileşiminin kütle spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Trabzon'da doğdu. İlköğrenimini Boztepe İlköğretim Okulunun ilköğrenim kısmında tamamladıktan sonra 1991 yılında Trabzon Kanuni Ortaokulunun ortaokul bölümünden birincilikle mezun oldu. Aynı yıl Trabzon Yomra Fen Lisesinde eğitim-öğretime başlayıp 1994 yılında mezun oldu. 1994-1995 eğitim-öğretim yılında Hacettepe Üniversitesi Dış Hekimliği Fakültesinde Lisans öğrenimine başladı. Üç yıl burada eğitim-öğretim gördükten sonra yeniden üniversite sınavına girerek 1998-1999 eğitim-öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nü kazandı. Haziran 2003'de bu bölümü Tezsiz Yüksek Lisans diploması alarak bitirdi. 2003-2004 eğitim-öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Programına başladı. Ağustos 2007'de Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda 2007 yılında Doktora Programına kabul edilerek doktora çalışmalarına başladı. Yabancı dili İngilizce'dir.

### BAŞLICA YAYINLARI:

1. Şahin, Z., Karaböcek, S., Şenses, E., Karaböcek, N. ve Işık, Ş., Synthesis and Structural Studies of 6-(2,5-Dimethyl-1H-pyrrol-1-yl)pyridin-2-amine, Chinese Journal of Structural Chemistry, 29,5 (2010) 720-725.
2. Karaböcek, S., Şenses, E., Karaböcek, N. ve Karaoğlu, A. S., Synthesis, Structural and Biochemical Activity of Pyridine Substituted Pyrrole Ligands and Their Mononuclear Cu(II), Ni(II) and Co(II) Complexes, Asian Journal of Chemistry, 24,1 (2012) 188-192.
3. Şenses, E., Karaböcek, S., Karaböcek, N. ve Ekmekçioğlu, P., Synthesis, Structural and Biochemical Activity Studies of Symmetrical and Unsymmetrical Pyrroles and Their Mononuclear Cu(II), Ni(II) and Co(II) Complexes, Asian Journal of Chemistry, 24,9 (2012) 3797-3801.