



T.C.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**α -KİNAZOLİN, α -İMİNO OKSİMLERİN VE BAZI
METAL KOMPLEKSLERİNİN ELDE EDİLMELERİ;
YAPILARININ VE ÖZELLİKLERİNİN AÇIKLANMASI**

Hasene MUTLU

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA 2010



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**α -KİNAZOLİN, α -İMİNO OKSİMLERİN VE BAZI
METAL KOMPLEKSLERİNİN ELDE EDİLMELERİ;
YAPILARININ VE ÖZELLİKLERİNİN AÇIKLANMASI**

Hasene MUTLU

Prof. Dr. Gazi İREZ
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA-2010

**T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**α -KİNAZOLİN, α -İMİNO OKSİMLERİN VE BAZI METAL
KOMPLEKSLERİNİN ELDE EDİLMELERİ; YAPILARININ VE
ÖZELLİKLERİNİN AÇIKLANMASI**

Hasene MUTLU

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez/...../2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Gazi İREZ
Danışman

Prof. Dr. Necati BEŞİRLİ

Prof. Dr. Tevfik GEDİKBEY

Prof. Dr. Veysel T. YILMAZ

Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK

ÖZET

Bu çalışmada 2-aminobenzilaminin bazı α -karbonil oksimlerle etanol ortamında tepkimesinden yeni yedi ligant ve bu ligantlardan dördünün Co(III), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlendi. Elde edilen ligantlar,

2-fenil-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$),
 (1E,2E)-{[2-(aminometil)fenil]imino}(fenil)etanal oksim monohidrat ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2 \cdot \mathbf{H}_2\mathbf{O}$),
 2-tiyofen-2-il-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^4$),
 (1E,2Z)-{[2-(aminometil)fenil]imino}(tiyofen-2-il)etanal oksim ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^5$),
 2-tiyofen-2-il-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktahidro-2,2'-bikinazolin ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^6$),
 2-furan-2-il-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$) ve
 2-furan-2-il-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktahidro-2,2'-bikinazolin ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^9$)

ve metal kompleksleri,

[Co(L^{1'})(HL^{1'})] (**2**), [Cu₂Cl₂(H₂L^{1'})₂](ClO₄)₂ (**3**),
 [Ni(HL^{1''})(H₂O)₂]Cl₂·C₄H₈O₂·2H₂O (**4**), [Cu(H₂L^{1''})(H₂O)₂]Cl₂·H₂O (**5**),
 Ni(HL²)(ClO₄)₂·C₂H₅OH (**6**), [Cu₂Cl₂(H₂L²)(H₂O)₂](ClO₄)₂ (**7**),
 [CoCl(ClO₄)(H₂L^{1''})]ClO₄ (**8**), [Co(L^{4'})(HL^{4'})] (**9**),
 [Ni(H₂L^{4''})(H₂O)₂]Cl₂·2H₂O (**10**), [CuCl(H₂L^{4''})]Cl₂·2H₂O (**11**),
 [Ni(HL⁵)(H₂L⁵)]ClO₄·C₂H₅OH·H₂O (**12**), [Cu₂(HL⁵)₂](ClO₄)₂ (**13**) ve
 [Co(HL^{4''})(OH)(H₂O)]ClO₄ (**14**)'tır.

Bu komplekslere ilaveten sadece $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$ ligantının [Fe(HL^{1'})₂].H₂O (**1**) kompleksi ve $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$ ligantının [Co(HL⁷)₂]Cl (**15**) kompleksi elde edildi.

Sentezlenen ligantların yapıları elementel analiz, termik analiz, FT-IR, UV-visible, LC-MS ve NMR yöntemleriyle, komplekslerin ise bu yöntemlere ilaveten iletkenlik, magnetik moment ölçümleri, AAS ve ICP-OES ile aydınlatıldı.

Ayrıca $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$ ve $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^4$ ligantları ile [Co(L^{1'})(HL^{1'})] (**2**), [Cu(H₂L^{1''})(H₂O)₂]Cl₂·H₂O (**5**) ve [Co(L^{4'})(HL^{4'})] (**9**) komplekslerinin biyolojik aktiviteleri araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: oksim, α -imino oksim, 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin, konjuge diimin, 2-süstitüe-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktahidro-2,2'-bikinazolin

ABSTRACT

In this study, seven new ligands have been synthesized from the reaction of 2-aminobenzylamine with some α -carbonyl oximes in ethanol, and Co(III), Ni(II) and Cu(II) complexes of four of these ligands have been synthesized. The synthesized ligands are as follows;

2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline-2-carbaldehyde oxime ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$),
 (1E,2E)-{[2-(aminomethyl)phenyl]imino}(phenyl)ethanal oxime monohydrate ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2 \cdot \mathbf{H}_2\mathbf{O}$),
 2-thiophen-2-yl-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline-2-carbaldehyde oxime ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^4$),
 (1E,2Z)-{[2-(aminomethyl)phenyl]imino}(thiophen-2-yl)ethanal oxime ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^5$),
 2-thiophen-2-yl-1,1',2,2',3,3',4,4'-octahydro-2,2'-biquinazoline ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^6$),
 2-furan-2-yl-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline-2-carbaldehyde oxime ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$) and
 2-furan-2-yl-1,1',2,2',3,3',4,4'-octahydro-2,2'-biquinazoline ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^9$)

and the metal complexes are as follows;

[Co(L^{1'})(HL^{1'})] (**2**), [Cu₂Cl₂(H₂L^{1'})₂](ClO₄)₂ (**3**),
 [Ni(HL^{1''})(H₂O)₂]Cl.C₄H₈O₂.2H₂O (**4**), [Cu(H₂L^{1''})(H₂O)₂]Cl₂.H₂O (**5**),
 Ni(HL²)(ClO₄).C₂H₅OH (**6**), [Cu₂Cl₂(H₂L²)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂ (**7**),
 [CoCl(ClO₄)(H₂L^{1''})]ClO₄ (**8**), [Co(L^{4'})(HL^{4'})] (**9**),
 [Ni(H₂L^{4''})(H₂O)₂]Cl₂.2H₂O (**10**), [CuCl(H₂L^{4''})]Cl.2H₂O (**11**),
 [Ni(HL⁵)(H₂L⁵)]ClO₄.C₂H₅OH.H₂O (**12**), [Cu₂(HL⁵)₂](ClO₄)₂ (**13**) and
 [Co(HL^{4''})(OH)(H₂O)]ClO₄ (**14**).

In addition to these complexes, the [Fe(HL^{1'})₂].H₂O (**1**) complex of only the $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$ ligand and the [Co(HL^{7'})₂]Cl (**15**) complex of $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$ were obtained.

The structures of synthesized ligands were characterized by elemental analysis, thermal analysis, FT-IR, UV-visible, LC-MS and NMR analysis. In addition to these, the metal complexes were further identified by conductivity, magnetic moment measurements, AAS and ICP-OES analysis.

Furthermore, biologic activities of $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$ and $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^4$ ligands and [Co(L^{1'})(HL^{1'})] (**2**), [Cu(H₂L^{1''})(H₂O)₂]Cl₂.H₂O (**5**) and [Co(L^{4'})(HL^{4'})] (**9**) complexes were investigated.

Key Words: oxime, α -imino oxime, 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline, conjugate diimine, 2-substitue-1,1',2,2',3,3',4,4'-octahydro-2,2'-biquinazoline.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
TEZ ONAY SAYFASI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
TABLolar DİZİNİ	xviii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xix
SİMGELER DİZİNİ	xxii
GİRİŞ	1
1. KAYNAK ÖZETLERİ	4
1.1. α-İmino Oksimler	4
1.2. Literatürde Yeralan Bazı α-İmino Oksimler ve Kompleksleri	5
1.3. 1,2,3,4-Tetrahidrokinazolinler	22
1.3.1. 1,2,3,4-Tetrahidrokinazolinlerin sentez yöntemleri	25
1.3.2. 1,2,3,4-Tetrahidrokinazolin oksim komplekslerinin sentezi	27
1.4. Karakterizasyon Yöntemleri	29
1.4.1. UV-visible spektrumları	29
1.4.2. Infrared (IR) spektrumları	29
1.4.3. Nükleer magnetik rezonans (NMR) spektrumları	34
2. MATERYAL VE YÖNTEM	43
2.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar	43
2.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar	44
2.3. Antimikrobiyal Aktivite Testlerinde Kullanılan Mikroorganizmalar	44
2.4. Gerçekleştirilen Sentezler	44
2.4.1. α-Karbonil oksimlerin sentezi	44
2.4.2. Ligantların sentezi	46
2.4.3. Komplekslerin sentezi	48

2.4.3.1. H_2L^1 Ligantının kompleksleri.....	48
2.4.3.2. $H_2L^2.H_2O$ Ligantının kompleksleri.....	51
2.4.3.3. H_2L^4 Ligantının kompleksleri.....	53
2.4.3.4. H_2L^5 Ligantının kompleksleri.....	55
2.4.3.5. H_2L^7 Ligantının kompleksi	56
2.4.4. Antimikrobiyal aktivitenin belirlenmesi.....	57
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	58
3.1. Ligantlar ve Komplekslerin Bazı Fiziksel Verileri ve Elementel Analiz Sonuçları.....	58
3.2. Komplekslerin İletkenlik ve Manyetik Moment Çalışmaları.....	59
3.3. Ligantlar ve Komplekslerin FT-IR Spektrum Verileri.....	60
3.4. LC-MS Çalışmaları.....	62
3.5. Ligantlar ve Komplekslerin UV-Visible Spektrum Verileri.....	62
3.6. Ligantlar ve Komplekslerin 1H -NMR Spektrum Verileri.....	63
3.7. Ligantlar ve Bazı Komplekslerin ^{13}C -NMR Spektrum Verileri.....	64
3.8. Ligantlar ve Bazı Komplekslerin Termik Analiz Verileri.....	65
3.9. Biyolojik Bulgular.....	67
3.10. Çıkış Maddeleri İçin Belirlenen Verilerin Değerlendirilmesi	68
3.11. Ligantlar İçin Belirlenen Verilerin Değerlendirilmesi.....	68
3.11.1. 1,2,3,4-Tetrahidrokinazolin grubuna sahip olan oksim ligantları; 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim (H_2L^1), 2-tiyofen-2-il-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim (H_2L^4) ve 2-furan-2-il-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim (H_2L^7).....	68
3.11.1.1. Bazı fiziksel verilerin ve elementel analiz sonuçlarının değerlendirilmesi.....	69
3.11.1.2. FT-IR spektrum verilerinin değerlendirilmesi.....	69
3.11.1.3. Kütle spektrumu verilerinin değerlendirilmesi.....	70
3.11.1.4. UV-visible spektrumu verilerinin değerlendirilmesi.....	71
3.11.1.5. 1H -NMR spektrumu verilerinin değerlendirilmesi.....	71
3.11.1.6. ^{13}C -NMR spektrumu verilerinin değerlendirilmesi.....	72
3.11.1.7. Termik analiz verilerinin değerlendirilmesi.....	73

3.11.2. α-İmino oksim ligantları;	
(1E,2E)-{[2-(aminometil)fenil]imino}(fenil)etanal oksim monohidrat (H ₂ L ² .H ₂ O) ve (1E,2Z)-{[2-(aminometil)fenil]imino}(tiyofen-2-il)etanal oksim (H ₂ L ⁵).....	73
3.11.2.1. Bazı fiziksel verilerin ve elementel analiz sonuçlarının değerlendirilmesi.....	74
3.11.2.2. FT-IR spektrumu verilerinin değerlendirilmesi	74
3.11.2.3. Kütle spektrumu verilerinin değerlendirilmesi.....	75
3.11.2.4. UV-visible spektrumu verilerinin değerlendirilmesi.....	75
3.11.2.5. ¹H-NMR spektrumu verilerinin değerlendirilmesi.....	75
3.11.2.6. ¹³C-NMR spektrumu verilerinin değerlendirilmesi.....	76
3.11.2.7. Termik analiz verilerinin değerlendirilmesi.....	78
3.11.3. 1,1',2,2',3,3',4,4'-Oktahidro-2,2'-bikinazolin ligantları;	
2-tiyofen-2-il-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktahidro-2,2'-bikinazolin (H ₂ L ⁶) ve 2-furan-2-il-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktahidro-2,2'-bikinazolin (H ₂ L ⁹).....	78
3.11.3.1. Bazı fiziksel verilerin ve elementel analiz sonuçlarının değerlendirilmesi.....	79
3.11.3.2. FT-IR spektrumu verilerinin değerlendirilmesi.....	79
3.11.3.3. Kütle spektrumu verilerinin değerlendirilmesi.....	79
3.11.3.4. UV-visible spektrumu verilerinin değerlendirilmesi.....	79
3.11.3.5. ¹H-NMR spektrumu verilerinin değerlendirilmesi.....	80
3.11.3.6. ¹³C-NMR spektrumu verilerinin değerlendirilmesi.....	80
3.11.3.7. Termik analiz verilerinin değerlendirilmesi.....	81
3.12. [Fe(HL¹)₂].H₂O (1), [Co(L¹)(HL¹)] (2), [Cu₂Cl₂(H₂L¹)₂](ClO₄)₂ (3), [Ni(HL^{1''})(H₂O)₂]Cl.C₄H₈O₂.2H₂O (4), [Cu(H₂L^{1''})(H₂O)₂]Cl₂.H₂O (5), Ni(HL²)(ClO₄).C₂H₅OH (6), [Cu₂Cl₂(H₂L²)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂ (7), [CoCl(ClO₄)(H₂L^{1''})]ClO₄ (8), [Co(L⁴)(HL⁴)] (9), [Ni(H₂L^{4''})(H₂O)₂]Cl₂.2H₂O (10), [CuCl(H₂L^{4''})]Cl₂.2H₂O (11), [Ni(HL⁵)(H₂L⁵)]ClO₄.C₂H₅OH.H₂O (12), [Cu₂(HL⁵)₂](ClO₄)₂ (13), [Co(HL^{4''})(OH)(H₂O)]ClO₄ (14) ve [Co(HL⁷)₂]Cl (15)	
Kompleksleri İçin Belirlenen Verilerin Değerlendirilmesi.....	81

3.12.1. Bazı fiziksel verilerin ve elementel analiz sonuçlarının değerlendirilmesi	82
3.12.2. Komplekslerin iletkenlik ve manyetik moment ölçümlerinin değerlendirilmesi.....	82
3.12.3. Komplekslerin FT-IR spektrumu verilerinin değerlendirilmesi.....	84
3.12.4. Bazı komplekslerin kütle spektrumu verilerinin değerlendirilmesi.	86
3.12.5. Komplekslerin UV-visible spektrumu verilerinin değerlendirilmesi.....	88
3.12.6. Bazı komplekslerin ¹ H-NMR spektrumu verilerinin değerlendirilmesi.....	89
3.12.7. Bazı komplekslerin ¹³ C-NMR spektrumu verilerinin değerlendirilmesi.....	90
3.12.8. Bazı komplekslerin termik analiz verilerinin değerlendirilmesi.....	91
3.13. Biyolojik Bulguların Değerlendirilmesi.....	93
SONUÇ	95
KAYNAKLAR	103
EK-1 Elde Edilen Ligantlar ve Komplekslerin FT-IR Spektrumları.....	115
Ek 1.1. INAP bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	116
Ek 1.2. INAT bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	116
Ek 1.3. INAF bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	117
Ek 1.4. H ₂ L ¹ bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	117
Ek 1.5. H ₂ L ² .H ₂ O bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	118
Ek 1.6. H ₂ L ⁴ bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	118
Ek 1.7. H ₂ L ⁵ bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	119
Ek 1.8. H ₂ L ⁶ bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	119
Ek 1.9. H ₂ L ⁷ bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	120
Ek 1.10. H ₂ L ⁹ bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	120
Ek 1.11. [Fe(HL ¹) ₂].H ₂ O (1) kompleks bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	121
Ek 1.12. [Co(L ¹)(HL ¹)] (2) kompleks bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	121
Ek 1.13. [Cu ₂ Cl ₂ (H ₂ L ¹) ₂](ClO ₄) ₂ (3) kompleks bileşiğinin FT-IR spektrumu.	122

Ek 1.14. $[\text{Ni}(\text{HL}^{1''})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) kompleks bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	122
Ek 1.15. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{1''})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (5) kompleks bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	123
Ek 1.16. $\text{Ni}(\text{HL}^2)(\text{ClO}_4)\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (6) kompleks bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	123
Ek 1.17. $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (7) kompleks bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	124
Ek 1.18. $[\text{CoCl}(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{L}^{1''})]\text{ClO}_4$ (8) kompleks bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	124
Ek 1.19. $[\text{Co}(\text{L}^{4'})](\text{HL}^{4'})$ (9) kompleks bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	125
Ek 1.20. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{4''})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10) kompleks bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	125
Ek 1.21. $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^{4''})]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (11) kompleks bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	126
Ek 1.22. $[\text{Ni}(\text{HL}^5)(\text{H}_2\text{L}^5)]\text{ClO}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (12) kompleks bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	126
Ek 1.23. $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)_2](\text{ClO}_4)_2$ (13) kompleks bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	127
Ek 1.24. $[\text{Co}(\text{HL}^{4''})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ (14) kompleks bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	127
Ek 1.25. $[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]\text{Cl}$ (15) kompleks bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	128
EK-2 Elde Edilen Ligantlar ve Komplekslerin LC-MS Spektrumları.....	129
Ek 2.1. H_2L^1 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	130
Ek 2.2. $\text{H}_2\text{L}^2\cdot\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	130
Ek 2.3. H_2L^4 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	130
Ek 2.4. H_2L^5 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	130
Ek 2.5. H_2L^6 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	130
Ek 2.6. H_2L^7 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	130
Ek 2.7. H_2L^9 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	131
Ek 2.8. $[\text{Fe}(\text{HL}^1)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1) kompleks bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	131
Ek 2.9. $[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{HL}^1)]$ (2) kompleks bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	131

Ek 2.10. $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2$ (3) kompleks bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	131
Ek 2.11. $[\text{Ni}(\text{HL}^{1'})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) kompleks bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	131
Ek 2.12. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{1'})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (5) kompleks bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	131
Ek 2.13. $\text{Ni}(\text{HL}^2)(\text{ClO}_4)\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (6) kompleks bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	132
Ek 2.14. $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (7) kompleks bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	132
Ek 2.15. $[\text{CoCl}(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{L}^{1'})]\text{ClO}_4$ (8) kompleks bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	132
Ek 2.16. $[\text{Co}(\text{L}^4)(\text{HL}^4)]$ (9) kompleks bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	132
Ek 2.17. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{4'})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10) kompleks bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	132
Ek 2.18. $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^{4'})]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (11) kompleks bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	133
Ek 2.19. $[\text{Ni}(\text{HL}^5)(\text{H}_2\text{L}^5)]\text{ClO}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (12) kompleks bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	133
Ek 2.20. $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)_2](\text{ClO}_4)_2$ (13) kompleks bileşiğinin LC-MS spektrumu...	133
Ek 2.21. $[\text{Co}(\text{HL}^{4'})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ (14) kompleks bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	133
Ek 2.22. $[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]\text{Cl}$ (15) kompleks bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	133
EK-3 Elde Edilen Liganlar ve Komplekslerin UV-Visible Spektrumları.....	134
Ek 3.1. H_2L^1 bileşiğinin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-4} M).....	135
Ek 3.2. $\text{H}_2\text{L}^2\cdot\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-4} M).....	135
Ek 3.3. H_2L^4 bileşiğinin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-4} M).....	136
Ek 3.4. H_2L^5 bileşiğinin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-4} M).....	136
Ek 3.5. H_2L^6 bileşiğinin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-4} M).....	137
Ek 3.6. H_2L^7 bileşiğinin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-4} M).....	137
Ek 3.7. H_2L^9 bileşiğinin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-4} M).....	138

Ek 3.8. $[\text{Fe}(\text{HL}^1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) kompleks bileşığının UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-5} M).....	139
Ek 3.9. $[\text{Fe}(\text{HL}^1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) kompleks bileşığının 405-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: 1×10^{-3} M).....	139
Ek 3.10. $[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{HL}^1)]$ (2) kompleks bileşığının UV-visible spektrumu (derişim: $1,03 \times 10^{-5}$ M).....	140
Ek 3.11. $[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{HL}^1)]$ (2) kompleks bileşığının 370-770 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: $1,03 \times 10^{-3}$ M).....	140
Ek 3.12. $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2$ (3) kompleks bileşığının UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-4} M).....	141
Ek 3.13. $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2$ (3) kompleks bileşığının 500-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: 1×10^{-3} M).....	141
Ek 3.14. $[\text{Ni}(\text{HL}^{1''})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) kompleks bileşığının UV-visible spektrumu (derişim: $1,38 \times 10^{-4}$ M).....	142
Ek 3.15. $[\text{Ni}(\text{HL}^{1''})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) kompleks bileşığının 370-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: $1,38 \times 10^{-3}$ M).....	142
Ek 3.16. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{1''})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) kompleks bileşığının UV-visible spektrumu (derişim: $7,47 \times 10^{-5}$ M).....	143
Ek 3.17. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{1''})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) kompleks bileşığının 400-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: $7,47 \times 10^{-4}$ M).....	143
Ek 3.18. $\text{Ni}(\text{HL}^2)(\text{ClO}_4) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (6) kompleks bileşığının UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-4} M).....	144
Ek 3.19. $\text{Ni}(\text{HL}^2)(\text{ClO}_4) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (6) kompleks bileşığının 400-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: 1×10^{-3} M).....	144
Ek 3.20. $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (7) kompleks bileşığının UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-5} M).....	145
Ek 3.21. $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (7) kompleks bileşığının 432-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: 1×10^{-3} M).....	145
Ek 3.22. $[\text{CoCl}(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{L}^{1''})]\text{ClO}_4$ (8) kompleks bileşığının UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-4} M).....	146
Ek 3.23. $[\text{CoCl}(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{L}^{1''})]\text{ClO}_4$ (8) kompleks bileşığının 400-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: 1×10^{-3} M).....	146

Ek 3.24. $[\text{Co}(\text{L}^{4'}) (\text{HL}^{4'})]$ (9) kompleks bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: $1,03 \times 10^{-5}$ M).....	147
Ek 3.25. $[\text{Co}(\text{L}^{4'}) (\text{HL}^{4'})]$ (9) kompleks bileşiminin 400-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: $1,03 \times 10^{-3}$ M).....	147
Ek 3.26. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{4''}) (\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10) kompleks bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: $7,82 \times 10^{-6}$ M).....	148
Ek 3.27. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{4''}) (\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10) kompleks bileşiminin 400-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: $7,82 \times 10^{-4}$ M).....	148
Ek 3.28. $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^{4''})] \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (11) kompleks bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: $1,5 \times 10^{-5}$ M).....	149
Ek 3.29. $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^{4''})] \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (11) kompleks bileşiminin 500-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: $1,5 \times 10^{-3}$ M).....	149
Ek 3.30. $[\text{Ni}(\text{HL}^5) (\text{H}_2\text{L}^5)] \text{ClO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (12) kompleks bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-5} M).....	150
Ek 3.31. $[\text{Ni}(\text{HL}^5) (\text{H}_2\text{L}^5)] \text{ClO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (12) kompleks bileşiminin 371-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: 1×10^{-3} M).....	150
Ek 3.32. $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)_2] (\text{ClO}_4)_2$ (13) kompleks bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: 5×10^{-5} M).....	151
Ek 3.33. $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)_2] (\text{ClO}_4)_2$ (13) kompleks bileşiminin 400-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: 5×10^{-4} M).....	151
Ek 3.34. $[\text{Co}(\text{HL}^{4''}) (\text{OH}) (\text{H}_2\text{O})] \text{ClO}_4$ (14) kompleks bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-5} M).....	152
Ek 3.35. $[\text{Co}(\text{HL}^{4''}) (\text{OH}) (\text{H}_2\text{O})] \text{ClO}_4$ (14) kompleks bileşiminin 400-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: 1×10^{-3} M).....	152
Ek 3.36. $[\text{Co}(\text{HL}^7)_2] \text{Cl}$ (15) kompleks bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-5} M).....	153
Ek 3.37. $[\text{Co}(\text{HL}^7)_2] \text{Cl}$ (15) kompleks bileşiminin 400-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: 1×10^{-3} M).....	153
EK-4 Elde Edilen Ligantlar ve Bazı Komplekslerin $^1\text{H-NMR}$ ve D_2O İle Değişim Gerçekleştirilmiş $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları.....	154
Ek 4.1. INAP bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	155

Ek 4.2. INAP bileşiğinin D ₂ O ile değişim gerçekleştirilmiş ¹ H-NMR spektrumu.....	155
Ek 4.3. INAT bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	156
Ek 4.4. INAT bileşiğinin D ₂ O ile değişim gerçekleştirilmiş ¹ H-NMR spektrumu.....	156
Ek 4.5. INAF bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	157
Ek 4.6. INAF bileşiğinin D ₂ O ile değişim gerçekleştirilmiş ¹ H-NMR spektrumu.....	157
Ek 4.7. H₂L¹ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	158
Ek 4.8. H₂L¹ bileşiğinin D ₂ O ile değişim gerçekleştirilmiş ¹ H-NMR spektrumu.....	158
Ek 4.9. H₂L².H₂O bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	159
Ek 4.10. H₂L².H₂O bileşiğinin D ₂ O ile değişim gerçekleştirilmiş ¹ H-NMR spektrumu.....	159
Ek 4.11. H₂L⁴ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	160
Ek 4.12. H₂L⁴ bileşiğinin D ₂ O ile değişim gerçekleştirilmiş ¹ H-NMR spektrumu.....	160
Ek 4.13. H₂L⁵ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	161
Ek 4.14. H₂L⁵ bileşiğinin D ₂ O ile değişim gerçekleştirilmiş ¹ H-NMR spektrumu.....	161
Ek 4.15. H₂L⁶ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	162
Ek 4.16. H₂L⁶ bileşiğinin D ₂ O ile değişim gerçekleştirilmiş ¹ H-NMR spektrumu.....	162
Ek 4.17. H₂L⁷ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	163
Ek 4.18. H₂L⁷ bileşiğinin D ₂ O ile değişim gerçekleştirilmiş ¹ H-NMR spektrumu.....	163
Ek 4.19. H₂L⁹ bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	164
Ek 4.20. H₂L⁹ bileşiğinin D ₂ O ile değişim gerçekleştirilmiş ¹ H-NMR spektrumu.....	164
Ek 4.21. [Co(L¹)(HL¹)] (2) kompleks bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	165
Ek 4.22. [Co(L¹)(HL¹)] (2) kompleks bileşiğinin D ₂ O ile değişim gerçekleştirilmiş ¹ H-NMR spektrumu.....	165

Ek 4.23. [Co(L ^{4'})(HL ^{4'})] (9) kompleks bileşiminin ¹ H-NMR spektrumu.....	166
Ek 4.24. [Co(L ^{4'})(HL ^{4'})] (9) kompleks bileşiminin D ₂ O ile değişim gerçekleştirilmiş ¹ H-NMR spektrumu.....	166
Ek 4.25. [Co(HL ^{7'}) ₂]Cl (15) kompleks bileşiminin ¹ H-NMR spektrumu.....	167
Ek 4.26. [Co(HL ^{7'}) ₂]Cl (15) kompleks bileşiminin D ₂ O ile değişim gerçekleştirilmiş ¹ H-NMR spektrumu.....	167
EK-5 Elde Edilen Ligantlar ve Bazı Komplekslerin ¹³ C-NMR Spektrumları.....	168
Ek 5.1. INAP bileşiminin ¹³ C-NMR spektrumu.....	169
Ek 5.2. INAT bileşiminin ¹³ C-NMR spektrumu.....	169
Ek 5.3. INAF bileşiminin ¹³ C-NMR spektrumu.....	170
Ek 5.4. H ₂ L ¹ bileşiminin ¹³ C-NMR spektrumu.....	170
Ek 5.5. H ₂ L ² .H ₂ O bileşiminin ¹³ C-NMR spektrumu.....	171
Ek 5.6. H ₂ L ⁴ bileşiminin ¹³ C-NMR spektrumu.....	171
Ek 5.7. H ₂ L ⁵ bileşiminin ¹³ C-NMR spektrumu.....	172
Ek 5.8. H ₂ L ⁶ bileşiminin ¹³ C-NMR spektrumu.....	172
Ek 5.9. H ₂ L ⁷ bileşiminin ¹³ C-NMR spektrumu.....	173
Ek 5.10. H ₂ L ⁹ bileşiminin ¹³ C-NMR spektrumu.....	173
Ek 5.11. [Co(L ^{1'})(HL ^{1'})] (2) kompleks bileşiminin ¹³ C-NMR spektrumu.....	174
Ek 5.12. [Co(L ^{4'})(HL ^{4'})] (9) kompleks bileşiminin ¹³ C-NMR spektrumu.....	174
Ek 5.13. [Co(HL ^{7'}) ₂]Cl (15) kompleks bileşiminin ¹³ C-NMR spektrumu.....	175
EK-6 Elde Edilen Bazı Ligant ve Komplekslerin DEPT, COSY, HMQC ve HMBC Spektrumları.....	176
Ek 6.1. H ₂ L ¹ bileşiminin ¹ H- ¹ H-homonükleer korelasyon spektrumu (COSY).....	177
Ek 6.2. H ₂ L ¹ bileşiminin DEPT spektrumu.....	177
Ek 6.3. H ₂ L ¹ bileşiminin HMQC spektrumu.....	178
Ek 6.4. H ₂ L ¹ bileşiminin HMQC spektrumunun devamı.....	178
Ek 6.5. H ₂ L ⁵ bileşiminin ¹ H- ¹ H-homonükleer korelasyon spektrumu (COSY).....	179
Ek 6.6. H ₂ L ⁵ bileşiminin DEPT spektrumu.....	179
Ek 6.7. H ₂ L ⁵ bileşiminin HMQC spektrumu.....	180
Ek 6.8. H ₂ L ⁵ bileşiminin HMQC spektrumunun devamı.....	180

Ek 6.9. H_2L^5 bileşiminin HMBC spektrumu.....	181
Ek 6.10. $[Co(L^1)(HL^1)]$ (2) kompleks bileşiminin DEPT spektrumu.....	181
Ek 6.11. $[Co(HL^7)_2]Cl$ (15) kompleks bileşiminin DEPT spektrumu.....	182
Ek 6.12. $[Co(HL^7)_2]Cl$ (15) kompleks bileşiminin 1H - 1H -homonükleer korelasyon spektrumu (COSY).....	182
EK-7 Elde Edilen Ligantlar ve Bazı Komplekslerin Termik Analiz Eğrileri.....	183
Ek 7.1. H_2L^1 bileşiminin termik analiz eğrileri.....	184
Ek 7.2. $H_2L^2.H_2O$ bileşiminin termik analiz eğrileri.....	184
Ek 7.3. H_2L^4 bileşiminin termik analiz eğrileri.....	185
Ek 7.4. H_2L^5 bileşiminin termik analiz eğrileri.....	185
Ek 7.5. H_2L^6 bileşiminin termik analiz eğrileri.....	186
Ek 7.6. H_2L^7 bileşiminin termik analiz eğrileri.....	186
Ek 7.7. H_2L^9 bileşiminin termik analiz eğrileri.....	187
Ek 7.8. $[Fe(HL^1)_2].H_2O$ (1) kompleks bileşiminin termik analiz eğrileri.....	187
Ek 7.9. $[Co(L^1)(HL^1)]$ (2) kompleks bileşiminin termik analiz eğrileri.....	188
Ek 7.10. $[Ni(HL^{1''})(H_2O)_2]Cl.C_4H_8O_2.2H_2O$ (4) kompleks bileşiminin termik analiz eğrileri.....	188
Ek 7.11. $[Cu(H_2L^{1''})(H_2O)_2]Cl_2.H_2O$ (5) kompleks bileşiminin termik analiz eğrileri.....	189
Ek 7.12. $[Co(L^4)(HL^4)]$ (9) kompleks bileşiminin termik analiz eğrileri.....	189
Ek 7.13. $[Ni(H_2L^{4''})(H_2O)_2]Cl_2.2H_2O$ (10) kompleks bileşiminin termik analiz eğrileri.....	190
Ek 7.14. $[CuCl(H_2L^{4''})]Cl.2H_2O$ (11) kompleks bileşiminin termik analiz eğrileri.....	190
Ek 7.15. $[Co(HL^7)_2]Cl$ (15) kompleks bileşiminin termik analiz eğrileri.....	191
TEŞEKKÜR	192
ÖZGEÇMİŞ	193

KISALTMALAR DİZİNİ

Abs	Absorbans
2-ABA	2-Aminobenzilamin
AAS	Atomik absorpsiyon spektrometresi
B.M.	Bohr magnetonu
B.N.	Bozunma noktası
DTG	Diferansiyel termogravimetri
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMSO-d₆	Döteryumlu dimetilsülfoksit
H₂L^{1'}	(1E,2E)-[(2-Aminobenzil)imino](fenil)etanal oksim
H₂L².H₂O	(1E,2E)-{[2-(Aminometil)fenil]imino}(fenil)etanal oksim monohidrat
H₂L^{1''}	(1E,2E)-[2-{{(1E,2E)-2-(Hidroksiimino)-1-fenilletilidene}amino}benzil)imino](fenil) etanal oksim
H₂L^{7'}	(1E,2Z)-[(2-aminobenzil)imino](furan-2-il)etanal oksim
H₂L^{4'}	(1E,2Z)-[(2-Aminobenzil)imino](tiyofen-2-il)etanal oksim
H₂L⁵	(1E,2Z)-{[2-(Aminometil)fenil]imino}(tiyofen-2-il)etanal oksim
H₂L^{4''}	(1E,2Z)-[2-{{(1Z,2E)-2-(hidroksiimino)-1-tiyofen-2-ilettilidene}amino}benzil)imino}(tiyofen-2-il)etanal oksim
H₂L¹	2-Fenil-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim
FT-IR	Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometresi
H₂L⁹	2-Furan-2-il-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktahidro-2,2'-bikinazolin
H₂L⁷	2-Furan-2-il-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim
g	gram
Hz	Hertz
HMBC	Heteronükleer çoklu bağ korelasyon spektroskopisi
HMQC	Heteronükleer çoklu kuantum korelasyon spektroskopisi
INAF	2-(2-Hidroksiimino-1-oksoetil)furan
INAT	2-(2-Hidroksiimino-1-oksoetil)tiyofen
COSY	İki boyutlu ¹ H- ¹ H homonükleer korelasyon spektroskopisi
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
INAP	İzonitrozoasetofenon
¹³C-NMR	Karbon nükleer manyetik rezonans
µg	Mikrogram
mL	Mililitre
mmol	Milimol
M	Molarite
M_A	Molekül ağırlığı
nm	Nanometre
rt	Oda sıcaklığı
¹H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans
cm	Santimetre
LC/MS	Sıvı kromatografisi kütle spektrometresi
TG/DTA	Termogravimetrik/diferansiyel termik analiz
THF	Tetrahidrofuran
TMS	Tetrametilsilan

H₂L⁶	2-Tiyofen-2-il-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktahidro-2,2'-bikinazolin
H₂L⁴	2-Tiyofen-2-il-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim

TABLOLAR DİZİNİ

	Sayfa No
Tablo 1.4.2.1. Bazı α -karbonil oksimlerin önemli IR değerleri (cm^{-1}).....	30
Tablo 1.4.2.2. Bazı α -imino oksimlerin önemli IR değerleri (KBr pellet, cm^{-1})... 31	31
Tablo 1.4.3.1. Bazı α -imino oksimlerin önemli $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri (δ ; ppm).....	36
Tablo 1.4.3.2. Bazı α -imino oksimler ve bunların komplekslerindeki aldehit protonlarının kimyasal kayma değerleri (δ ; ppm).....	36
Tablo 1.4.3.3. Bazı α -imino oksimler ve bunların komplekslerindeki imin azotuna bağlı $>\text{CH}_2$ grubunda yeralan protonların kimyasal kayma değerleri (δ ; ppm)*.....	37
Tablo 1.4.3.4. Bazı α -imino oksim komplekslerinde gözlenen hidrojen köprüsündeki proton kimyasal kayma değerleri (δ ; ppm).....	38
Tablo 1.4.3.5. Bazı α -imino oksimlerin önemli $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma değerleri (δ ; ppm).....	39
Tablo 1.4.3.6. Bazı α -imino oksim komplekslerinde gözlenen önemli $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma değerleri (δ ; ppm)*.....	39
Tablo 1.4.3.7. Bazı α -imino oksim ve bunların komplekslerindeki imin azotuna bağlı $>\text{CH}_2$ grubunda yeralan karbon atomunun kimyasal kayma değerleri (δ ; ppm).....	39
Tablo 1.4.3.8. Bazı α -imino oksimlerde ve bunların komplekslerinde yeralan oksim karbonunun kimyasal kayma değerleri (δ ; ppm).....	40
Tablo 1.4.3.9. Bazı α -imino oksimlerde ve bunların komplekslerinde yeralan imin karbonunun kimyasal kayma değerleri (δ ; ppm).....	40
Tablo 1.4.3.10. 2-Süstitüe-1,2,3,4-tetrahidrokinazolinlerin bazı önemli $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ verileri (δ ; ppm, J; Hz)*.....	41
Tablo 1.4.3.11. Anilin tipi zincir oluşumu ile elde edilen bazı Schiff bazlarının önemli $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ verileri (δ ; ppm)*.....	42
Tablo 3.1.1. Elde edilen ligant ve komplekslerin kapalı formülleri, molekül ağırlıkları, bozunma noktaları, renkleri, verimleri, elementel analiz sonuçları ve metal miktarları.....	59
Tablo 3.2.1. Elde edilen komplekslerin iletkenlik ve manyetik moment değerleri.....	60
Tablo 3.3.1. 2-ABA, INAP, INAT, INAF, elde edilen ligantlar ve komplekslerin FT-IR spektrum verileri (cm^{-1}).....	61
Tablo 3.5.1. Elde edilen ligant ve komplekslerin UV-visible spektrum verileri... 62	62
Tablo 3.6.1. 2-ABA, INAP, INAT, INAF, elde edilen ligantlar ve bazı komplekslerin $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri (δ , ppm; J, Hz).....	63
Tablo 3.7.1. 2-ABA, INAP, INAT, INAF, elde edilen ligantlar ve bazı komplekslerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum verileri (δ , ppm).....	65
Tablo 3.8.1. Elde edilen ligantlar ve bazı komplekslerin termik analiz verileri.... 65	65
Tablo 3.9.1. Bakteri ve fungusların gelişmeleri üzerine tez kapsamında sentezlenen bazı ligant ve komplekslerin etkileri (inhibisyon bölgesi, mm) ($100\mu\text{g/disk}$).....	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1.1. α -İmino oksimlerin genel yapısı.....	4
Şekil 1.1.2. α -Karbonil oksimlerden α -imino oksimlerin eldesi.....	4
Şekil 1.2.1. 2-[2-(α -Piridil)metil]imino-3-bütanon oksim (n:1) ve 2-[2-(α -piridil)etil]imino-3-bütanon oksim (n:2).....	5
Şekil 1.2.2. Bertrand ve arkadaşlarınca elde edilen dinükleer bakır(II) kompleksi.....	6
Şekil 1.2.3. Levy ve arkadaşlarınca elde edilen α -imino oksim kompleksleri.....	7
Şekil 1.2.4. Catalano ve arkadaşlarınca elde edilen α -imino oksim kobalt(III) kompleksleri.....	7
Şekil 1.2.5. Kitiphaisalnont ve arkadaşlarınca elde edilen α -imino oksimler.....	8
Şekil 1.2.6. Etilendiamin ve izonitrozoasetilaseton arasında oluşan imino oksimin kompleksleri.....	11
Şekil 1.2.7. Udea ve arkadaşlarınca kullanılan α -imino oksimler.....	13
Şekil 1.2.8. Martin ve arkadaşlarınca elde edilen nikel(II) kompleksleri.....	14
Şekil 1.2.9. Banerjee ve arkadaşlarınca elde edilen α -imino oksim.....	15
Şekil 1.2.10. Eltayeb ve Sulfab tarafından elde edilen α -imino oksimler.....	17
Şekil 1.2.11. Şahin ve arkadaşlarınca elde edilen α -imino oksimler.....	20
Şekil 1.2.12. Maity ve arkadaşlarınca elde edilen bir α -imino oksim kompleksi...21	21
Şekil 1.3.1. Kinazolin halkası ve numaralandırması.....	22
Şekil 1.3.2. 1,2,3,4-Tetrahidrokinazolin halkası.....	23
Şekil 1.3.3. (I) Anilin tipi zincir oluşumu, (II) halka oluşumu ve (III) benzilamin tipi zincir oluşumu.....	24
Şekil 1.3.1.1. 2,2'-Difenil-1,2,3,4,1',2',3',4'-oktahidro-[2,2']bikinazolinil eldesi...27	27
Şekil 1.3.1.2. 2-Fenil-2-(1-hidroksiiminoetil)-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin eldesi...27	27
Şekil 1.3.2.1. Çolak ve arkadaşlarınca elde edilen nikel(II) kompleksi.....	28
Şekil 1.3.2.2. Çolak ve arkadaşlarınca elde edilen kobalt(III) kompleksi.....	28
Şekil 1.4.3.1. (I) 2-Sübstitüe-1,2,3,4-tetrahidrokinazolinlerin, (II) anilin tipi zincir formunun, (III) benzilamin tipi zincir formunun genel yapısı ve atomların numaralandırılması.....	41
Şekil 2.4.1.1. INAP sentezi.....	45
Şekil 2.4.1.2. INAT ve INAF sentezi.....	46
Şekil 2.4.2.1. H_2L^1 ve $H_2L^2 \cdot H_2O$ sentezi.....	47
Şekil 2.4.2.2. H_2L^4 , H_2L^5 , H_2L^6 , H_2L^7 ve H_2L^9 bileşiklerinin genel sentezi.....	48
Şekil 2.4.3.1.1. (1E,2E)-[(2-Aminobenzil)imino](fenil)etanal oksim, H_2L^1 bileşiği.....	49
Şekil 2.4.3.1.2. Bis{(1E,2E)-[(2-aminobenzil)imino](fenil)etanal oksimato}demir(II) monohidrat, $[Fe(HL^1)_2] \cdot H_2O$ (1) kompleks bileşiği.....	49
Şekil 2.4.3.1.3. {(1E,2E)-[(2-Aminobenzil)imino](fenil)etanal oksimato} {(1E,2E)-[(2-iminobenzil)imino](fenil)etanal oksimato}kobalt(III), $[Co(L^1)(HL^1)]$ (2) kompleks bileşiği.....	49
Şekil 2.4.3.1.4. Di- μ -klorobis{(1E,2E)-[(2-aminobenzil)imino](fenil)etanal oksimatobakır(II)} perklorat, $[Cu_2Cl_2(H_2L^1)_2](ClO_4)_2$ (3) kompleks bileşiği.....	50

Şekil 2.4.3.1.5. (1E,2E)-[(2-{{[(1E,2E)-2-(Hidroksiimino)-1-feniletilidene]amino}benzilimino](fenil)etanal oksim, $H_2L^{1''}$ bileşiği ($2H_2L^1 - 2-ABA \rightarrow H_2L^{1''}$)).....	51
Şekil 2.4.3.1.6. Diakua{(1E,2E)-[(2-{{[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-feniletilidene]amino}benzilimino](fenil)etanal oksimato}nikel(II) klorür dihidrat monoetilasetat, $[Ni(HL^{1''})(H_2O)_2]Cl.C_4H_8O_2.2H_2O$ (4) kompleks bileşiği.....	51
Şekil 2.4.3.1.7. Diakua(1E,2E)-[(2-{{[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-feniletilidene]amino}benzilimino](fenil)etanal oksimbakır(II) klorür monohidrat, $[Cu(H_2L^{1''})(H_2O)_2]Cl_2.H_2O$ (5) kompleks bileşiği.....	51
Şekil 2.4.3.2.1. Perklorato(1E,2E)-{[2-(aminometil)fenil]imino}(fenil)etanal oksimatonikel(II) monoetanol, $Ni(HL^2)(ClO_4).C_2H_5OH$ (6) kompleks bileşiği....	52
Şekil 2.4.3.2.2. Di- μ -klorobis{akua(1E,2E)-{[2-(aminometil)fenil]imino}(fenil)etanal oksimbakır(II)} perklorat, $[Cu_2Cl_2(H_2L^2)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$ (7) kompleks bileşiği.....	52
Şekil 2.4.3.2.3. Kloroperklorato(1E,2E)-[(2-{{[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-feniletidene]amino}benzilimino](fenil)etanal oksimkobalt(III) perklorat, $[CoCl(ClO_4)(H_2L^{1''})]ClO_4$ (8) kompleks bileşiği.....	53
Şekil 2.4.3.3.1. (1E,2Z)-[(2-Aminobenzil)imino](tiyofen-2-il)etanal oksim, H_2L^4 bileşiği.....	53
Şekil 2.4.3.3.2. {(1E,2Z)-[(2-Aminobenzil)imino](tiyofen-2-il)etanal oksimato}{(1E,2Z)-[(2-iminobenzil)imino](tiyofen-2-il)etanal oksimato}kobalt(III), $[Co(L^4)(HL^4)]$ (9) kompleks bileşiği.....	53
Şekil 2.4.3.3.3. (1E,2Z)-[(2-{{[(1Z,2E)-2-(Hidroksiimino)-1-tiyofen-2-iletidene]amino}benzilimino](tiyofen-2-il)etanal oksim, $H_2L^{4''}$ bileşiği ($2H_2L^4 - 2-ABA \rightarrow H_2L^{4''}$)).....	54
Şekil 2.4.3.3.4. Diakua{(1E,2Z)-[(2-{{[(1Z,2E)-2-(hidroksiimino)-1-tiyofen-2-iletidene]amino}benzilimino](tiyofen-2-il)etanal oksim}nikel(II) klorür dihidrat, $[Ni(H_2L^{4''})(H_2O)_2]Cl_2.2H_2O$ (10) kompleks bileşiği.....	54
Şekil 2.4.3.3.5. Kloro{(1E,2Z)-[(2-{{[(1Z,2E)-2-(hidroksiimino)-1-tiyofen-2-iletidene]amino}benzilimino](tiyofen-2-il)etanal oksim}bakır(II) klorür dihidrat, $[CuCl(H_2L^{4''})]Cl.2H_2O$ (11) kompleks bileşiği.....	54
Şekil 2.4.3.4.1. {(1E,2Z)-{[2-(Aminometil)fenil]imino}(tiyofen-2-il)etanal oksimato}{(1E,2Z)-{[2-(aminometil)fenil]imino}(tiyofen-2-il)etanal oksim}nikel(II) perklorat monoetanol monohidrat, $[Ni(HL^5)(H_2L^5)]ClO_4.C_2H_5OH.H_2O$ (12) kompleks bileşiği.....	55
Şekil 2.4.3.4.2. Bis{(1E,2Z)-{[2-(aminometil)fenil]imino}(tiyofen-2-il)etanal oksimatobakır(II)} perklorat, $[Cu_2(HL^5)_2](ClO_4)_2$ (13) kompleks bileşiği.....	55
Şekil 2.4.3.4.3. Akuahidroksobis{(1E,2Z)-[(2-{{[(1Z,2E)-2-(hidroksiimino)-1-tiyofen-2-iletidene]amino}benzilimino](tiyofen-2-il)etanal oksimato}kobalt(III) perklorat, $[Co(HL^{4''})(OH)(H_2O)]ClO_4$ (14) kompleks bileşiği.....	56
Şekil 2.4.3.5.1. (1E,2Z)-[(2-Aminobenzil)imino](furan-2-il)etanal oksim, H_2L^7 bileşiği.....	56
Şekil 2.4.3.5.2. Bis{(1E,2Z)-[(2-aminobenzil)imino](furan-2-il)etanal oksimato}kobalt(III) klorür, $[Co(HL^7)_2]Cl$ (15) kompleks bileşiği.....	57
Şekil 3.11.1.1. 1,2,3,4-Tetrahidrokinazolin grubuna sahip olan H_2L^1 , H_2L^4 ve H_2L^7 ligantlarının yapısı.....	69
Şekil 3.11.2.1. α -İmino oksim ligantları $H_2L^2.H_2O$ ve H_2L^5 'in yapıları.....	74

Şekil 3.11.2.6.1. H_2L^5 için HMQC temelli korelasyonlar.....	77
Şekil 3.11.2.6.2. H_2L^5 için bazı karakteristik HMBC korelasyonları.....	77
Şekil 3.11.3.1. 1,1',2,2',3,3',4,4'-Oktahidro-2,2'-bikinazolin bileşikleri H_2L^6 ve H_2L^9 'un yapıları.....	78

SİMGELER DİZİNİ

α	Alfa
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Alfa alümina
N	Azot
Cu	Bakır
λ	Dalga boyu
Fe	Demir
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Demir(II) sülfat heptahidrat
μ_d	Deneysel manyetik moment
$^{\circ}\text{C}$	Derece santigrad
D_2O	Döteryum oksit
J	Eşleşme sabiti
ν	Gerilme titreşimi
Ag	Gümüş
H	Hidrojen
C	Karbon
δ	Kimyasal kayma
Co	Kobalt
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Kobalt(II) klorür heksahidrat
S	Kükürt
M	Metal
ϵ	Molar absorpsiyon katsayısı
Ni	Nikel
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nikel (II) klorür heksahidrat
$\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sodyum perklorat monohidrat
μ_s	Spin manyetik moment
%	Yüzde

GİRİŞ

Bir metal atomunun veya iyonunun (merkez atom veya iyon) inorganik veya organik iyonlarla ya da inorganik veya organik moleküllerle (ligant) verdiği ürünlere *koordinasyon bileşikleri*, koordinasyon bileşiklerini inceleyen bilim dalına ise *koordinasyon kimyası* denir. Koordinasyon kimyasının temeli 1893 yılında Alfred Werner tarafından atılmıştır (Gündüz 1994).

Metal atom veya iyonu (elektron alıcı, akseptör) ile tepkimeye giren ligantta iki veya daha fazla elektron verici (donör) özelliğe sahip atom varsa halka meydana gelebilir. Meydana gelen bileşiğe şelat bileşiği veya sadece şelat denir (Bekaroğlu 1972). Bunların oluşturdukları koordinasyon iyon veya bileşiklerinin kararlılıkları, tek dişli ligantların oluşturduğu koordinasyon iyon veya bileşiklerinin kararlılıklarından çok daha büyüktür.

Koordinasyon kimyasında, yapılarında $>C=N-OH$ fonksiyonel grubunu bulunduran ve oksim olarak adlandırılan organik ligantlar (Chakravorty 1974), biyolojik ve yapısal önemleri nedeniyle geniş çalışma alanlarına sahiptir. Oksimler metal iyonları ile başlıca spesifik ve seçici tepkimeler verirler. Bu nedenle böyle bileşikler, birçok metal iyonu için tayinde seçici tepken (Dalman ve ark. 2002) ve ticari metal ekstrantları (Cupertino ve ark. 2001, Güp ve Bedük 2002) olarak kullanılır. Oksim bileşiklerinden en bilinen örnek dimetilglioksimidir. Dimetilglioksim seçici bir ligandır; amonyaklı ortamda yalnız nikel(II) ve palladyum(II) ile etkileşir. Bu tepkime hem nitel hem de nicel analizler için uygundur (Nesmeyanov ve Nesmeyanov 1974). Yine biyolojik mekanizmalarda önemli rol oynayan B₁₂ vitamini ve B₁₂ koenzimlerinin yapısını açıklamada, model bileşik olarak kobalt atomu ve kompleks yapıcı bileşik olarak da dimetilglioksim kullanılmıştır (Yohannes ve ark. 1988).

Literatürde herbisit, insektisit, fungusit, suni tatlandırıcı, deri koruyucu olarak kullanılan birçok oksim türevi bulunmaktadır. Organofosfor zehirlenmelerine ve tabun, sarin, soman gibi fosforlu savaş gazlarına karşı kullanılan tedavilerde bipyridinyum grubu içeren oksimler önemli yer tutar (Abele ve ark. 2004, Yaren ve ark. 2007, Sikder ve ark. 1992).

Oksimler, değişik reaktifler ile tepkimeye girerek karşılık gelen kimyasallara dönüştürülebilirler. Bu da onları organik tepkimeler için önemli yapar (Chakravorty 1974, Kukushkin ve ark. 1996).

Bir amin ve aktif karbonil grubunun kondenzasyon tepkimesinden elde edilen, yapılarında $>C=N-R$ fonksiyonel grubunu bulunduran ve Schiff bazları olarak adlandırılan organik ligantlar da antikanser, antibakteriyel, antiviral, antifungal gibi çok sayıda uygulamaya sahip olmaları ve diğer biyolojik özellikleri (Chandra ve Sangeetika 2004), tersinir olarak oksijen bağlama yetenekleri ve bir amino grubunun transferinde yer almaları, bazı toksik metallerle kompleks oluşturmaları, fotokromik (Mohamed ve ark. 2005) ve katalitik özellikleri (Schilf ve ark. 2004) nedeniyle koordinasyon kimyasında ilginin giderek arttığı başlı başına ayrı bir konudur. Özellikle biyolojik bakır sistemlerinin fiziksel ve kimyasal davranışlarına model teşkil etmesi nedeniyle son yıllarda Schiff bazı ligantları ile bakır(II)'nin koordinasyon kimyası araştırılmaktadır (Djebbar-Sid ve ark. 1997, Reddy ve Reedy 2000).

$>C=N-OH$ grubunun yanı sıra yapılarında $>C=N-R$ fonksiyonel grubunu bulundurmaları nedeniyle α -imino oksimler de Schiff bazları sınıfına girer. Aynı yapıda hem imin $>C=N-$ hem de oksim $>C=N-$ gruplarını bulunduran bu bileşikler beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek yapıya sahiptir. 1:1 Kondenzasyonla elde edilen üç dişli ligantlar mono, di ve trinükleer komplekslerin sentezinde ve nikel(II), bakır(II), mangan(III), kobalt(III), oxovanadyum ile çeşitli tipteki komplekslerin oluşumunda kullanılırlar. Üç dişli ve dört dişli ligantların sentezi için alkil sübstitüe diaminlerin kullanıldığı pek çok yayın vardır (Chattopadhyay ve ark. 2006).

Literatürde yeralan çalışmalardan iki farklı donör atom içeren ligantların metal atom veya iyonuna bu atomlardan bir veya ikisi ile bağlanabileceği görülür. Yapılan çalışmalarda bazı ligantların gümüş(I), civa(II) ve platin(II) gibi metal iyonları ile kararlı koordinasyon iyon veya bileşikleri oluşturduğu ancak, bazı ligantların ise alüminyum(III), demir(III) ve kobalt(III) gibi iyonları tercih ettiği görülür (Miessler ve Tarr 2002). Bu nedenle koordinasyon kimyasında çeşitli tipteki alıcıların sınıflandırılmasında temel ölçüt olarak çeşitli verici atomların metallere olan ilgileri göz

önüne alınır. α -İmino oksimler de iki ya da daha çok sayıdaki farklı donör atomları nedeniyle bu tip sınıflandırmalarda kullanılabilir.

Kinazolinler bitkilerde, mantarlarda, bazı bakteri ve maya türlerinde bulunabilen ve biyolojik aktiviteye sahip olan geniş bir sınıftır. Pek çoğu analjezik, narkotik, antimalaryal, sedatif, antiinflamatuvar, antitümör, antimikrobiyal ve antihipertansif gibi farmakolojik etkiye sahiptir. Örneğin vasicine alkaloidleri, insan kırmızı kan hücrelerinde antikolinesteraz aktivitesi gösterir ve Alzheimer hastalığının tedavisinde kullanılır (Michael 1997). Triptanthrin, Mycobacterium tuberculosis türüne karşı etkin olduğu için antimikrobakteriyel madde olarak belirtilmektedir (Michael 1999).

Bilimde değişik amaçlar için ihtiyaç duyulan daha seçici ve daha kullanışlı reaktiflerin hazırlanması, çok sayıda bileşiğin sentezlenip fiziksel ve kimyasal davranışlarının incelenmesi ile mümkün olabilir. Bu nedenle farklı gruplar içeren ligantların ve komplekslerinin elde edilerek literatüre kazandırılması, bağlanma şekillerinin araştırılması son derece önemli bir çalışma konusudur.

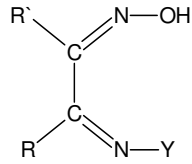
Bu araştırma kapsamında öncelikle literatürde yer almayan değişik 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin- ve α -imino oksimlerin sentezi planlandı daha sonra bunların farklı metal iyonları ile oluşturacakları komplekslerin eldeleri hedeflendi. Hedeflenen bileşiklerin sentezlenmesi ve yapılarının değişik yöntemler kullanılarak açıklanması sonucu bunlardan bazıları tarafımızdan yayınlanarak (Mutlu ve İrez 2008) literatüre yeni şelat oluşturu bileşikler kazandırıldı. Ayrıca eldeleri gerçekleştirilen ligantlar 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin halkası veya α -imin grubu içeren oksimler olduğu için daha sonraki çalışmalarda sentezlenen maddelerin biyolojik önemi, ekonomik değeri ve ilaç endüstrisinde kullanılabilirliği araştırılabilecektir.

1. KAYNAK ÖZETLERİ

1.1. α -İmino Oksimler

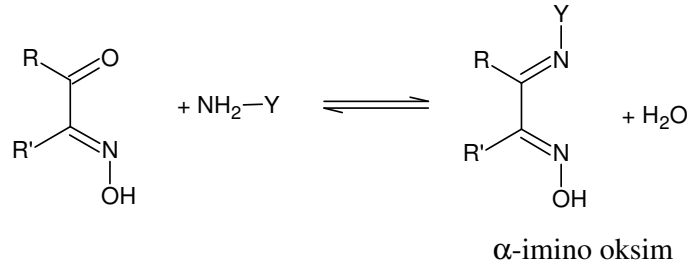
Aldehit ve ketonların uygun tepkime koşullarında primer aminlerle kondenzasyonu sonucu oluşan ve yapılarında karbon-azot çift bağı (C=N) bulunan bileşiklere *Schiff bazları* denir.

İmino oksimler, yapısında hem oksim (>C=N-OH) hem de imin (>C=N-Y) fonksiyonel grubu bulunduran bileşiklere verilen isim olup bunlar yapılarındaki imin grubundan dolayı Schiff bazları sınıfına girer. Oksim grubuna komşu bir imin grubu (α -konumunda) bulunduran α -imino oksimler (Şekil 1.1.1), α -karbonil oksimlerin Schiff bazlarıdır.



Şekil 1.1.1. α -İmino oksimlerin genel yapısı.

α -İmino oksimler, geniş kapsamda α -karbonil oksimlerin hidrazinler, semikarbazitler ve primer aminler ile kondenzasyon tepkimelerinden elde edilmekte olup, bu tezin içerisinde sadece aminler ile olan α -imino oksimlere (Şekil 1.1.2) yer verilmiştir.

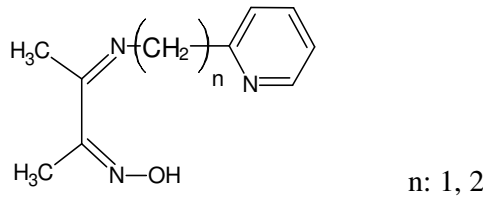


Şekil 1.1.2. α -Karbonil oksimlerden α -imino oksimlerin eldesi.

α -İmino oksimler Şekil 1.1.2'deki Y grubuna bağlı olarak iki, üç, dört veya altı dişli ligant olarak davranabilir (Chakravorty 1974). İki dişli α -imino oksimlerde Y: alkil veya aril olabilir. Metale bağlanma oksim ve imin gruplarındaki azot atomları üzerinden olur.

1.2. Literatürde Yeralan Bazı α -İmino Oksimler ve Kompleksleri

Diasetilmonooksimin (2,3-bütandion oksim) etanoldeki çözeltisine (2-aminometil)piridin eklenerek Şekil 1.2.1'de n değerinin 1 olduğu 2-[2-(α -piridil)metil]imino-3-bütanon oksim (2-oksiimino-3-metil-4-aza-5- α -piridil- Δ^3 -penten) (Lions ve Martin 1957, Catalano ve ark. 1996, Maekawa ve ark. 1999) ve diasetilmonooksimin 2-aminoetilpiridin ile kondenzasyon tepkimesinden Şekil 1.2.1'de, n değerinin 2 olduğu 2-[2-(α -piridil)etil]imino-3-bütanon oksim elde edilmiştir (Catalano ve ark. 1996, Maekawa ve ark. 1999).



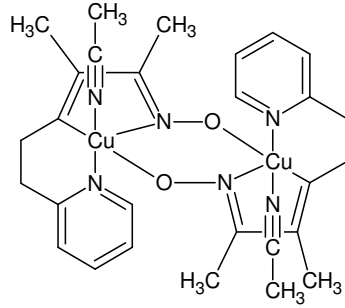
Şekil 1.2.1. 2-[2-(α -Piridil)metil]imino-3-bütanon oksim (n:1) ve 2-[2-(α -piridil)etil]imino-3-bütanon oksim (n:2).

Şekil 1.2.1'de n:1 ile verilen 2-oksiimino-3-metil-4-aza-5- α -piridil- Δ^3 -pentenin sudaki süspansiyonu üzerine demir(II) sülfat heptahidrat kristallerinin eklenmesiyle katılar derhal çözülmüş ve koyu kırmızı çözelti gözlenmiştir. Bu çözeltinin üzerine sulu doymuş potasyum iyodür ilave edildiğinde ise bis(2-oksiimino-3-metil-4-aza-5- α -piridil-3-penten)demir(II) iyodür dihidrat kompleks kristalleri oluşmuştur (Lions ve Martin 1957).

Aynı ligantın etanoldeki çözeltisine, sudaki kobalt(II) klorür heksahidrat çözeltisi ilave edildikten sonra nitrik asitteki seryum (IV) nitrat eklenilmiş ve kahverengi çözelti gözlenmiştir. Bu çözeltisinde üzerine doymuş potasyum iyodür ilave edildiğinde ise

bis(2-oksiimino-3-metil-4-aza-5- α -piridil- Δ^3 -penten)kobalt(III) iyodür dihidrat kompleks kristalleri elde edilmiştir (Lions ve Martin 1957).

Bertrand ve arkadaşları 1977 yılında 2-[2-(α -piridil)etil]imino-3-bütanon oksim (Şekil 1.2.1) ile bakır(II) iyonunun kompleksini elde etmiştir (Şekil 1.2.2). Yapıda asetonitrilin de koordine olduğu dimerik dinükleer katyon ve perklorat anyonları bulunur. Kompleks antiferromanyetik eşleşme gösterir (Bertrand ve ark. 1977).

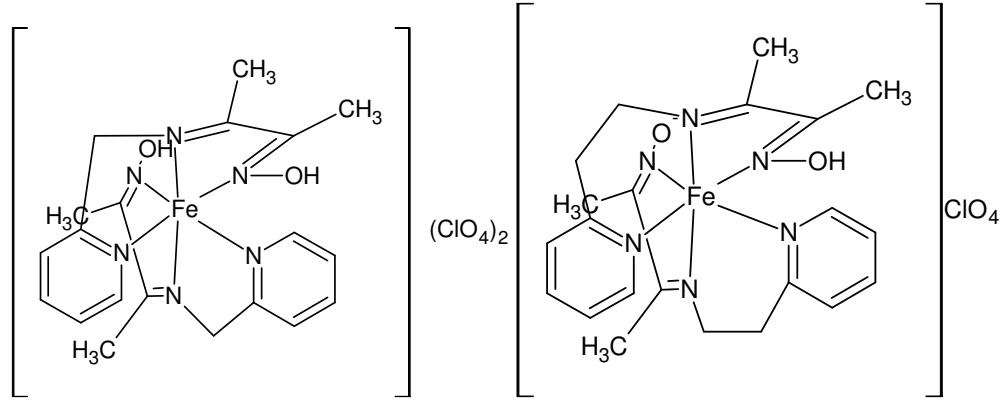


Şekil 1.2.2. Bertrand ve arkadaşlarınca elde edilen dinükleer bakır(II) kompleksi.

Asetonitril molekülleri yerine su moleküllerinin bulunduğu ve herhangi bir ikinci ligantın bulunmadığı Şekil 1.2.2'deki kompleksin benzeri Maekawa ve arkadaşlarınca sentezlenmiştir (Maekawa ve ark. 1999). Maekawa ve arkadaşları aynı zamanda Şekil 1.2.1'de verilen diğer ligantı (n:1) kullanılarak ikinci bir ligantın bulunmadığı ve yapıda nitrat ya da perklorat tamamlayıcı iyonlarının bulunduğu oksimato dibakır(II) komplekslerini hazırlamıştır (Maekawa ve ark. 1999).

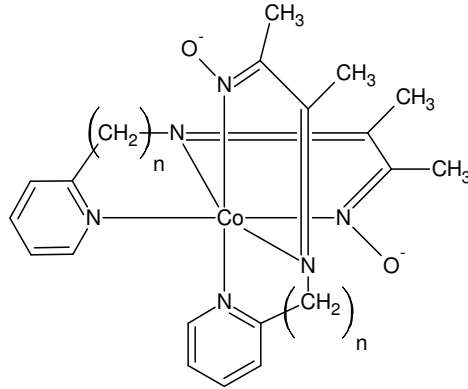
Yatani ve arkadaşları ikinci ligant olarak pirazolat anyonunun ve ftalazinin kullanıldığı 2-[2-(α -piridil)etil]imino-3-bütanon oksimin köprülü dinükleer bakır(II) komplekslerini perklorat tuzu olarak sentezlemişler, yapılarını aydınlatmışlar ve her iki komplekste güçlü antiferromanyetik etkileşim gözlemlemişlerdir (Yatani ve ark. 2001). Akagi ve arkadaşlarınca ise dinükleer ve trinükleer bakır(II) kompleksleri $[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2(\text{phen})(\text{CH}_3\text{OH})]$ ve $[\text{Cu}_3(\text{L})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ elde edilmiştir (Akagi ve ark. 2004). Burada 2-[2-(α -piridil)etil]imino-3-bütanon oksimato kısaca L ve 1,10-fenantrolinde kısaca phen olarak gösterilmiştir.

Levy ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada argon atmosferinde 2-[2-(α -piridil)metil]imino-3-bütanon oksim ve 2-[2-(α -piridil)etil]imino-3-bütanon oksim ligantlarının sulu çözeltilerine demir(II) klorür tetrahidrat ve daha sonra da sodyum perklorat ilave edilerek Şekil 1.2.3'deki demir(II) kompleksleri elde edilmiştir (Levy ve ark. 1996).



Şekil 1.2.3. Levy ve arkadaşlarınınca elde edilen α -imino oksim kompleksleri.

Catalano ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Şekil 1.2.1'de genel yapıları verilen ligantların metanol içerisindeki çözeltilerine kobalt(II) klorür hekzahidratın metanoldeki çözeltisi ilave edilerek 15 dakika oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Oluşan katı çözücünden uzaklaştırıldıktan sonra suda tamamen çözülmüş ve bunun da üzerine sodyum perkloratın sudaki derişik çözeltisinin eklenmesiyle Şekil 1.2.4'deki kompleksler elde edilmiştir (Catalano ve ark. 1996).

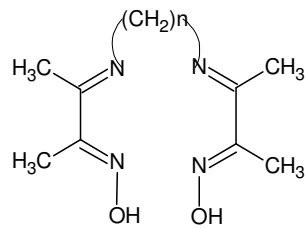


Şekil 1.2.4. Catalano ve arkadaşlarınınca elde edilen α -imino oksim kobalt(III) kompleksleri.

Dreos ve arkadaşları Şekil 1.2.1'deki ligantların kobalt komplekslerinin ve farklı halojenürleri kullanarak organokobalt bileşiklerinin sentezlenmesi üzerine birçok çalışma yapmışlardır (Dreos ve ark. 1996, Dreos ve ark. 1998, Dreos ve ark. 2002, Tazher ve ark. 2004). Bu çalışmalarda deneysel koşullara ve kompleksin geometrik izomerine bağlı olarak bir ya da her iki imino ligantının indirgenerek amino ligantına dönüştüğü saptanmıştır (Dreos ve ark. 2002).

Kobalt(I) nükleofilleri yoluyla Schiff bazı şelatlarının kobalt alkil türevlerinin sentezi için yeni metot geliştirme çalışmalarında, diasetilmonooksimin etilendiamin ve 1,3-diaminopropan ile ayrı ayrı 1:2 mol oranındaki kondenzasyon tepkimelerinden Şekil 1.2.5'deki karşılık gelen α -imino oksim ligantları ve daha sonra da bunların kobalt kompleksleri sentezlenmiştir (Schrauzer ve ark. 1968).

1,3-Diaminopropan ile ele geçen ligantın Gagne ve arkadaşları (Gagne ve ark. 1977), Packard ve arkadaşları (Packard ve ark. 1998), Udea ve arkadaşları (Udea ve ark. 2001), Sulfab ve Al-Sogair (Sulfab ve Al-Sogair 2002), Eltayeb ve Sulfab (Eltayeb ve Sulfab 2007a) tarafından da elde edildiği, etilendiamin ile sentezlenen ligantın ise kendi çalışmalarında kullanmak üzere Mohapatra ve Dash (Mohapatra ve Dash 1990), Udea ve arkadaşları (Udea ve ark. 2001), Megyes ve arkadaşları (Megyes ve ark. 2006) ve Kitiphaisalnont ve arkadaşları (Kitiphaisalnont ve ark. 2006) tarafından sentezlediği literatürde yer almaktadır.



n: 2, 3 ve 4

Şekil 1.2.5. Kitiphaisalnont ve arkadaşlarınınca elde edilen α -imino oksimler.

Kitiphaisalnont ve arkadaşları 2006 yılında, Roy ve arkadaşları 2008 yılında, Schrauzer ve arkadaşları (Schrauzer ve ark. 1968) tarafından elde edilen Şekil 1.2.5'de n değerinin 2 olduğu ligantın kobalt kompleksinin bir benzerini sentezlemişlerdir (Kitiphaisalnont ve ark. 2006, Roy ve ark. 2008). Bu yapıda ikinci ligant olarak klorür

iyonları vardır. Ayrıca Kitiphaisalnont ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada sentez işlemi biraz geliştirilerek Şekil 1.2.5’de n değerinin 4 olduğu dioksim ligantı ve bunun kobalt(III) ve nikel(II) kompleksleri elde edilmiştir (Kitiphaisalnont ve ark. 2006).

Şekil 1.2.5’de n değerinin 2 olduğu ligantın kobalt kompleksinde ikinci ligant olarak klorür iyonunun dışında bromür, iyodür, tiyosiyanat ve selenosiyanatın bulunduğu bileşikler ise Mohapatra ve Dash tarafından gerçekleştirilmiştir (Mohapatra ve Dash 1990).

Şekil 1.2.5’de n değerinin 2 olduğu ligantın $[\text{Fe}(\text{HCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ile etanol ortamında ve azot atmosferinde 20-30 dakika karıştırılması sonucu tamamlayıcı iyon olarak bir tane format iyonunun bulunduğu demir(II) kompleksi elde edilmiştir (Megyes ve ark. 2006).

Sreerama ve Pal tarafından yapılan çalışmalarda, mangan(II) perklorat hegzahidrat ve demir(III) perklorat hegzahidratın ayrı ayrı 1,2-bis(biasetilmonooksimino)etan ile trietilamin varlığında metanol içerisinde gerçekleştirilen tepkimelerinden 2002 yılında trinükleer μ_3 -okso-mangan(III) kompleksi (Sreerama ve Pal 2002), 2004 yılında ise trinükleer demir kompleksi elde edilmiştir (Sreerama ve Pal 2004).

Dört dişli bir α -imino oksim ligantı olan 2,10-dioksiimino-3,9-dimetil-4,8-diazaundeka-3,8-dien (3,3’-(trimetilendinitrilo)bis(2-bütanon oksim)) (Şekil 1.2.5, n:3) sıcak aseton içerisinde çözülmüş ve yine sıcak aseton içerisinde çözünen bakır(II) perklorat xhidrat bu çözelti üzerine ilave edilmiştir. Çözelti soğuduğunda ele geçen kırmızı-kahve bakır(II) kompleksi dietileter ile yıkanarak havada kurutulmuştur (Gagne 1976, Gagne ve ark. 1977). Aynı kompleks Addison ve arkadaşlarının bildirdiği yöntem kullanılarak Packard ve arkadaşlarınca ve Sulfab ve Al-Sogair tarafından da elde edilmiştir (Packard ve ark. 1998, Sulfab ve Al-Sogair 2002). Bu kompleksin ılık dioksandaki çözeltisi üzerine bor triflorür eterat yavaş yavaş ilave edildikten sonra ısıtılıp 1 saat kaynatıldığında bis[difloro-3,3’-(trimetilendinitrilo)bis(2-bütanon oksimato)boratkuprat(II) perklorat] monodioksan kompleksi oluşur (Gagne 1976 ve Gagne ve ark. 1977).

Packard arkadaşlarının yaptığı çalışmada 2,2-diasetil-1,3-diaminopropan ve diasetilmonooksimin 1:2 mol oranındaki tepkimesinden elde edilen 2,10-dioksiimino-3,6,6,9-tetrametil-4,8-diazaundeka-3,8-dien kullanıldığında da benzer yapı elde edilmiştir (Packard ve ark. 1998).

Polson ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda 3,3'-(trimetilendinitrilo)bis(2-bütanon oksim)in bir seri kobalt(III) ve kobalt(I) kompleksi sentezlenerek yapıları aydınlatılmıştır. Komplekslerde kobaltın 1+ yükseltgenme basamağına indirgenmesi için sodyum borhidrür kullanılmış ve sentezin bu aşamasından sonra 15 dakika karbonmonoksit gazı geçirilmiştir (Polson ve ark. 1997).

3,3'-(Trimetilendinitrilo)bis(2-bütanon oksim) ile elde edilen kare piramit bakır(II) kompleksinde yapıdaki su molekülü yerine imidazol, metanol, etanol, tiyofenol, p-klorotiyofenol, bromür ve tiyosiyanatın bulunduğu yapılar literatürde yer almaktadır (Nunes ve ark. 1999). Su molekülü yerine izotiyosiyanat iyonunun bulunduğu kompleks Nunes ve arkadaşları tarafından elde edilmeye çalışılmış ve bis[(izotiyosiyanato)3,3'-(trimetilendinitrilo)bis(2-bütanon oksimato)bakır(II)] [(akua)3,3'-(trimetilendinitrilo)bis(2-bütanon oksimato)bakır(II)] perklorat elde edilmiştir (Nunes ve ark. 1999).

Lockwood ve arkadaşlarınca 3,3'-(trimetilendinitrilo)bis(2-bütanon oksim)in literatüre göre bakır(III) kompleksi sentezlenmiş ve diklorometan ortamında dihidroantresenin antresene yükseltgenmesinde kullanılmıştır (Lockwood ve ark. 1999).

3,3'-(Trimetilendinitrilo)bis(2-bütanon oksim)in siyanür (Cavichiolo ve ark. 2006a), tiyosiyanat ve izotiyosiyanat (Cavichiolo ve ark. 2006b) ile oktahedral geometride yer aldığı kobalt(III) kompleksleri de sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Protasiewyck ve arkadaşları ise karbonil ve piridin ligant olarak bağlandığı oktahedral geometrideki düşük spin karbonil, piridin (α -imino oksim)demir(II) kompleksini elde etmiştir (Protasiewyck ve ark. 2005).

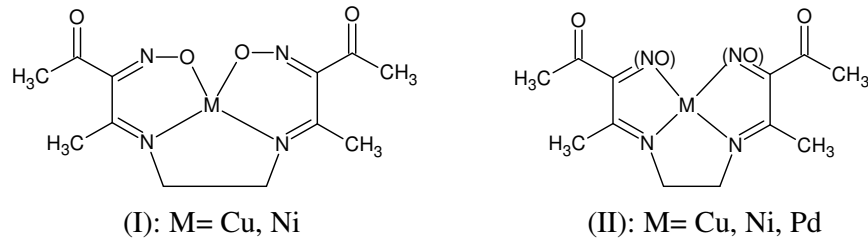
Hekzaakuarodyum(III) perklorat ile 3,3'-(trimetilendinitrilo)bis(2-bütanon oksim)in tepkimesinden dimerik rodyum(II) bileşiği elde edilmiştir. Bunun metanol çözeltisi

sodyum halojenürler (klorür, bromür, iyodür) ile muamele edildiğinde koordinasyon küresindeki su molekülü halojenürle yer değiştirmiştir. Tepkime havada sodyum iyodür ile yapıldığında iki iyodür iyonunun koordinasyon küresinde yer aldığı rodyum (III) kompleksi izole edilmiştir (Moszner ve ark. 2004).

Eltayeb ve Sulfab, 3,3'-(trimetilendinitrilo)bis(2-bütanon oksim)in kararlı gümüş(III) kompleksini sentezlemiştir. Ligant varlığında gümüş(I)'in yükseltgenmesi asidik çözeltide kurşun dioksit ya da peroksidisülfat ile gerçekleştirilmiştir (Eltayeb ve Sulfab 2007a).

Uhlig ve arkadaşlarınca gerçekleştirilen bir çalışmada diasetilmonooksim anil ligantı (Dma) ile kobalt(III)'ün, $[\text{Co}(\text{Dma})(\text{Dma-H})\text{X}_2]$, $[\text{Co}(\text{Dma-H})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{X}]$ ve $[\text{Co}(\text{Dma-H})_3]$ tipi koordinasyon bileşiklerini oluşturduğu saptanmıştır (Uhlig ve ark. 1970). Bu bileşiklerde X: klorür, bromür ve iyodürdür. Aynı çalışmada $[\text{Co}(\text{Dma-H})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}]$ ile fenilmagnezyum bromür ($\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$) arasındaki tepkimeden $[\text{Co}(\text{Dma-H})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_6\text{H}_5)]$ kompleksinin oluştuğu belirlenmiştir. Bu yapıda fenil grubu direkt kobalta bağlıdır (Uhlig ve ark. 1970). Uhlig ve Dinjus'un 1971 de yayınlanan çalışmalarında kobalt(II) perklorat, baz (B: piridin, trifenilfosfin, anilin, tribütülin) ve diasetilmonooksim anilin tepkimesinden $[\text{Co}(\text{Dma})(\text{Dma-H})\text{B}]\text{ClO}_4$ ve $[\text{Co}(\text{Dma})(\text{Dma-H})\text{X}_2]\text{ClO}_4$ tipi kompleksler oluştuğu yer almaktadır (Uhlig ve Dinjus 1971).

Chakravorty'e göre etilendiamin ve izonitrozoasetilaseton ile metal(II) tuzlarının tepkimesinden Şekil 1.2.6'da genel yapıları gösterilen komplekslerin elde edildiği literatürde yer almaktadır (Chakravorty 1974).



Şekil 1.2.6. Etilendiamin ve izonitrozoasetilaseton arasında oluşan imino oksimin kompleksleri.

Trietilentetraaminin diasetilmonooksim, izonitrozopropilmetilketon ve izonitrozopropiyofenon ile 1:2 mol oranında gerçekleştirilen kondenzasyon tepkimelerinden aynı zamanda birer dioksim ligantları da olan α -imino oksimler ele geçer (Mohanty ve ark. 1975). Bu imino oksimler ve benzerleri kullanılarak Mohanty ve arkadaşları tarafından nikel(II), nikel(IV) ve demir(II) (Mohanty ve ark. 1975) ve Mohanty ve Chakravorty tarafından demir(II) kompleksleri (Mohanty ve Chakravorty 1977) elde edilmiştir.

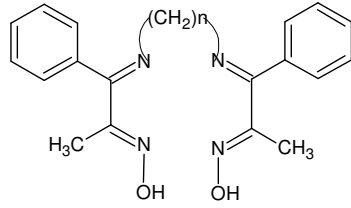
Eşdeğer miktarlardaki diasetilmonooksim ve glisinin 80-90 °C'de su banyosundaki tepkimesinden 3 saat sonra ele geçen ham ürünün, 1:1 oranındaki etanol:su karışımında tekrar kristallendirilmesiyle karşılık gelen α -imino oksim elde edilmiştir (Riyazuddin 1980).

(2S,9S)-2,9-Diamino-4,7-diazadekan ve diasetilmonooksimin 1:2 mol oranındaki kondenzasyon tepkimesinden elde edilen (5S,12S)-4,7,10,13-tetraaza-3,5,12,14-tetrametilhekzadeka-3,13-dien-2,15-dion dioksimin nikel(II) ve nikel(IV) kompleksleri Lappin ve arkadaşlarınca yapılan çalışmada sentezlenmiştir (Lappin ve ark. 1983).

Kuru benzendeki diasetilmonooksim çözeltisine etanolamin ilave edilmiş ve 1 saat geri soğutucu altında kaynatılarak elde edilen α -imino oksim Ghose tarafından literatüre kazandırılmıştır (Ghose 1984).

Mohapatra ve Dash, izonitrozopropiyofenon ve etilendiaminin n-hekzan içerisindeki tepkimesinden aynı zamanda bir dioksim olan α -imino oksim ligantını (Şekil 1.2.7, n:2) ve daha sonra da bu ligant ile oktahedral geometri de ikinci ligant olarak klorür, bromür, iyodür, tiyosiyanat ve selenosiyanatın bulunduğu kobalt(III) komplekslerini elde etmiştir (Mohapatra ve Dash 1990).

Gümüş iyonlarını tanıyıcı materyal olarak dioksim tipi Schiff bazlarının potansiyometrik performanslarının araştırılması çalışmasında Udea ve arkadaşları Şekil 1.2.5'deki n değerinin 2 ve 3 olduğu iki ligantın yanı sıra Şekil 1.2.7'deki dioksim tipi Schiff bazlarını da kullanmışlardır (Udea ve ark. 2001).



n: 2, 3, 4, 5, 10, 12

Şekil 1.2.7. Udea ve arkadaşlarınca kullanılan α -imino oksimler.

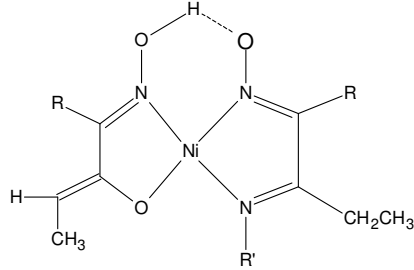
Büchi ve Galindo, allilamin ve 1-amino-3-bütenin bir seri α -karbonil oksim ile tepkimelerinden α -imino oksimleri elde etmiştir (Büchi ve Galindo 1991).

Benzilamin ile diasetilmonooksimin argon atmosferinde gerçekleştirilen kondenzasyon tepkimesinden 3-(benzilimino)bütanon 2-oksime sentezlenmiştir (Agnus ve ark. 1991). Bu ligantın, 1:1 oranındaki metanol:nitrometan içerisindeki çözeltisi ile sulu bakır(II) perklorat çözeltisinin karıştırılmasından trinükleer bakır(II) kompleksi elde edilmiştir (Agnus ve ark. 1991). Methanol-etanol-nitrometan ortamında kompleksin bir baz ile 1:1 mol oranındaki karışımının buharlaştırılmasından ise heksanükleer bakır(II) kompleksi oluşur (Agnus ve ark. 1991).

1,2-Bis(izonitrozofenilketimin)etan ve 1,3-bis(izonitrozofenilketimin)propan, izonitrozoasetofenonun sırasıyla 1,2-diaminoetan ve 1,3-diaminopropan ile kondenzasyon tepkimelerinden elde edilir (Deveci ve İrez 1996). Bu ligantların etanol ortamında gerçekleştirilen tepkimelerinden nikel(II), kobalt(II) ve bakır(II) kompleksleri elde edilmiştir (Deveci ve İrez 1996).

1,2-Diaminoetan, 1,2-diaminopropan ve 1,3-diaminopropan ile bir seri α -karbonil oksim arasındaki kondenzasyon tepkimelerinden, 1,3-bis(izonitrozofenilketimin)propanın da dahil olduğu dört dişli α -imino oksimler Sulfab ve Al-Sogair tarafından sentezlenmiştir (Sulfab ve Al-Sogair 2002). Eldeleri gerçekleştirilen α -imino oksimler ile bakır(II) asetatın tepkimelerinden bakır(II) kompleksleri elde edilmiştir. Tüm bakır(II) komplekslerinin yaklaşık olarak pH: 4'e tamponlanmış çözeltilerine kurşun dioksit ilavesiyle ise bakır(III) kompleksleri oluşturulmuştur (Sulfab ve Al-Sogair 2002).

Martin ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada Şekil 1.2.8’de gösterilen nikel(II) kompleksleri sentezlenerek yapıları aydınlatılmıştır. Burada yapılan karakterizasyon çalışmaları önceki literatürlerin aksine alkildion monoooksimin iki farklı formunu gösterir (Martin ve ark. 1998).



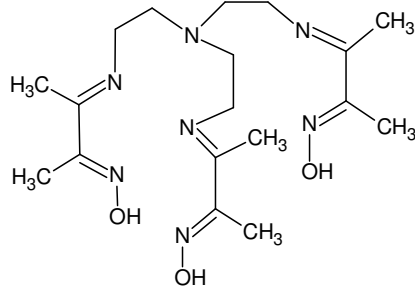
R:R':CH₃; R:CH₃, R':C₂H₅; R:C₂H₅, R':CH₃; R:R':C₂H₅

Şekil 1.2.8. Martin ve arkadaşlarınınca elde edilen nikel(II) kompleksleri.

15-Amino-3-metil-4,7,10,13-tetraazapentadek-3-en-2-on oksim bozulmuş oktahedral geometriye sahip ve oldukça kararlı katyonik nikel(II) ve nikel(III) kompleksleri verir (Bhattacharya ve ark. 1998). Bu liganttaki bir oksimato grubu nikeli 3+ yükseltgenme basamağında kararlı tutar (Bhattacharya ve ark. 1998).

İzonitrozoasetilaseton ile p-fenilendiaminin kloroform içerisinde 1:1 mol oranında gerçekleştirilen tepkimesinden α -imino oksim ligantı sentezlenmiştir (Aly 1999a). 1,3-Bis(izonitrozoasetilasetonimin)-propan-2-ol, izonitrozoasetilaseton ve 1,3-diaminopropan-2-olün 2:1 mol oranında gerçekleştirilen kondenzasyon tepkimesinden elde edilir (Aly 1999b). Aly tarafından sentezleri gerçekleştiren bu imino oksimlerin supramoleküler ve mono ve dinükleer metal kompleksleri elde edilerek yapıları aydınlatılmıştır (Aly 1999a, Aly 1999b).

Diasetilmonoooksim ve tris-2-(aminoetil)aminin 3:1 mol oranındaki karışımı 0,1 mL asetik asit ile asitlendirilmiş kuru etanol içerisinde 32 saat geri soğutucu altında kaynatılarak Şekil 1.2.9’daki ürün elde edilmiştir (Banerjee ve ark. 2000).



Şekil 1.2.9. Banerjee ve arkadaşlarınca elde edilen α -imino oksim.

Bilgin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada diasetilmonooksimin su içerisindeki çözeltisine 3,3',4,4'-tetraaminodifenileter aminin ılık metanoldeki çözeltisi damla damla eklenerek ele geçen karışım argon atmosferinde 1 saat karıştırılmış ve soğutulan çözeltide α -imino oksim ligandı çökmüştür (Bilgin ve ark. 2000). Aynı çalışmada sentezlenen ligantın bakır(II) ve kobalt(III) kompleksleri de elde edilmiştir (Bilgin ve ark. 2000).

4,5-Dimetil-2,3-diaminobenzen ve diasetilmonooksimin 1:2 mol oranında gerçekleştirilen kondenzasyon tepkimesi sonucunda 2',3',3,8-tetrametil-5,6-benzo-4,7-diazadeka-3,7-dien-2,9-dion dioksim ele geçer (Bilgin ve Gök 2001). Bu ligantın sıcak asetondaki çözeltisine kobalt(II) bromür heksahidratın sıcak asetondaki çözeltisi eklenerek, 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldığında tepkime karışımından dibromo [2',4',3,8-tetrametil-5,6-benzo,4,7-diazadeka-3,7-dien-2,9-dion dioksimato)-N,N',N'',N''']kobalt(III) kompleksi oluşur (Bilgin ve Gök 2001). Daha sonra bu kompleks başlangıç maddesi olarak kullanılarak aksiyel konumlarda yalancı-halojenler ve koordine Lewis bazları, bazı komplekslerde var olan tamamlayıcı iyonun ise bromür veya perklorat olduğu diğer kobalt(III) kompleksleri oluşturulmuştur (Bilgin ve Gök 2001).

Dietilentriamin ve diasetilmonooksimin 1:2 mol oranında olacak şekilde etanol içerisindeki tepkimesinden 3{2-[2-(2-hidroksiimino-1-metil-propilidenamino)-etilamino]-etil imino}bütan-2-on oksim elde edilmiştir (Serbest ve ark. 2001, Megyes ve ark. 2006). Serbest ve arkadaşlarınca yapılan çalışmada ayrıca bakır(II) kompleksleri sentezlenmiştir (Serbest ve ark. 2001). Dalman ve arkadaşları tarafından yapılan

çalışmada 3-{2-[2-(2-hidroksiimino-1-metil-propilidenamino)-etilamino]-etil-imino}-bütan-2-on oksim ile bakır(II) iyonunun meydana getirdiği kompleksin asidik ve alkali ortamdaki davranışları incelenmiştir (Dalman ve ark. 2002). Bu ligantın $[\text{Fe}(\text{HCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ile etanol ortamında ve azot atmosferinde 20-30 dakika karıştırılması sonucu tamamlayıcı iyon olarak 2 mol format iyonunun bulunduğu demir(II) kompleksi Megyes ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir (Megyes ve ark. 2006).

Etilendiaminin diasetilmonooksim ve pentan-2,3-dion-2-oksime ile ayrı ayrı tetrahidrofuran içerisinde 1:1 mol oranındaki tepkimelerinden elde edilen α -imino oksimler (Otter ve Harthorn 2002) ilk defa Singh ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Singh ve ark. 1977). Singh ve arkadaşları bu ligantları kullanarak metal iyonu:ligant mol oranı 1:2 olan nikel(II) komplekslerini perklorat varlığında elde etmişlerdir (Singh ve ark. 1977). Etilendiamin ve diasetilmonooksimden elde edilen ligantın nikel(II) kompleksi aynı zamanda Maity ve arkadaşlarınca da sentezlenmiştir (Maity ve ark. 2009). Oluşan nikel(II) komplekslerinde imino oksimlerdeki oksim hidrojeninin yapıda kaldığı görülür. Bu komplekslerin üzerine altı damla nitrik asit damlatıldığında nikel(IV) kompleksleri oluşmuştur (Singh ve ark. 1977).

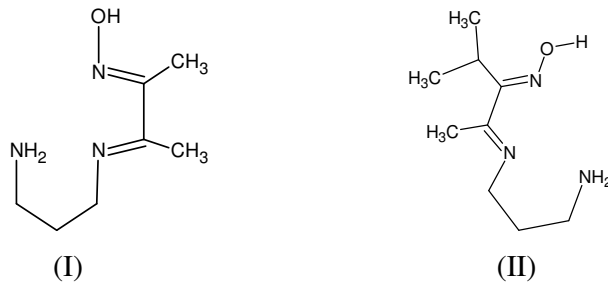
Bakır(II) perklorat heksahidratın metanoldeki çözeltisine diasetilmonooksim ve etilendiaminin metanolde hazırlanmış karışımı ilave edilerek ısıtıldığında aynı ligantın Cu(II) kompleksini içeren tetramerik yapı elde edilmiştir (Bertrand ve ark. 1977). Tetramerik moleküler birimdeki dört perklorat iyonundan ikisi bakır(II) iyonuna koordine olmuştur (Bertrand ve ark. 1977).

Otter ve Harthorn aynı zamanda 1-metil-1,3-propandiaminin diasetilmonooksim ve pentan-2,3-dion-2-oksime ile tepkimelerinden karşılık gelen α -imino oksimleri sentezlemişlerdir (Otter ve Harthorn 2002). Bu çalışmada serbest ligantın direkt kompleksleşmesi ve template intramoleküler tepkimeler ile ligantların kobalt(III) kompleksleri elde edilmiştir (Otter ve Hartshorn 2002). Kullanılan ligantların hepsi oksim, imin ve amin donör gruplarından dolayı üç dişlidir.

Diasetilmonooksim ve benzidinin etanol içerisinde 2:1 mol oranında gerçekleştirilen tepkimesinden dört dişli α -imino oksim ligantı ve bunun daha sonra nikel(II), kobalt(II) ve bakır(II) iyonlarıyla tepkimelerinden kompleksleri elde edilmiştir (El-Tabl 2002).

1,2-Diaminopropanın kuru izopropil eter içerisindeki diasetilmonooksim üzerine eklenmesiyle oluşan karışım, 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldığında N- β -aminometiletilizonitrozoetilmelketimin elde edilir (Saravanakumar ve ark. 2004). 2-Formil-4-metil-6-[(4-metilpiperazin-1-il)metil]fenolün metanol çözeltisine N- β -aminoetilizonitrozoetilmelketimin ya da N- β -aminometiletilizonitrozoetilmelketiminin metanoldeki çözeltisi eklenerek 1 saat geri soğutucu altında kaynatılır ve sonra bu karışımın üzerine bakır(II) perklorat heksahidrat veya nikel(II) perklorat heksahidratın metanoldeki çözeltisi ilave edilerek 5 saat daha geri soğutucu altında kaynatılırsa mononükleer kompleksler ele geçer (Saravanakumar ve ark. 2004). Aynı işlemler metal tuzunun ilavesine kadar tekrarlanarak bu aşamadan sonra 1 saat geri soğutucu altında kaynatılıp takiben trietilamin ve aynı miktardaki metal tuzu çözeltisinin ilave edilmesi ve 6 saat daha geri soğutucu altında kaynatılması işlemiyle devam ettiğinde dinükleer kompleksler oluşur (Saravanakumar ve ark. 2004).

Eltayeb ve Sulfab, diasetilmonooksim ile 1,3-diaminopropanın tepkimesinden elde edilen üç dişli imin-oksım-amin ligantının (Şekil 1.2.10 (I)) 3+ yükseltgenme basamağında kararlı gümüş(III) komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligant varlığında gümüş(I)'in yükseltgenmesi asidik çözeltide kurşun dioksit ya da peroksodisülfat ile gerçekleştirilmiştir (Eltayeb ve Sulfab 2007a). Başka bir çalışmada ise Şekil 1.2.10'daki (II) nolu α -imino oksim sentezlenmiştir (Eltayeb ve Sulfab 2007b).



Şekil 1.2.10. Eltayeb ve Sulfab tarafından elde edilen α -imino oksimler.

Zangrando ve arkadaşları tarafından metanol ortamında ve formik asit katalizörlüğünde diasetilmonooksim ve bir seri farklı, gruplar içeren aromatik aminler arasında gerçekleştirilen kondenzasyon tepkimeleri sonucunda (E,E)-2-(arilimino)-3-(hidroksiimino)bütan ligantları elde edilmiştir (Zangrando ve ark. 2003). Şelat oluşturucu olan bu ligantlar ve kobalt(II) klorür heksahidrat ya da kobalt(II) bromür heksahidratın n-bütanol içerisinde 3 saat oda sıcaklığında karıştırılmasıyla kobalt(III) kompleksleri sentezlenmiştir (Zangrando ve ark. 2003). Bu çalışmada ayrıca aynı ligantların diklorometan içerisinde ve oda sıcaklığında 3 saat $[\text{NiBr}_2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)]$ ile ligant:metal oranı 1:1 ve 2:1 olacak şekilde tepkimeleri gerçekleştirilmiş, tepkimelerden oluşan farklı ürünlerin oluşumu için tepkime mekanizması önerilmiştir (Zangrando ve ark. 2003).

Etanol içerisindeki 1,3-diaminopropan-2-ol ile diasetilmonooksimin kondenzasyon tepkimesi sonucu $\text{N,N}'$ -(2-hidroksi)propilen-bis{(2-imino-3-oksimino)bütan} sentezlenmiş ve bunun etanoldeki çözeltisinin mangan(II) asetat tetrahidratın etanoldeki çözeltisi ile tepkimesinden tamamlayıcı iyon olarak asetatın bulunduğu mangan(II) kompleksi elde edilmiştir (Dey ve ark. 2004).

Bencini ve arkadaşlarınca yapılan çalışmada öncelikle üç dişli imin-oksim-amin ligantı daha sonra bunun 2,3-dihidroksibenzaldehit ile kondenzasyon tepkimesinden karşılık gelen ligant ve ligant ile bakır(II) asetat monohidratın 1:1 mol oranında olacak şekilde aseton içerisinde 10 dakika ısıtılmasıyla dinükleer bakır(II) kompleksi elde edilmiştir (Bencini ve ark. 2004).

Tauzher ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada izopropileter içerisinde karıştırılarak ısıtılan diasetilmonooksim üzerine ayrı ayrı feniletilamin ve 2-(2-klorofenil)etilamin bileşikleri 3 saat içerisinde eklenmiştir. Elde edilen derişik çözelti üzerine n-pentan ilave edilerek α -imino oksimler çöktürülmüştür (Tauzher ve ark. 2004). Daha sonra bu α -imino oksimler kullanılarak diorganokobalt kompleksleri elde edilmiştir. Kobalt(II) klorür ile ligantın 1:2 mol oranında hazırlanmış metanol çözeltisi azot atmosferi altında sodyum borhidrür ve benzil klorür ile muamele edildiğinde dibenzil türevleri sentezlenmiştir (Tauzher ve ark. 2004).

İzonitrozo-2-asetilnaftalenin ayrı ayrı metilamin ve benzilamin ile kondenzasyon tepkimesi sonucunda sırasıyla metiliminoizonitrozo-2-asetilnaftalen ve benziliminoizonitrozo-2-asetilnaftalen sentezlenmiş ve bunların da nikel(II), bakır(II), çinko(II), kadmiyum(II), civa(II) ve kobalt(II) iyonlarıyla tepkimelerinden metal(II) kompleksleri elde edilmiştir (Uçan ve ark. 2005). Bu komplekslerden bakır(II) kompleksinin kare düzlem, nikel(II), çinko(II), kadmiyum(II) ve civa(II) komplekslerinin tetrahedral ve kobalt(II) kompleksinin yapısında ikinci ligant olarak su moleküllerinin bulunan oktahedral geometriye sahip olduğu düşünülmektedir (Uçan ve ark. 2005).

İzonitrozo-2-asetilnaftalenin 1,2-diaminopropan ve 1,2-diaminoetan ile kondenzasyon tepkimesinden 1,2-propiliminobis(izonitrozo-2-asetil-naftalen) ve 1,2-etiliminobis(izonitrozo-2-asetil-naftalen) elde edilir (Uçan ve Mercimek 2005). Bu ligantların metanoldeki çözeltileri, metal(II) asetatın ayrı ayrı metanoldeki çözeltilerine eklenir ve karışımlar 70 °C'de 2-3 saat geri soğutucu altında karıştırılırsa metal(II) kompleksleri sentezlenir (Uçan ve Mercimek 2005).

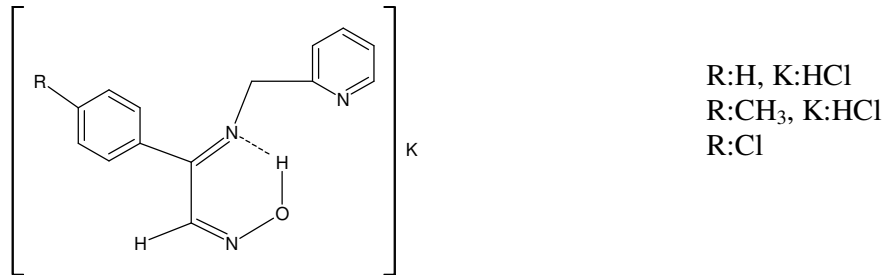
Demir ve Pekacar tarafından yapılan çalışmada izonitrozo-p-kloroasetofenonun ayrı ayrı 1,2-diaminoetan ve 1,4-diaminobütan ile tepkimesinden birer dioksim de olan α -imino oksimler ürün olarak ele geçmiştir (Demir ve Pekacar 2005). Bu ligantların, nikel(II) nitrat, kobalt(II) klorür ve çinko asetat tuzları ile metanol ortamında ve 50 °C'deki tepkimelerinden nikel(II), kobalt(II) ve çinko(II) kompleksleri oluşur (Demir ve Pekacar 2005).

Pandey ve arkadaşları benzil- α -monooksimin ayrı ayrı 2-fenilendiamin, 4-fenilendiamin, 4-metil-2-fenilendiamin ve 2,6-diaminopiridin ile kondenzasyon tepkimesinden karşılık gelen α -imino oksimleri ve daha sonra bis(siklopentadienil)titanyum(IV)/zirkonyum(IV) diklorür ile bu ligantların (mol oranları 1:1) trietilamin varlığında tetrahidrofuran içerisinde tepkimesinden komplekslerini sentezlemişlerdir (Pandey ve ark. 2005).

(*E*)-Benzil monooksım ile süstitüe anilinlerin kondenzasyon tepkimelerinden benzil- α -arilimino oksımler Maroulis'in literatürde bildirdiğine göre elde edilmiştir (Aggarwal ve ark. 2006).

2,6-Diaminopiridin ve diasetilmonooksımın 1:2 mol oranında su içerisindeki tepkimesinden (2*E*,3*E*)-3-[(6-[[*(1E,2E)*]-2-(hidroksiimino)-1-metilpropilidin]amino]-piridin-2-il)imino]bütan-2-on oksım sentezlenmiştir (Karaböcek ve ark. 2006). Bu ligantın bakır(II) perklorat hekzahidrat ile gerçekleştirilen tepkimelerinden mono ve trinükleer bakır(II) kompleksleri elde edilmiştir. Mononükleer kompleksin sentezinde çözücü olarak su kullanılırken trinükleer komplekste çözücü olarak kullanılan metanolün yanı sıra ortama trietilamin ilave edilmiştir (Karaböcek ve ark. 2006).

Şahin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada izonitrozoasetofenon ve *p*-metilizonitrozoasetofenonun dietileterdeki çözeltileri üzerine aynı mol oranında α -pikolilamin ilave edilerek, oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra karışımdan 1 saat hidroklorik asit gazı geçirilerek Şekil 1.2.11'de genel yapıları verilen ligantlar sentezlenmiştir (Şahin ve ark. 2007). *p*-Kloroizonitrozoasetofenon ve α -pikolilamin ile gerçekleştirilen tepkimenin farkı hidroklorik asit gazı geçirilmemesidir (Şahin ve ark. 2007). Aynı çalışmada α -pikoliliminoizonitrozoasetofenon hidroklorür, α -pikolilimino-*p*-metilizonitrozoasetofenon hidroklorür ve α -pikolilimino-*p*-kloroizonitrozoasetofenon ile nikel(II), kobalt(II) ve bakır(II) klorürlerin kompleksleşme tepkimeleri de gerçekleştirilmiştir (Şahin ve ark. 2007).

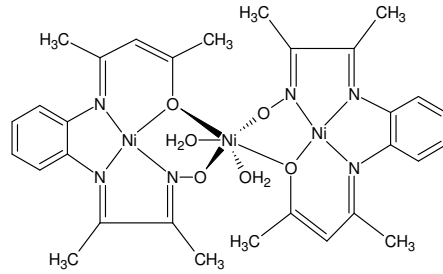


Şekil 1.2.11. Şahin ve arkadaşlarınca elde edilen α -imino oksımler.

Etanolde çözülmüş 1-(4-fenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevinin üzerine dietilentriamin ve 1,3-propandiaminin ilave edilmesiyle α -imino oksimler elde edilmiştir (Dede 2007).

N,N-Dimetiletilediamin ve diasetilmonooksimin metanoldeki çözeltisi 1 saat karıştırıldıktan sonra üzerine nikel(II) perklorat hekzahidrat ve trietilaminin metanol çözeltisi ilave edilmiştir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra çöken turuncu-kırmızı kompleks süzütüden ayrılarak asetonitril/diklorometan içerisinde kristallendirilmiştir (Bera ve Noll 2007). Aynı çalışmada 1-fenilpropan-1,2-dion 2-oksime kullanılarak yapılan işlemler tekrarlanmış ve bu liganın da nikel(II) kompleksi elde edilmiştir (Bera ve Noll 2007).

Maity ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada asetilaseton ve diasetilmonooksimin metanoldeki karışımına o-fenilendiaminin metanoldeki çözeltisi oranlar 1:1:1 olacak şekilde ilave edildikten sonra 3 saat karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım üzerine nikel(II) perklorat hekzahidratın metanoldeki çözeltisi ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır (Maity ve ark. 2008). Tepkime sonunda ele geçen kompleksin yapısı Şekil 1.2.12’de görülmektedir.



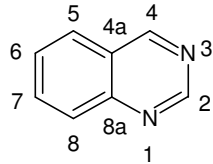
Şekil 1.2.12. Maity ve arkadaşlarınca elde edilen bir α -imino oksim kompleksi.

Diasetilmonooksimin metanol içerisinde 1,2-diaminopropan ile 3 saat geri soğutucu altında kaynatılmasından sonra soğutulan çözeltiliye ligan:metal iyonu oranı 2:1 olacak şekilde nikel(II) perklorat hekzahidrat ilave edilir ve karıştırılır. Oluşan çökeltinin asetonitrilde tekrar kristallendirilmesiyle tamamlayıcı iyon olarak perkloratın bulunduğu α -imino oksim nikel(II) kompleksi ele geçer (Maity ve ark. 2009). Eğer 1,2-diaminopropanın kloroformdaki çözeltisi üzerine 2,4-pentandionun kloroformdaki çözeltisi damla damla ilave edilir ve sonra karışım 3 saat karıştırılırsa, kloroformun düşük

basınçta buharlaştırılmasıyla 4-(2-aminopropilimino)penta-2-on kıvamlı bir sıvı olarak elde edilir. Bunun metanoldeki çözeltisine diasetilmonooksimin metanoldeki çözeltisi ilave edilir ve 24 saat karıştırıldıktan sonra nikel(II) perklorat heksahidratın metanoldeki (ligant:metal iyonu oranı 1:1) çözeltisi eklenirse yeni nikel(II) kompleksi sentezlenmiş olur. Bu komplekste tamamlayıcı iyon olarak perklorat iyonu yapıda yer alır (Maity ve ark. 2009).

1.3. 1,2,3,4-Tetrahidrokinazolinler

Kinazolin bir benzen halkasına birleşik pirimidin grubunu içeren heterosiklik çift halka yapılu bileşiktir (Şekil 1.3.1). Kimyasal formülü $C_8H_6N_2$ olup ilk kez 1903 yılında Gabriel tarafından, 3,4-dihidrokinazolinin hafif bazik koşullarda ferrisiyanürle yükseltgenmesinden elde edilmiştir (Williamson 1957). Kinazolinin pek çok türevi kinazolin bileşiği olarak tanımlanır. Kinazolinler sulu çözeltilerinde çok geniş bir pH bölgesi aralığında nispeten kararlı olup bu pH aralığı Albert ve Yamamoto'nun bildirdiğine göre 5-12'dir (Armarego 1979). 90 °C'nin üzerinde degrade olur ve ürünlerin her biri diğeri ile tepkime verir.

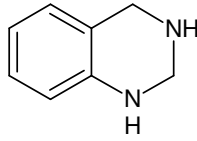


Şekil 1.3.1. Kinazolin halkası ve numaralandırması.

Kinazolinler bitki ve mikrobiyal kaynaklardan elde edilebilen doğal ürünlerdir. Çok sayıdaki kinazolin türevinin pek çok ve çeşitli biyolojik özellikleri, bu bileşiklerin sentezi ve kullanım alanlarının araştırılmasını son yıllarda ilgi odağı haline getirmiştir. Bu grubu içeren bileşikler sakinleştirici, ağrı kesici, diüretik, antihipertansif, antibiyotik, antiinflamatuvar, antikonvülsan, antelmintik, antimikrobiyal, nöroleptik, hipnotik ve antitümör gibi sayısız farmakolojik aktivite gösterirler (Bathini ve ark. 2002, Pereira ve ark. 2007, Bedi ve ark. 2004, Pandey ve ark. 2008). Örneğin kinazolin yapısı içeren doxazosin mesylate antimalaryal ajan olarak ve kanser tedavisinde kullanılan bir bileşiktir (Armarego 1979). 6,7-Dimetoksi-1H-kinazolin-2,4-dion, hipertansiyonu

önleme amacıyla α_1 -adrenerjik blokörler olan ilaçların üretiminde kullanılırken, 7-kloro-1H-kinazolin-2,4-dion, aldoz redüktaz inhibitör için etkinlik gösteren ilaçların anahtar ara ürünüdür (Mizuno ve ark. 2004).

Kinazolin türevi olan hidrokinaolinlerden en bilinenleri 3,4-dihidrokinazolinler ve 1,2,3,4-tetrahidrokinazolinlerdir. Şekil 1.3.2'de 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin halkası görülmektedir.



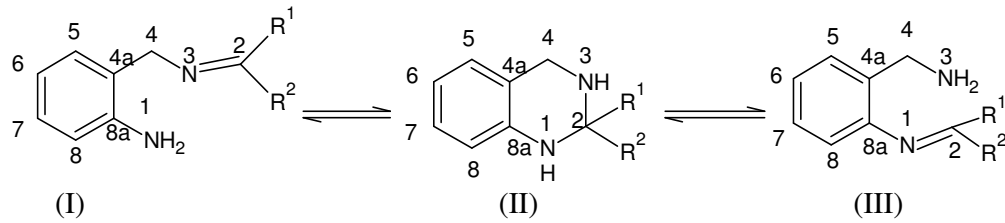
Şekil 1.3.2. 1,2,3,4-Tetrahidrokinazolin halkası.

1,2,3,4-Tetrahidrokinazolinler benzo grubu ile bitişik heksahidropirimidin halkası içeren yapılardır. Bunlar, farklı polaritedeki çözücülerde aldehit ve ketonların 2-aminobenzilamin ile tepkimelerinin ürünleridir (Zelenin ve ark. 2002). 1,2,3,4-Tetrahidrokinazolinlerin oluşumu biçimsel olarak, bir Schiff bazını oluşturmak için aldehit veya ketonların amin ile kondenzasyon tepkimesine girmesidir ki burada Schiff bazı ile heterosiklik, tautomerik dengededir (Correa ve ark. 2002). Bu tautomerik dengede halka formu genellikle baskın olan türdür (Zelenin ve ark. 2004). Biyolojik aktif olan tetrahidrokinazolinlerin pekçok kullanım alanları bulunmaktadır. Tetrahidrokinazolin türevleri dihidrofolat redüktaz inhibitörleri, antitüberküler, antibakteriyel ajanlar (Correa ve ark. 2002) ve alfa adrenerjik blokörlerdir (Katritzky ve ark. 2002). Antiplatelet etkiye sahiptirler (Katritzky ve ark. 2002). Diüretikler olarak etkindirler (Church ve ark. 1972, Pandey ve ark. 2008). Antihipertansif özellik gösteren, merkezi sinir sistemi stimulan ve depresant aktiviteleri olan 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin türevleri vardır (Pandey ve ark. 2008). 1-Morfolinoasetil-2-metil-3-fenil-4-okso-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin çok etkin bir koleretik ajandır (Okumura ve ark. 1972). 3-Hidroksi-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-4-onların farklı taksonomik sınıflardaki funguslere karşı fungusitler olarak ümit verdikleri saptanmıştır (Kotov ve ark. 2001).

1,2,3,4-Tetrahidrokinazolinler değişik çalışmalarda araştırılmıştır. Fakat son zamanlarda halka zincir tautomerizmi üzerinde çalışmalara rastlanmaktadır.

Halka-zincir tautomerik dengeleri büyük ölçüde 2 pozisyonundaki süstitüente bağlıdır. 2-Aril süstitüe bileşiklerde halka-zincir oranının aromatik halka üzerindeki süstitüentin elektronik karakterine bağlı olduğu belirlenmiştir (Göblyös ve ark. 2002, Sinkkonen ve ark. 2003).

1,3-Unsüstitüe tetrahidrokinazolinler (II) bir halka ve iki lineer form [anilin (I) ve benzil amin (III) tipi] olmak üzere zincir-halka-zincir tautomerik dengelerini içerir (Şekil 1.3.3). Sinkkonen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada halka-zincir oranları Şekil 1.3.3'deki 4 nolu $>CH_2$ protonlarının integrallerinden belirlenmiş ve Schiff bazlarının oluşumu için hesaplanan teorik tepkime entalpileri birbirine yakın olmasına rağmen spektrumlarda halka formunun yanında sadece anilin tipi zincir oluşumu gözlenmiştir (Sinkkonen ve ark. 2003).



Şekil 1.3.3. (I) Anilin tipi zincir oluşumu, (II) halka oluşumu ve (III) benzilamin tipi zincir oluşumu.

Göblyös ve arkadaşları yaptıkları çalışmada halka-zincir tautomerizasyonunun, benzilik azot atomu üzerindeki süstitüent ile 2-aminobenzilaminin arilidin türevlerinin karakteristik özelliği olduğunu göstermişlerdir (Göblyös ve ark. 2002).

Gawinecki ve arkadaşlarınca yapılan çalışmada döteryumlu kloroform içerisinde 2-(R-fenil)-1,2,3,4-tetrahidrokinazolinlerin her iki zincir oluşumu ile dengede olduğu bunların başlıca ve daha az miktardaki zincir tautomerleri olarak nitelendirilebileceği ifade edilmiştir (Gawinecki ve ark. 2005). Eser miktardaki benzilamin tipi zincir oluşumu, molekülde elektron verici süstitüentler olmadığı zaman belirlenebilir. Her iki tip zincir oluşumu farklı yapılarda olabilir. Bazılarında serbest amino ($-NH_2$) grupları, imin azot atomuyla molekül içi hidrojen bağları oluşturmak üzere proton donörler olarak hareket eder. Düşük sıcaklıklarda halka oluşumunun mol fraksiyonu artarken

anilin tipi zincir oluşumunun miktarı azalmaktadır. 2-(R-fenil)-1,2,3,4-tetrahidrokinazolinlerdeki tetrahidropirimidin halkasının açılması özellikle daha az elektron verici sübstitüentler için endotermik işlemler olarak belirlenmiştir (Gawinecki ve ark. 2005).

1,3-Dikarbonil bileşiklerinin türevleri ile çalışıldığında, 1,3-diokso bileşiklerindeki keto-enol dengelerine benzer şekilde imin-enamin dengeleri karakterize edilebilir. Zelenin ve arkadaşlarınca seçilen bir grup 1,3-dikarbonil bileşikleri (1,3-diokso bileşikleri, 1,3-keto esterler, 1,3-keto amitler) ile 2-aminobenzilaminin tepkimesinden 1,2,3,4-tetrahidrokinazolinlerin bir seri türevi elde edilmiştir (Zelenin ve ark. 2004). Çözücü polaritesine ve başlangıç dikarbonil bileşiğinin yapısına bağlı olarak böyle bileşiklerin çözeltilerinde 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-enamin tipi halka-zincir tautomerik dengeleri vardır (Zelenin ve ark. 2004).

1.3.1. 1,2,3,4-Tetrahidrokinazolinlerin sentez yöntemleri

1,2,3,4-Tetrahidrokinazolinler genel olarak kinazolin halkasının hidrojenlenmesiyle sentezlenirler. Kinazolin halkasının paladyum beraberinde indirgenmesi 1,2,3,4-terahidrokinazolinleri verir (Armarego 1963).

Fosgenle, sübstitüe o-aminobenzilaminin tepkimesinden 3-sübstitüe-2-keto-1,2,3,4-tetrahidrokinazolinler meydana gelir (Williamson 1957).

Aldehitlerin o-aminobenzilaminlerle tepkimesinden 1,2,3,4-tetrahidrokinazolinler elde edilir (Williamson 1957, Göblyös ve ark. 2002). 2-Aminobenzilamin ve benzaldehit türevlerinin tepkimesinden katalizöre ve bir yardımcı reaktife ihtiyaç olmadan çözücüsüz veya çözücü ortamında 2-aril-1,2,3,4-tetrahidrokinazolinler sentezlenebilir (Correa ve ark. 2002, Gawinecki ve ark 2005).

2-Aminobenzilaminin karşılık gelen aromatik ve heteroaromatik aldehitler ile tepkimesinden elde edilen 1,2,3,4-tetrahidrokinazolinler metanol içerisinde H_2O_2 -tungstat ile yükseltendiğinde 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-1-oller oluşur (Coskun ve Çetin 2004).

2-Aminobenzanilit ve aldehitler arasında p-toluensülfonik asit varlığında gerçekleşen halka kapanması ile 4-okso-1,2,3,4-tetrahidrokinazolinler elde edilir (Okumura ve ark. 1972).

Bazı kinazolinlerin tetrahidrofuran-diglim ortamında sodyum borhidrür ile indirgenmesinden hidrokinaolinler elde edilir (Okumura ve ark. 1972).

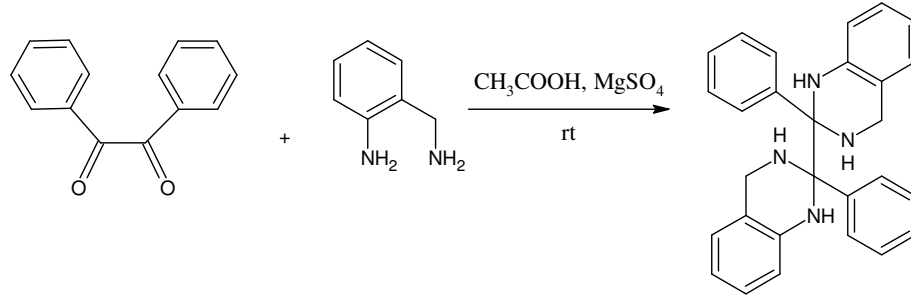
2-Aminobenzilaminin, formaldehit ve benzotriazol ile tepkimesi 1,3-bis(1*H*-1,2,3-benzotriazol-1-il-metil)1,2,3,4-tetrahidrokinazolin yapısını oluşturur (Katritzky ve ark. 2002). 1,3-Bis(1*H*-1,2,3-benzotriazol-1-il-metil)1,2,3,4-tetrahidrokinazolinlerin Grignard reaktifleri, 1-fenil-1-(trimetilsililoksi)etilen ve trietil fosfinle nükleofilik yer değiştirme tepkimelerinden N,N-disübstitüe 1,2,3,4-tetrahidrokinazolinler meydana gelir (Katritzky ve ark. 2002).

N-Trikloroasetilantranilat ile hidrazinin tepkimesinde 3-amino-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2,4-dion elde edilir (Maksimenko ve ark. 2002).

2-Aminobenzilamin ile ketonların susuz benzen içerisinde 24 saat oda sıcaklığında gerçekleştirilen tepkimelerinden 1,2,3,4-tetrahidrokinazolinler elde edilebilir (Sinkkonen ve ark. 2003).

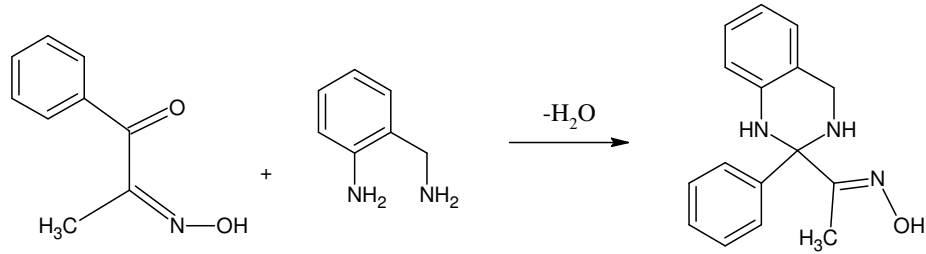
İsatin ve isatin türevleri ile 2-aminobenzilamin ve 2-aminobenzamitin kondenzasyon tepkimelerinden sübstitüe 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-spiro-3'-1*H*-indolin-2-onlar, 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-4-on-2-spiro-3'-1*H*-indolin-2-on ve 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-4-on-2-spiro-3'-5,7-dikloro-1*H*-indolin-2-on elde edilir (Bergman ve ark. 2003).

2-Aminobenzilamin ile benzil katısının 2:1 oranında olacak şekilde etil alkol içerisinde ve 3 damla asetik asit ilave edilerek gerçekleştirilen tepkimesinden 2,2'-difenil-1,2,3,4,1',2',3',4'-oktahidro-[2,2']bikinazolinil (Şekil 1.3.1.1) elde edilir (Çolak 2006).



Şekil 1.3.1.1. 2,2'-Difenil-1,2,3,4,1',2',3',4'-oktahidro-[2,2']bikinazolinil eldesi.

1:1 Mol oranındaki 2-aminobenzilamin ve 1-fenil-1,2-propandion-2-oksimin -5 °C'de etanoldeki tepkimesi sonucunda 2-fenil-2-(1-hidroksiiminoetil)-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin (alternatif adı: 1-(2-fenil-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-il) etanon oksim) (Şekil 1.3.1.2) elde edilmiştir (Çolak ve ark. 2007).



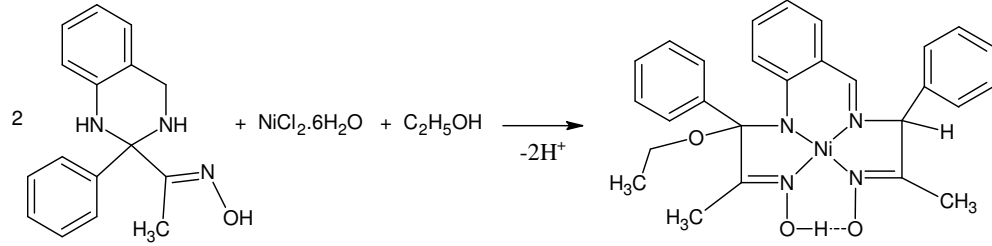
Şekil 1.3.1.2. 2-Fenil-2-(1-hidroksiiminoetil)-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin eldesi.

Alifatik/aromatik aldehit ile üre karışımından elde edilen akilideno/arilidenobis(üre) ve p-aminobenzoik asidin asetik asit içerisindeki tepkimesinden 4-aril-6-hidroksi-2-okso-1,2,3,4-tetrahidrokinazolinler ve bu bileşiğin amido/imidoalkol ile derişik sülfirik asit içerisindeki tepkimesinden de 4-aril-7-arilamido/imidoalkil-6-hidroksi-2-okso-1,2,3,4-tetrahidrokinazolinler sentezlenir (Pandey ve ark. 2008).

1.3.2. 1,2,3,4-Tetrahidrokinazolin oksim komplekslerinin sentezi

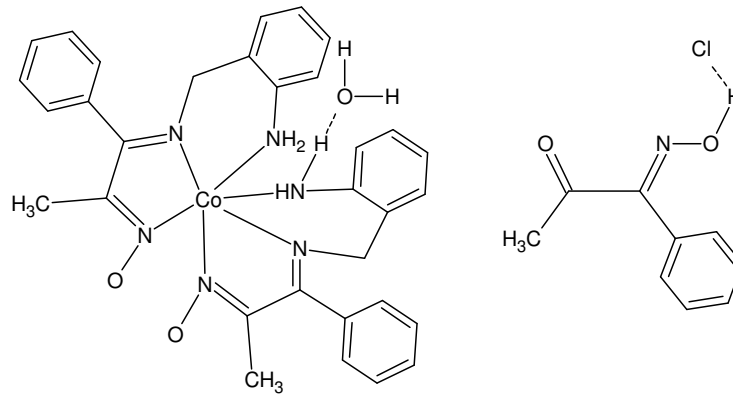
Çolak ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 2-fenil-2-(1-hidroksiiminoetil)-1,2,3,4-tetrahidrokinazolinin etanoldeki çözeltisi, nikel(II) klorür hekzahidratın etanoldeki çözeltisine metal iyonu:ligant mol oranı 1:2 olacak şekilde 60 °C'de

eklenilmiş ve karışım 4 saat bu sıcaklıkta karıştırılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan karışımda oluşan 1-etoksi-1-{2-(2-hidroksiimino-1-fenil-propilimino)-metil-fenilamino}-1-fenil-propan-2-onoksimatonikel(II) kompleksinin (Şekil 1.3.2.1) kristalleri süzülerek ayrılmış ve tekrar kristallendirilmiştir (Çolak ve ark. 2007).



Şekil 1.3.2.1. Çolak ve arkadaşlarınca elde edilen nikel(II) kompleksi.

Kobalt(II) klorür heksahidratın etanoldeki çözeltisine, 2-fenil-2-(1-hidroksiiminoetil)-1,2,3,4-tetrahidrokinazolinin etanol-su karışımındaki çözeltisinin metal iyonu:ligant mol oranı 1:2 olacak şekilde ilavesiyle bis[1-(2-aminobenzilimino)-1-fenil-propan-2-on oksim]kobalt(III) klorür 1-fenil-1,2-propandion-2-oksım monohidrat kompleksi (Şekil 1.3.2.2) sentezlenmiştir (Çolak ve ark. 2009). Bu çalışmada kompleks oluşumuyla 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin halkası içeren ligantta anilin tipi bir açılmanın olduğu ve karşılık gelen 1-(2-aminobenzilimino)-1-fenil-propan-2-on oksimin kompleks yapısında yer aldığı görülmektedir.



Şekil 1.3.2.2. Çolak ve arkadaşlarınca elde edilen kobalt(III) kompleksi.

1.4. Karakterizasyon Yöntemleri

1.4.1. UV-visible spektrumları

C=N grubunun $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait bant, oksimler için UV-visible spektrumunda en önemli ve karakteristik absorpsiyon bantı olup, yaklaşık 250-300 nm aralığında gözlenir. Geçiş metalleri ile oksimlerin oluşturdukları komplekslerde C=N grubunun $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait bantlar bir miktar uzun dalga boyuna kaymaktadır (Özcan 1985).

Ayrıca komplekslerin spektrumlarında saptanan bantlar ya da omuzlar ve bunlara ait absorpsiyon katsayıları, komplekslerde gözlenebilecek metalden \rightarrow liganta ya da liganttan \rightarrow metale yük aktarım ve d-d geçişleri hakkında bilgi sağlarken (Serbest ve ark. 2001), d-d geçişlerinin enerjilerinden kompleksin geometrisi tahmin edilebilir (Aly 1999a, Aly 1999b, Serbest ve ark. 2001, Moszner ve ark. 2004, Demir ve Pekacar 2005, Uçan ve ark. 2005).

1.4.2. Infrared (IR) spektrumları

IR spektrumları, oksimlerin ve onların metal atom veya iyonlarıyla oluşturduğu kompleks bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında önemli rol oynar.

Oksimlerde, O-H, C=N ve N-O titreşimleri karakteristik IR titreşimleridir. Bazı α -karbonil oksimlerin IR spektrumlarında gözlenen titreşim değerlerine göre hazırlanan Tablo 1.4.2.1'de potasyum bromür pellet için verilen değerler incelendiğinde O-H gerilme titreşiminin 3389-3180 cm^{-1} aralığında, C=O gerilme titreşiminin 1683-1630 cm^{-1} aralığında, C=N gerilme titreşiminin 1650-1597 cm^{-1} aralığında ve N-O gerilme titreşiminin 1211-870 cm^{-1} aralığında olduğu görülmektedir. Sarma, izonitrozoasetofenonun IR spektrumunu iki farklı ortamda almış ve değerlerde fazla farklılık gözlemlenmemiştir (Sarma 1985). Reddy ve Reddy tarafından potasyum bromür pellet hazırlanarak IR spektrumu alınan benzil- α -monooksim (Reddy ve Reddy 2000)

için Kashima ve arkadaşları diklorometan ortamında (Kashima ve ark. 1994) farklı değerler saptamıştır.

Tablo 1.4.2.1. Bazı α -karbonil oksimlerin önemli IR değerleri (cm^{-1}).

α -Karbonil oksim	Ortam	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{N-O})$	Kaynak
Izonitrozoasetofenon	KBr	3282	1683 çş	1650 ş	870 çş	Sarma 1985
	Mull	3295	1683 çş	1650 k	870 ş	
Benzil- α -monooksim	KBr	3389	1647	1597	1211	Reddy ve Reddy 2000 Kashima ve ark. 1994
	CH_2Cl_2	3060 z	1766	1446 z	1127oş	
2-(2-hidroksiimino-1-oksoetil)furan	KBr	3180	1630	1605	1014	Sato ve Saito 1988 Chhakar ve Kakkar 1994
	Nujol	3400*	1650*	1630	—	
2-(2-hidroksiimino-1-oksoetil)tiyofen	Nujol	3186*	1592*	—	—	Chhakar ve Kakkar 1991
2,3-Pentandion monooksim	KBr	3300 y	1650 çş	—	—	Martin ve ark. 1998
3,4-Hekzandion monooksim	KBr	3300 y	1650 çş	—	—	Martin ve ark. 1998

çş: çok şiddetli, ş: şiddetli, oş: orta şiddetli, z: zayıf, k: keskin, y: yayvan, *: Molekül içi H bağı

Eğer ligant metal atomuna karbonil oksijeni ve oksim azotu ile bağlanıyorsa kompleks IR spektrumlarında C=O ve C=N gerilme titreşimleri daha düşük frekansa, N-O gerilme titreşimi ise yüksek frekansa kayar (Das ve ark. 1994, Reddy ve Reddy 2000). Metal atomuna oksim oksijeni ile bağlanma söz konusu ise N-O gerilme titreşimi düşük frekansa kayar (Abdel-Latif ve ark. 2003). M-N ve M-O gerilme titreşimleri sırası ile $590\text{-}422\text{ cm}^{-1}$ (Reddy ve Reddy 2000, Ramadan ve ark. 1997) ve $690\text{-}453\text{ cm}^{-1}$ aralığında (Abdel-Latif ve ark. 2003, Ramadan ve ark. 1997) zayıf pikler olarak görülür.

İminlerde, R-C=N grubuna ait C=N gerilme piki 1670 cm^{-1} 'de, Ar-C=N (konjuge C=N gerilmesine ait pik, C=C gerilmesine yakın olduğu için belirsiz olabilmektedir) grubuna ait C=N gerilme piki 1620 cm^{-1} 'de görülmektedir (Erdik 1998).

Tablo 1.4.2.2'de yeralan bazı α -imino oksimlerin IR spektrumlarında gözlenen titreşim değerleri incelendiğinde O-H gerilme titreşiminin $3500\text{-}2450\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, C=N_{imin} gerilme titreşiminin $1710\text{-}1615\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, $\text{C=N}_{\text{oksim}}$ gerilme titreşiminin $1710\text{-}1428\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ve N-O gerilme titreşiminin $1347\text{-}980\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında olduğu görülmektedir.

Tablo 1.4.2.2. Bazı α -imino oksimlerin önemli IR değerleri (KBr pellet, cm^{-1}).

$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})_{\text{imin}}$	$\nu(\text{C=N})_{\text{oksim}}$	$\nu(\text{N-O})$	Kaynak
2650 $\text{çy, } \text{ş}$	1685 k, z	—	—	Mohanty ve ark. 1975
2700 $\text{çy, } \text{ş}$	1710 y, z	—	—	Mohanty ve ark. 1975
2800 $\text{çy, } \text{ş}$	1640 k, oş	—	—	Mohanty ve ark. 1975
3300	1685-1650	990	990	Deveci ve İrez 1996
3160	1640-1620	980	980	Deveci ve İrez 1996
3250 y, ş	1650 k	1475	1160	Riyazuddin 1980
3360	1620	—	—	Ghose 1984
2750-2500	1628 oş	1605 ş	1020 ş , 1010 ş	Aly 1999a
3400-2800	1635 ş	1622 ş	1015 ş , 995 ş	Aly 1999b
3208	1625	1651	1012	Bilgin ve ark. 2000
3161	1654	1630	1220	Bilgin ve Gök 2001
3278 k	1629	1428	1347	Serbest ve ark.2001
3630-3180	1625- 1618	—	1025, 1005	El-Tabl 2002
3050-2450	—	—	—	—
2750 y	1633 k	—	—	Saravanakumar ve ark. 2004
3230 y	1645-1625	990 z	990 z	Uçan ve ark. 2005
3208 y	1645-1621	990 z	990 z	Uçan ve ark. 2005
3260 y	1650-1620 ş	990	990	Uçan ve Mercimek 2005
3256 y	1645-1615 ş	990	990	Uçan ve Mercimek 2005
3500-3400*	1633*	1603*	—	Demir ve Pekacar 2005
3500-3400*	1653*	1605*	—	Demir ve Pekacar 2005
3478	1633	989	989	Şahin ve ark. 2007.
3456	1638	992	992	Şahin ve ark. 2007.
3430	1635	995	995	Şahin ve ark. 2007.

*:Ortam belirtilmemiş, çy : çok yayvan, y: yayvan, k: keskin, ş : şiddetli, oş: orta şiddette, z: zayıf

Komplekslerdeki su moleküllerinin gerilim titreşimleri $3800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş bir bant olarak, yapıda bulunabilecek hidroksil (OH⁻) köprülerinin gerilme titreşimleri ise 3470 cm^{-1} civarında keskin ve güçlü pik olarak gözlenir (Agnus ve ark. 1991). Yapıda yeralan su molekülü eğer koordine değilse 3450 cm^{-1} (Demir ve Pekacar 2005) ve üstünde yer alır (Sreerama ve Pal 2004). Bununla beraber Serbest ve arkadaşları sentezledikleri komplekslerdeki koordine su moleküllerine ait titreşim dalga sayısını 3550 cm^{-1} 'de geniş bantlar olarak saptamışlardır (Serbest ve ark. 2001). Koordine su molekülleri yaklaşık 880 cm^{-1} 'de eğilme ve $900, 760$ ve 670 cm^{-1} civarlarında metal-oksijen gerilme titreşimlerine sahiptir (Ramadan ve ark. 1997). Eğer ligant yapısında amin (-NH₂) grubu bulunduruyorsa, $3337, 3288\text{ cm}^{-1}$ 'de gerilme ve 1673 cm^{-1} 'de eğilme titreşimleri gösterir (Maity ve ark. 2009). Kompleks bileşiklerde yer alabilecek koordine olmayan perklorat iyonu $1122\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ ve $631\text{-}618\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında titreşime neden olurken (Uhlig ve Dinjus 1971, Agnus ve ark. 1991, Bilgin ve ark. 2000, Serbest ve ark. 2001, Sreerama ve Pal 2004, Moszner ve ark. 2004, Protasiewyck ve ark. 2005, Maity ve ark. 2008, Maity ve ark. 2009), koordine perklorat iyonu 1120 cm^{-1} 'de güçlü, 1060 cm^{-1} 'de kısmen güçlü, 920 cm^{-1} 'de zayıf, $635\text{-}615$

cm^{-1} 'de omuz olarak ve 465 cm^{-1} 'de orta şiddette titreşim dalga sayılarına sahiptir (Agnus ve ark. 1991). El-Tabl klorür iyonları nedeniyle gözlenen M-Cl titreşimini 350 cm^{-1} olarak belirlemiştir (El Tabl 2002).

Ligantlarda gözlenen karakteristik titreşim bantları kompleks oluşumu ile kayar ve komplekse ait yeni karakteristik titreşim bantları ortaya çıkar (Ramadan ve ark. 1997). Serbest ligant ile karşılaştırıldığında kompleks spektrumlarındaki O-H titreşimlerinin oldukça büyük değerlerde düşük dalga sayısına kayması ve geniş bant olarak gözlenmesi hidrojen bağlarının oluştuğunu gösterir (Mohapatra ve Dash 1990, Ramadan ve ark. 1997, Bilgin ve ark. 2000). Kitiphaisalnont ve arkadaşları komplekslerdeki zayıf moleküllü hidrojen bağlarına ait titreşim dalga sayılarının $1783\text{-}1772 \text{ cm}^{-1}$ bölgesine (Kitiphaisalnont ve ark. 2006), Bilgin ve Gök, $1782\text{-}1739 \text{ cm}^{-1}$ bölgesine (Bilgin ve Gök 2001), Martin ve arkadaşları 1750 cm^{-1} 'e (Martin ve ark. 1998) ve Karaböcek ve arkadaşları 1680 cm^{-1} 'e (Karaböcek ve ark. 2006) kadar kaydığını belirlemişlerdir.

Metal atomuna imino oksimlerdeki oksim ve imin gruplarının azot atomundan koordinasyonda C=N titreşim frekansları düşük frekanslara kayar (Mohapatra ve Dash 1990, Deveci ve İrez 1996, Ramadan ve ark. 1997, Bilgin ve ark. 2000, Bilgin ve Gök 2001, El-Tabl 2002, Demir ve Pekacar 2005, Uçan ve ark. 2005, Kitiphaisalnont ve ark. 2006). Aynı zamanda oksim azotundan koordinasyonda N-O gerilme titreşim bantları serbest liganta göre daha yüksek frekanslara kayar (Mohapatra ve Dash 1990, El-Tabl 2002). Çünkü oksim grubun azot atomundan bağlanmayla oluşan N-O bağı, oksim oksijeni ile koordinasyon gerçekleştiğindeki N-O bağına göre daha fazla çift bağ karakterine sahiptir (Ramadan ve ark. 1997). Ligantın metal atomuna oksim veya imin azotundan ya da oksim grubunun oksijen atomundan bağlanması sonucu kompleksin IR spektrumunda $580\text{-}481 \text{ cm}^{-1}$ (Mohapatra ve Dash 1990, Uçan ve ark. 2005) ve $490\text{-}420 \text{ cm}^{-1}$ (Demir ve Pekacar 2005, Uçan ve ark. 2005) dalga sayısı aralığında gözlenen sırasıyla M-N ve M-O gerilme titreşimlerine ait yeni bantlar oluşur. El-Tabl nikel(II) komplekslerindeki M-N titreşimini $670\text{-}645 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlemiştir (El-Tabl 2002).

1,2,3,4-Tetrahidrokinazolin grubunu yapılarında bulunduran bileşikler ile yapılan çalışmalar incelendiğinde N-H gerilme titreşimi, 4-aril-6-hidroksi-2-okso-1,2,3,4-

tetrahidrokinazolinler için 3410-3310 cm^{-1} bölgesinde, 4-aril-7-arilamido/imidoalkil-6-hidroksi-2-okso-1,2,3,4-tetrahidrokinazolinler için 3410-3300 cm^{-1} bölgesinde (Pandey ve ark. 2008), 3-arilmetilidenamino-2-tiyokso-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-4-onlar için 3250-3200 cm^{-1} bölgesinde (Britsun ve ark. 2006), sübstitüe 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-spiro-3'-1*H*-indolin-2-onlar için 3379-3302 cm^{-1} bölgesinde (Bergman ve ark. 2003), 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-4-on-2-spiro-3'-1*H*-indolin-2-on ve bunun 5,7-dikloro bileşiği için 3490-3233 cm^{-1} bölgesinde (Bergman ve ark. 2003) gözlenmiştir.

2-Aril-1,2,3,4-tetrahidrokinazolinler için N-H gerilme titreşimi Coşkun ve Çetin tarafından yapılan çalışmada 3306-3241 cm^{-1} bölgesinde(Coşkun ve Çetin 2004), Göblyös ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise 3429-3393 cm^{-1} bölgesinde belirlenmiştir (Göblyös ve ark. 2002). N-H gerilme titreşimi 2-aril-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-1-oller için 3287-3272 cm^{-1} bölgesinde saptanmıştır (Coşkun ve Çetin 2004).

Literatürde yeralan ve 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin oksim türevi olan 2-fenil-2-(1-hidroksiiminoetil)-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin için N-H gerilme titreşimleri 3386 cm^{-1} ve 3320 cm^{-1} 'de şiddetli olarak, oksim grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3305 cm^{-1} 'de, C=N gerilme titreşimi 1632 cm^{-1} 'de ve N-O gerilme titreşimi 960 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Çolak ve ark. 2007). Aynı çalışmada 1-etoksi-1-{2-(2-hidroksiimino-1-fenil-propilimino)-metil-fenilamino}-1-fenil-propan-2-onoksimato nikel(II) kompleksi için C=N gerilme titreşimi 1610 cm^{-1} 'de şiddetli olarak, N-O gerilme titreşimi 1008 cm^{-1} 'de orta şiddette ve Ni-N gerilme titreşimi 474 cm^{-1} 'de belirlenmiştir (Çolak ve ark. 2007).

Çolak ve arkadaşlarınca yapılan diğer bir çalışmada ise bis[1-(2-aminobenzilimino)-1-fenil-propan-2-on oksim]kobalt(III) klorür 1-fenil-1,2-propandion-2-oksim monohidrat koordinasyon bileşiği için -NH₂ grubuna ait N-H gerilme titreşimleri 3054 ve 3021 cm^{-1} , imin grubuna ait C=N gerilme titreşimi 1619 cm^{-1} , oksim grubuna ait C=N gerilme titreşimi 1593 cm^{-1} , N-O gerilme titreşimi 1017 cm^{-1} ve Co-N gerilme titreşimi 443 cm^{-1} olarak saptanırken yapıdaki su molekülüne ait gerilme titreşimi 3318 cm^{-1} 'de çıkmıştır (Çolak ve ark. 2009).

1.4.3. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrumları

NMR spektrumlarındaki piklerin sayısından değişik türdeki çekirdekleri belirleyebilir, piklerin yerlerinden çekirdeğin türüne ve kimyasal çevresine karar verebilir (eşdeğer çekirdekler aynı yerde çıkar) piklerin yarıma durumundan, hangi çekirdeklerin birbirinden etkilendiğini anlayabiliriz. Bu nedenle NMR spektroskopisi organik bileşiklerin ve bu organik bileşiklerin metallerle oluşturdukları komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında sıklıkla kullanılan yöntemlerden biridir.

NMR spektroskopisiyle oksimlerin konfigürasyonları belirlenebilmekte ve birbirlerine dönüşüm tepkimeleri geniş ölçüde incelenebilmektedir. Örneğin aldoksimlerde *syn*- ve *anti*- ekleriyle iki farklı geometrik izomerin, vic-dioksimlerde *syn*-, *anti*- ve *amfi*- olmak üzere üç farklı geometrik izomerin bulunduğu ¹H-NMR spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Silverstein ve Webster, aldoksimlerdeki aldehit protonuna ait kimyasal kayma değerini *syn*- formu için ~7,25 ppm olarak *anti*- formu için ~6,65 ppm olarak belirtmiştir (Silverstein ve Webster 1998). Farklı izomerler için ¹H-NMR spektrumundaki kimyasal kaymanın integral eğrileri karşılaştırılarak izomerlerin miktarını saptamakta mümkündür.

Yapıdaki oksim grubunun hidroksil protonu ve amin protonları döteryum oksit (D₂O) ilavesiyle ¹H-NMR spektrumda kaybolan piklere sahip olup, döteryum oksidin hem bu tür protonların belirlenmesinde hem de bu protonlarla eşleşmenin yol açtığı spin yarımlamasını önlediğinden spektrumun basitleştirilmesinde kullanıldığı bilinmektedir (Karaböcek ve ark. 2006, Deveci ve İrez 1996). ¹H-NMR spektrumu yapıdaki hidroksil ve amin protonlarıyla ilgili detaylı bilgi vermekte ve ligant ile kompleks spektrumu birlikte değerlendirildiğinde hidrojenin bulunduğu bağların yapısı tam olarak anlaşılmaktadır. Silverstein ve Webster oksimlerin yapısında bulunan hidroksil grubuna ait protonun kimyasal kayma aralığını 12-9 ppm olarak, alifatik ve siklik amin (NH) protonlarına ait kimyasal kayma aralığını 3-0,5 ppm olarak ve aromatik aminler için kimyasal kayma aralığını 5-3 ppm olarak belirtmiştir (Silverstein ve Webster 1998). Fakat bu tür protonların hidrojen bağı oluşturabilmeleri nedeniyle kimyasal kaymaları derişime, çözücüye ve sıcaklığa bağlı olarak değişebilir. Örneğin, 2-(2-hidroksiimino-1-

oksoetil)furanda oksim grubunun hidroksil protonuna ait kimyasal kayma değeri döteryumlu kloroform (CDCl₃) içerisinde 7,23 ppm (Sato ve Saito 1988) ve döteryumlu dimetilsülfoksit (DMSO-d₆) içerisinde 12,57 ppm olarak saptamıştır (Лиeпиньш ve ark. 1978).

Molekülicü hidrojen bağı oluşumu da hidroksil grubuna ait protonun kimyasal kayma değerinin daha zayıf alana kaymasına neden olur. 1,2-Naftokinon monooksim için hidroksil grubunun protonuna ait kimyasal kayma değeri *anti*- formunda 14,28 ppm ve *syn*-formunda hidrojen bağı oluşumu nedeniyle 17,45 ppm olarak saptanmıştır (Ivanova ve Enchev 2001).

Bonnafous ve arkadaşlarının, Chhakkar ve Kakkar'ın, Sato ve Saito'nun ve Лиeпиньш ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda yeralan α -karbonil oksimler için kimyasal kayma değerleri incelendiğinde aldehit protonunun kimyasal kayma değerinin yaklaşık 8,23-7,45 ppm arasında ve oksim grubunun hidroksil protonuna ait kimyasal kayma değerinin yaklaşık 13,31-7,23 ppm arasında olduğu söylenebilir (Лиeпиньш ve ark. 1978, Bonnafous ve ark. 1984, Sato ve Saito 1988, Chhakkar ve Kakkar 1991, Chhakkar ve Kakkar 1994).

Literatürde yeralan bazı α -imino oksimler ve onların metal komplekslerinin ¹H-NMR verileri dikkate alınarak hazırlanan Tablo 1.4.3.1–1.4.3.4'e göre α -imino oksimlerde oksim grubunun hidroksil protonuna ait kimyasal kayma değeri yaklaşık 12,90-7,85 ppm (Tablo 1.4.3.1), aldehit protonunun kimyasal kayma değeri yaklaşık 8,90-8,04 ppm (Tablo 1.4.3.1 ve Tablo 1.4.3.2) ve imin azotuna bağlı >CH₂ grubunda yeralan protonların kimyasal kayma değerleri 4,70-2,45 (Tablo 1.4.3.3) ppm arasındadır. α -İmino oksimlerin komplekslerinde ise bu değerlerden aldehit protonuna ait olan kimyasal kayma değeri 8,46-7,18 ppm (Tablo 1.4.3.2) arasında gözlenirken, imin azotuna bağlı >CH₂ grubunda yeralan protonların kimyasal kayma değerlerinin 5,97-2,40 ppm arasında olduğu görülmektedir (Tablo 1.4.3.3). Tablo 1.4.3.2'de yeralan komplekslerde ligantın metal atomuna ligant oksim azotundan, Tablo 1.4.3.3'de yeralan komplekslerde ligantın metal atomuna imin azot atomundan bağlandığı, literatürde belirtilmektedir. Bu durumda α -imino oksim ligantında yeralan aldehit protonuna ait kimyasal kayma değerinin, metal atomuna oksim azotundan bağlanma sonucu çok az

miktarda kuvvetli alana doğru değiştiği, imin azotuna bağlı >CH₂ grubununa ait kimyasal kayma değerinin ise imin azotundan metal atomuna bağlanma sonucu komplekslerde genelde zayıf alana doğru kaydığı söylenebilir.

Tablo 1.4.3.1. Bazı α -imino oksimlerin önemli ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ ; ppm).

O-H	H _{CN}	Çözücü	Kaynak
11,57	—	DMSO-d ₆	Maekawa ve ark. 1999
11,58	—	DMSO-d ₆	Catalano ve ark. 1996
11,43	—	DMSO-d ₆	Maekawa ve ark. 1999
11,46	—	DMSO-d ₆	Catalano ve ark. 1996
11,43	—	DMSO-d ₆	Roy ve ark. 2008
11,43	—	Aseton-d ⁶	Kitiphaisalnont ve ark. 2006
10,43	—	Aseton-d ⁶	Kitiphaisalnont ve ark. 2006
12,53	8,04	DMSO-d ₆	Deveci ve İrez 1996
11,46	8,22	DMSO-d ₆	Deveci ve İrez 1996
9,60	—	CDCl ₃	Ghose 1984
11,34	—	DMSO-d ₆	Bilgin ve ark. 2000
11,39	—	DMSO-d ₆	Bilgin ve Gök 2001
11,5	—	DMSO-d ₆	Serbest ve ark. 2001
			Dalman ve ark. 2002
8,25	—	CDCl ₃	Zangrando ve ark. 2003
8,19	—	CDCl ₃	Zangrando ve ark. 2003
7,85	—	CDCl ₃	Zangrando ve ark. 2003
8,39	—	CDCl ₃	Zangrando ve ark. 2003
7,90	—	CDCl ₃	Zangrando ve ark. 2003
7,90	—	CDCl ₃	Zangrando ve ark. 2003
8,14	—	CDCl ₃	Zangrando ve ark. 2003
8,34	—	CDCl ₃	Zangrando ve ark. 2003
8,90	8,52	DMSO-d ₆	Uçan ve ark. 2005
8,62	8,14	DMSO-d ₆	Uçan ve ark. 2005
8,71	8,23	CDCl ₃	Uçan ve Mercimek 2005
8,62	8,15	CDCl ₃	Uçan ve Mercimek 2005
12,60	8,40	DMSO-d ₆	Demir ve Pekacar 2005
11,40	8,20	DMSO-d ₆	Demir ve Pekacar 2005
8,40-8,20*	—	DMSO-d ₆	Pandey ve ark. 2005
11,27-10,83*	—	CDCl ₃	Aggarwal ve ark. 2006
11,8	—	DMSO-d ₆	Karaböcek ve ark. 2006
12,60	8,90	DMSO-d ₆	Şahin ve ark. 2007
12,65	8,85	DMSO-d ₆	Şahin ve ark. 2007
12,90	8,85	DMSO-d ₆	Şahin ve ark. 2007
8,45-8,14*	—	CDCl ₃	Dede 2007.

*: Genel yapı için aralık verilmiştir.

Tablo 1.4.3.2. Bazı α -imino oksimler ve bunların komplekslerindeki aldehit protonlarının kimyasal kayma değerleri (δ ; ppm).

Ligant (H-C=N)	Kompleks (H-C=N)	Çözücü	Kaynak
8,22	8,22-7,18*	DMSO-d ₆	Deveci ve İrez 1996
8,52	8,46	DMSO-d ₆	Uçan ve ark. 2005
8,14	8,08	DMSO-d ₆	Uçan ve ark. 2005

*: Kaynaktaki en büyük ve en küçük değerler alınarak aralık verilmiştir.

Tablo 1.4.3.3. Bazı α -imino oksimler ve bunların komplekslerindeki imin azotuna bağlı $>CH_2$ grubunda yeralan protonların kimyasal kayma değerleri (δ ; ppm)*.

Ligant (=N- $\underline{CH_2}$)	Kompleks (=N- $\underline{CH_2}$)	Çözücü	Kaynak
4,69	—	DMSO-d ₆	Maekawa ve ark. 1999
4,70	5,97, 5,66	DMSO-d ₆	Catalano ve ark. 1996
3,74	—	DMSO-d ₆	Catalano ve ark. 1996
3,74	—	DMSO-d ₆	Maekawa ve ark. 1999
—	3,84	DMSO-d ₆	Tauzher ve ark. 2004
3,75	4,8	DMSO-d ₆	Mohapatra ve Dash 1990
3,69	—	Aseton-d ₆	Kitiphaisalnont ve ark. 2006
3,71	4,68-4,07	DMSO-d ₆	Roy ve ark. 2008
—	4,71, 2,57	CDCl ₃	Roy ve ark. 2008
—	4,04	DMSO-d ₆	Polson ve ark. 1997
—	4,32	Aseton-d ₆	Polson ve ark. 1997
—	3,70-3,41	CD ₃ CN	Polson ve ark. 1997
—	4,07-3,38	Aseton-d ₆	Protasiewyck ve ark. 2005
—	4,09-3,42	D ₂ O	Moszner ve ark. 2004
—	4,08	CD ₂ Cl ₂	Moszner ve ark. 2004
3,46	3,6	Aseton-d ₆	Kitiphaisalnont ve ark. 2006
—	4,24-4,12	CDCl ₃	Kitiphaisalnont ve ark. 2006
2,45	4,6	DMSO-d ₆	Mohapatra ve Dash 1990
2,50	—	DMSO-d ₆	Deveci ve İrez 1996
2,45	3,57-2,40	DMSO-d ₆	Deveci ve İrez 1996
4,697	—	CDCl ₃	Agnus ve ark. 1991
3,44	—	DMSO-d ₆	Serbest ve ark. 2001
—	—	—	Dalman ve ark. 2002
3,58, 3,17	—	CDCl ₃	Bencini ve ark. 2004
3,70	—	CDCl ₃	Tauzher ve ark. 2004
—	4,06, 3,67	DMSO-d ₆	Tauzher ve ark. 2004
3,71	—	CDCl ₃	Tauzher ve ark. 2004
3,85	3,16	DMSO-d ₆	Uçan ve ark. 2005
2,81	—	CDCl ₃	Uçan ve Mercimek 2005
2,96	—	CDCl ₃	Uçan ve Mercimek 2005
3,40	—	DMSO-d ₆	Demir ve Pekacar 2005
3,55	—	DMSO-d ₆	Demir ve Pekacar 2005
4,30	—	DMSO-d ₆	Şahin ve ark. 2007
4,30	—	DMSO-d ₆	Şahin ve ark. 2007
4,25	—	DMSO-d ₆	Şahin ve ark. 2007
—	3,65-3,53	DMSO-d ₆	Bera ve Noll 2007
—	3,65-3,47	DMSO-d ₆	Bera ve Noll 2007

*: Kaynakta yeralan birden fazla bileşik için en büyük ve en küçük kimyasal kayma değerleri alınarak, değerler aralık olarak verilmiştir.

Yapılarında hidrojen köprüsü gözlenen bazı α -imino oksim kompleksleri için hidrojen köprüsüne ait proton kimyasal kayma değerleri Tablo 1.4.3.4’de verilmektedir. Tablo 1.4.3.4’e göre α -imino oksim komplekslerindeki hidrojen köprüsüne (O-H...O) ait proton kimyasal kayma değeri 19,58-16,84 ppm arasında olup zayıf bir pik olarak gözlenmektedir. Ayrıca oluşan hidrojen köprüleri nedeniyle metal iyonuna koordinasyonun oksim gruplarındaki azot atomlarından gerçekleştiği söylenebilir.

Tablo 1.4.3.4. Bazı α -imino oksim komplekslerinde gözlenen hidrojen köprüsündeki proton kimyasal kayma değerleri (δ ; ppm).

Metal İyonu	O-H...O	Çözücü	Kaynak
Ni ²⁺	18,0	Aseton-d ₆	Kitiphaisalnont ve ark. 2006
Ni ²⁺	16,945-16,839*	C ₆ D ₆	Martin ve ark. 1998
Ni ²⁺	18,92-18,34*	DMSO-d ₆	Deveci ve İrez 2006
Co ³⁺	19,58-19,03*	CDCl ₃	Kitiphaisalnont ve ark. 2006
Co ³⁺	19,30	CD ₃ CN	Polson ve ark. 1997
Co ³⁺	18,89	DMSO-d ₆	Polson ve ark. 1997
Co ³⁺	18,81	Aseton-d ₆	Polson ve ark. 1997
Co ³⁺	18,24-17,58*	DMSO-d ₆	Deveci ve İrez 2006
Co ³⁺	17,54-17,33*	DMSO-d ₆	Bilgin ve ark. 2000
Co ³⁺	17,52-17,18*	DMSO-d ₆	Bilgin ve Gök 2001

*: Kaynaktaki en büyük ve en küçük değerler alınarak aralık verilmiştir.

Organik bileşiklerin ve bunların metal komplekslerinin ¹H-NMR spektrumlarında çözücüye göre gözlenebilecek belirli bölgelerdeki su pikleri yapıdaki su moleküllerinden kaynaklanıyor olabilir. Karaböcek ve arkadaşları ¹H-NMR spektrumunda 4,57 ppm'de gözlenen geniş singletin liganın yapısındaki su molekülünden kaynaklandığını belirtmektedir (Karaböcek ve ark. 2006).

¹³C-NMR spektrumunda karbonil karbonlarının kolayca bulunduğu, δ 150-250 ppm arasında soğurma yaptıkları, aldehit karbonili hariç şiddetleri en düşük pikler olduğu, aromatik halkanın ¹³C atomlarının kimyasal kayma aralığının 145-110 ppm olduğu, Erdik tarafından belirtilmektedir (Erdik 1998).

Tablo 1.4.3.5-1.4.3.9 literatürde yeralan bazı α -imino oksimler ve onların metal komplekslerinin ¹³C-NMR verileri dikkate alınarak hazırlanmıştır. Tablo 1.4.3.5'e göre α -imino oksimlerde oksim grubunun azometin karbon atomuna ait kimyasal kayma değerinin 197,36-145,12 ppm arasında ve imin grubuna ait azometin karbon atomunun 186,72-147,54 ppm arasında olduğu, Tablo 1.4.3.6'ya göre ise α -imino oksimlerin komplekslerinde bu değerlerden oksim grubunun azometin karbon atomuna ait olan kimyasal kayma değerinin 186,70-151,34 ppm arasında ve imin grubuna ait azometin karbon atomuna ait kimyasal kayma değerinin 187,24-142,34 ppm arasında olduğu söylenebilir. Tablo 1.4.3.7'den imin azotuna bağlı >CH₂ grubunda yeralan karbon atomunun kimyasal kayma değerinin α -imino oksimlerde 56,88-41,83 ppm arasında, α -imino oksim komplekslerinde ise bu atoma ait kimyasal kayma değerinin 66,62-40,00 ppm arasında rezonansa geldiği görülmektedir.

Tablo 1.4.3.5. Bazı α -imino oksimlerin önemli ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri (δ ; ppm).

$\text{C}=\text{N}_{\text{oksim}}$	$\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$	Çözücü	Kaynak
160,13	165,23	DMSO- d_6	Catalano ve ark. 1996
160,02	164,00	DMSO- d_6	Catalano ve ark. 1996
157,25	167,15	DMSO- d_6	Mohapatra ve Dash 1990
153,06	156,09	DMSO- d_6	Bilgin ve ark. 2000
152,93	152,61	DMSO- d_6	Bilgin ve Gök 2001
164,2	156,2	DMSO- d_6	Serbest ve ark. 2001
189,59	148,58	DMSO- d_6	Uçan ve ark. 2005
188,57	147,54	DMSO- d_6	Uçan ve ark. 2005
197,36	157,1	DMSO- d_6	Karaböcek ve ark. 2006
149,22-145,12*	186,72-172,12*	CDCl_3	Dede 2007
189,36	148,36	CDCl_3	Uçan ve Mercimek 2005
189,58	148,55	CDCl_3	Uçan ve Mercimek 2005

*: Kaynakta yeralan birden fazla α -imino oksim için değerler aralık olarak verilmiştir.

Tablo 1.4.3.6. Bazı α -imino oksim komplekslerinde gözlenen önemli ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri (δ ; ppm)*.

Metal iyonu	$\text{C}=\text{N}_{\text{oksim}}$	$\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$	Çözücü	Kaynak
Ni^{2+}	186,70-185,12	147,25-142,34	DMSO- d_6	Uçan ve ark. 2005
Co^{3+}	164,34	177,93	DMSO- d_6	Catalano ve ark. 1996
Co^{3+}	153,88-151,34	153,37-151,05	DMSO- d_6	Bilgin ve Gök 2001
Co^{3+}	171,13-160,99	187,24-178,90	D_2O	Otter ve Hartshorn 2002
Co^{3+}	170,92-159,71	187,03-178,44	0,1 M DCl	Otter ve Hartshorn 2002
Co^{3+}	154,83-152,99	157,96-156,09	DMSO- d_6	Bilgin ve ark. 2000
Co^{3+}	156,7-156,48	173,4-165,12	DMSO- d_6	Mohapatra ve Dash 1990

*: Kaynakta yeralan birden fazla kompleks için değerler aralık olarak verilmiştir.

Tablo 1.4.3.7. Bazı α -imino oksim ve bunların komplekslerindeki imin azotuna bağlı $>\text{CH}_2$ grubunda yeralan karbon atomunun kimyasal kayma değerleri (δ ; ppm).

Ligant ($=\text{N}-\text{CH}_2$)	Kompleks ($=\text{N}-\text{CH}_2$)	Çözücü	Kaynak
56,88	57,59	DMSO- d_6	Catalano ve ark. 1996
51,15	—	DMSO- d_6	Catalano ve ark. 1996
52,32	56,64-54,31	DMSO- d_6	Mohapatra ve Dash 1990
—	49,90-48,79*	CDCl_3	Polson ve ark. 1997
53,31	55,49	DMSO- d_6	Mohapatra ve Dash 1990
51,16	—	DMSO- d_6	Serbest ve ark. 2001, Dalman ve ark. 2002
—	66,62-65,49	D_2O	Otter ve Hartshorn 2002
44,43	40,00	DMSO- d_6	Uçan ve ark. 2005
49,39	—	CDCl_3	Uçan ve Mercimek 2005
44,43, 41,83	—	CDCl_3	Uçan ve Mercimek 2005

*: Kaynakta yeralan birden fazla kompleks için değerler aralık olarak verilmiştir.

Tablo 1.4.3.8, α -imino oksimlerin oksim grubuna ait azot atomundan metal atomuna koordinasyonun gerçekleştiği kompleksler dikkate alınarak ve Tablo 1.4.3.9, α -imino oksimlerin imin grubuna ait azot atomundan metal atomuna koordinasyonun gerçekleştiği kompleksler dikkate alınarak hazırlanmıştır. Buna göre α -imino

oksimlerin, oksim grubuna ait azot atomundan metal atomuna bağlanması sonucu, kompleksin ^{13}C -NMR spektrumunda bu karbona ait kimyasal kayma değerinin çok az da olsa zayıf veya kuvvetli alana doğru değiştiği, imin grubunun azot atomundan metal atomuna bağlanması sonucu ise kompleksin ^{13}C -NMR spektrumunda imin azometin grubuna ait karbon atomunun kimyasal kayma değerinde genelde zayıf alana doğru kayma (Mohapatra ve Dash 1990) gözlemlendiği söylenebilir.

Tablo 1.4.3.8. Bazı α -imino oksimlerde ve bunların komplekslerinde yeralan oksim karbonunun kimyasal kayma değerleri (δ ; ppm).

Ligant ($\text{C}=\text{N}_{\text{oksim}}$)	Kompleks ($\text{C}=\text{N}_{\text{oksim}}$)	Çözücü	Kaynak
160,13	164,34	DMSO- d_6	Catalano ve ark 1996
160,02		DMSO- d_6	Catalano ve ark 1996
—	157,46-153,30*	CDCl_3	Polson ve ark. 1997
157,25	156,7	DMSO- d_6	Mohapatra ve Dash 1990
152,93	153,88-151,34*	DMSO- d_6	Bilgin ve Gök 2001
189,59	186,70	DMSO- d_6	Uçan ve ark. 2005
188,57	185,12	DMSO- d_6	Uçan ve ark. 2005

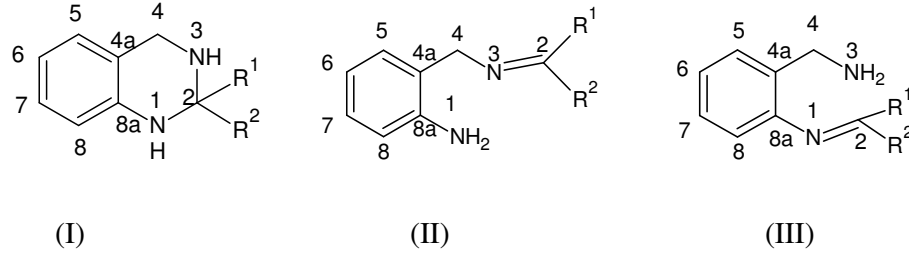
*: Kaynakta yeralan birden fazla kompleks için değerler aralık olarak verilmiştir.

Tablo 1.4.3.9. Bazı α -imino oksimlerde ve bunların komplekslerinde yeralan imin karbonunun kimyasal kayma değerleri (δ ; ppm).

Ligant ($\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$)	Kompleks ($\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$)	Çözücü	Kaynak
165,23	177,93	DMSO- d_6	Catalano ve ark. 1996
164,00		DMSO- d_6	Catalano ve ark. 1996
—	177,89-172,57*	CDCl_3	Polson ve ark. 1997
167,15	173,4	DMSO- d_6	Mohapatra ve Dash 1990
152,61	153,37-151,05*	DMSO- d_6	Bilgin ve Gök 2001
148,58	147,25	DMSO- d_6	Uçan ve ark. 2005
147,54	142,34	DMSO- d_6	Uçan ve ark. 2005

*: Kaynakta yeralan birden fazla kompleks için değerler aralık olarak verilmiştir.

Şekil 1.4.3.1'de (I) genel yapısı ile verilen bazı 2-sübstitüe-1,2,3,4-tetrahidrokinazolinlerin önemli ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri Tablo 1.4.3.10'da verilmektedir. Tablo 1.4.3.10'a göre 2-sübstitüe-1,2,3,4-tetrahidrokinazolinlerde, 1 nolu azota bağlı hidrojen atomu için gözlenen kimyasal kayma değeri 6,76-4,14 ppm arasında, 4 nolu karbona bağlı hidrojen atomları için gözlenen kimyasal kayma değeri 4,36-3,25 ppm arasında ve 3 nolu azota bağlı hidrojen atomu için gözlenen kimyasal kayma değeri 3,23-1,87 ppm arasında değişmektedir. ^{13}C -NMR spektrumlarından yararlanarak 2 ve 4 nolu karbon atomları için belirlenen kimyasal kayma değerleri sırası ile 74,35-62,03 ppm ve 46,8-40,44 ppm arasında yer almaktadır.



Şekil 1.4.3.1. (I) 2-Süstitüe-1,2,3,4-tetrahidrokinazolinlerin, (II) anilin tipi zincir formunun, (III) benzilamin tipi zincir formunun genel yapısı ve atomların numaralandırılması.

Tablo 1.4.3.10. 2-Süstitüe-1,2,3,4-tetrahidrokinazolinlerin bazı önemli $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ verileri (δ ; ppm, J; Hz)*.

$^1\text{H-NMR}$			$^{13}\text{C-NMR}$		Çözücü	Kaynak
NH-1	NH-3	CH ₂ -4	C-2	C-4		
—	—	—	69,46-69,12	—	CDCl_3	Gawinecki ve ark. 2005
6,76-5,49	3,02-2,51	4,01-3,25 (J=16,8-16,0)	70,78-62,03	45,90-40,44	DMSO-d_6	Sinkkonen ve ark. 2003
5,70	—	3,80	65,38	41,26-41,23	DMSO-d_6	Zelenin ve ark. 2002
5,10-4,57	2,8-1,87	4,27-3,65 (J=16,8-16,5)	69,9-64,7	46,8-44,9	CDCl_3	Correa ve ark. 2002
4,68-4,44	**	4,05-3,91 (J=7,09-7,01)	70,57-65,16	46,59-41,72	CDCl_3	Zelenin ve ark. 2004
6,44	3,23-3,04	4,36-3,76 (J=16,4)	68,9-68,6	40,8-40,7	DMSO-d_6	Bergman ve ark. 2003
5,23	2,40	3,92 (J=16,8)	64,20	45,91	CDCl_3	Coşkun ve Çetin 2004
4,14	—	3,76	—	—	CDCl_3	Göblyös ve ark. 2002
4,94	2,19	3,82	74,35	42,91	DMSO-d_6	Çolak ve ark. 2007

*: Kaynakta yeralan birden fazla bileşik için en büyük ve en küçük kimyasal kayma değerleri alınarak, değerler aralık olarak verilmiştir. **: Spektrumda gözlenmemiştir.

Şekil 1.4.3.1’de verilen (II) nolu anilin tipi zincir oluşumu ile elde edilen bazı Schiff bazlarının önemli $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ verileri Tablo 1.4.3.11’de görülmektedir. Benzilamin tipi zincir oluşumu için Göblyös ve arkadaşları 4 nolu karbon atomuna ait kimyasal kayma değerini elde ettikleri bir bileşikte 3,90 ppm olarak belirlerken (Göblyös ve ark. 2002) Gawinecki ve arkadaşları 2 nolu karbon atomuna ait kimyasal kayma değerini çalıştıkları organik bileşiklerde 159,8-159,2 ppm aralığında saptamıştır (Gawinecki ve ark. 2005).

Tablo 1.4.3.11. Anilin tipi zincir oluşumu ile elde edilen bazı Schiff bazlarının önemli $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ verileri (δ ; ppm)*.

$^1\text{H-NMR}$		$^{13}\text{C-NMR}$		Çözücü	Kaynak
$\text{NH}_2\text{-1}$	$>\text{CH}_2\text{-4}$	C-2	C-4		
—	—	162,32-160,77	—	CDCl_3	Gawinecki ve ark. 2005
5,28-4,92	5,28-4,54	165,75-155,54	61,51-54,21	DMSO-d_6	Sinkkonen ve ark. 2003
**	**	**	60,0-56,3	CDCl_3	Correa ve ark. 2002

*: Kaynakta yeralan birden fazla bileşik için en büyük ve en küçük kimyasal kayma değerleri alınarak, değerler aralık olarak verilmiştir. **: Kaynakta ayrıntılı olarak belirtilmemiştir.

Tetrahidrokinazolin grubu içeren bir oksim olan 2-fenil-2-(1-hidroksiiminoetil)-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin için, Tablo 1.4.3.10'daki NMR verilerine ilave olarak oksim grubunun hidroksil protonuna ait kimyasal kayma değeri 8,57 ppm'de, oksim grubunun karbon atomuna ait kimyasal kayma değeri ise 158,78 ppm'de saptanmıştır (Çolak ve ark. 2007).

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

ATI-Unicam UV2 model UV-visible spektrofotometre (Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü)

Thermo Nicolet 6700 Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometresi (FT-IR) (Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü)

Varian Mercury Plus AS 400 Nükleer manyetik rezonans spektrometresi (NMR) (Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü)

EuroEA 3000 CHNS Elementel analiz cihazı (Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü), Costech 4010 Elementel analiz cihazı (TÜBİTAK, Bursa Test ve Analiz Laboratuvarları)

Aligent 1100 Series LC/MSD Trap SL Sıvı kromatografisi kütle spektrometresi (TÜBİTAK, Bursa Test ve Analiz Laboratuvarları)

ATI-UNICAM 929 model Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) (Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü), Varian Spectra 220-FS model Atomik absorpsiyon spektrometresi (TÜBİTAK, Bursa Test ve Analiz Laboratuvarları)

Perkin Elmer Optima 2100DV İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) (TÜBİTAK, Bursa Test ve Analiz Laboratuvarları)

SII Exstar 6200 model Termogravimetrik/diferansiyel termik analiz (TG/DTA) cihazı (Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü)

Sherwood Scientific MKI model Manyetik duyarlılık terazisi (Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü)

WTW marka inoLab Cond 730 model Kondüktimetre (Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü)

Büchi B-540 Dijital erime noktası tayin cihazı (Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü)

2.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

2-Aminobenzilamin (**2-ABA**) Aldrich'den, 2-asetiltiyofen Fluka'dan, kobalt(II) klorür heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) La-Chema'dan, bakır(II) klorür dihidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), demir(II) sülfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), nikel (II) klorür heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), asetofenon, 2-furilmetilketon, izopentilnitrit, bütülnitrit, sodyum metali, sodyum perklorat monohidrat ($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), döteryum oksit (D_2O), dimetilsülfoksit- d_6 (DMSO-d_6), aseton, benzen, dietileter, dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO), 1,4-dioksan, etanol, etilasetat, hekzan, kloroform (CHCl_3), metanol, mutlak etanol, petroleteri, piridin, tetrahidrofuran (THF) ve toluen Merck'den sağlandı.

2.3. Antimikrobiyal Aktivite Testlerinde Kullanılan Mikroorganizmalar

Bacillus subtil, Bacillus cereus, Staphylococcus aureus, Nocardia asteroides, Escherichia coli, Enterobacter, Aeroginasa, Proteus vulgaris, Citrobacter freundii'e karşı antibakteriyel aktiviteler, Candida albicans ve Aspergillus niger'e karşı antifungal aktiviteler araştırıldı. Bütün bakterilerin çoğaltılmasında Nutrient Broth kullanıldı. Fungi çalışmaları Patetos Dextrose içerisinde gerçekleştirildi. Çalışmalarda Nystatin, Tetracycline ve Kanamycine standart olarak kullanıldı.

2.4. Gerçekleştirilen Sentezler

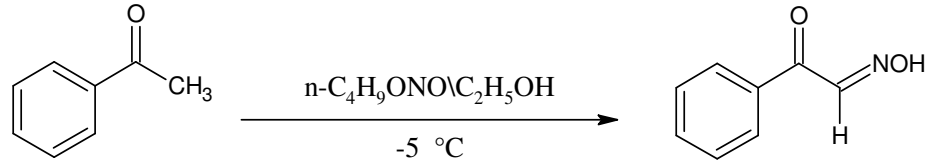
2.4.1. α -Karbonil oksimlerin sentezi

İzonitrozoasetofenon, **INAP** (Norman ve ark. 1962) ve 2-(2-hidroksiimino-1-oksoetil)tiyofen, **INAT** (Chhakkar ve Kakkar 1991) literatüre göre, 2-(2-hidroksiimino-1-oksoetil)furan, **INAF** (Chhakkar ve Kakkar 1994) ise literatür yöntemi geliştirilerek sentezlenmiştir.

İzonitrozoasetofenon (INAP) sentezi

88 mmol (2,03 g) sodyum metali 100 mL mutlak etanol ile çözülür. Üzerine -5 °C'yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak 88 mmol (10,6 mL) bütül nitrit damla damla 20-30 dakikada eklenir. Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam edildikten sonra üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 77 mmol (9,2 mL) asetofenon 20-30 dakikada damlatılır. Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırma sürdürülür. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı-kırmızı kristaller süzülür, eterle yıkanır, asgari miktarda oda sıcaklığındaki saf su ile çözülür. Çözelti buzlu asetik asit ile asitlendirilir. Oluşan çökelti vakumda süzülüp, birkaç defa saf su ile yıkanır. Etanol-su karışımında tekrar kristallendirilir (Şekil 2.4.1.1).

INAP için belirlenen bozunma noktası: 127-129 °C



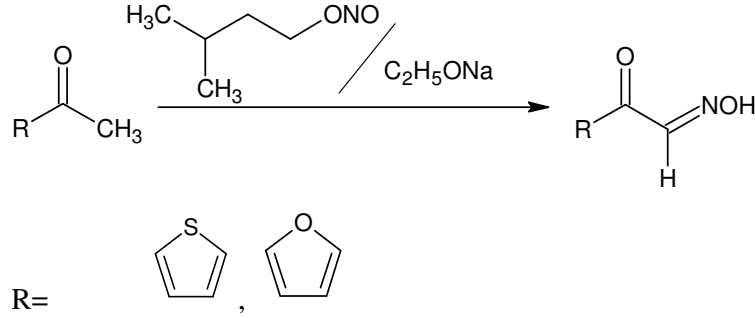
Şekil 2.4.1.1. INAP sentezi.

2-(2-Hidroksiimino-1-oksoetil)tiyofen (INAT) ve 2-(2-hidroksiimino-1-oksoetil)furan (INAF) sentezi

50 mmol (1,15 g) sodyum metali 23 mL mutlak etanol ile çözülür. Üzerine 2-(2-hidroksiimino-1-oksoetil)tiyofen (INAT) için 0 °C'de, 2-(2-hidroksiimino-1-oksoetil)furan (INAF) için ise oda sıcaklığında damla damla 50 mmol (6,7 mL) izoamil nitrit karıştırılarak ilave edilir. Daha sonra aynı sıcaklıkta 50 mmol 2-asetiltiyofen veya 2-furilmetilketon kısımlar halinde eklenir. Bu karışım bir gece 0 °C'de tutulduktan sonra oluşan kahverengi sodyum tuzu süzülür, dietileter ile yıkanır, hava da kurutulur ve buzlu su içerisinde çözülür. Çözelti buzlu asetik asit ile asitlendirilir. Oluşan çökelti vakumda süzülüp, birkaç defa saf su ile yıkanır. Etanol-su karışımında tekrar kristallendirilir (Şekil 2.4.1.2).

INAT için belirlenen erime noktası: 112 °C

INAF için belirlenen erime noktası: 83 °C



Şekil 2.4.1.2. INAT ve INAF sentezi.

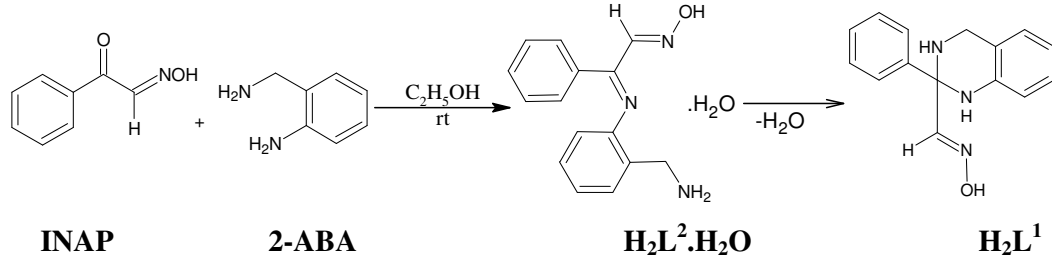
2.4.2. Ligantların sentezi

2-Fenil-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim (H_2L^1) ve (1E,2E)-{[2-(aminometil)fenil]imino}(fenil)etanal oksim monohidrat ($H_2L^2 \cdot H_2O$) sentezi

10 mmol (1,493 g) izonitrozoasetofenonun (**INAP**) 10 mL mutlak etanoldeki çözeltisi üzerine 10 mmol (1,222 g) 2-aminobenzilaminin (**2-ABA**) 10 mL mutlak etanoldeki çözeltisi yaklaşık 20 dakika süresince damla damla ilave edilir. Tepkime karışımı 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra kristallerin oluşumu için oda koşullarında 2 gün bekletilir. Oluşan 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim, H_2L^1 (Şekil 2.4.2.1) kristalleri soğuk teknik etanol ile yıkanır ve kurutulur.

Eğer izonitrozoasetofenon (**INAP**) çözeltisi üzerine 2-aminobenzilamin (**2-ABA**) çözeltisi hızlı bir şekilde ilave edilirse tepkime karışımında kısa bir süre sonra (1E,2E)-{[2-(aminometil)fenil]imino}(fenil)etanal oksim monohidrat ($H_2L^2 \cdot H_2O$) katı oluşumu gözlenir. Oluşan kristaller adi süzme işlemi ile süzülür ve kurutulur.

$H_2L^2 \cdot H_2O$ ligantı bir süre sonra suyun ayrılmasıyla H_2L^1 ligantına dönüşür (Şekil 2.4.2.1).



Şekil 2.4.2.1. H₂L¹ ve H₂L².H₂O sentezi.

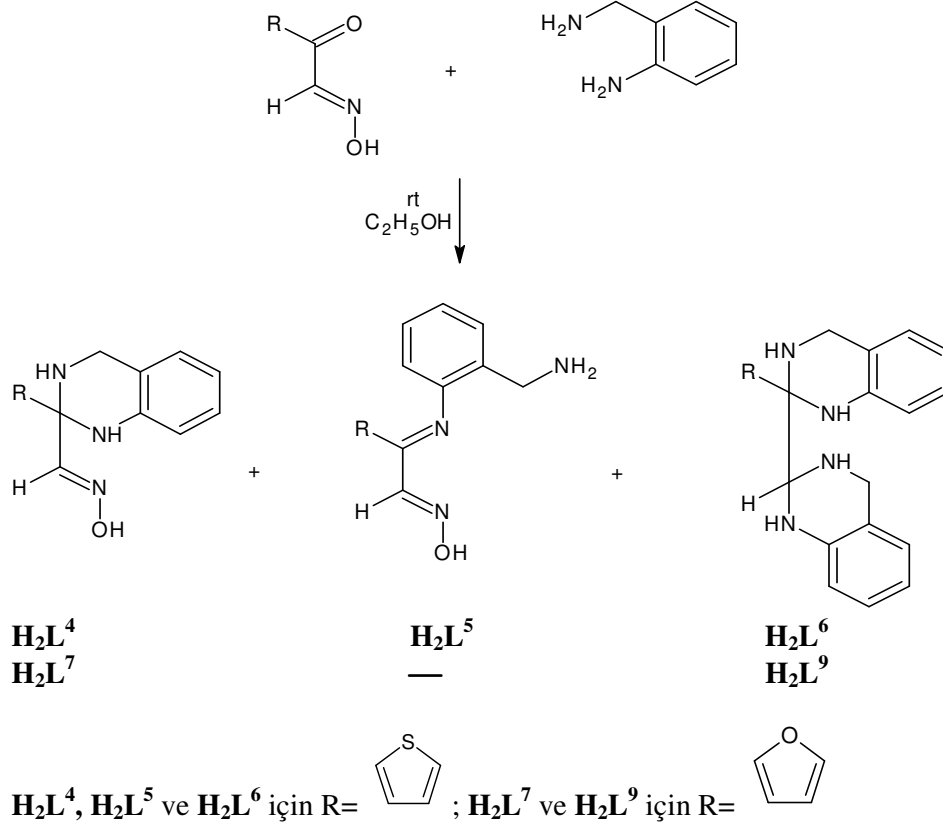
**2-Tiyofen-2-il-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim (H₂L⁴),
(1E,2Z)-{[2-(aminometil)fenil]imino}(tiyofen-2-il)etanal oksim (H₂L⁵) ve
2-tiyofen-2-il-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktahidro-2,2'-bikinazolin (H₂L⁶) sentezi**

10 mmol (1,550 g) 2-(2-hidroksiimino-1-oksoetil)tiyofenin (**INAT**) 10 mL mutlak etanoldeki çözeltisi üzerine 10 mmol (1,222 g) 2-aminobenzilaminin (**2-ABA**) 10 mL mutlak etanoldeki çözeltisi yaklaşık 20 dakika süresince damla damla ilave edilir. Tepkime karışımı 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra kristallerin oluşumu için soğukta iki gün bekletilir. İlk oluşan (1E,2Z)-{[2-(aminometil)fenil]imino}(tiyofen-2-il)etanal oksim (**H₂L⁵**) süzülerek ayrılır. Daha sonra beraber kristallenen diğer iki maddeden 2-tiyofen-2-il-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksimin (**H₂L⁴**) mutlak etanolde hafif ısı ile çözünmesinden yararlanarak 2-tiyofen-2-il-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktahidro-2,2'-bikinazolin (**H₂L⁶**)'den **H₂L⁴** ayrılır. Etanolden tekrar kristallendirilen 2-tiyofen-2-il-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim (**H₂L⁴**) süzülür ve kurutulur (Şekil 2.4.2.2).

**2-Furan-2-il-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim (H₂L⁷) ve
2-furan-2-il-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktahidro-2,2'-bikinazolin (H₂L⁹) sentezi**

10 mmol (1,390 g) 2-(2-hidroksiimino-1-oksoetil)furanın (**INAF**) 10 mL mutlak etanoldeki çözeltisi üzerine oda şartlarında 10 mmol (1,222 g) 2-aminobenzilaminin (**2-ABA**) 10 mL mutlak etanoldeki çözeltisi yaklaşık 20 dakika süresince damla damla ilave edilir. Tepkime karışımı 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra kristallerin oluşumu için soğukta iki gün bekletilir. Oluşan kristaller çözünürlük farkından

yararlanarak birbirinden ayrılır. Şekil 2.4.2.2’de elde edilen bileşiklerin yapıları görülmektedir.



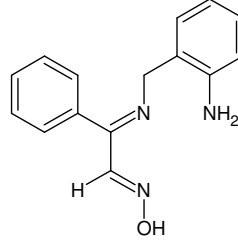
Şekil 2.4.2.2. H_2L^4 , H_2L^5 , H_2L^6 , H_2L^7 ve H_2L^9 bileşiklerinin genel sentezi.

2.4.3. Komplekslerin sentezi

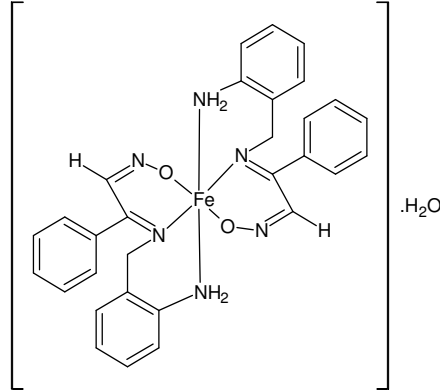
2.4.3.1. H_2L^1 Ligantının kompleksleri

$[\text{Fe}(\text{HL}^1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) ve $[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{HL}^1)]$ (2) : 0,25 mmol kobalt(II) klorür heksahidrat 15 mL etanolde veya 0,625 mmol demir(II) sülfat heptahidrat 5 mL etanol/10 mL su karışımında çözülür. Kobalt(II) çözeltilisine 0,5 mmol ligantın ve demir(II) çözeltilisine 1,25 mmol ligantın 15 mL mutlak etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilir ve karışım oda sıcaklığında karışmaya bırakılır. Oluşan katı (1) ve (2) kompleksleri süzülür, soğuk su ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutulur.

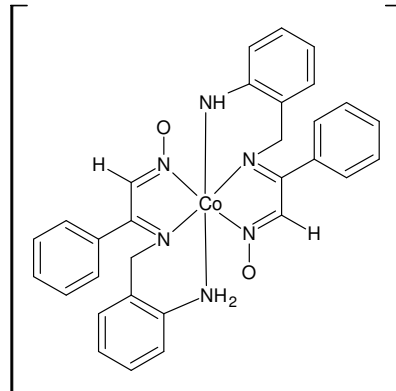
Komplekslerde, $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$ ligantındaki 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin halkasının açılması sonucu oluşan (1E,2E)-[(2-aminobenzil)imino](fenil)etanal oksim, $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^{1'}$ ligantı Şekil 2.4.3.1.1'de, **(1)** ve **(2)** nolu kompleksler için önerilen yapılar sırasıyla Şekil 2.4.3.1.2 ve Şekil 2.4.3.1.3'de görülmektedir.



Şekil 2.4.3.1.1. (1E,2E)-[(2-Aminobenzil)imino](fenil)etanal oksim, $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^{1'}$ bileşiği.

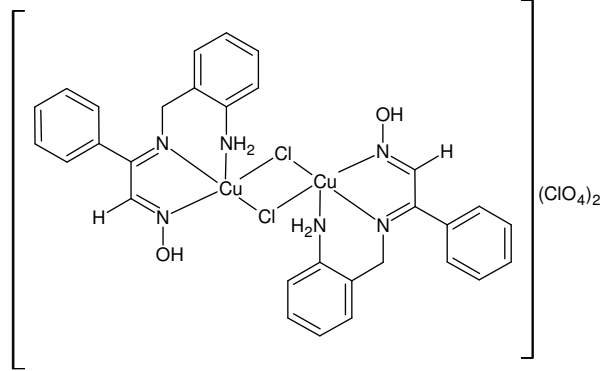


Şekil 2.4.3.1.2. Bis{[(1E,2E)-[(2-aminobenzil)imino](fenil)etanal oksimato}demir(II) monohidrat, $[\text{Fe}(\text{HL}^{1'})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ **(1)** kompleks bileşiği.



Şekil 2.4.3.1.3. {(1E,2E)-[(2-Aminobenzil)imino](fenil)etanal oksimato}{(1E,2E)-[(2-iminobenzil)imino](fenil)etanal oksimato}kobalt(III), $[\text{Co}(\text{L}^{1'})(\text{HL}^{1'})]$ **(2)** kompleks bileşiği.

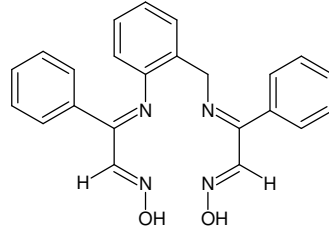
[Cu₂Cl₂(H₂L^{1'})₂](ClO₄)₂ (3): 1 mmol ligantın 20 mL etanol çözeltisi üzerine 1 mmol bakır(II) klorür dihidratın 20 mL saf sudaki çözeltisi yavaş yavaş ilave edilir ve çözelti hacmi 80 mL'ye saf su ile tamamlanır. Meydana gelen yeşil renkli çözeltiliye sodyum perklorat tuzunun aşırısı eklenir. Oluşan katı (3) kompleksi (Şekil 2.4.3.1.4), karışım 4 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra süzülür, etanol ile yıkanır ve oda koşullarında kurutulur.



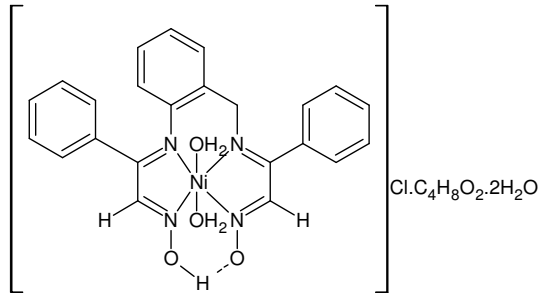
Şekil 2.4.3.1.4. Di- μ -klorobis{(1E,2E)-[(2-aminobenzil)imino](fenil)etanal oksimatobakır(II)} perklorat, [Cu₂Cl₂(H₂L^{1'})₂](ClO₄)₂ (3) kompleks bileşiği.

[Ni(HL^{1''})(H₂O)₂]Cl.C₄H₈O₂.2H₂O (4) ve [Cu(H₂L^{1''})(H₂O)₂]Cl₂.H₂O (5) : 1 mmol H₂L¹ ligantının 15 mL etilasetattaki çözeltisine 1 mmol nikel(II) klorür heksahidrat veya 1 mmol bakır(II) klorür dihidratın katısı eklenir. Etilasetat ortamındaki karışım yaklaşık 4 saat boyunca karıştırılır. Bu süre içerisinde oluşan katı (4) ve (5) kompleksleri süzülür. Soğuk etilasetat ile yıkanır ve kurutulur.

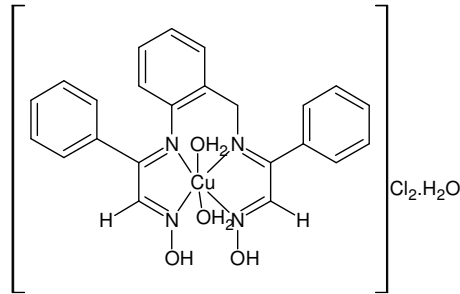
Komplekslerde, iki H₂L¹ ligantından bir 2-ABA'nin ayrılması sonucu oluşan (1E,2E)-[(2-{{[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-feniletildene]amino}benzil)imino](fenil) etanal oksim, H₂L^{1''} ligantı Şekil 2.4.3.1.5'de, (4) ve (5) nolu kompleksler için önerilen yapılar sırasıyla Şekil 2.4.3.1.6 ve Şekil 2.4.3.1.7'de görülmektedir.



Şekil 2.4.3.1.5. (1E,2E)-[(2-[[[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-feniletidene]amino]benzil]imino](fenil)etanal oksim, $H_2L^{1''}$ bileşiği ($2H_2L^1 - 2-ABA \rightarrow H_2L^{1''}$).



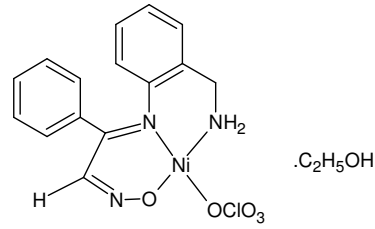
Şekil 2.4.3.1.6. Diakua{(1E,2E)-[(2-[[[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-feniletidene]amino]benzil]imino](fenil)etanal oksimato}nikel(II) klorür dihidrat monoetilasetat, [Ni(HL^{1''})(H₂O)₂]Cl.C₄H₈O₂.2H₂O (**4**) kompleks bileşiği.



Şekil 2.4.3.1.7. Diakua(1E,2E)-[(2-[[[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-feniletidene]amino]benzil]imino](fenil)etanal oksimbakır(II) klorür monohidrat, [Cu(HL^{1''})(H₂O)₂]Cl₂.H₂O (**5**) kompleks bileşiği.

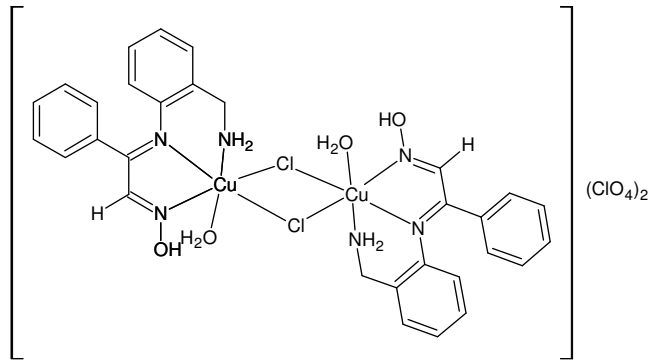
2.4.3.2. H₂L².H₂O Ligantının kompleksleri

Ni(HL²)(ClO₄).C₂H₅OH (6): Nikel(II) klorür heksahidrat ve **H₂L².H₂O** ligantı kullanılarak gerçekleştirilen sentez işlemleri (**3**) kompleksininkiyle aynıdır. Elde edilen (**6**) nolu kompleks için önerilen yapı Şekil 2.4.3.2.1'de görülmektedir.



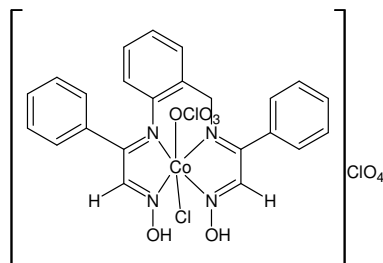
Şekil 2.4.3.2.1. Perklorato(1E,2E)-{[2-(aminometil)fenil]imino}(fenil)etanal oksimatonikel(II) monoetanol, $\text{Ni}(\text{HL}^2)(\text{ClO}_4) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (**6**) kompleks bileşiği.

$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**7**): 1 mmol ligantın 20 mL etanol içerisindeki çözeltisi üzerine 1 mmol bakır(II) klorür dihidrat katısı ilave edilir. Çözelti hacmi 80 mL'ye saf su ile seyreltilir. Berrak çözeltiliye sodyum perklorat tuzunun aşırısı ilave edilerek katı oluşumu gözlenir. Karışım 4 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra oluşan katı (**7**) kompleksi süzülür, soğuk etanol ile yıkanır ve oda koşullarında kurutulur. (**7**) Nolu kompleks için önerilen yapı Şekil 2.4.3.2.2'de görülmektedir.



Şekil 2.4.3.2.2. Di- μ -klorobis{akua(1E,2E)-{[2-(aminometil)fenil]imino}(fenil)etanal oksimbakır(II)} perklorat, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**7**) kompleks bileşiği.

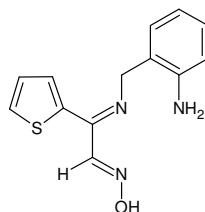
$[\text{CoCl}(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{L}^1)]\text{ClO}_4$ (**8**): 1 mmol $\text{H}_2\text{L}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ligantının 20 mL etanoldeki çözeltisi üzerine 0,5 mmol kobalt(II) klorür heksahidratın 20 mL saf sudaki çözeltisi damla damla ilave edildikten sonra toplam hacim 80 mL'ye saf su ile tamamlanır. Karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldıktan sonra üzerine sodyum perkloratın aşırısı eklenir. Oluşan katı (**8**) kompleksi süzülür, soğuk etanolle yıkanır ve oda koşullarında kurutulur. (**8**) Nolu kompleks için önerilen yapı Şekil 2.4.3.2.3'de görülmektedir.



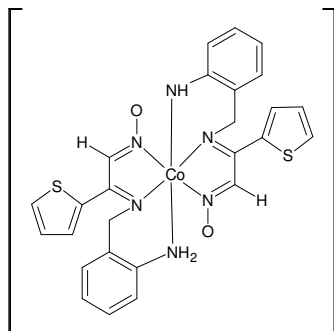
Şekil 2.4.3.2.3. Kloroperklorato(1E,2E)-[(2-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-feniletidene]amino)benzilimino](fenil)etanal oksimkobalt(III) perklorat, $[\text{CoCl}(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{L}^{1''})]\text{ClO}_4$ (**8**) kompleks bileşiği.

2.4.3.3. H_2L^4 Ligantının kompleksleri

$[\text{Co}(\text{L}^{4'})](\text{HL}^{4'})$ (**9**): H_2L^4 ligantının kullanıldığı sentez işlemleri (**2**) kompleksininkiyle aynıdır. Komplekste, H_2L^4 ligantındaki 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin halkasının açılması sonucu oluşan (1E,2Z)-[(2-aminobenzil)imino](tiyofen-2-il)etanal oksim, H_2L^4 ligantı Şekil 2.4.3.3.1'de ve (**9**) nolu kompleks için önerilen yapı Şekil 2.4.3.3.2'de görülmektedir.



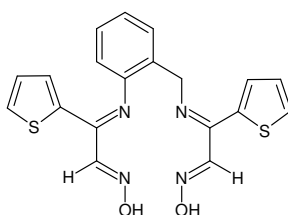
Şekil 2.4.3.3.1. (1E,2Z)-[(2-Aminobenzil)imino](tiyofen-2-il)etanal oksim, H_2L^4 bileşiği.



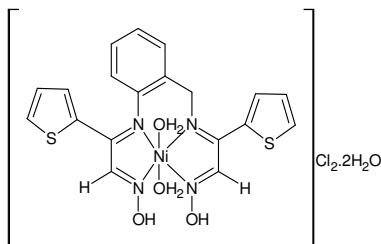
Şekil 2.4.3.3.2. {(1E,2Z)-[(2-Aminobenzil)imino](tiyofen-2-il)etanal oksimato}{(1E,2Z)-[(2-iminobenzil)imino](tiyofen-2-il)etanal oksimato}kobalt(III), $[\text{Co}(\text{L}^{4'})](\text{HL}^{4'})$ (**9**) kompleks bileşiği.

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{4''})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**10**) ve $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^{4''})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11**): Ligant olarak H_2L^4 kullanılarak (**4**) ve (**5**) nolu komplekslerin sentez işlemleri uygulandığında (**10**) ve (**11**) kompleksleri elde edilir.

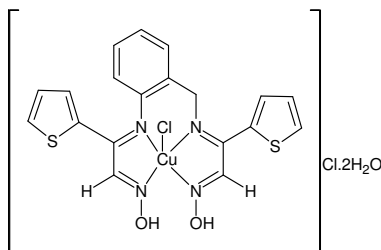
Komplekslerde, iki H_2L^4 ligantından bir **2-ABA**'nin ayrılması sonucu oluşan, (1E,2Z)-[(2-[[[(1Z,2E)-2-(hidroksiimino)-1-tiyofen-2-iletildene]amino]benzil]imino](tiyofen-2-il)etanal oksim, $\text{H}_2\text{L}^{4''}$ ligantı Şekil 2.4.3.3.3'de ve (**10**) ve (**11**) nolu kompleksler için önerilen yapılar sırasıyla Şekil 2.4.3.3.4 ve Şekil 2.4.3.3.5'de görülmektedir.



Şekil 2.4.3.3.3. (1E,2Z)-[(2-[[[(1Z,2E)-2-(Hidroksiimino)-1-tiyofen-2-iletildene]amino]benzil]imino](tiyofen-2-il)etanal oksim, $\text{H}_2\text{L}^{4''}$ bileşiği ($2\text{H}_2\text{L}^4 - 2\text{-ABA} \rightarrow \text{H}_2\text{L}^{4''}$).



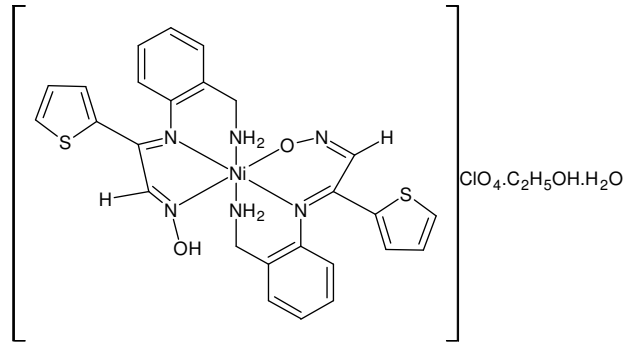
Şekil 2.4.3.3.4. Diakua{(1E,2Z)-[(2-[[[(1Z,2E)-2-(hidroksiimino)-1-tiyofen-2-iletildene]amino]benzil]imino](tiyofen-2-il)etanal oksim}nikel(II) klorür dihidrat, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{4''})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**10**) kompleks bileşiği.



Şekil 2.4.3.3.5. Kloro{(1E,2Z)-[(2-[[[(1Z,2E)-2-(hidroksiimino)-1-tiyofen-2-iletildene]amino]benzil]imino](tiyofen-2-il)etanal oksim}bakır(II) klorür dihidrat, $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^{4''})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11**) kompleks bileşiği.

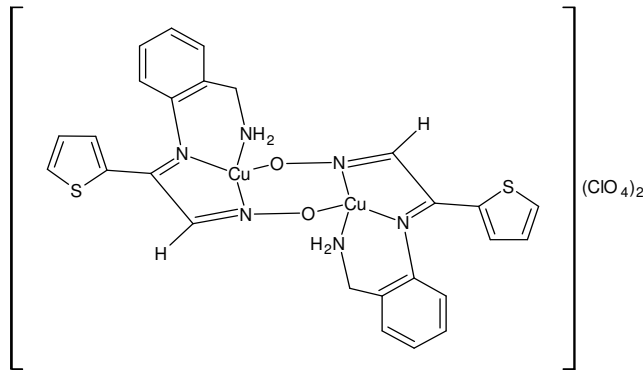
2.4.3.4. H_2L^5 Ligantının kompleksleri

$[Ni(HL^5)(H_2L^5)]ClO_4 \cdot C_2H_5OH \cdot H_2O$ (12): 1 mmol ligantın 20 mL etanoldeki çözeltisi üzerine 0,5 mmol nikel(II) klorür heksahidrat ilave edilir. Çözelti hacmi 80 mL'ye saf su ile tamamlanır. Berrak çözelti içerisine sodyum perkloratın aşırısı ilave edilerek katı oluşumu gözlenir. Karışım 4 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra oluşan katı (12) kompleksi süzülür, soğuk etanolla yıkanır ve oda koşullarında kurutulur. (12) Nolu kompleks için önerilen yapı Şekil 2.4.3.4.1'de görülmektedir.



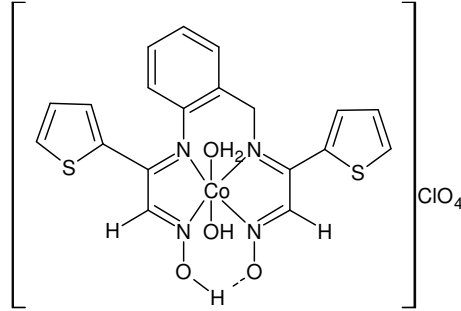
Şekil 2.4.3.4.1. $\{(1E,2Z)\text{-}[2\text{-}(\text{Aminometil})\text{fenil}]\text{imino}\}$ (tiyofen-2-il)etanal oksimato $\{(1E,2Z)\text{-}[2\text{-}(\text{aminometil})\text{fenil}]\text{imino}\}$ (tiyofen-2-il)etanal oksim nikel(II) perklorat monoetanol monohidrat, $[Ni(HL^5)(H_2L^5)]ClO_4 \cdot C_2H_5OH \cdot H_2O$ (12) kompleks bileşiği.

$[Cu_2(HL^5)_2](ClO_4)_2$ (13): H_2L^5 ligantı kullanılarak gerçekleştirilen sentez işlemleri (3) kompleksininkiyle aynıdır. Elde edilen (13) nolu kompleks için önerilen yapı Şekil 2.4.3.4.2'de görülmektedir.



Şekil 2.4.3.4.2. Bis $\{(1E,2Z)\text{-}[2\text{-}(\text{aminometil})\text{fenil}]\text{imino}\}$ (tiyofen-2-il)etanal oksimatobakır(II) perklorat, $[Cu_2(HL^5)_2](ClO_4)_2$ (13) kompleks bileşiği.

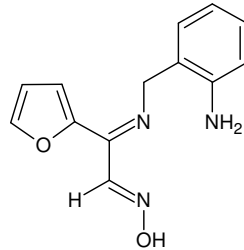
[Co(HL^{4''})(OH)(H₂O)]ClO₄ (14): 0,5 mmol **H₂L⁵** ligantının 15 mL etanoldeki çözeltisi üzerine 0,25 mmol kobalt(II) klorür heksahidratın 15 mL etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldıktan sonra üzerine sodyum perkloratın aşırısı eklenir. Oluşan katı **(14)** kompleksi (Şekil 2.4.3.4.3) süzülerek, soğuk etanol ile yıkanır ve oda koşullarında kurutulur. **(14)** Nolu kompleks için önerilen yapı Şekil 2.4.3.4.3'de görülmektedir.



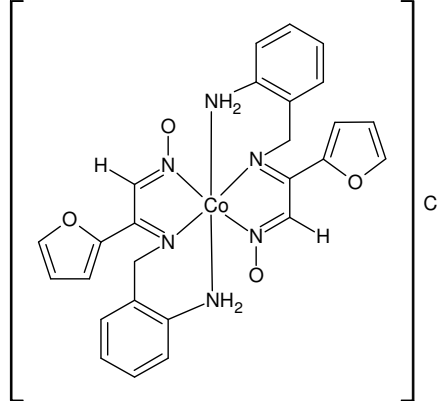
Şekil 2.4.3.4.3. Akuahidroksobis(1E,2Z)-[2-[(1Z,2E)-2-(hidroksiimino)-1-tiyofen-2-iletildene]amino]benzilimino]-(tiyofen-2-il)etanal oksimato}kobalt(III) perklorat, **[Co(HL^{4''})(OH)(H₂O)]ClO₄ (14)** kompleks bileşiği.

2.4.3.5. **H₂L⁷** Ligantının kompleksi

[Co(HL⁷)₂]Cl (15): **H₂L⁷** ligantı kullanılarak gerçekleştirilen sentez işlemleri **(2)** kompleksininkiyle aynıdır. Komplekste, **H₂L⁷** ligantındaki 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin halkasının açılması sonucu oluşan (1E,2Z)-[(2-aminobenzil)imino](furan-2-il)etanal oksim, **H₂L⁷** ligantı Şekil 2.4.3.5.1'de ve **(15)** nolu kompleks için önerilen yapı Şekil 2.4.3.5.2'de görülmektedir.



Şekil 2.4.3.5.1. (1E,2Z)-[(2-Aminobenzil)imino](furan-2-il)etanal oksim, **H₂L⁷** bileşiği.



Şekil 2.4.3.5.2. Bis{(1E,2Z)-[(2-aminobenzil)imino](furan-2-il)etanal oksimato} kobalt(III) klorür, $[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]\text{Cl}$ (**15**) kompleks bileşiği.

2.4.4. Antimikrobiyal aktivitenin belirlenmesi

Agar ditch difüzyon tekniği (Perez ve ark. 1990) kullanılarak yapılan antimikrobiyal aktivite belirlenmesinde, bütün bakterilerin çoğalması için Nutrient Broth kullanılır ve 24 saat için 37 °C'de inkibatörde bekletilir. Fungi çalışmaları Patetos Dextrose içerisinde ve 48 saat inkibatörde bekletilerek gerçekleştirilir. Agar ditch difüzyonunda Nutrient Agar bir beher içerisinde sterilize edilir, hazırlanan bakteri kültürlerinin enjeksiyonundan sonra bir petri kabı içerisine dağıtılır ve katılaşmasına izin verilir. mL başına 10^8 bakteri ve mL başına 10^7 fungi sporlarının enjeksiyon ile petri kaplarına homojen bir şekilde dağılımı sağlandıktan sonra sterilize edilmiş 6 mm çaplı diskler petri kaplarına numune sayısı kadar yerleştirilir. 0,01 g tartılarak 2000 µL DMSO içerisinde çözünen bileşiklerden 20 µL (100 µg) bu diskler üzerine enjekte edilir. Petri kapları 4 saat oda sıcaklığında bırakılır ve sonra 37 °C'de bakteriler için 18 saat ve funguslar için 72 saat inkibatörde bekletilir. Bu sürelerden sonra inhibisyon bölgesi milimetre ile ölçülür.

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada 2-aminobenzilaminin izonitrozoasetofenon, 2-(2-hidroksiimino-1-oksoetil)tiyofen ve 2-(2-hidroksiimino-1-oksoetil)furan ile ayrı ayrı tepkimesinden yeni birer bileşik olan,

- 2-fenil-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim ($\mathbf{H_2L^1}$),
 (1E,2E)-{[2-(aminometil)fenil]imino}(fenil)etanal oksim monohidrat ($\mathbf{H_2L^2 \cdot H_2O}$),
 2-tiyofen-2-il-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim ($\mathbf{H_2L^4}$),
 (1E,2Z)-{[2-(aminometil)fenil]imino}(tiyofen-2-il)etanal oksim ($\mathbf{H_2L^5}$),
 2-tiyofen-2-il-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktahidro-2,2'-bikinazolin ($\mathbf{H_2L^6}$),
 2-furan-2-il-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim ($\mathbf{H_2L^7}$) ve
 2-furan-2-il-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktahidro-2,2'-bikinazolin ($\mathbf{H_2L^9}$)

ligantları elde edildi ve bunlardan $\mathbf{H_2L^1}$ 'in demir(II), kobalt(II), nikel(II), bakır(II) iyonlarıyla, $\mathbf{H_2L^2 \cdot H_2O}$, $\mathbf{H_2L^4}$, $\mathbf{H_2L^5}$ 'in kobalt(II), nikel(II), bakır(II) iyonlarıyla ve $\mathbf{H_2L^7}$ 'in kobalt(II) iyonu ile tepkimelerinden onbeş yeni kompleks sentezlendi. Ligantların yapıları elementel analiz, FT-IR, UV-visible, LC-MS ve NMR yöntemleriyle, komplekslerin yapıları ise bu yöntemlere ilaveten iletkenlik, manyetik moment ölçümleri, AAS veya ICP-OES ile aydınlatılmaya çalışıldı. Ayrıca ligantların ve perklorat iyonu içermeyen komplekslerin termik analizleri gerçekleştirildi. Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak ligantlar ve kompleksler için yapısal formüller önerildi.

3.1. Ligantlar ve Komplekslerin Bazı Fiziksel Verileri ve Elementel Analiz Sonuçları

Elde edilen ligant ve komplekslerin kapalı formülleri, bozunma noktaları, renkleri, verimleri, molekül ağırlıkları, elementel analiz sonuçları ve komplekslerdeki metal miktarı Tablo 3.1.1'de verilmiştir. Teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları birbiriyle uyumludur.

Tablo 3.1.1. Elde edilen ligant ve komplekslerin kapalı formülleri, molekül ağırlıkları, bozunma noktaları, renkleri, verimleri, elementel analiz sonuçları ve metal miktarları.

Bileşik No Kapalı Formülü	M _A (g/mol)	B.N. °C	Renk % Verim	Deneysel / (Teorik)				
				% C	% H	% N	% S	% M
H₂L¹	253,31	147	Beyaz	70,89	6,09	16,56	—	—
C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O (1)	578,45	144	Gece Mavisi	73,8 (71,12)	(5,97)	(16,59)	—	10,15 (9,65)
C ₃₀ H ₃₀ N ₆ O ₃ Fe (2)	562,51	221	Turuncu	49,4 (62,29)	5,00 (5,23)	15,00 (14,53)	—	9,74 (10,48)
C ₃₀ H ₂₇ N ₆ O ₂ Co (3)	903,51	232	Yeşil	64,26 (64,06)	4,75 (4,84)	14,77 (14,94)	—	13,60 (13,60)
C ₃₀ H ₃₀ N ₆ O ₁₀ Cl ₄ Cu ₂ (4)	637,74	80	Yavruağzı	63,7 (39,88)	5,19 (3,35)	9,24 (9,30)	—	9,60 (14,07)
C ₂₇ H ₃₅ N ₄ O ₈ ClNi (5)	572,93	111	Yeşil	80,3 (50,85)	5,53 (5,53)	8,79 (8,79)	—	11,61 (9,20)
C ₂₃ H ₂₆ N ₄ O ₃ Cl ₂ Cu H₂L².H₂O	271,32	127	Açık sarı	69,0 (48,22)	4,22 (4,57)	10,35 (9,78)	—	11,61 (11,09)
C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O ₂ (6)	456,59	248	Yeşil	31,7 (66,40)	6,49 (6,32)	15,53 (15,49)	—	—
C ₁₇ H ₂₀ N ₃ O ₆ ClNi (7)	939,54	162	Yeşil	44,13 (44,72)	4,11 (4,42)	8,85 (9,20)	—	13,10 (12,85)
C ₃₀ H ₃₄ N ₆ O ₁₂ Cl ₄ Cu ₂ (8)	677,98	189	Turuncu	38,20 (38,35)	3,45 (3,65)	9,30 (8,94)	—	13,85 (13,53)
C ₂₃ H ₂₀ N ₄ O ₁₀ Cl ₃ Co H₂L⁴	259,36	139	Beyaz	56,0 (60,21)	2,96 (5,05)	8,61 (16,20)	—	8,67 (12,36)
C ₁₃ H ₁₃ N ₃ SO (9)	574,57	210	Turuncu	85,8 (40,75)	2,96 (2,97)	8,61 (8,26)	—	8,67 (8,69)
C ₂₆ H ₂₃ N ₆ S ₂ O ₂ Co (10)	598,15	52	Yavruağzı	60,44 (60,21)	4,84 (5,05)	16,40 (16,20)	12,54 (12,36)	—
C ₁₉ H ₂₄ N ₄ S ₂ O ₆ Cl ₂ Ni (11)	566,97	119	Yeşil	9,3 (60,21)	5,46 (5,05)	14,62 (16,20)	10,45 (12,36)	9,74 (10,26)
C ₁₉ H ₂₀ N ₄ S ₂ O ₄ Cl ₂ Cu H₂L⁵	259,36	108	Açık kahve	96,2 (54,35)	4,03 (4,03)	14,63 (14,63)	11,16 (11,16)	10,26 (10,26)
C ₁₃ H ₁₃ N ₃ SO (12)	739,88	167	Sarı-yeşil	37,84 (38,15)	3,85 (4,04)	9,18 (9,37)	10,35 (10,72)	8,89 (9,81)
C ₂₈ H ₃₃ N ₆ S ₂ O ₈ ClNi (13)	842,64	172	Yeşil	86,7 (40,69)	3,60 (40,25)	3,60 (9,88)	10,04 (11,31)	12,15 (11,21)
C ₂₆ H ₂₄ N ₆ S ₂ O ₁₀ Cl ₂ Cu ₂ (14)	588,89	191	Kahverengi	53,6 (40,25)	5,27 (5,05)	15,90 (16,20)	12,28 (12,36)	—
C ₁₉ H ₁₈ N ₄ S ₂ O ₈ ClCo H₂L⁶	348,47	174	Beyaz	59,50 (60,21)	5,27 (5,05)	15,90 (16,20)	12,28 (12,36)	—
C ₂₀ H ₂₀ N ₄ S (15)	578,90	228	Turuncu	45,63 (45,45)	3,98 (4,49)	10,80 (11,36)	8,25 (8,67)	7,31 (7,93)
C ₁₉ H ₁₈ N ₄ S ₂ O ₈ ClCo H₂L⁷	243,27	121	Beyaz	50,4 (37,06)	3,33 (2,87)	9,80 (9,97)	7,14 (7,61)	14,39 (15,08)
C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₂ (15)	578,90	228	Turuncu	27,5 (37,06)	2,88 (2,88)	9,61 (9,61)	9,74 (9,74)	9,36 (9,36)
C ₂₆ H ₂₄ N ₆ O ₄ ClCo H₂L⁸	332,41	189	Beyaz	70,5 (38,75)	3,08 (3,08)	9,51 (9,51)	10,89 (10,89)	10,01 (10,01)
C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O (15)	578,90	228	Turuncu	69,40 (68,94)	5,60 (5,78)	15,75 (16,08)	9,27 (9,20)	—
C ₂₆ H ₂₄ N ₆ O ₄ ClCo H₂L⁹	332,41	189	Beyaz	22,6 (64,19)	5,23 (5,39)	17,67 (17,27)	—	—
C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O (15)	578,90	228	Turuncu	53,47 (53,94)	4,02 (4,18)	15,08 (14,52)	—	9,80 (10,18)
C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O (15)	332,41	189	Beyaz	71,99 (72,27)	5,73 (6,06)	17,12 (16,85)	—	—

Ligantların tamamı DMSO, 1,4-dioksan, THF, kloroform ve piridin içerisinde çözünürken, petrol eteri, hekzan, dietileter ve karbon tetraklorür içerisinde çözünmemektedir.

3.2. Komplekslerin İletkenlik ve Manyetik Moment Çalışmaları

Komplekslerin manyetik moment ölçümleri terazinin özel tüpü homojen olarak 1,7-2,0 cm yüksekliğe kadar doldurularak oda sıcaklığında (20-25 °C) gerçekleştirildi

ve manyetik momentler Bohr Manyetonu (B.M.) cinsinden hesaplandı. $1 \mu_B = eh/4\pi m = 9,274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ (veya JT^{-1})'dir (Ölmez ve Yılmaz 2008). İletkenlik ölçümleri metanol içerisinde hazırlanan $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ 'lık çözeltilerde gerçekleştirildi.

Elde edilen komplekslerin deneysel manyetik moment (μ_d) ve iletkenlik ölçümlerine ait veriler Tablo 3.2.1'de görülmektedir.

Tablo 3.2.1. Elde edilen komplekslerin iletkenlik ve manyetik moment değerleri.

Bileşik	No	İletkenlik, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$	μ_d , B.M
$[\text{Fe}(\text{HL}^{1-})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	(1)	16	3,24
$[\text{Co}(\text{L}^{1-})(\text{HL}^{1-})]$	(2)	25	Diyamanyetik
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-})_2](\text{ClO}_4)_2$	(3)	209	0,54
$[\text{Ni}(\text{HL}^{1-})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(4)	119	2,66
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{1-})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(5)	220	1,79
$\text{Ni}(\text{HL}^{2-})(\text{ClO}_4) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	(6)	50	2,72
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L}^{2-})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	(7)	213	0,85
$[\text{CoCl}(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{L}^{1-})]\text{ClO}_4$	(8)	121	Diyamanyetik
$[\text{Co}(\text{L}^{4-})(\text{HL}^{4-})]$	(9)	17	Diyamanyetik
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{4-})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(10)	184	3,13
$[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^{4-})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(11)	98	1,64
$[\text{Ni}(\text{HL}^{5-})(\text{H}_2\text{L}^{5-})]\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	(12)	71	2,69
$[\text{Cu}_2(\text{HL}^{5-})_2](\text{ClO}_4)_2$	(13)	161	1,02
$[\text{Co}(\text{HL}^{4-})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$	(14)	94	Diyamanyetik
$[\text{Co}(\text{HL}^{7-})_2]\text{Cl}$	(15)	82	Diyamanyetik

3.3. Ligantlar ve Komplekslerin FT-IR Spektrum Verileri

2-ABA (http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi, 2009) ve sentezlenen bileşiklerin $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında potasyum bromür disk yapılarak kaydedilen FT-IR spektrumlarına ait önemli IR spektrum verileri Tablo 3.3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.3.1. 2-ABA, INAP, INAT, INAF, elde edilen ligantlar ve komplekslerin FT-IR spektrum verileri (cm⁻¹).

Bileşik	N-H	O-H (H ₂ O)	H-C=N (^H >C<)	>CH ₂	C=O	C=N imin	C=N oksim	N-O	M-N	M-O
2-ABA^a	3399 3379 3326 3282	—	—	2913 2876	—	—	—	—	—	—
INAP	—	3286	2908	—	1680	—	1650	984	—	—
INAT	—	3186	2901	—	1594	—	1543	930	—	—
INAF	—	3181	2915	—	1627	—	1554	1020	—	—
H₂L¹	3399 3261	3192	2905	2864, 2766	—	—	1606	947	—	—
(1)	b	(3376)	b	b	—	1618	1597	935	514	440
(2)	c	—	c	c	—	1617	1584	964	458	—
(3)	3286 3214 3141	3463	2929	2901 2844	—	1615	1576	935	531	—
(4)	—	(3375)	2974	2882	1736	1639	1580	948	537	—
(5)	—	(3198) (3452) (3428) 3293 3169	2921	2817 2884 2739	1713 d	1610 1641 1614	1565 1584 1572	931 961 940	513	—
H₂L².H₂O	3434 3361	3282 (2800- 2300)	2974	2897 2860	—	1640	1596	990	—	—
(6)	c	3412	c	c	—	1619	1597	891	522	441
(7)	3310 3228	(3435) 3105	b	b	—	1614	1589	1009	498	—
(8)	—	3434 3228	c	c	—	1621	1598	999	447	—
H₂L⁴	3393 3264	3190	2917	2866, 2769	—	—	1606	937	—	—
(9)	c	—	c	c	—	1618	1580	941	458	—
(10)	—	(3385) 3224 3105	2978	2868 2726	d	1630	1576 1565	1017 951	527	—
(11)	—	(3413) 3174	b	b	d	1616	1582 1565	1017 1007	564	—
H₂L⁵	3432 3357	3231	2999	2950 2889	—	1639	1594	996	—	—
(12)	3322 3252	(3404) 3101	2917	2884 2848	—	1612	1589 1578	940	555	461
(13)	3309 3244	—	c	c	—	1614	1589	939	563	447
(14)	—	(3432) 3207	b	b	—	1621	1588 1529	1021 993	506	—
H₂L⁶	3369 3321	—	(2954)	2889 2851	—	—	—	—	—	—
H₂L⁷	3391 3270	3196	2970	2881	—	—	1605	968	—	—
(15)	3397 3207 3109	—	c	c	—	c	1594	1028	535	—
H₂L⁹	3373 3338 3312	—	(2929)	2868 2844	—	—	—	—	—	—

a: http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi, 2009, b: Geniş su pikinden dolayı gözlenmemiştir., c: Gözlenmemiştir., d: Çözücünün tam olarak uzaklaşmamasından kaynaklanan piklerdir.

3.4. LC-MS Çalışmaları

Sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi ile metanol içerisinde alınan yedi adet ligant ve onbeş adet komplekse ait kütle spektrumları eklerde yer almaktadır.

3.5. Ligantlar ve Komplekslerin UV-Visible Spektrum Verileri

Sentezlenen ligant ve komplekslerin UV-visible spektrumları metanol içerisinde yaklaşık $1,5 \times 10^{-3}$ - $7,82 \times 10^{-6}$ M'lık çözeltileri hazırlanarak kaydedildi. Bu spektrumlardan elde edilen veriler Tablo 3.5.1'de verildi.

Tablo 3.5.1. Elde edilen ligant ve komplekslerin UV-visible spektrum verileri.

Bileşik	No	λ_{max} , nm (ϵ , 10^4 L mol ⁻¹ cm ⁻¹)			
		d-d	Yük aktarım	$\pi \rightarrow \pi^*$	n \rightarrow π^*
H₂L¹	—	—	—	212 (3,10), 244 (1,40), 298 (0,35)	—
[Fe(HL ¹) ₂].H ₂ O	(1)	619 (0,29), 577* (0,28)	—	203 (4,88), 244 (2,63)	347 (0,75)
[Co(L ¹)(HL ¹)]	(2)	521 (0,06)	414 (0,42)	202 (7,42), 280 (3,88)	341 (1,49)
[Cu ₂ Cl ₂ (H ₂ L ¹) ₂](ClO ₄) ₂	(3)	577 (0,12)	438 (0,48)	211 (4,20), 277*(2,30)	319 (4,12)
[Ni(HL ¹)(H ₂ O) ₂]Cl.C ₄ H ₈ O ₂ .2H ₂ O	(4)	458*(0,02)	—	210 (2,81), 239 (1,67), 275 (1,11)	326 (0,66)
[Cu(H ₂ L ¹)(H ₂ O) ₂]Cl ₂ .H ₂ O	(5)	592 (0,04)	418 (0,23)	207 (3,76), 239 (1,83), 274 (1,72)	320 (1,55)
H₂L².H₂O	—	—	—	213 (3,50), 244 (1,90), 296 (0,48)	—
Ni(HL ²)(ClO ₄).C ₂ H ₅ OH	(6)	576 (0,01)	396 (0,30)	205 (2,91), 231* (1,42), 278 (1,81)	339 (2,28)
[Cu ₂ Cl ₂ (H ₂ L ²)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂	(7)	578 (0,11)	437 (0,50)	203 (6,86), 276*(2,46)	323 (4,14)
[CoCl(ClO ₄)(H ₂ L ¹)]ClO ₄	(8)	449 (0,34)	—	207 (3,65), 289 (3,73)	371(2,71)
H₂L⁴	—	—	—	208 (2,80), 242 (1,85), 296 (0,31)	—
[Co(L ⁴)(HL ⁴)]	(9)	524*(0,05)	417*(0,48)	204 (4,19), 289 (3,03)	355 (1,99)
[Ni(H ₂ L ⁴)(H ₂ O) ₂]Cl ₂ .2H ₂ O	(10)	548* (0,01)	—	201 (4,74), 243 (1,98)	317 (1,35)
[CuCl(H ₂ L ⁴)]Cl.2H ₂ O	(11)	582 (0,03)	437 (0,22)	204 (2,85), 242* (1,59)	330 (1,79)
H₂L⁵	—	—	—	207 (2,95), 240 (1,74), 293 (0,67)	340 (0,29)
[Ni(HL ⁵)(H ₂ L ⁵)]ClO ₄ .C ₂ H ₅ OH.H ₂ O	(12)	—	394* (0,39)	203 (5,85), 243 (2,85), 303 (1,91)	—
[Cu ₂ (HL ⁵) ₂](ClO ₄) ₂	(13)	578 (0,03)	429 (0,25)	203 (2,22), 244 (1,07)	341 (1,16)
[Co(HL ⁴)(OH)(H ₂ O)]ClO ₄	(14)	440 (0,38)	396 (3,50)	203 (3,58), 301 (2,89)	359 (2,92)
H₂L⁶	—	—	—	211 (3,45), 246 (2,72), 297 (0,55)	—
H₂L⁷	—	—	—	208 (2,92), 238 (1,26), 295 (0,30)	—
[Co(HL ⁷) ₂]Cl	(15)	—	420 (0,52)	203 (5,76), 294 (5,03)	355 (3,49)
H₂L⁹	—	—	—	211 (3,14), 247 (2,05), 295 (0,47)	—

* : Omuz

3.6. Ligantlar ve Komplekslerin $^1\text{H-NMR}$ Spektrum Verileri

Daha önce literatürde yeralan üç α -karbonil oksim, yeni yedi ligant ve üç kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları, çözücü olarak DMSO- d_6 ve iç standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılarak oda sıcaklığında alındı. Bu spektrumlardan elde edilen veriler Tablo 3.6.1’de görülmektedir.

Tablo 3.6.1. 2-ABA, INAP, INAT, INAF, elde edilen ligantlar ve bazı komplekslerin $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri (δ , ppm; J, Hz).

Bileşik	OH	H-C=N ($^{\text{H}}>\text{C}<$)	Tiyonil	Fenil	Furil	NH	>CH ₂	NH ₂
2-ABA ^a	—	—	—	7,07; 7,02; 6,69; 6,65, 4H	—	—	3,85	4,80- 4,15; 1,75- 1,25
INAP	12,68 s, 1H	8,02 s, 1H	—	7,95 dd, J = 8,4, 1,2, 2H; 7,64 t, J = 7,4, 1H; 7,51 t, J = 7,8, 2H	—	—	—	—
INAT	12,77 s, 1H	7,97 s, 1H	8,09 dd, J = 3,8, 1,0, 1H; 8,06 dd, J = 5,0, 1,0, 1H; 7,25 t, J = 5,0, 1H	—	—	—	—	—
INAF	12,68 s, 1H	8,08 s, 1H	—	—	8,01 d, J = 2,4, 1H; 7,61 t, J = 2,4, 1H; 6,76-6,74 m, 1H	—	—	—
H ₂ L ¹	10,81 s, 1H	7,42 s, 1H	—	7,57 d, J = 7,2, 2H; 7,31 t, J = 7,6, 2H; 7,23 t, J = 7,6, 1H; 6,90 td, J = 7,2, 1,6, 1H; 6,72 t, J = 7,0, 2H; 6,45 td, J = 7,6, 1,2, 1H; 7,69-7,11 m, 18H	—	6,60 s, 1H 3,17- 2,99 y, 1H;	3,57 AB system, J = 17,0, 2H	—
[Co(L ¹)(HL ¹)]	—	6,89 s, 2H	—	7,69-7,11 m, 18H	—	7,32- 7,26, 1H	4,82 m, 4H	7,49- 7,43, 2H
H ₂ L ² .H ₂ O	**	8,02 s, 1H	—	7,95 d, J = 6,8, 2H; 7,64 t, J = 7,6, 1H; 7,51 t, J = 7,6, 2H; 6,98 d, J = 7,6, 1H; 6,91 td, J = 7,6, 1,6, 1H; 6,58 dd, J = 8,0, 0,8, 1H; 6,48 td, J = 7,2, 1,2, 1H	—	—	3,60 s, 2H	5,11s, y, 2H

Tablo 3.6.1 (devam)

Bileşik	OH	H-C=N (^H >c<)	Tiyonil	Fenil	Furil	NH	>CH ₂	NH ₂
H₂L⁴	10,91 s, 1H	7,45 s, 1H	7,41 dd, J=5,2, 1,2, 1H; 7,06 dd, J=3,4, 1,2, 1H; 6,92 m, 1H	6,89 dd, J = 7,4, 1,6, 1H; 6,75 d, J = 7,2, 1H; 6,68 dd, J = 8, 1,2, 1H; 6,47 td, J = 7,2, 1,2, 1H	—	6,71 s, 1H; 3,29- 3,24 m, 1H	3,76- 3,61 m, 2H	—
[Co(L ⁴)(HL ⁴)]	—	7,14 s, 2H	7,38-7,31 m, 6H	7,19-6,97 m, 8H	—	7,46, 1H	5,11 m, 4H	7,77 2H
H₂L⁵	**	7,95 s, 1H	8,08 dd, J=4,0, 1,2, 1H; 8,05 dd, J= 4,8, 1,2, 1H; 7,24 dd, J= 4,0, 4,0, 1H	6,98 dd, J= 7,6, 1,2, 1H; 6,90 dt, J=7,6, 1,6, 1H; 6,57 dd, J= 7,6, 1,2, 1H; 6,47 dt, J=7,4, 1,2, 1H	—	—	3,60 s, 2H	5,10 s, y, 2H
H₂L⁶	—	(4,20 d, J=12,4, 1H)	7,43 dd, J=1,6, 1,2, 1H; 7,07 dd, J=1,2, 0,8, 1H; 6,91-6,84 m, 3H; 6,77 d, J= 8, 2H; 6,70 d, J=7,2, 1H; 6,64 d, J= 7,6, 1H; 6,48 td, J= 7,4, 1,2, 1H; 6,44 td, J= 7,4, 1,2, 1H	—	—	6,41 s, 1H; 5,18s, 1H; 3,15 dd, J= 5,2, 4,8, 1H; 1,97 m, 1H	3,90- 3,58 m, 4H	—
H₂L⁷	10,97 s, 1H	7,41 s, 1H	—	6,67 d, J= 8, 1H; 6,47 d, J=3,2, 1H; 6,37 q, 1H; 6,31 q, 1H	7,60 d, J= 0,8, 1H; 6,89 t, J=7,8, 1H; 6,76 d, J= 7,2, 1H	6,49 s, 1H; 3,75 s, 1H	3,69 d, J= 16,8, 1H; 3,56 d, J=16,4; 1H	—
[Co(HL ⁷) ₂]Cl	—	7,36 s, 2H	—	7,39 t, 2H; 7,10 m, 2H; 6,94 d, 2H; 6,41 d, 2H	8,16 d, 2H; 7,55 d, 2H; 6,86 q, 2H	—	5,46 d, 2H; 5,15 d, 2H	7,14, 4H
H₂L⁹	—	(4,28 d, J= 9,2, 1H)	—	7,59 d, J=1,2, 1H; 6,88 q, 2H; 6,78 d, J=7,2, 1H; 6,72 d, J=7,2, 2H; 6,61 d, J=8, 1H; 6,48 m, 2H; 6,36 s, 2H	—	6,13 s, 1H; 5,13 s, 1H; 3,03 d, J=7,2, 1H; 2,09 y, 1H	3,85- 3,45 m, 4H	—

*: http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi, 2009; **: gözlenememiştir.; s: singlet, d: dublet, t:triplet, m: multiplet, q: quartet, y: yayvan

3.7. Ligantlar ve Bazı Komplekslerin ¹³C-NMR Spektrum Verileri

Daha önce literatürde yer alan üç α-karbonil oksim ve yeni yedi ligant ile üç kompleksin ¹³C-NMR spektrumları, çözücü olarak DMSO-d₆ ve iç standart olarak TMS kullanılarak oda sıcaklığında alındı. Bu spektrumlardan elde edilen veriler Tablo 3.7.1'de verildi.

Tablo 3.7.1. 2-ABA, INAP, INAT, INAF, elde edilen ligantlar ve bazı komplekslerin ^{13}C -NMR spektrum verileri (δ , ppm).

Bileşik	$\geq\text{CH}_2$	Tiyonil (C)	Fenil (C)	Furil (C)	$>\text{C}=\text{N}$	H-C=N	R-C=N (R-C=O)
2-ABA*	44,95	—	146,29-115,85 (6C)	—	—	—	—
INAP	—	—	136,54-128,85 (4C)	—	—	148,18	(189,49) R=Ph
INAT	—	141,13- 128,96 (4C)	—	—	—	147,86	(180,56) R=Th
INAF	—	—	—	149,33- 113,20 (4C)	—	150,98	(175,28) R=Fu
H_2L^1	42,34	—	144,00-115,02 (10C)	—	71,25	152,90	—
$[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{HL}^1)]$ (2C)	53,60	—	139,11-123,20 (20C)	—	—	139,63 (2C)	174,58 (2C) R=Ph
$\text{H}_2\text{L}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	43,72	—	147,24-115,03 (10 C)	—	—	148,18	189,59 R=Ph
H_2L^4	42,08	143,03- 125,93 (4C)	149,33-114,87 (4C)	—	69,59	151,82	—
$[\text{Co}(\text{L}^4)(\text{HL}^4)]$ (2C)	53,71	133,04- 131,17 (8C)	138,98-123,23 (12C)	—	—	139,60 (2C)	165,78 (2C) R=Th
H_2L^5	43,66	141,23- 128,90 (4C)	147,23-115,05 (6C)	—	—	147,81	180,67 R=Th
H_2L^6	45,75, 41,81	—	146,99-115,01 (15C)	—	72,82 72,24	—	—
H_2L^7 $[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]\text{Cl}$ (2C)	42,23 53,82	—	150,28-108,41 (10C) 146,80-112,98 (20C)	—	68,29	155,38 146,34 (2C)	— 159,43 (2C) R=Fu
H_2L^9	45,80, 42,16	—	154,74-110,56 (15 C)	—	71,52, 70,76	—	—

*: http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi, 2009; Ph: fenil, Th: tiyonil, Fu: furil

3.8. Ligantlar ve Bazı Komplekslerin Termik Analiz Verileri

Elde edilen yedi adet ligant ve sekiz adet kompleksin termik analizleri kuru hava atmosferinde, 25-1000 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dakika ısıtma hızı ile, referans olarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanılarak gerçekleştirildi. Bu bileşiklerin termik analiz eğrilerinden elde edilen veriler Tablo 3.8.1’de sunuldu.

Tablo 3.8.1. Elde edilen ligantlar ve bazı komplekslerin termik analiz verileri.

Bileşik	Sıcaklık Bölgesi (°C)	DTA _{max} (°C)	Ayrılan Grup	Bulunan Kütle Kaybı %	Hesaplanan Kütle Kaybı %	Bulunan Toplam Kütle Kaybı %	Hesaplanan Toplam Kütle Kaybı %	Bozunma Ürünü
H_2L^1	125-167 167-421	150 (-) 338 (-)	—	13,4 48,0	—	— 99,9	100	—
$[\text{Fe}(\text{HL}^1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	421-596 26-110 110-296	490 (-), 551 (-) 90 ^a (+) 141 (-), 183 (-)	— H_2O	38,5 2,8 28,4	— 3,1	— 86,7	— 86,6	— Fe_2O_4
$[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{HL}^1)]$	296-480 480-863 194-234 234-494 494-615	431 (-) 805 ^a (-) 224 (-) 408 ^a (-) 567 (-)	—	53,7 1,8 25,5 12,7 51,5	—	— 89,7	— 89,5	— CoO

Tablo 3.8.1 (devam)

Bileşik	Sıcaklık Bölgesi (°C)	DTA maks. (°C)	Ayrılan Grup	Bulunan Kütle Kaybı %	Hesaplanan Kütle Kaybı %	Bulunan Toplam Kütle Kaybı %	Hesaplanan Toplam Kütle Kaybı %	Bozunma Ürünü
[Ni(HL ¹⁺)(H ₂ O) ₂]Cl ₂ .C ₄ H ₈ O ₂ .2H ₂ O	25-70	48 (+)	2 H ₂ O	6,1	5,6			
	70-185	170 ^a (-)	—	18,9	19,4			
	185-193	191 (-)	—	9,0	—			
	193-385	298 (-)	—	7,2	—	90,9	88,3	NiO
	385-467	431 ^a (-)	—	5,2	—			
	467-589	507 (-)	—	44,5	—			
[Cu(H ₂ L ¹⁺)(H ₂ O) ₂]Cl ₂ .H ₂ O	25-103	93 (+)	H ₂ O	3,3	3,1			
	103-124	109 (+)	H ₂ O	3,4	3,1			
	124-142	134 (+)	H ₂ O	2,7	3,1	85,7	86,1	CuO
	142-177	161 (-)	—	4,7	—			
	177-303	221 (+)	—	12,9	—			
	303-427	375 (-), 394 (-)	—	11,9	—			
H ₂ L ² .H ₂ O	427-809	577 (-)	—	46,8	—			
	63-109	87 (+)	H ₂ O	6,1	6,6			
	109-138	131 (-)	—	7,2	—	100	100	—
	138-427	391 (-)	—	46,7	—			
H ₂ L ⁴	427-641	531 (-), 600 (-)	—	40,0	—			
	125-158	141 (-)	—	14,2	—			
	158-378	346 (-)	—	32,9	—	100	100	—
[Co(L ⁴⁺)(HL ⁴⁺)]	378-666	574 (-)	—	52,9	—			
	153-221	210 (-)	—	26,0	—			
	221-476	374 (-)	—	8,0	—			
	476-597	550 (-)	—	52,5	—	88,6	87,0	CoO
[Ni(H ₂ L ⁴⁺)(H ₂ O) ₂]Cl ₂ .2H ₂ O	597-752	687 (-)	—	2,1	—			
	26-81	71 (+)	4 H ₂ O	13,4	14,2			
	81-165	153 (+)	—	7,4	—			
	165-192	181 (-)	—	9,2	—	86,5	87,5	NiO
	192-465	440 (-)	—	13,1	—			
[CuCl(H ₂ L ⁴⁺)]Cl ₂ .2H ₂ O	465-550	518 (-)	—	43,4	—			
	26-107	62 (+)	2H ₂ O	4,0	6,4			
	107-127	121 (-)	—	6,0	—			
	127-282	230 ^a (-)	—	5,7	—	86,3	86,0	CuO
	282-392	350 ^a (-)	—	12,8	—			
	392-462	411 ^a (-)	—	4,4	—			
H ₂ L ⁵	462-657	514 (-)	—	53,4	—			
	46-105	101 (+)	H ₂ O	1,0	—			
	105-153	119 (-)	—	11,3	—			
	153-452	295 (-), 370 (-), 396 (-)	—	47,3	—	100	100	—
	452-647	560 (-)	—	40,4	—			
H ₂ L ⁶	119-394	180 (-), 193 (-)	—	48,5	—			
	394-641	559 (-), 572 (-)	—	49,1	—	97,6	100	—
H ₂ L ⁷	110-130	124 (-)	—	17,1	—			
	130-407	260 ^a (-)	—	24,5	—	100	100	—
	407-619	551 (-)	—	58,4	—			
[Co(HL ⁷⁺) ₂]Cl	128-255	230 (-)	—	27,1	—	87,8	86,1	Co ₃ O ₄
	255-673	436 (+), 528 (-), 585 (-)	—	60,7	—			
	673-953	921 (+)	—	1,5	1,0	89,3	87,0	CoO
H ₂ L ⁹	98-433	166 (-), 187 (-), 248 (-)	—	51,0	—	100	100	—
	433-703	607 (-)	—	49,0	—			

(+) : Endotermik; (-) : Ekzotermik; (a) : DTG_{maks.} (°C)

3.9. Biyolojik Bulgular

H_2L^1 , H_2L^4 , $[Co(L^1)(HL^1)]$ (**2**), $[Cu(H_2L^{1''})(H_2O)_2]Cl_2.H_2O$ (**5**) ve $[Co(L^4)(HL^4)]$ (**9**) bileşiklerinin antibakteriyel ve antifungal aktivitelerinin araştırılması çözücü olarak DMSO'in kullanıldığı agar ditch difüzyon tekniği (Perez ve ark. 1990) ile gerçekleştirilmiştir. Pozitif kontrol olarak bakteriler için tetracycline (30µg) ve kanamycine (30µg), funguslar (maya ve küf) için nystatin (100U) kullanılmıştır. Sonuçlar standart antibiyotikler ile kıyaslanmıştır.

Tablo 3.9.1. Bakteri ve fungusların gelişmeleri üzerine tez kapsamında sentezlenen bazı ligant ve komplekslerin etkileri (inhibisyon bölgesi, mm) (100µg/disk).

Mikroorganizmalar	H_2L^1	(2)	(5)	H_2L^4	(9)	Nystatin 100U/disc	Tetracycline 30µg/disc	Kanamycine 30µg/disc
Gram-positive bakteri								
Bacillus subtili	-	9	7	7	9		35	25
Bacillus cereus	-	13	10	8	9		30	20
Staphylococcus aureus	-	7	12	7	7		30	26
Nocardia asteroides	8	11	11	10	11		22	40
Gram-negative bakteri								
Escherichia coli	7	8	10	8	8		28	28
Enterobacter aeroginasa	-	7	10	-	7		28	32
Proteus vulgaris	7	7	10	7	7		10	8
Citrobacter freundii	7	7	10	7	7		20	28
Fungi								
Candida albicans (maya)	-	8	9	7	8	20		
Aspergillus niger (küf)	-	-	-	-	-	22		

3.10. Çıkış Maddeleri İçin Belirlenen Verilerin Değerlendirilmesi

INAP, **INAT** ve **INAF** için Tablo 3.3.1’de belirtilen FT-IR spektrum verileri Tablo 1.4.2.1’deki literatürlerle ve literatür değerleriyle uyum içerisindedir. ^1H -NMR spektrum verileri ise **INAP** için Лиепиньш ve arkadaşlarının ve Bonnafous ve arkadaşlarının (Лиепиньш ve ark. 1978, Bonnafous ve ark. 1984), **INAT** için Chhakkar ve Kakkar’ın (Chhakkar ve Kakkar 1991) ve **INAF** için Лиепиньш ve arkadaşlarının ve Chhakkar ve Kakkar’ın (Лиепиньш ve ark. 1978, Chhakkar ve Kakkar 1994) yaptığı çalışmalarda bulunan değerlerle uyumludur. Bu α -karbonil oksimler için oksim grubuna ait -OH protonu, ^1H -NMR spektrumunda D_2O ile yerdeğiştirme gerçekleştirilerek tespit edilmiştir.

INAP, **INAT** ve **INAF** için DMSO-d_6 içerisinde alınan ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde sırasıyla 189,49, 180,56 ve 175,28 ppm’de gözlenen $\text{C}=\text{O}$ grubunun karbon atomuna ait kimyasal kayma değerleri, 148,18, 147,86 ve 150,98 ppm’de gözlenen $\text{C}=\text{N}$ grubunun karbon atomuna ait kimyasal kayma değerleri (Tablo 3.7.1) Erdik’in değerleri ile uyumludur (Erdik 1998).

3.11. Ligantlar İçin Belirlenen Verilerin Değerlendirilmesi

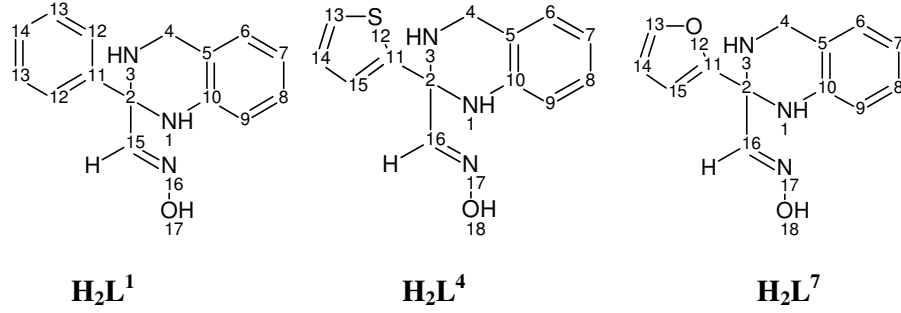
3.11.1. 1,2,3,4-Tetrahidrokinazolin grubuna sahip olan oksim ligantları;

2-fenil-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim (H_2L^1),

2-tiyofen-2-il-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim (H_2L^4) ve

2-furan-2-il-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim (H_2L^7)

H_2L^1 , H_2L^4 ve H_2L^7 ligantlarının yapıları (Şekil 3.11.1.1) elementel analiz, termik analiz, FT-IR spektrum, UV-visible spektrum, LC-MS, ^1H -NMR spektrum ve ^{13}C -NMR spektrum verileri kullanılarak aydınlatıldı. H_2L^1 ligantının karakterizasyonunda DEPT, COSY ve HMQC spektrumlarından da yararlandı.



Şekil 3.11.1.1. 1,2,3,4-Tetrahidrokinazolin grubuna sahip olan **H₂L¹**, **H₂L⁴** ve **H₂L⁷** ligantlarının yapısı.

3.11.1.1. Bazı fiziksel verilerin ve elementel analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

H₂L¹, **H₂L⁴** ve **H₂L⁷** ligantlarının bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları Tablo 3.1.1’de verilmiştir. **H₂L¹**, **H₂L⁴** ve **H₂L⁷** ligantlarının bozunma noktası aralığı 147-121 °C’dir. Tablo 3.1.1’den de görülebileceği gibi **H₂L¹** ligantının verimi diğer ligantlara göre oldukça yüksektir. İzonitrozoasetofenon ile gerçekleştirilen tepkimede diğerlerinden farklı olarak 2-fenil-1,1’,2,2’,3,3’,4,4’-oktahidro-2,2’-bikinazolin (**H₂L³**) bileşiğinin oluşmaması **H₂L¹** ligantının veriminin yüksek çıkmasında etkilidir. Ayrıca (1E,2E)-{[2-(aminometil)fenil]imino}(fenil)etanal oksim monohidrat (**H₂L².H₂O**) ligantı da bir süre sonra **H₂L¹** ligantına dönüşürken (1E,2Z)-{[2-(aminometil)fenil]imino}(tiyofen-2-il)etanal oksim (**H₂L⁵**)’de **H₂L⁴** bileşiğine dönüşüm gözlenmemektedir. **H₂L⁴** için S miktarı da dahil olmak üzere, ligantların hesaplanan C, H ve N miktarları deneysel elementel analiz sonuçları ile uyum içerisindedir.

3.11.1.2. FT-IR spektrum verilerinin değerlendirilmesi

H₂L¹, **H₂L⁴** ve **H₂L⁷** ligantlarının FT-IR spektrumlarındaki (Ek-1) karakteristik pikler (Tablo 3.3.1) literatürdeki verilenlerle benzerlik içerisindedir.

H_2L^1 'in FT-IR spektrumunda, N-H gerilme titreşimleri 3399, 3261 cm^{-1} 'de orta şiddette keskin pikler olarak, O-H gerilme titreşimi 3192 cm^{-1} 'de, aldehit grubunun H-C gerilme titreşimi 2905 cm^{-1} 'de, $>\text{CH}_2$ grubunun gerilme titreşimleri 2864, 2766 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{N}_{\text{oksim}}$ gerilme titreşimi 1606 cm^{-1} 'de ve oksim N-O grubunun gerilme titreşimi 947 cm^{-1} 'de görülmektedir.

H_2L^4 ligantının FT-IR spektrumu incelendiğinde bu titreşimlerden N-H gerilme titreşimleri 3393, 3264 cm^{-1} 'de, O-H gerilme titreşimi 3190 cm^{-1} 'de, aldehit grubunun H-C gerilme titreşimi 2917 cm^{-1} 'de, $>\text{CH}_2$ grubunun gerilme titreşimi 2866, 2769 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{N}_{\text{oksim}}$ gerilme titreşimi 1606 cm^{-1} 'de ve oksim N-O grubunun gerilme titreşimi 937 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

H_2L^7 ligantının FT-IR spektrumunda ise N-H gerilme titreşimleri 3391, 3270 cm^{-1} 'de keskin pikler olarak, O-H gerilme titreşimi 3196 cm^{-1} 'de, aldehit grubunun H-C gerilme titreşimi 2970 cm^{-1} 'de, $>\text{CH}_2$ grubunun gerilme titreşimi 2881 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{N}_{\text{oksim}}$ gerilme titreşimi 1605 cm^{-1} 'de ve oksim N-O grubunun gerilme titreşimi 968 cm^{-1} 'de saptanmıştır.

Belirlenen veriler kinazolin halkası içeren yapıların literatür değerleri (Coskun ve Çetin 2004, Çolak ve ark. 2007) ve oksim grubu içeren yapıların değerleriyle (Çolak ve ark. 2007, Erdik 1998) uyum içerisindedir.

Ligantların FT-IR spektrumlarında $\text{C}=\text{O}$ fonksiyonel gruba ait gerilme titreşiminin gözlenmemesi ve tek bir $\text{C}=\text{N}$ gerilmesinin bulunması kinazolin halkası oluşumunu desteklemektedir.

3.11.1.3. Kütle spektrumu verilerinin değerlendirilmesi

H_2L^1 , H_2L^4 ve H_2L^7 ligantlarının teorik molekül ağırlıkları sırasıyla 253,31, 259,36 ve 243,27 g/mol olup bu ligantlara ait kütle spektrumlarında (Ek-2) $[\text{M}]^+$ iyon piki sırasıyla 253,8, 259,7 ve 243,8 m/z olarak görülmektedir. Bu değerler düşünülen yapıların doğruluğunu desteklemektedir.

3.11.1.4. UV-visible spektrumu verilerinin değerlendirilmesi

$\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$, $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^4$ ve $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$ ligantlarının UV-visible spektrumları (Ek-3) metanol içerisinde 1×10^{-4} M'lık çözeltileri hazırlanarak kaydedildi. UV-visible spektrumları ve Tablo 3.5.1 incelendiğinde ligantlar için $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait bant maksimumları 298-295 nm, 244-238 nm ve 212-208 nm aralıklarında görülmektedir.

3.11.1.5. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilerinin değerlendirilmesi

$\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$, $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^4$ ve $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$ ligantlarının integrasyonu yapılmış $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (Ek-4) incelendiğinde $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$ için belirlenen onbeş adet proton, $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^4$ ve $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$ için saptanan onüç adet proton kapalı formüller ile uyumludur. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında 10,97-10,81 ppm aralığında singlet bir pik olarak görülen oksim grubuna ait O-H protonu literatürdeki oksim O-H protonu değerleri ile benzerdir (Deveci ve İrez 1996, Çolak ve ark. 2007). Ligantlara ait aldehit protonu ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$ için C(15)-H, $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^4$ ve $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$ için C(13)-H) 7,45-7,42 ppm aralığında singlet bir pik olarak saptanmıştır. Aromatik C-H protonları sırasıyla $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$ için 7,57-6,45 ppm, $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^4$ için 6,89-6,47 ppm ve $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$ için 6,67-6,31 ppm kimyasal kayma aralığında rezonansa gelmektedir. $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^4$ 'teki tiyonil halkasının C-H protonları için kimyasal kayma değerleri 7,41-6,92 ppm ve $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$ 'deki furil halkasının C-H protonları için kimyasal kayma değerleri 7,60-6,76 ppm arasındadır. Bu ligantların $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında, iki farklı bölgede integrasyon değeri birer adet protona karşılık gelen N-H protonunun gözlenmesi 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin halkasının oluşumunu gösteren bir delildir. N(1)-H protonu $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$ için 6,60 ppm'de, $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^4$ için 6,71 ppm'de ve $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$ için 6,49 ppm'de singlet bir pik olarak, N(3)-H protonu ise $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$ için 3,17-2,99 ppm arasında geniş bir bant, $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^4$ için 3,29-3,24 ppm arasında multipllet ve $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$ için 3,75 ppm'de singlet bir pik olarak görülmektedir. Ligantlardaki 4 nolu karbon atomuna bağlı protonların 3,76-3,56 ppm civarında rezonansa geldiği görülmektedir (Coskun ve Çetin 2004).

$\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$, $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^4$ ve $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$ ligantlarının D_2O ile yerdeğiştirme gerçekleştirilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında her ligant için OH ve NH protonlarına ait toplam üç pik kaybolmaktadır. Bu da OH ve NH protonları için belirlenen kimyasal kayma değerlerin

doğruluğunu göstermektedir. N(1)-H ve N(3)-H protonları için belirlenen kimyasal kayma değerleri 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin halkasının Tablo 1.4.3.10'daki literatür değerleriyle, O-H ve H-C(15) protonları için saptanan kimyasal kayma değerleri de Tablo 1.4.3.1'deki aldehit protonuna sahip oksim gruplarının literatür değerleriyle uyum içerisinde dir. Ligantların $^1\text{H-NMR}$ verileri topluca Tablo 3.6.1'de verilmiştir.

Ayrıca H_2L^1 ligantının alınan $^1\text{H-}^1\text{H}$ -homonükleer korelasyon spektrumu (COSY) yardımıyla bu liganttaki her bir protonun yeri tam olarak belirlenmiştir.

3.11.1.6. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu verilerinin değerlendirilmesi

H_2L^1 ligantında 12 nolu iki C atomu ve 13 nolu iki C atomu birbirine eşdeğerdir. Bu nedenle H_2L^1 'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında (Ek-5) toplam on üç adet C piki gözlenmektedir. H_2L^4 ligantında eşdeğer karbon atomu görülmemesine rağmen $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda aynı kimyasal kayma değerine sahip karbon atomları nedeniyle onbir adet karbon piki vardır. H_2L^7 ligantında ise eşdeğer karbon atomu bulunmayıp, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda toplam on üç adet C piki gözlenmektedir. H_2L^1 ligantının bir tane $>\text{CH}_2$, sekiz tane $-\text{CH}$ karbonundan dolayı alınan DEPT spektrumunda (Ek-6) toplam dokuz tane protonlu karbon atomu gözlenmektedir. H_2L^1 ligantının $^{13}\text{C-NMR}$, DEPT ve HMQC spektrumları (Ek-6) incelendiğinde protonlu karbon atomlarından aldehit karbonunun 152,90 ppm'de, aromatik karbon atomlarının 128,73-115,02 ppm arasında, 4 nolu karbonun 42,34 ppm'de, protonsuz karbon atomlarından 11 nolu karbonun 144,00 ppm'de, 10 nolu karbonun 143,69 ppm'de, 5 nolu karbonun 120,72 ppm'de ve kinazolin halkasının oluşumunu gösteren 2 nolu karbonun 71,25 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir (Tablo 3.7.1).

Sırasıyla H_2L^4 ve H_2L^7 için aldehit karbon atomu 151,82 ve 155,38 ppm, 2 nolu karbon atomu 69,59 ve 68,29 ppm, 4 nolu karbon atomu ise 42,08 ve 42,23 ppm kimyasal kayma değerlerine sahiptir. H_2L^4 için tiyonil ve fenil halkalarına ait karbon atomları 149,33-114,87 ppm arasında, H_2L^7 için furil ve fenil halkalarına ait karbon atomları ise 150,28-108,41 ppm arasında gözlenmektedir (Tablo 3.7.1).

Her üç ligant için 147,54-186,72 ppm arasında ikinci bir azometin karbon atomuna ait kimyasal kaymanın gözlenmemesi ve buna karşılık 2 nolu karbon atomunun 71,25-68,29 ppm arasında rezonansa gelmesi bu ligantlardaki 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin halkası oluşumunu doğrular. ^{13}C -NMR spektrumlarında aldehit karbonları için belirlenen değerler Tablo 1.4.3.5'deki literatür değerleriyle ve 2 ile 4 nolu karbon atomları için belirlenen değerler Tablo 1.4.3.10'daki literatür değerleriyle oldukça uyumludur.

3.11.1.7. Termik analiz verilerinin değerlendirilmesi

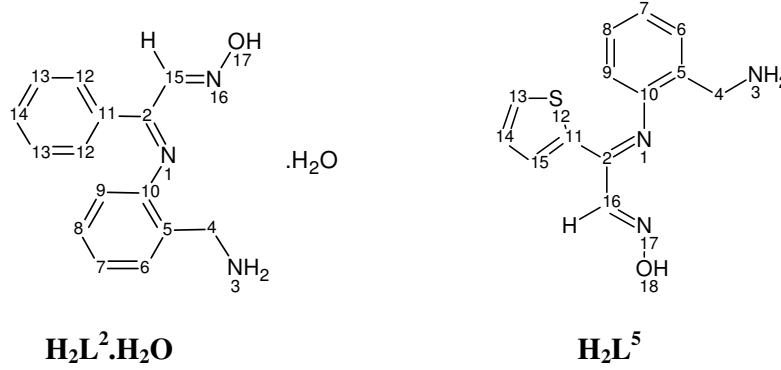
H_2L^1 , H_2L^4 ve H_2L^7 ligantlarının kuru hava atmosferinde, 10 °C/dakika ısıtma hızı ile elde edilen termik analiz eğrilerinden (Ek-7) erime olmaksızın üç basamakta bozunduğu ve DTA eğrilerinden bu basamakların ekzotermik olduğu görülmektedir (Tablo 3.8.1). Yapılarında su bulunmayan ligantlardan H_2L^1 ve H_2L^4 'de 125 °C'ye kadar herhangi bir kütle kaybı bulunmamaktadır. H_2L^7 'de ise kütle kaybı 110 °C'de başlamaktadır. İlk bozunma basamağının karakteristik piki H_2L^1 için 125-167 °C sıcaklık aralığında 150 °C, H_2L^4 için 125-158°C sıcaklık aralığında 141 °C ve H_2L^7 için 110-130 °C sıcaklık aralığında 124 °C'dir (Tablo 3.8.1).

3.11.2. α -İmino oksim ligantları;

(1E,2E)-{[2-(aminometil)fenil]imino}(fenil)etanal oksim monohidrat ($\text{H}_2\text{L}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve

(1E,2Z)-{[2-(aminometil)fenil]imino}(tiyofen-2-il)etanal oksim (H_2L^5)

Birer α -imino oksim olan $\text{H}_2\text{L}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve H_2L^5 'in yapıları (Şekil 3.11.2.1) elementel analiz, termik analiz, FT-IR spektrum, UV-visible spektrum, LC-MS, ^1H -NMR spektrum ve ^{13}C -NMR spektrum verileri kullanılarak aydınlatıldı. H_2L^5 ligantının karakterizasyonunda DEPT, COSY, HMQC ve HMBC spektrumlarından da yararlanıldı.



Şekil 3.11.2.1. α -İmino oksim ligantları $\text{H}_2\text{L}^2.\text{H}_2\text{O}$ ve H_2L^5 'in yapıları.

3.11.2.1. Bazı fiziksel verilerin ve elementel analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

$\text{H}_2\text{L}^2.\text{H}_2\text{O}$ ve H_2L^5 ligantlarının kapalı formülleri, bozunma noktaları, renkleri, verimleri, molekül ağırlıkları ve elementel analiz verileri Tablo 3.1.1'de verilmektedir. $\text{H}_2\text{L}^2.\text{H}_2\text{O}$ ve H_2L^5 ligantlarının belirlenen bozunma noktaları sırasıyla 127 ve 108 °C'dir. Tablo 3.1.1'den de görülebileceği gibi ligantların verimi diğer türlerin varlığı nedeniyle yüksek değildir. $\text{H}_2\text{L}^2.\text{H}_2\text{O}$ ligantı bir süre sonra H_2L^1 ligantına dönüşürken H_2L^5 'de H_2L^4 bileşiğine dönüşüm gözlenmemektedir. Elementel analiz sonuçları $\text{H}_2\text{L}^2.\text{H}_2\text{O}$ molekülünün yapısındaki bir mol suyun varlığını desteklemektedir. H_2L^5 için S miktarı da dahil olmak üzere ligantlar için hesaplanan C, H ve N miktarları deneysel elementel analiz sonuçlarıyla uyum içerisindedir.

3.11.2.2. FT-IR spektrumu verilerinin değerlendirilmesi

$\text{H}_2\text{L}^2.\text{H}_2\text{O}$ ligantının FT-IR spektrumunda (Ek-1) N-H gerilme titreşimleri keskin pikler halinde 3434 ve 3361 cm^{-1} 'de, O-H gerilme titreşimi 3282 cm^{-1} 'de, aldehit grubunun H-C gerilme titreşimi 2974 cm^{-1} 'de, $>\text{CH}_2$ grubunun gerilme titreşimleri 2897 ve 2860 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ gerilme titreşimi 1640 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{N}_{\text{oksim}}$ gerilme titreşimi 1596 cm^{-1} 'de ve oksim N-O grubunun gerilme titreşimi 990 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (Tablo 3.3.1). 2800-2300 cm^{-1} bölgesinde gözlenen geniş bant yapıdaki su molekülünün varlığını kanıtlamaktadır.

$\mathbf{H_2L^5}$ ligantının FT-IR spektrumunda ise N-H gerilme titreşimleri 3432 ve 3357 cm^{-1} 'de keskin pikler olarak, O-H gerilme titreşimi 3231 cm^{-1} 'de, aldehit grubunun H-C gerilme titreşimi 2999 cm^{-1} 'de, $>\text{CH}_2$ grubunun gerilme titreşimleri 2950 ve 2889 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ gerilme titreşimi 1639 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{N}_{\text{oksim}}$ gerilme titreşimi 1594 cm^{-1} 'de ve oksim N-O grubunun gerilme titreşimi 996 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

α -İmino oksim ligantları için belirlenen O-H, $\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$, $\text{C}=\text{N}_{\text{oksim}}$ ve N-O titreşim değerleri Tablo 1.4.2.2 deki literatür değerleri ile uyum içerisindedir.

3.11.2.3. Kütle spektrumu verilerinin değerlendirilmesi

$\mathbf{H_2L^2.H_2O}$ ligantının molekül ağırlığı 271,32 g/mol olup kütle spektrumunda (Ek-2) $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ iyon piki 253,9 m/z olarak gözlenirken, $\mathbf{H_2L^5}$ ligantının molekül ağırlığı 259,36 g/mol olup kütle spektrumunda (Ek-2) $[\text{M}]^+$ iyon piki 259,7 m/z olarak görülmektedir. Bu değerler molekül ağırlıklarının doğruluğunu göstermektedir.

3.11.2.4. UV-visible spektrumu verilerinin değerlendirilmesi

$\mathbf{H_2L^2.H_2O}$ ve $\mathbf{H_2L^5}$ ligantlarının UV-visible spektrumu metanol içerisinde 1×10^{-4} M'lık çözeltileri hazırlanarak kaydedildi. Ek-3'de verilen UV-visible spektrumları ve Tablo 3.5.1 incelendiğinde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin $\mathbf{H_2L^2.H_2O}$ ligantında 296, 244 ve 213 nm'de bant maksimumlarına sebep olduğu görülürken, $\mathbf{H_2L^5}$ ligantında bu geçişler için bant maksimumları 293, 240 ve 207 nm'dedir. (Tablo 3.5.1). Ayrıca $\mathbf{H_2L^5}$ 'in UV-visible spektrumunda imin grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin bant maksimumu 340 nm'de gözlenmektedir.

3.11.2.5. ^1H -NMR spektrumu verilerinin değerlendirilmesi

$\mathbf{H_2L^2.H_2O}$ ve $\mathbf{H_2L^5}$ bileşiklerinin integrasyonu yapılmış ^1H -NMR spektrumlarında (Ek-4) oksim grubuna ait $-\text{OH}$ protonu gözlenmemektedir. $\mathbf{H_2L^2.H_2O}$ ve $\mathbf{H_2L^5}$

ligantlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde yapılarındaki aldehit protonunun singlet birer pik olarak sırasıyla 8,02 ve 7,95 ppm'de, N(3)-H protonlarının geniş bir bant olarak 5,11 ve 5,10 ppm'de ve 4 nolu karbon atomuna bağlı protonların singlet birer pik olarak 3,60 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir (Tablo 3.6.1).

D_2O ile yerdeğiştirme gerçekleştirildiğinde $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında kendilerine ait pikin kaybolduğu görülen $-\text{NH}_2$ protonlarının spektrumda tek bir yerde gözlenmesi düşünülen imino oksim yapılarını desteklemektedir. $-\text{NH}_2$ protonlarının beklenene göre daha zayıf alanda çıkması ise yapıda hidrojen bağına akla getirmektedir. Aynı spektrumlarda $\text{H}_2\text{L}^2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ligantına ait aromatik C-H protonlarının kimyasal kayma değerleri 7,95-6,48 ppm aralığında görülürken, H_2L^5 'de fenil C-H protonlarının kimyasal kayma değerleri 6,98-6,47 ppm, tiyonil C-H protonlarının kimyasal kayma değerleri 8,08-7,24 ppm aralığındadır. Burada H_2L^5 ligantı için belirlenen değerlerde $^1\text{H-}^1\text{H}$ -homonükleer korelasyon spektrumundan da (COSY) yararlanılmıştır.

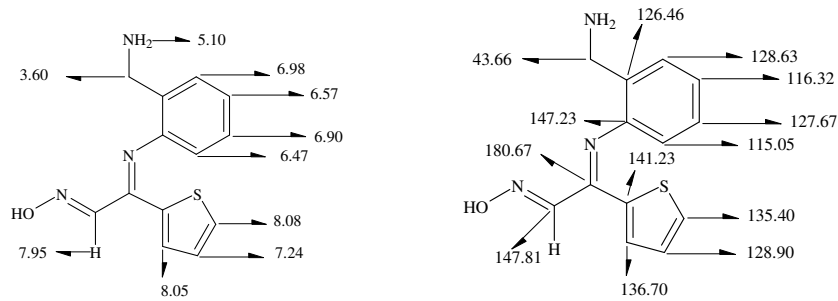
$^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında aldehit protonu için saptanan değerler Tablo 1.4.3.1'deki, 4 nolu karbon atomuna bağlı protonlar için belirlenen değerler ise Tablo 1.4.3.3'deki literatür değerleri ile uyumludur.

3.11.2.6. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu verilerinin değerlendirilmesi

$\text{H}_2\text{L}^2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve H_2L^5 ligantlarının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında (Ek-5) toplam on üçer adet karbon piki olduğu görülür. Buradan $\text{H}_2\text{L}^2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ligantında eşdeğer karbon atomlarının bulunduğu, H_2L^5 ligantında ise eşdeğer karbon atomunun bulunmadığı sonucu çıkar. H_2L^5 ligantındaki bir tane $>\text{CH}_2$, sekiz tane $-\text{CH}$ karbonundan dolayı, bu ligantın alınan DEPT spektrumunda (Ek-6) toplam dokuz adet protonlu karbon atomu gözlenirken, dört adette protonsuz karbon atomu bulunmaktadır. Ligantların $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları incelendiğinde 2 nolu karbon atomunun sırasıyla 189,59 ve 180,67 ppm'de, aldehit karbon atomunun sırasıyla 148,18 ve 147,81 ppm'de ve 4 nolu karbon atomunun sırasıyla 43,72 ve 43,66 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir (Tablo 3.7.1). 2 Nolu karbon atomu için belirlenen kimyasal kayma değerleri ve 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin halkası meydana geldiğinde bu karbon atomu için 71-68

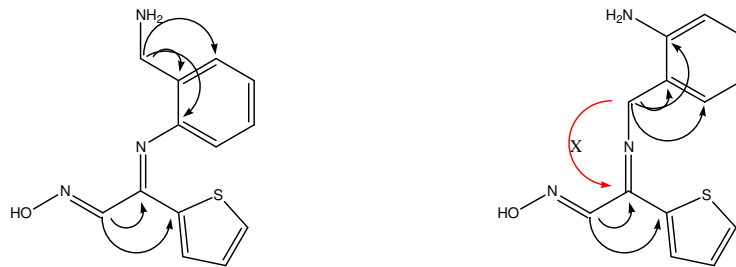
ppm arasında gözlenmesi gereken pikin spektrumlarında bulunmaması α -imino oksim oluşumuna birer delildir.

$\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2 \cdot \mathbf{H}_2\mathbf{O}$ 'da aromatik karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri 147,24-115,03 ppm arasında gözlenmektedir. $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^5$ 'de ise tiyonil grubunun karbon atomlarının 141,23-128,90 ppm arasında, fenil grubunun karbon atomlarının 147,23-115,05 ppm arasında rezonansa geldiği DEPT ve HMQC spektrumları yardımıyla da tam olarak belirlenmiştir. Şekil 3.11.2.6.1'de $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^5$ ligantı için HMQC temelli korelasyonlar görülmektedir.



Şekil 3.11.2.6.1. $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^5$ için HMQC temelli korelasyonlar.

Ek-6'da verilen HMBC spektrumdan ise $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^5$ 'in yapısında **benzilamin tipi zincir oluşumunun** olduğu saptanmıştır. Şekil 3.11.2.6.2'de bazı karakteristik HMBC korelasyonları görülmektedir. $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2 \cdot \mathbf{H}_2\mathbf{O}$ 'da da benzer yapı söz konusudur.



Şekil 3.11.2.6.2. $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^5$ için bazı karakteristik HMBC korelasyonları.

Her iki ligantın ^{13}C -NMR spektrumlarında 2 nolu karbon atomu ve aldehit karbon atomu için belirlenen değerler Tablo 1.4.3.5'deki ve 4 nolu karbon atomu için belirlenen değer de Göblyös ve arkadaşlarının saptadığı değerle (Göblyös ve ark. 2002) oldukça uyumludur.

3.11.2.7. Termik analiz verilerinin değerlendirilmesi

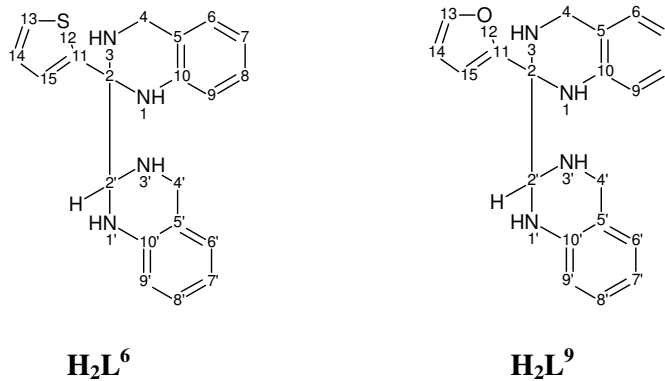
α -İmino oksim ligantları $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2 \cdot \mathbf{H}_2\mathbf{O}$ ve $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^5$ için kuru hava atmosferinde ve $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızı ile elde edilen termik analiz eğrilerinden (Ek-7) her iki ligantın da, sudan kaynaklanan kütle kaybı dışında kalan basamaklarda ekzotermik olarak bozunduğu görülmektedir. $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2 \cdot \mathbf{H}_2\mathbf{O}$ ligantının TG eğrisinde $63\text{-}109^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında gözlenen ve DTA eğrisine göre pik maksimumu 87°C olan endotermik basamak suyun %6,1'lik (hesaplanan % 6,6) kütle kaybıyla ayrıldığını göstermektedir. $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^5$ ligantının TG eğrisinde ise $46\text{-}105^\circ\text{C}$ arasında görülen ve DTA eğrisinde endotermik bir pike sebep olan %1'lik kütle kaybı bize bu ligantın yapısında da bir miktar su olduğunu ifade eder (Tablo 3.8.1).

3.11.3. 1,1',2,2',3,3',4,4'-Oktahidro-2,2'-bikinazolin ligantları;

2-tiyofen-2-il-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktahidro-2,2'-bikinazolin ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^6$) ve

2-furan-2-il-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktahidro-2,2'-bikinazolin ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^9$)

$\mathbf{H}_2\mathbf{L}^6$ ve $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^9$ bileşiklerinin yapıları (Şekil 3.11.3.1) elementel analiz, termik analiz, FT-IR spektrum, UV-visible spektrum, LC-MS, $^1\text{H-NMR}$ spektrum ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum verileri kullanılarak aydınlatıldı.



Şekil 3.11.3.1. 1,1',2,2',3,3',4,4'-Oktahidro-2,2'-bikinazolin bileşikleri $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^6$ ve $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^9$ 'un yapıları.

3.11.3.1. Bazı fiziksel verilerin ve elementel analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

$\mathbf{H}_2\mathbf{L}^6$ ve $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^9$ bileşiklerinin kapalı formülleri, bozunma noktaları, renkleri, verimleri, molekül ağırlıkları ve elementel analiz sonuçları Tablo 3.1.1'de verilmektedir. $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^6$ ve $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^9$ için saptanan bozunma noktaları sırasıyla 174 ve 189 °C'dir.

$\mathbf{H}_2\mathbf{L}^6$ için S miktarı da dahil olmak üzere bileşiklerin hesaplanan C, H, N miktarları deneysel elementel analiz sonuçlarıyla uyum içerisindedir (Tablo 3.1.1).

3.11.3.2. FT-IR spektrumu verilerinin değerlendirilmesi

$\mathbf{H}_2\mathbf{L}^6$ ve $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^9$ bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında (Ek-1) N-H gerilme titreşimleri 3373-3312 cm^{-1} aralığında keskin pikler olarak, $>\text{CH}_2$ gruplarının gerilme titreşimleri 2889-2844 cm^{-1} aralığında ve -C-N- titreşimleri 1350-1006 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir. Aynı spektrumlarda $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^6$ ve $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^9$ için sırasıyla C(2')-H gerilme titreşimleri 2954 ve 2929 cm^{-1} 'de görülmektedir (Tablo 3.3.1). Oksim ve imin gruplarına ait -C=N ve oksim grubuna ait N-O ve O-H gerilme titreşimlerinin spektrumlarında görülmemesi belirlenen yapının oluşumuna bir delildir.

3.11.3.3. Kütle spektrumu verilerinin değerlendirilmesi

Molekül ağırlığı 348,47 g/mol olan $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^6$ bileşiğinin kütle spektrumunda $[\text{M}]^+$ iyon piki 348,2 m/z olarak görülürken molekül ağırlığı 332,41 g/mol olan $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^9$ bileşiğinin kütle spektrumunda $[\text{M}-4]^+$ iyon piki 328,9 m/z olarak görülmektedir (Ek-2).

3.11.3.4. UV-visible spektrumu verilerinin değerlendirilmesi

$\mathbf{H}_2\mathbf{L}^6$ ve $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^9$ bileşiklerinin metanol içerisinde 1×10^{-4} M'lık çözeltisi hazırlanarak kaydedilen UV-visible spektrumları incelendiğinde (Ek-3) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait bant

maksimumlarının $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^6$ ligantında 297, 246 ve 211 nm'de, $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^9$ ligantında ise 295, 247 ve 211 nm'de olduğu görülür (Tablo 3.5.1).

3.11.3.5. $^1\mathbf{H}$ -NMR spektrumu verilerinin değerlendirilmesi

$\mathbf{H}_2\mathbf{L}^6$ ve $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^9$ 'un $^1\mathbf{H}$ -NMR spektrumları incelendiğinde (Ek-4) her ikisinde toplam yirmi adet protona sahip olduğu görülmektedir. Bileşiklerdeki fenil, tiyonil ve furil halka protonları 7,59-6,36 ppm arasında kimyasal kayma gösterir. $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^6$ 'da 2' nolu karbon atomuna bağlı olan proton 4,20 ppm'de, kinazolin halkasına ait olan N(1)-H, N(1')-H, N(3)-H ve N(3')-H protonları sırasıyla 6,41 ppm, 5,18 ppm, 3,15 ppm ve 1,97 ppm'de ve her iki $>\text{CH}_2$ grubu protonları 3,90-3,58 ppm arasında rezonansa gelirken, $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^9$ 'da 2' nolu karbon atomuna bağlı olan proton 4,28 ppm'de, kinazolin halkasına ait olan N(1)-H, N(1')-H, N(3)-H ve N(3')-H protonları sırasıyla 6,13 ppm, 5,13 ppm, 3,03 ppm ve 2,09 ppm'de ve her iki $>\text{CH}_2$ grubu protonları 3,85-3,45 ppm arasında rezonansa gelmektedir (Tablo 3.6.1).

$\mathbf{H}_2\mathbf{L}^6$ ve $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^9$ bileşiklerinde N(1)-H, N(1')-H, N(3)-H ve N(3')-H protonları D_2O ilavesiyle kaybolmaktadır (Ek-4).

Her iki bileşiğin $^1\mathbf{H}$ -NMR spektrumunda dört adet NH, iki adet $>\text{CH}_2$ grubu protonunun gözlenmesi, aromatik halka protonunun beklenenden dört adet fazla oluşu, oksim grubuna ait aldehit protonunun ve hidroksil protonlarının gözlenmemesi belirtilen yapıların doğruluğunu göstermektedir. Ayrıca NH ve $>\text{CH}_2$ grubu protonları için belirlenen kimyasal kayma değerleri Tablo 1.4.3.10'daki literatür değerleriyle oldukça uyumludur

3.11.3.6. $^{13}\mathbf{C}$ -NMR spektrumu verilerinin değerlendirilmesi

$\mathbf{H}_2\mathbf{L}^6$ ve $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^9$ bileşiklerinin $^{13}\mathbf{C}$ -NMR spektrumları (Ek-5) incelendiğinde, $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^6$ 'da fenil ve tiyonil halkası karbonlarının 146,99-115,01 ppm arasında, $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^9$ 'da fenil ve furil halkası karbonlarının 154,74-110,56 ppm arasında rezonansa geldiği

görülmektedir. $\mathbf{H_2L^6}$ bileşiğinde sırasıyla 2 ve 2' nolu karbon atomları 72,82 ve 72,24 ppm'de, 4 ve 4' nolu karbon atomları 45,75 ve 41,81 ppm'de rezonansa gelirken, $\mathbf{H_2L^9}$ bileşiğinde bu karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 71,52, 70,76, 45,80 ve 42,16 ppm'dir (Tablo 3.7.1).

Her iki bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda 2 ve 2' nolu karbon atomlarına ve iki adet $>\text{CH}_2$ grubu karbon atomuna ait piklerin gözlenmesi, aromatik halka karbonunun beklenenden fazla oluşu, oksim grubuna ait aldehit karbonunun gözlenmemesi belirtilen yapıların doğruluğunu göstermektedir. Ayrıca 2 ve 2' nolu karbon atomlarına ve $>\text{CH}_2$ gruplarına ait karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri Tablo 1.4.3.10'daki literatür değerleriyle uyumludur.

3.11.3.7. Termik analiz verilerinin değerlendirilmesi

$\mathbf{H_2L^6}$ ve $\mathbf{H_2L^9}$ bileşiklerinin kuru hava atmosferinde ve 10°C /dakika ısıtma hızı ile elde edilen termik analiz eğrilerinden (Ek-7), $\mathbf{H_2L^6}$ 'nın $119\text{-}641^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ve $\mathbf{H_2L^9}$ 'un $98\text{-}703^\circ\text{C}$ sıcaklık (Tablo 3.8.1) aralığında ekzotermik basamaklarla bozunduğu görülmektedir.

**3.12. $[\text{Fe}(\text{HL}^1)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{HL}^1)]$ (2),
 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2$ (3), $[\text{Ni}(\text{HL}^{1'})](\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4),
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{1'})](\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (5), $\text{Ni}(\text{HL}^2)(\text{ClO}_4)\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (6),
 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (7), $[\text{CoCl}(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{L}^{1'})]\text{ClO}_4$ (8)
 $[\text{Co}(\text{L}^4)(\text{HL}^4)]$ (9), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{4'})](\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10),
 $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^{4'})]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (11), $[\text{Ni}(\text{HL}^5)(\text{H}_2\text{L}^5)]\text{ClO}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (12),
 $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)_2](\text{ClO}_4)_2$ (13), $[\text{Co}(\text{HL}^{4'})](\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\text{ClO}_4$ (14) ve
 $[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]\text{Cl}$ (15) Kompleksleri İçin Belirlenen Verilerin Değerlendirilmesi**

Sentezlenen toplam onbeş yeni kompleksin [(1)-(15)] yapıları, elementel analiz, FT-IR, UV-Vis., LC-MS, manyetik moment ve iletkenlik yöntemleriyle, bu yöntemlere

ek olarak altı kompleksin AAS, dokuz kompleksin ICP-OES, üç kompleksin $^1\text{H-NMR}$, üç kompleksin $^{13}\text{C-NMR}$, iki kompleksin DEPT, bir kompleksin COSY ve sekiz kompleksin termik analiz yöntemiyle aydınlatıldı. Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak yapısal formüller önerildi.

3.12.1. Bazı fiziksel verilerin ve elementel analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

Elde edilen onbeş kompleksin kapalı formülleri, molekül ağırlıkları, bozunma noktaları, renkleri, verimleri, elementel analiz sonuçları, AAS veya ICP-OES verileri Tablo 3.1.1’de verilmektedir. Tablo 3.1.1’den de görülebileceği gibi verimlerin dağılımı %96,2-27,5’dir. Komplekslerin bozunma noktaları 248-52 °C sıcaklık aralığında olup beklenildiği gibi genelde ligantlarından yüksek çıkmıştır. Elementel analiz sonucu bulunan C, H, N ve S miktarları hesaplanan değerlerle oldukça uyumludur. AAS veya ICP-OES ile belirlenen metal miktarları da bu verileri ve önerilen yapıları desteklemektedir.

3.12.2. Komplekslerin iletkenlik ve manyetik moment ölçümlerinin değerlendirilmesi

Sentezlenen komplekslerin iletkenlik ölçümleri yapılarak elde edilen sonuçlar toplu halde Tablo 3.2.1’de sunulmuştur. Geary’e göre 1×10^{-3} M çözeltiler kullanarak metanolde gerçekleştirilen ölçümlerde 1:1 elektrolitler için iletkenlik aralığı 80-115 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ iken 2:1 elektrolitler için iletkenlik aralığı 160-220 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ’dir (Geary 1971).

Bu değerlere göre çalışmada elde edilen sonuçlar önerilen yapılarla uyumludur ve (4), (8), (11), (14) ve (15) nolu kompleksler 1:1, (3), (5), (7), (10) ve (13) nolu kompleksler 1:2 elektrolit iken, (1), (2), (6) ve (9) nolu kompleksler elektrolit değildir. Ayrıca, iletkenlik değerinin Geary’nin önerdiği sınır alt limitine (Geary 1971) yakın olması nedeniyle (12) nolu kompleksin de 1:1 elektrolit olduğu söylenebilir.

Manyetik moment ölçümleri, komplekslerin geometrik yapıları hakkında bilgi vermektedir. Bu nedenle sentezlenen komplekslerin manyetik moment ölçümleri yapılarak Tablo 3.2.1’de verilmiştir.

(1) Nolu demir kompleksinin manyetik momenti 3,24 B.M. olarak belirlenmiştir. Bu değer in oktahedral geometride dört eşleşmemiş elektrona sahip yüksek spin d^6 metal iyonu için hesaplanan 4,90 B.M. değerinden küçük olması yapıda Fe(II) ($t_{2g}^4 e_g^2$) iyonlarını içeren kompleksin yanı sıra, bir miktar düşük spin Fe(III) ($t_{2g}^5 e_g^0$) iyonlarını içeren kompleks karışımının varlığını düşündürür.

(2), (8), (9), (14) ve (15) nolu kobalt kompleksleri diyamanyetiktir. Bu sonuçlar kobalt(II) klorür heksahidrat ile gerçekleştirilen tepkimelerde bir süre sonra havanın oksijeni yardımıyla kobaltın 2+ yükeltgenme basamağından 3+ yükeltgenme basamağına yükseltildiğini ve kristal alan teoriye göre eşleşmemiş elektronu bulunmayan $t_{2g}^6 e_g^0$ elektron dizilişindeki Co(III)’ün oktahedral komplekslerini göstermektedir.

(4), (6), (10) ve (12) nolu nikel komplekslerinin manyetik moment değerleri sırasıyla 2,66, 2,72, 3,13 ve 2,69 B.M. olarak ölçülmüştür. Bu değerler merkezdeki metal iyonunun spin manyetik moment (μ_s) değeri 2,83 B.M.’a yakındır ve (4) nolu komplekste tetrahedral, diğerlerinde ise yüksek spin bozulmuş oktahedral geometride Ni(II) komplekslerinin oluşumunu gösterir (Maity ve ark. 2009). Goldcamp ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada bozulmuş oktahedral geometrideki Ni(II) komplekslerinin μ_d değeri 2,62-3,33 B.M. aralığında belirlenmiştir (Goldcamp ve ark. 2003). Aly d^8 sistemindeki yüksek spin Ni(II) kompleksi için μ_d değerini 2,67 B.M. olarak saptamıştır (Aly 1999a).

(3), (5), (7), (11) ve (13) nolu bakır kompleksleri için ölçülen manyetik moment değerleri sırasıyla 0,54, 1,79, 0,85, 1,64 ve 1,02 B.M.’dur. (5) ve (11) nolu komplekslerin değerleri, bir eşleşmemiş elektronu bulunan d^9 metal iyonu için hesaplanan 1,73 B.M. değeri ile uyumludur. Diğer komplekslerin manyetik moment değerlerinin 1,73 B.M. değerinden oldukça düşük olması komplekslerde dimerik ve

polimerik türleri düşündürür. Bu çalışmada diğer üç Cu(II) kompleksi dimerik yapıda önerilmiştir.

Literatürde bakır kompleksleri için bu tür sonuçlar mevcuttur. Örneğin, Akagi ve arkadaşları elde ettikleri Cu(II) komplekslerinde μ_d değerlerini 0,48 ve 1,07 olarak belirtmiştir (Akagi ve ark. 2004).

3.12.3. Komplekslerin FT-IR spektrumu verilerinin değerlendirilmesi

Elde edilen komplekslerin FT-IR spektrumları değerlendirilerek toplu halde Tablo 3.3.1'de sunulmuştur. Bileşiklere ait spektrumlar Ek-1'de verilmiştir.

(1), (4), (5), (7), (10), (11), (12) ve (14) komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde maksimumları $3452-3375 \text{ cm}^{-1}$ aralığında değişen ve yapıdaki su molekülünü gösteren geniş bantlar, komplekslerde $3600-3000 \text{ cm}^{-1}$ 'deki karakteristik gerilim titreşimlerinin belirlenmesini genelde engeller. FT-IR spektrumlarında gözlenen su moleküllerinin varlığı elementel analiz ve bazı komplekslerin termik analiz sonuçlarıncı da desteklenmektedir.

Su moleküllerinin yapıda bulunduğu bazı komplekslerde dahil olmak üzere gerek α -imino oksim kompleksleri olsun gerekse 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin halkası içeren ligantların komplekslerinde halkanın kompleks oluşumu ile açılması sonucu oluşan $-\text{NH}_2$ gruplarına ait N-H gerilme titreşimleri $3397-3109 \text{ cm}^{-1}$ aralığında belirlenmiştir. Bu gerilme titreşimlerinin ligant spektrumlarındaki değerler ile karşılaştırıldığında zayıf alana kayması, amin gruplarının azot atomları üzerinden metal iyonuna koordinasyonun gerçekleştiğinin bir delilidir (Maity ve ark. 2009).

(3), (5), (7), (8), (10), (11) ve (12) nolu kompleks spektrumlarında $3463-3101 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen oksim grubunun O-H gerilme titreşimi bu komplekslerin oluşumu ile ligant yapısındaki oksim grubuna ait protonun kopmadığını ve ligantların oksim grubunun oksijen atomu üzerinden koordinasyona girmediğini gösterir.

(4) Nolu kompleksin FT-IR spektrumunda 1736 ve 1713 cm^{-1} 'de gözlenen C=O gerilme titreşimleri yapıda etilasetat varlığını göstermektedir. Elementel analiz ve termik analiz sonuçları da etilasetat varlığını doğrulamaktadır.

1,2,3,4-tetrahidrokinazolin halkası içeren ligantlar ile elde edilen komplekslerinin spektrumlarında halka açılmasıyla yeni pikler ortaya çıkmıştır. 1641-1610 cm^{-1} bölgesindeki bu pikler yeni bir imin grubunun oluşması sonucu gözlenen C=N_{imin} gerilme titreşimlerine aittir.

H₂L².H₂O ve **H₂L⁵** ligantıyla oluşturulan komplekslerde 1621-1612 cm^{-1} bölgesinde gözlenen C=N_{imin} grubunun gerilme titreşimi ligant spektrumlarında (**H₂L².H₂O** için 1640 cm^{-1} ve **H₂L⁵** için 1639 cm^{-1}) gözlenen gerilme titreşimi değerlerine göre daha zayıf alandadır. Bu nedenle **H₂L².H₂O** ve **H₂L⁵** ligantlarının metal iyonlarına imin azot atomu üzerinden koordine olduğu söylenebilir (Mohapatra ve Dash 1990, Deveci ve İrez 1996, Ramadan ve ark. 1997, Bilgin ve ark. 2000, Bilgin ve Gök 2001, El-Tabl 2002, Demir ve Pekacar 2005, Uçan ve ark. 2005, Kitiphaisalnont ve ark. 2006).

Ligantlarda 1606-1594 cm^{-1} aralığında gözlenen ve oksim C=N grubunun gerilme titreşimine ait olan pik, H₂L¹'den elde edilen (2), (3), (4) ve (5) nolu komplekslerde 1584-1576 cm^{-1} aralığında, **H₂L².H₂O**'dan elde edilen (7) ve (8) nolu komplekslerde sırası ile 1589 ve 1598 cm^{-1} 'de, **H₂L⁴**'den elde edilen (9), (10) ve (11) nolu komplekslerde 1582-1576 cm^{-1} aralığında, **H₂L⁵**'den elde edilen (12), (13) ve (14) nolu komplekslerde 1589-1578 cm^{-1} aralığında, **H₂L⁷**'den elde edilen (15) nolu komplekste 1594 cm^{-1} 'de belirlenmiştir. Bu komplekslerde C=N_{oksim} pikinin zayıf alana kayması, ligantların azot atomları üzerinden koordinasyona girdiği şeklinde yorumlanmıştır (Mohapatra ve Dash 1990, Deveci ve İrez 1996, Ramadan ve ark. 1997, Bilgin ve ark. 2000, Bilgin ve Gök 2001, El-Tabl 2002, Demir ve Pekacar 2005, Uçan ve ark. 2005, Kitiphaisalnont ve ark. 2006).

(2), (9) ve (15) nolu komplekslerin spektrumlarında oksim grubuna ait N-O gerilme titreşimi ligant spektrumlarındaki değerlerine göre kuvvetli alana kaymıştır (Mohapatra ve Dash 1990, El-Tabl 2002). Bu da -OH hidrojeninin kopması ve oksim C=N grubunun N atomu üzerinden koordinasyonun gerçekleşmesi sonucu N ile O atomları

arasında çift bağ karakterinin arttığını düşündürmektedir (Kumar ve ark. 1994, Ramadan ve ark. 1997).

Oksim gruplarına ait N-O gerilme titreşimlerinin **(1)**, **(6)**, **(12)** ve **(13)** nolu kompleks spektrumlarındaki gibi belirgin bir şekilde zayıf alana kayması –OH protonunun kopması sonucu oksim grubunun oksijen atomu üzerinden metal iyonuna koordinasyonun kanıtıdır (Abdel-Latif ve ark. 2003).

(3), **(6)**, **(7)**, **(8)**, **(12)**, **(13)** ve **(14)** nolu komplekslerin spektrumlarında sırasıyla $1190-1086\text{ cm}^{-1}$, $1178-1043\text{ cm}^{-1}$, $1117-1084\text{ cm}^{-1}$, $1184-1087\text{ cm}^{-1}$, $1144-1086\text{ cm}^{-1}$, $1145-1085\text{ cm}^{-1}$ ve $1144-1087\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen pikler yapılarıdaki perklorat varlığını doğrular (Uhlig ve Dinjus 1971, Agnus ve ark. 1991, Bilgin ve ark. 2000, Serbest ve ark. 2001, Sreerama ve Pal 2004, Moszner ve ark. 2004, Protasiewyck ve ark. 2005, Maity ve ark. 2008, Maity ve ark. 2009).

Komplekslerde metal-heteroatom bağlarına ait IR bantlarının dalga sayısı aralığı, metal-azot bağları için $564-447\text{ cm}^{-1}$ ve metal-oksijen bağları için $461-440\text{ cm}^{-1}$ 'dir. Ligantların IR spektrumlarında gözlenmeyen bu pikler, kompleks oluşumu sırasında ligantların metal iyonlarına azot ve/veya oksijen atomları üzerinden koordine olduğunu göstermektedir (Mohapatra ve Dash 1990, Uçan ve ark. 2005, Demir ve Pekacar 2005).

3.12.4. Bazı komplekslerin kütle spektrumu verilerinin değerlendirilmesi

Bazı komplekslerin LC-MS ile metanol içerisinde alınan kütle spektrumları Ek-2'de verilmektedir.

(1), **(2)** ve **(9)** nolu komplekslerin kütle spektrumlarında gözlenen sırasıyla 560,0, 562,9 ve 574,9 m/z'lik pikler, bu bileşiklerin $[[\text{Fe}(\text{HL}^1)_2]]^+$, $[[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{HL}^1)]]^+$ ve $[[\text{Co}(\text{L}^4)(\text{HL}^4)]]^+$ iyon pikleridir.

(3) Nolu kompleksin mol kütlesi $903,51\text{ g/mol}$ olup kütle spektrumunda $[[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_3]^+$ iyon piki $807,5\text{ m/z}$ 'de gözlenmektedir.

(4) Nolu kompleks bileşiğinin kütle spektrumunda gözlenen 441,1 m/z piki $[[\text{Ni}(\text{HL}^{1''})]^+$ iyon piki olup $\text{H}_2\text{L}^{1''}$ ligantının oluşumuna ait en büyük delillerden biridir. 473,1 m/z'de görülen pik ise $[\text{Ni}(\text{HL}^{1''})+\text{CH}_3\text{OH}]^+$ iyonuna aittir.

(5) Nolu kompleksin kütle spektrumunda $[(\text{H}_2\text{L}^{1''})-2]^+$ iyon piki 382,8 m/z'de, $[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{1''})]\text{Cl}+1]^+$ iyon piki ise 484,8 m/z'de saptanmıştır.

(6) Nolu kompleksin kütle spektrumunda sırasıyla 474,59 g/mol ve 506,59 g/mol'e karşılık gelen $[\text{Ni}(\text{HL}^2)(\text{ClO}_4).\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{H}_2\text{O}]^+$ ve $[\text{Ni}(\text{HL}^2)(\text{ClO}_4).\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_3\text{OH}]^+$ iyon pikleri yer almaktadır.

(7) Nolu kompleksin mol kütlesi 939,54 g/mol olup kütle spektrumdaki 469,4 m/z'lik pik $[[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4]^+$ iyon pikidir.

(8) Nolu kompleksin kütle spektrumunda 580,8 m/z'de gözlenen pik $[\text{CoCl}(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{L}^{1''})-3]^+$ iyonuna ait iyon pikidir.

(10) Nolu kompleksin kütle spektrumunda görülen 559,4 m/z'lik pik $[[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{4''})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2]^+$ iyon pikidir.

(11) Nolu kompleksin mol kütlesi 566,97 g/mol olup kütle spektrumunda moleküler iyon piki 567,1 m/z'de gözlenmektedir.

(12) Nolu kompleksin kütle spektrumunda gözlenen 742,9 m/z piki $[[\text{Ni}(\text{HL}^5)(\text{H}_2\text{L}^5)]\text{ClO}_4.\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}.\text{H}_2\text{O}+3]^+$ iyon pikidir.

(13) Nolu kompleksin mol kütlesi 842,64 g/mol olup bu kompleksin kütle spektrumunda gözlenen 421,0 m/z'lik pik monomerine ait iyon pikidir.

(14) Nolu kompleksin kütle spektrumunda gözlenen 488,7 m/z'lik pik, bu bileşiğin mol kütlesinden perklorat ayrıldığından kalan $[[\text{Co}(\text{HL}^{4''})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]-1]^+$ iyon piki, (15) nolu kompleksin kütle spektrumunda gözlenen 542,8 m/z'lik pik ise bu bileşiğin mol kütlesinden klorür ayrıldığından kalan $[[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]-1]^+$ iyon pikidir.

3.12.5. Komplekslerin UV-visible spektrumu verilerinin değerlendirilmesi

Sentezlenen komplekslerin UV-visible spektrumları (Ek-3) metanol içerisinde yaklaşık $1,5 \times 10^{-3}$ - $7,82 \times 10^{-6}$ M'lık çözeltileri hazırlanarak kaydedilmiş ve UV-visible spektrum verileri değerlendirilerek toplu halde Tablo 3.5.1'de verilmiştir.

Genel olarak ligantların UV-visible spektrumlarında (H_2L^5 hariç) gözlenmeyen imin azometin grubunun ($C=N_{imin}$) $n-\pi^*$ geçişine ait bantın kompleks spektrumlarında 371-317 nm aralığında gözlenmesi kompleks oluşumu sonucu tetrahidrokinazolin halkası içeren ligantlarda bu halkanın açıldığını ve bütün komplekslerde imin grubunun azot atomundan metal iyonuna bağlanma olduğu gösterir.

Mohamed ve Sharaby oktahedral Fe(II) kompleksi için 645 ve 576 nm olmak üzere iki bant maksimumu belirlemişlerdir (Mohamed ve Sharaby 2006). Bu çalışmada oktahedral geometride önerilen (1) nolu Fe(II) kompleksi için d-d geçişleri 619 ve 577 nm'de saptanmıştır. Yüksek spin Fe(II) komplekslerinde beklenen üçüncü d-d geçişinin, çok zayıf olması nedeniyle gözlenemediği düşünülmektedir.

(2), (9), (14) ve (15) nolu kobalt (III) komplekslerinde bant maksimumları 420-396 nm arasında gözlenen yük aktarım geçişleri söz konusudur. (8) Nolu komplekste yük aktarım geçişi gözlenememiştir. (2) ve (9) nolu komplekslerde bant maksimumları sırasıyla 521 ve 524 nm de belirlenen d-d geçişleri (15) nolu komplekste yük aktarım geçişinin altında kaldığı için saptanamamıştır. (8) ve (14) nolu komplekslerde ise d-d geçişinin bant maksimumu sırasıyla 449 ve 440 nm olarak belirlenmiştir.

(3), (5), (7), (11) ve (13) nolu bakır(II) komplekslerinin UV-Vis spektrumlarında bant maksimumları 438-418 nm arasında yeralan yük aktarım geçişleri ve bant maksimumları 592-577 nm arasında bulunan d-d geçişleri görülmektedir.

(6) ve (12) nolu nikel(II) komplekslerinde yük aktarım geçişinden kaynaklanan bant maksimumu sırasıyla 396 ve 394 nm'de görülürken (4) ve (10) nolu komplekslerde bu geçiş gözlenememektedir. Ayrıca UV-Visible spektrumları incelendiğinde (4) nolu kompleks için 458 nm'de, (6) nolu kompleks için 576 nm'de ve (10) nolu kompleks için 548 nm'de d-d geçişi saptanmıştır. (12) Nolu komplekste nikel'e ait tüm d-d geçişleri ve

(6) nolu komplekste diğer d-d geçişleri yük aktarım geçişinin altında kaldığı ya da IR bölgede olduğu için, (4) ve (10) nolu komplekslerdeki diğer d-d geçişleri ise IR bölgede olduğu için belirlenememiştir.

d-d Geçişleri yasaklı zayıf geçişler olduğundan çoğu komplekste derişimin artırılması sonucu tespit edilmiştir.

3.12.6. Bazı komplekslerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilerinin değerlendirilmesi

(2), (9) ve (15) nolu koordinasyon bileşiklerinin DMSO- d_6 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (Ek-4) değerlendirilerek verileri topluca Tablo 3.6.1'de verilmiştir.

(2), (9) ve (15) nolu kobalt komplekslerinin integrasyonu yapılmış $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde, ligantların $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında 10,97-10,81 ppm aralığında singlet bir pik olarak görülen oksim grubuna ait O-H protonu görülmemektedir (Ek-4). Bu bize kompleks oluşumu ile protonun ayrıldığını gösterir. Aromatik C-H protonları sırasıyla (2) nolu kompleks için 7,69-7,11 ppm, (9) nolu kompleks için 7,19-6,97 ppm ve (15) nolu kompleks için 7,39-6,41 ppm kimyasal kayma aralığında rezonansa gelmektedir. (9) Nolu kompleksteki tiyonil halkalarının C-H protonları için kimyasal kayma değerleri 7,38-7,31 ppm ve (15) nolu kompleksteki furil halkalarının C-H protonları için kimyasal kayma değerleri 8,16-6,86 ppm arasındadır.

Komplekslerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda -NH gruplarının pikleri daha zayıf alana kaymıştır. Bu protonların kimyasal kayma değerlerinin 7,77-7,14 ppm arasında olması komplekslerde kinazolin halkasının açıldığını, **anilin tipi zincir oluşumunun** olduğunu ve bu amin N atomundan (1 nolu N atomu) metal iyonuna koordinasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Komplekslerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, ligantların 3 pozisyonundaki -NH protonları gözlenememektedir.

Aldehit protonu (H_2L^1 için C(15)-H, H_2L^4 ve H_2L^7 için C(13)-H) komplekslerde 7,36-6,89 ppm aralığında singlet bir pik olarak saptanmıştır (Deveci ve İrez 1996).

Ligant spektrumlarındaki değerleri ile karşılaştırıldığında, komplekslerde bu pikin kuvvetli alana kayması bize oksim grubunun azot atomu üzerinden merkezdeki metal iyonuna bağlanmanın gerçekleştiği düşündürür. Ayrıca metilen grubuna ait protonlar komplekslerde ligantlara göre daha zayıf alanda (5,46-4,82 ppm aralığı) gözlenmiştir. Tablo 1.4.3.3'deki literatür değerleriyle de uyumlu olan bu durum 3 nolu N atomu üzerinden koordinasyonun gerçekleştiği görüşümüzü destekler (Catalano ve ark. 1996, Roy ve ark. 2008).

3.12.7. Bazı komplekslerin ^{13}C -NMR spektrumu verilerinin değerlendirilmesi

(2), (9) ve (15) nolu kobalt komplekslerinin ^{13}C -NMR spektrumları DMSO- d_6 içerisinde alınmış ve bu spektrumlardan (Ek-5) elde edilen veriler topluca Tablo 3.7.1'de verilmiştir.

H_2L^4 ve H_2L^7 ligantlarında eşdeğer karbon atomu bulunmaz iken H_2L^1 ligantında 12 nolu iki C atomu ve 13 nolu iki C atomu birbirine eşdeğerdir. Bu nedenle (2), (9) ve (15) nolu kompleksler için ^{13}C -NMR spektrumlarında toplam on üç adet C piki görülmüştür. Ayrıca H_2L^1 ve H_2L^7 ligantlarının bir tane $>\text{CH}_2$, sekiz tane $-\text{CH}$ (H_2L^1 'de eşdeğer karbon atomlarından dolayı) karbonundan dolayı (2) ve (15) nolu komplekslerin Ek-6'da verilen DEPT spektrumlarında toplam dokuz tane protonlu karbon atomu gözlenmektedir.

Ligantlarda 71,25-68,29 ppm aralığında rezonansa gelen 2 nolu karbon atomu komplekslerin ^{13}C -NMR spektrumlarında gözlenmemektedir. Buna karşılık komplekslerin ^{13}C -NMR spektrumlarında 174,58-159,43 ppm kimyasal kayma aralığında yeni birer karbon atomu piki belirlenmiştir. DEPT spektrumları yardımıyla protonsuz olduğu belirlenen bu karbon atomları bize kompleks oluşumu sonucu kinazolin halkasının açıldığını ve ikinci bir C=N grubunun meydana geldiğini göstermektedir (Çolak ve ark. 2009). Saptanan kimyasal kayma değerleri literatürde kompleks oluşumu sonucu (komplekste bağlanma azometin N'undan olduğunda) belirlenen Tablo 1.4.3.6'daki $\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ kimyasal kayma değeriyle uyumludur.

(2), (9) ve (15) nolu komplekslerin ^{13}C -NMR spektrumlarında aldehit karbonunun kimyasal kayma değeri sırasıyla 139,63, 139,60 ve 146,34 ppm'dir. Aldehit karbonunun komplekslerin ^{13}C -NMR spektrumlarında ligant spektrumlarındakine göre kuvvetli alanda rezonansa gelmesi oksim grubunun azot atomu üzerinden merkezdeki metal iyonuna bağlanmanın gerçekleştiğini desteklemektedir. ^{13}C -NMR spektrumlarında komplekslerdeki fenil, tiyonil ve furil halkası karbonları topluca 146,80-112,98 ppm kimyasal kayma aralığında gözlenmektedir. Ligantların ^{13}C -NMR spektrumlarında 42,34-42,08 ppm aralığında gözlenen 4 nolu karbon atomu, komplekslerin ^{13}C -NMR spektrumlarında 53,82-53,60 ppm aralığında belirlenmiştir. $>\text{CH}_2$ grubunun karbon atomu için Co^{3+} komplekslerinin ^{13}C -NMR spektrumlarında gözlenen zayıf alana kayma, $>\text{CH}_2$ grubunun hidrojen atomları için, Co^{3+} komplekslerinin ^1H -NMR spektrumlarında da gözlenmektedir. Spektrumlardaki bu zayıf alana kayma ligantların $>\text{CH}_2$ grubuna bağlı N atomu üzerinden kobalta bağlandığının bir başka delilidir.

3.12.8. Bazı komplekslerin termik analiz verilerinin değerlendirilmesi

Yapısında perklorat iyonu bulunmayan komplekslerin termik analiz çalışmaları kuru hava atmosferinde, 25-1000 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dakika ısıtma hızı ile ve referans olarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Termik analiz eğrilerine (Ek-7) göre elde edilen sonuçlar Tablo 3.8.1'de verilmektedir.

(1) Nolu komplekste 26-110 °C sıcaklık bölgesindeki endotermik ilk basamak, %2,8'lik kütle kaybı ile (hesaplanan 3,1) yapıdaki 1 mol hidrata karşılık gelen dehidratasyon basamağıdır. Ligantların bozunmasına ait ekzotermik bozunma basamakları 110-480 °C olup 863 °C'den sonra kalan bozunma ürünü Fe_3O_4 'tir (bulunan: % 13,3 hesaplanan: % 13,4).

(2) Nolu kompleksin termik analiz eğrilerinden yapısında su molekülü olmadığı görülmektedir. Kompleks 194 °C'ye kadar kararlı olup bu sıcaklıktan sonra kütle kaybı başlamaktadır. TG eğrisinde 194-615 °C sıcaklık aralığında gözlenen ve DTA eğrisinde 224°C ve 567 °C'de keskin ekzotermik pikler ile tüm bozunma basamakları, ligantların bozunmasıyla ilişkilidir. 615 °C'de ligantların toplam kütle kaybı % 89,7 (hesaplanan %

89,5) ve kalan bozunma ürünü % 10,3 (hesaplanan %13,3) ile CoO'dir (Çolak ve ark. 2009).

(4) Nolu kompleksin TG eğrisinden yapısındaki iki mol kristal suyunun 25-70 °C arasında (bulunan % 6,1, hesaplanan: % 5,6) uzaklaştığı görülmektedir. 70-185 °C sıcaklık aralığında muhtemelen yapıdaki etilasetat ve koordine sular birlikte ayrılmaktadır. Sonraki basamakların toplamında bulunan kütle kaybı %65,9 olup ligant ve klorür için hesaplanan toplam kütle kaybı % 65,7'dir. 589 °C'de kalan kalıntı % 9,1 ile (hesaplanan %11,7) NiO'dir.

(5) Nolu komplekste 25-103 °C arasında yapıdaki kristal suyu uzaklaşmaktadır. Koordine su molekülleri 103-142 °C arasında ayrılmaktadır. Bu basamaklar için bulunan toplam kütle kaybı % 9,4 iken hesaplanan toplam kütle kaybı % 9,3'tür. Sonraki basamaklarda ligant yapıdan tamamen uzaklaşmadan klorürde yapıdan uzaklaşmaya başladığından bunların toplam kütleleri ile yorum yapılabilir. Ligant ve klorür için % 80,3'lük hesaplanan toplam kütle kaybı, TG eğrisi yardımıyla % 76,3 olarak bulunmuştur. 809 °C'de kalan bozunma ürünü % 14,3 (hesaplanan % 13,9) ile CuO'dir.

(9) Nolu kompleksin termik analiz eğrilerinden yapısında su molekülü olmadığı görülmektedir. Kompleksin TG eğrisinde 153-597 °C sıcaklık aralığında gözlenen ligantlara ait bozunma basamakları DTA eğrisinde 210 ve 550 °C'de kuvvetli ekzotermik olarak saptanmıştır. 752 °C'de kalan bozunma ürünü % 11,4 (hesaplanan %13,0) ile CoO'dir.

(10) Nolu kompleksin termik analiz eğrilerinden beş basamakta bozunduğu görülmektedir. 26-81 °C sıcaklık bölgesindeki bulunan %13,4'lük (hesaplanan %14,2) endotermik kütle kaybı dört mol suya karşılık gelmektedir. Sonraki basamaklar ligant ve klorürlerin uzaklaşmasına ait olup 550 °C'de kalan bozunma ürünü % 13,5'lik (hesaplanan 12,5) kütle ile NiO'tir.

(11) Nolu kompleksin DTA eğrisinde endotermik olarak belirlenen ve TG eğrisinde 26-107 °C sıcaklık aralığında gözlenen %4,0'lık (hesaplanan %6,4) kütle kaybı iki mol

hidratın uzaklaşmasına aittir. Sonraki basamakların toplamında ligant ve klorürler için belirlenen toplam kütle kaybı % 82,3 (hesaplanan %83,3) olup 657 °C'de kalan bozunma ürünü % 13,7'lik (hesaplanan 14,0) kütle ile CuO'tir.

(15) Nolu kompleksin TG eğrisinde 128-255 °C sıcaklık aralığında gözlenen pik, ligantın karakteristik piklerinde biri olup DTA eğrisinde ekzotermik olarak 230 °C'de bir maksimuma sahiptir. Ligantlar yapıdan tamamen uzaklaşmadan klorürde yapıdan uzaklaşmaya başladığından bunların toplam kütleleri ile yorum yapılabilir. Ligantlar ve klorür için toplam % 86,1'lik hesaplanan kütle kaybı, TG eğrisi yardımıyla % 87,8 olarak bulunmuştur. 673 °C'de kalan bozunma ürünü % 12,2 (hesaplanan: % 13,9) ile Co₃O₄ iken, bulunan son ürün 953 °C'de % 10,7 (hesaplanan: % 12,9) ile CoO'dir.

3.13. Biyolojik Bulguların Değerlendirilmesi

Sentezlenen iki ligant (**H₂L¹** ve **H₂L⁴**) ve üç kompleksten [(**2**), (**5**) ve (**9**)] 0,01 g alınıp steril DMSO içerisinde çözülmüş ve hazırlanan çözeltiler kullanılabildiği kadar oda sıcaklığında bekletilmiştir. Agar ditch difüzyon tekniğine göre belirlenen (Perez ve ark. 1990) antimikrobiyal aktivitelere, sentezlenen bu maddeler dört adet gram pozitif (Bacillus subtil, Bacillus cereus, Staphylococcus aureus, Nocardia asteroides), dört adet gram negatif (Escherichia coli, Enterobacter aeroginasa, Proteus vulgaris, Citrobacter freundii) olmak üzere sekiz adet bakteri, bir adet maya (Candida albicans) ve bir adet küf (Aspergillus niger) üzerine denenmiştir.

Elde edilen ligantlardan **H₂L¹** gram pozitif maddelerden sadece Nocardia asteroides'e karşı aktivite göstermiş olup zon çapı 8 mm'dir. **H₂L¹**'in maya, küf ve gram negatif maddelerden Enterobacter aeroginasa karşı aktivitesi olmayıp diğer gram negatif maddelerde ise 7 mm zon çaplı inhibisyona sahiptir.

H₂L⁴ ligantı gram pozitif maddelere karşı 7-10 mm zon çapı arasında, gram negatif maddelerden Enterobacter aeroginasa hariç diğerlerine 7-8 mm zon çapı arasında, funguslardan ise Candida albicans'a 7 mm zon çapı inhibisyon göstermiştir.

Gram pozitif maddelere karşı (2) nolu kompleks 7-13 mm zon çapı arasında, (5) nolu kompleks 7-12 mm zon çapı arasında, (9) nolu kompleks 7-11 mm zon çapı arasında, gram negatif maddelere karşı ise (2) nolu kompleks 7-8 mm zon çapı arasında, (5) nolu kompleks 10 mm zon çapı ve (9) nolu kompleks 7-8 mm zon çapı arasında aktiviteye sahiptir. *Candida albicans*'a karşı komplekslerin inhibisyon zonu 8-9 mm arasındadır.

Sonuçlara genel olarak bakıldığında elde edilen beş madde *Aspergillus niger*'e (küf) karşı hiçbir aktivite göstermemiştir. Gram pozitif bakterilere gram negatiflere göre daha fazla aktivite görülmüştür. Bunun nedeni gram negatif bakterilerin dış membranından dolayı maddelerin hücre içerisine girişinin gram pozitif bakterilere göre daha zor oluşudur.

SONUÇ

α -Kinazolin ve α -imino oksimlerin ve bazı geçiş metal komplekslerinin sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılması amacıyla yapılan bu çalışmada yedi adet ligant ve onbeş adet metal kompleksi elde edilmiştir.

Asetofenon, 2-asetiltiyofen ve 2-asetilfuranın nitrozolanmasıyla sentezlenen sırasıyla izonitrozoasetofenon, 2-(2-hidroksiimino-1-oksoetil)tiyofen ve 2-(2-hidroksiimino-1-oksoetil)furanın 2-aminobenzilamin ile ayrı ayrı tepkimesinden elde edilen bu yedi bileşik,

2-Fenil-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim, ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$),
(1E,2E)-{[2-(Aminometil)fenil]imino}(fenil) etanal oksim monohidrat,
($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2 \cdot \mathbf{H}_2\mathbf{O}$),

2-Tiyofen-2-il-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim, ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^4$),
(1E,2Z)-{[2-(Aminometil)fenil]imino}(tiyofen-2-il)etanal oksim, ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^5$),

2-Tiyofen-2-il-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktahidro-2,2'-bikinazolin, ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^6$),

2-Furan-2-il-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim, ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^7$) ve

2-Furan-2-il-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktahidro-2,2'-bikinazolin, ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}^9$)' dir.

Elde edilen kompleksler,

$\mathbf{H}_2\mathbf{L}^1$ ile;

Bis{(1E,2E)-[(2-aminobenzil)imino](fenil)etanal oksimato}demir(II) monohidrat,
[Fe(HL^{1'})₂].H₂O (**1**),

{(1E,2E)-[(2-Aminobenzil)imino](fenil)etanal oksimato}{(1E,2E)-[(2-iminobenzil)imino](fenil)etanal oksimato}kobalt(III), [Co(L^{1'})(HL^{1'})] (**2**),

Di- μ -klorobis{(1E,2E)-[(2-aminobenzil)imino](fenil)etanal oksimatobakır(II)}
perklorat, [Cu₂Cl₂(H₂L^{1'})₂](ClO₄)₂ (**3**),

Diakua{(1E,2E)-[(2-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-feniletidene]amino}benzil)imino](fenil)etanal oksimato}nikel(II) klorür dihidrat monoetilasetat,
[Ni(HL^{1''})(H₂O)₂]Cl.C₄H₈O₂.2H₂O (**4**),

Diakua(1E,2E)-[(2-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-feniletidene]amino)benzil]imino](fenil)etanal oksimbakır(II) klorür monohidrat, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{1''})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**),

$\text{H}_2\text{L}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile;

Perklorato(1E,2E)-{[2-(aminometil)fenil]imino}(fenil)etanal oksimatonikel(II) monoetanol, $\text{Ni}(\text{HL}^2)(\text{ClO}_4) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (**6**),

Di- μ -klorobis{akua(1E,2E)-{[2-(aminometil)fenil]imino}(fenil)etanal oksimbakır(II)} perklorat, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**7**),

Kloroperklorato(1E,2E)-[(2-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-feniletidene]amino)benzil]imino](fenil)etanal oksimkobalt(III) perklorat, $[\text{CoCl}(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{L}^{1''})]\text{ClO}_4$ (**8**),

H_2L^4 ile;

{(1E,2Z)-[2-(Aminobenzil)imino](tiyofen-2-il)etanal oksimato}{(1E,2Z)-[2-iminobenzil]imino}(tiyofen-2-il)etanal oksimato}kobalt(III), $[\text{Co}(\text{L}^4)(\text{HL}^4)]$ (**9**),

Diakua{(1E,2Z)-[2-[(1Z,2E)-2-(hidroksiimino)-1-tiyofen-2-iletidene]amino)benzil]imino}(tiyofen-2-il)etanal oksim}nikel(II) klorür dihidrat, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{4''})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**10**),

Kloro{(1E,2Z)-[2-[(1Z,2E)-2-(hidroksiimino)-1-tiyofen-2-iletidene]amino)benzil]imino}(tiyofen-2-il)etanal oksim}bakır(II) klorür dihidrat, $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^{4''})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11**),

H_2L^5 ile;

{(1E,2Z)-[2-(Aminometil)fenil]imino}(tiyofen-2-il)etanal oksimato}{(1E,2Z)-[2-(aminometil)fenil]imino}(tiyofen-2-il)etanal oksim}nikel(II) perklorat monoetanol monohidrat, $[\text{Ni}(\text{HL}^5)(\text{H}_2\text{L}^5)]\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**12**),

Bis{(1E,2Z)-[2-(aminometil)fenil]imino}(tiyofen-2-il)etanal oksimato}bakır(II) perklorat, $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**13**),

Akuahidroksobis{(1E,2Z)-[2-[(1Z,2E)-2-(hidroksiimino)-1-tiyofen-2-iletidene]amino)benzil]imino}(tiyofen-2-il)etanal oksimato}kobalt(III) perklorat, $[\text{Co}(\text{HL}^{4''})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ (**14**) ve

$\mathbf{H_2L^7}$ ile;

Bis{(1E,2Z)-[(2-aminobenzil)imino](furan-2-il)etanal oksimato} kobalt(III) klorür, $[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]\text{Cl}$ (**15**)' dür.

Ayrıca (**1**), (**2**) ve (**3**) nolu komplekslerin oluşumunda $\mathbf{H_2L^1}$ ligantının açılması ile anilin tipi zincir oluşumu sonucu;

(1E,2E)-[(2-aminobenzil)imino](fenil)etanal oksim, $\mathbf{H_2L^1}$,

(**4**) ve (**5**) nolu komplekslerin oluşumunda 2 tane $\mathbf{H_2L^1}$ ligantından, (**8**) nolu kompleksin oluşumunda ise 2 tane $\mathbf{H_2L^2.H_2O}$ ligantından, 1 tane **2-ABA**'nin ayrılması sonucu;

(1E,2E)-[(2-{{(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-feniletildene}amino}benzil)imino] (fenil) etanal oksim, $\mathbf{H_2L^{1''}}$,

(**9**) nolu kompleksin oluşumunda $\mathbf{H_2L^4}$ ligantının açılması ile anilin tipi zincir oluşumu sonucu;

(1E,2Z)-[(2-aminobenzil)imino](tiyofen-2-il)etanal oksim, $\mathbf{H_2L^4}$,

(**10**) ve (**11**) nolu komplekslerin oluşumunda 2 tane $\mathbf{H_2L^4}$ ligantından, (**14**) nolu kompleksin oluşumunda ise 2 tane $\mathbf{H_2L^5}$ ligantından 1 tane **2-ABA**'nin ayrılması sonucu;

(1E,2Z)-[(2-{{(1Z,2E)-2-(hidroksiimino)-1-tiyofen-2-iletildene}amino}benzil)imino](tiyofen-2-il)etanal oksim, $\mathbf{H_2L^{4''}}$ ve

(**15**) nolu kompleksin oluşumunda $\mathbf{H_2L^7}$ ligantının açılması ile anilin tipi zincir oluşumu sonucu;

(1E,2Z)-[(2-aminobenzil)imino](furan-2-il)etanal oksim, $\mathbf{H_2L^7}$ bileşiklerinin meydana geldiği saptanmıştır.

Elde edilen tüm bileşiklerin yapıları elementel analiz, LC-MS, UV-visible spektrum ve FT-IR yöntemleriyle, bu yöntemlere ek olarak on adet bileşiğin yapısı (yedi adet ligant ve üç adet kompleks) $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$, dört adet bileşiğin yapısı (iki adet ligant ve iki adet kompleks) DEPT, üç adet bileşiğin yapısı (iki adet ligant ve bir adet

kompleks) COSY, iki adet ligantın yapısı HMQC, bir adet ligantın yapısı HMBC, onbeş adet bileşiğin yapısı (yedi adet ligant ve sekiz adet kompleks) termik analiz, altı adet kompleksin yapısı AAS, dokuz adet kompleksin yapısı ICP-OES ve onbeş adet kompleksin yapısı iletkenlik ve manyetik duyarlılık ölçümleriyle aydınlatılmıştır. Bunlara ilaveten iki adet ligant ve üç adet kompleksin biyolojik aktiviteleri araştırılmıştır. Analiz verileri ve literatür bilgileri dikkate alınarak ligantlar ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.

Ligantlara ait yapısal özellikler aşağıda verilmektedir.

1. Ligantların tamamı DMSO, 1,4-dioksan, THF, kloroform ve piridin içerisinde çözünürken, petrol eteri, heksan, dietiler ve karbon tetraklorür içerisinde çözünmemektedir.

2. Ligantların sentezinde birbirinden farklı yapıdaki α -karbonil oksimler 2-aminobenzilamin ile tepkimeye sokulmuş ve ortamda birden fazla türün oluşması nedeniyle ligantların verimleri düşük çıkmıştır.

3. Ligantlarda erime noktası gözlenememiştir. Buna karşılık bozunma noktası 108-189 °C arasındadır.

4. Ligantlardan $\mathbf{H_2L^2.H_2O}$ 'ın yapısındaki bir mol suyun varlığı elementel analiz, termik analiz ve FT-IR spektrum verileriyle doğrulanmıştır.

5. Elementel analiz verileri hesaplanan C, H, N ve S miktarlarıyla uyumludur.

6. $\mathbf{H_2L^2.H_2O}$ 'daki bir mol suyun varlığı dışındaki mol kütlesi ve diğer bütün ligantların hesaplanan mol kütleleri LC-MS spektrumlarından da görülmektedir.

7. 2-Süstitüe-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksimler; $\mathbf{H_2L^1}$, $\mathbf{H_2L^4}$ ve $\mathbf{H_2L^7}$ 'nin FT-IR spektrumlarında gözlenen tek C=N gerilmesi oksim grubuna aittir. Buna karşılık α -imino oksimler; $\mathbf{H_2L^2.H_2O}$ ve $\mathbf{H_2L^5}$ 'in FT-IR spektrumlarındaki iki adet C=N gerilme titreşimi oksim ve imin gruplarından kaynaklanmaktadır. 2-Süstitüe-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktahidro-2,2'-bikinazolinler; $\mathbf{H_2L^6}$ ve $\mathbf{H_2L^9}$ 'un FT-IR

spektrumlarında ise, O-H, C=N ve N-O gerilme titreşimlerinin gözlenmemesi bu ligantların yapılarını desteklemektedir.

8. 2-Süstitüe-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim ligantlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında, iki farklı bölgede integrasyon değeri birer adet protona karşılık gelen N-H protonunun gözlenmesi 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin halkasının oluşumunu gösteren bir delildir. N(1)-H protonu H_2L^1 için 6,60 ppm'de, H_2L^4 için 6,71 ppm'de ve H_2L^7 için 6,49 ppm'de singlet bir pik olarak, N(3)-H protonu ise H_2L^1 için 3,17-2,99 ppm arasında geniş bir bant, H_2L^4 için 3,29-3,24 ppm arasında multipl ve H_2L^7 için 3,75 ppm'de singlet bir pik olarak görülmektedir. Bu ligantların D_2O ile yerdeğiştirme gerçekleştirilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında her ligant için OH ve NH protonlarına ait toplam üç pik kaybolmaktadır. Bu da OH ve NH protonları için belirlenen kimyasal kayma değerlerin doğruluğunu göstermektedir.

9. H_2L^1 , H_2L^4 ve H_2L^7 ligantlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından, 4 nolu karbon atomuna bağlı protonların 3,76-3,56 ppm civarında rezonansa geldiği görülmektedir.

10. H_2L^1 ligantının $^{13}\text{C-NMR}$, DEPT ve HMQC spektrumları birlikte incelendiğinde protonlu karbon atomlarından aldehit karbonunun 152,90 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu karbon atomunun kimyasal kayma değeri, H_2L^4 ve H_2L^7 için sırasıyla 151,82 ve 155,38 ppm olarak belirlenmiştir. Her üç ligant için 147,54-186,72 ppm arasında ikinci bir azometin karbon atomuna ait kimyasal kaymanın gözlenmemesi ve buna karşılık 2 nolu karbon atomunun 71,25-68,29 ppm arasında rezonansa gelmesi bu ligantlardaki 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin halkası oluşumunu doğrular.

11. $\text{H}_2\text{L}^2.\text{H}_2\text{O}$ ve H_2L^5 ligantlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında oksim grubuna ait -OH hidrojeni gözlenmemektedir. Bu spektrumlarda ligantların yapılarındaki N(3)-H protonlarının geniş bir bant olarak sırasıyla 5,11 ve 5,10 ppm'de ve 4 nolu karbon atomuna bağlı protonların singlet birer pik olarak 3,60 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. D_2O ile yerdeğiştirme gerçekleştirildiğinde $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında kendilerine ait pikin kaybolduğu görülen - NH_2 protonlarının spektrumda tek bir yerde gözlenmesi düşünülen imino oksim yapılarını desteklemektedir.

12. $\text{H}_2\text{L}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve H_2L^5 ligantlarının ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde 2 nolu karbon atomunun sırasıyla 189,59 ve 180,67 ppm'de, aldehit karbon atomunun sırasıyla 148,18 ve 147,81 ppm'de ve 4 nolu karbon atomunun sırasıyla 43,72 ve 43,66 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. 2 Nolu karbon atomu için belirlenen kimyasal kayma değerleri ve 1,2,3,4-tetrahidrokinazolin halkası meydana geldiğinde bu karbon atomu için 71-68 ppm arasında gözlenmesi gereken pikin spektrumlarında bulunmaması α -imino oksim oluşumuna birer delildir.

13. H_2L^5 'in alınan HMBC spektrumundan α -imino oksimlerde **benzilamin tipi zincir oluşumunun** olduğu saptanmıştır.

14. 2-Süstitüe-1,1',2,2',3,3',4,4'-oktahidro-2,2'-bikinazolinler, H_2L^6 ve H_2L^9 'un ^1H -NMR spektrumlarında dört adet NH, iki adet $>\text{CH}_2$ grubu protonunun gözlenmesi, aromatik halka protonunun beklenenden dört adet fazla oluşu, oksim grubuna ait aldehit protonunun ve hidroksil protonlarının gözlenmemesi belirtilen yapıların doğruluğunu göstermektedir.

15. H_2L^6 ve H_2L^9 'un ^{13}C -NMR spektrumlarında 2 ve 2' nolu karbon atomlarına ve iki adet $>\text{CH}_2$ grubu karbon atomuna ait piklerin gözlenmesi, aromatik halka karbonunun beklenenden fazla oluşu, oksim grubuna ait aldehit karbonunun gözlenmemesi belirtilen yapıları doğrulamaktadır.

Komplekslere ait yapısal özellikler aşağıda verilmektedir.

1. Komplekslerde verim % 96,2 – 27,5 arasında çıkmıştır.
2. Komplekslerde erime noktası gözlenememiştir. Buna karşılık bozunma noktası 248-52 °C arasındadır.
3. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz verileri hesaplanan C, H, N ve S miktarlarıyla uyumludur. AAS ve ICP-OES ile belirlenen metal miktarları komplekslerin önerilen yapılarını doğrulamaktadır.

4. Yapılan iletkenlik ölçümleri **(4)**, **(8)**, **(11)**, **(12)**, **(14)** ve **(15)** nolu komplekslerin 1:1, **(3)**, **(5)**, **(7)**, **(10)** ve **(13)** nolu komplekslerin 1:2 elektrolit olduğunu göstermektedir. **(1)**, **(2)**, **(6)** ve **(9)** nolu kompleksler ise elektrolit değildir.

5. Manyetik moment ölçümleri, elde edilen kobalt komplekslerinin diyamanyetik olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara göre kobalt(II) klorür hekzahidrat ile gerçekleştirilen tepkimelerde bir süre sonra havanın oksijeni yardımıyla kobaltın 2+ yükseltgenme basamağından 3+ yükseltgenme basamağına yükselttiği ve kristal alan teoriye göre eşleşmemiş elektronu bulunmayan $t_{2g}^6 e_g^0$ elektron dizilişindeki Co(III)'ün oktahedral komplekslerinin oluştuğu söylenebilir.

6. **(4)**, **(6)**, **(10)** ve **(12)** nolu nikel komplekslerinin manyetik moment değerleri sırasıyla 2,66, 2,72, 3,13 ve 2,69 B.M. olarak ölçülmüştür. Bu değerler merkezdeki metal iyonunun $\mu_s=2,83$ B.M. değerine yakındır ve **(4)** nolu kompleks için önerilen tetrahedral, diğerleri için önerilen yüksek spin bozulmuş oktahedral geometriyi destekler.

7. **(5)** ve **(11)** nolu komplekslerin değerleri, bir eşleşmemiş elektronu bulunan d^9 metal iyonu için hesaplanan 1,73 B.M. değeri ile oldukça uyumludur. Diğer bakır(II) komplekslerin manyetik moment değerlerinin oldukça düşük olması komplekslerde dimerik yapıları düşündürmüştür.

8. Komplekslerin LC-MS ve FT-IR spektrumları önerilen yapıları desteklemektedir. 2-Süstitüe-1,2,3,4-tetrahidrokinazolin-2-karbaldehit oksim ligantları ile elde edilen komplekslerin spektrumlarında halka açılmasıyla yeni pikler ortaya çıkmıştır. $1641-1610\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki bu pikler yeni bir imin grubunun oluşması sonucu gözlenen $C=N_{imin}$ gerilme titreşimlerine aittir.

9. **(4)** Nolu kompleksin FT-IR spektrumunda gözlenen $C=O$ gerilme titreşimleri yapıda etilasetat varlığını göstermektedir. Elementel analiz ve termik analiz sonuçları da etilasetat varlığını doğrulamaktadır.

10. (3), (6), (7), (8), (12), (13) ve (14) nolu komplekslerin spektrumlarında sırasıyla 1190-1043 cm^{-1} bölgesinde gözlenen pikler bu komplekslerin yapılarındaki perklorat varlığını doğrular.

11. (2), (9) ve (15) nolu kobalt komplekslerinin integrasyonu yapılmış $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarından, komplekslerde kinazolin halkasının açıldığı, **anilin tipi zincir oluşumunun** olduğu ve bu amin N atomunun yanı sıra oksim ve imin N atomlarından metal iyonuna koordinasyonun gerçekleştiği saptanmıştır.

12. Metal:ligant oranı H_2L^1 ligantının Fe(II) ve Co(III) ile, H_2L^4 ve H_2L^7 ligantlarının Co(III) ile ve H_2L^5 ligantının Ni(II) ile oluşturduğu komplekslerde 1:2, $\text{H}_2\text{L}^2.\text{H}_2\text{O}$ ligantının Ni(II) ile kompleksinde 1:1'dir. H_2L^1 , $\text{H}_2\text{L}^2.\text{H}_2\text{O}$ ve H_2L^5 ligantlarının aşırı perklorat ilave edilmiş Cu(II) kompleksleri dimeriktir. H_2L^1 ve H_2L^4 'ün Ni(II) ve Cu(II) ile etilasetat ortamında elde edilen komplekslerinin ve $\text{H}_2\text{L}^2.\text{H}_2\text{O}$ ve H_2L^5 'in aşırı perklorat ilave edilmiş Co(III) komplekslerinin, 2 mol liganttan 1 mol **2-ABA**'nin ayrılması ile yeni birer iminoksim kompleksi olduğu tespit edilmiştir.

13. Biyolojik aktivite çalışmalarının sonuçlarına genel olarak bakıldığında kompleksler, kullanılan ligantlara göre daha etkindir. Çalışılan beş madde *Aspergillus niger*'e (küf) karşı hiçbir aktivite göstermemiştir. Ayrıca gram pozitif bakterilere gram negatiflere göre daha fazla aktivite görülmüştür.

KAYNAKLAR

ABDEL-LATIF, S.A., O.M. EL-ROUDI, M.G.K. MOHAMED. 2003. Chelation Behaviour of Nitroso-Pyrazolones with Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). *J. Therm. Anal. Calorim.*, 73:939-950.

ABELE, E., R. ABELE, E. LUKEVICS. 2004. Pyrrole Oximes: Synthesis, Reactions, and Biological Activity. *Chem. Heterocycl. Comp.*, 40(1):1-15.

AGGARWAL, R., G. SUMRAN, A. SAINI, S.P. SINGH. 2006. Hypervalent iodine oxidation of benzil- α -arylimino oximes: an efficient synthesis of 2,3-diphenylquinoxaline-1-oxides. *Tetrahedron Lett.*, 47:4969-4971.

AGNUS, Y., R. LOUIS, B. METZ, C. BOUDON, J.P. GISSELBRECHT, M. GROSS. 1991. Trinuclear Copper(II) Hydroxo and Hexanuclear Copper(II) Oxo Complexes with the Ligand 3-(Benzylimino)butanone 2-Oxime. Syntheses and Spectral, Structural, and Redox Characteristics. *Inorg. Chem.*, 30:3155-3161.

AKAGI, F., Y. MICHIIRO, Y. NAKAO, K. MATSUMOTO, T. SATO, W. MORI. 2004. Preparation, structures and properties of dinuclear and trinuclear copper(II) complexes bridged by one oximato and one hydroxo ligands. *Inorg. Chim. Acta*, 357:684-688.

ALY, M.M. 1999a. The Interactions Between Peripheral and Central Units In Supramolecular Structures: The Characterization of Some Mono-,Di- and Trinuclear Complexes of A Vinical Oxime-Imine Ligand. *J. Coord. Chem.*, 47(1):173-198.

ALY, M.M. 1999b. Features of A Flexible Backbone in The Coordination Compounds of Dioxime Ligand: The Characterization of Supramolecular and Dinuclear Metal Complexes. *J. Coord. Chem.*, 47(4):505-521.

ARMAREGO, W.L.F. 1963. Quinazolines, "in, *Advances in Heterocyclic Chemistry*". A.R. Katritzky (Editor), Vol:1, Academic Press, New York and London. p. 253-309.

ARMAREGO, W.L.F. 1979. Quinazolines, "in, *Advances in Heterocyclic Chemistry*". A.R. Katritzky and A.J. Boulton (Editors), Vol:24, Academic Press, New York and London. p.1-61.

BANERJEE, S., G. SAMUEL, H.D. SARMA, M.R.A. PILLAI. 2000. Syntheses and Radiochemical Studies of ^{99m}Tc -Complexes of Polydentate Tris-Amineoxime Ligands. *J. Labelled Compd. Rad.*, 43:1335-1344.

BATHINI, Y., I. SIDHU, R. SINGH, R.G. MICETICH, P.L. TOOGOOD. 2002. Synthesis of substituted quinazolines. *Tetrahedron Lett.*, 43:3295-3296.

BEDI, P.M.S., V. KUMAR, M.P. MAHAJAN. 2004. Synthesis and biological activity of novel antibacterial quinazolines. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 14:5211-5213.

BEKAROĞLU, Ö. 1972. Koordinasyon Kimyası. İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi, Kutulmuş Matbaası, İstanbul. s. 59.

BENCINI, A., J.P. COSTES, F. DAHAN, A. DUPUIS, J. GARCIA-TOJAL, D. GATTESCHI, F. TOTTI. 2004. A dinuclear copper(II) complex with a Cu(O, N-O)Cu bridging core: structural and magnetic (experimental and density functional theory) studies. *Inorg. Chim. Acta*, 357:2150-2156.

BERA, M., B.C. NOLL. 2007. Two new oximate-bridged square-planar dinuclear nickel(II) complexes. *Acta Crystallogr. C*, 63:553-556.

BERGMAN, J., R. ENGQVIST, C. STÅLHANDSKE, H. WALLBERG. 2003. Studies of the reactions between indole-2,3-diones (isatins) and 2-aminobenzylamine. *Tetrahedron*, 59:1033-1048.

BERTRAND, J.A., J.H. SMITH, D.G. VANDERVEER. 1977. Copper(II) Complexes with Bridging Oxime Groups. 1. Structures and Magnetic Properties of Complexes with Imine Oximes of 2,3-Butanedione as Ligands. *Inorg. Chem.*, 16(6):1477-1483.

BHATTACHARYA, S., B. SAHA, A. DUTTA, P. BANARJEE. 1998. Electron transfer reactions of nickel(III) and nickel(IV) complexes. *Coordin. Chem. Rev.*, 170:47-74.

BİLGİN, A., K. SERBEST, Y. GÖK. 2000. A novel tetraoxime and its dinuclear and tetranuclear transition metal complexes. *Transit. Metal Chem.*, 25(1):63-68.

BİLGİN, A., Y. GÖK. 2001. Synthesis and Characterization of A New Dioxime and Its Cobalt(III) complexes as Vitamin B12 Models. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 31(9):1717-1730.

BONNAFOUS, M., J. BERNADOU, J. FAYET, R. BOUDET-DALBIN, Y. ADAM. 1984. Réactivateurs de cholinestérasés phosphorylées dérivés de l'isonitrosoacétophénone Relations structure-activité. *Eur. J. Med. Chem.-Chim. Ther.*, 19(2):123-130.

BRITSUN, V.N., A.N. ESIPENKO, M.O. LOZINSKII. 2006. Synthesis of 2-Aryl-5H-[1,3,4]-thiadiazolo[2,3-b]quinazolin-5-ones. *Chem. Heterocycl. Comp.*, 42(5):693-697.

BÜCHI, G., J. GALINDO. 1991. Regioselective Synthesis of Alkylpyrazines. *J. Org. Chem.*, 56:2605-2606.

CATALANO, L., R. DREOS, G. NARDIN, L. RANDACCIO, G. TAUZHER, S. VUANO. 1996. Synthesis, structure and reactivity of cobalt(III) complexes with tridentate imino- and amino-oxime ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4269-4274.

CAVICHIOLO, L.J., T. HASEGAWA, F.S. NUNES. 2006a. Synthesis, characterization and semi-empirical calculations for the thiocyanate linkage isomers of an (α -iminooxime) cobalt(III) macrocyclic complex. *Spectrochim. Acta A.*, 64:161-165.

CAVICHIOLO, L.J., T. HASEGAWA, F.S. NUNES. 2006b. ZINDO/S and PM3 calculations for a biscyanide α -iminooxime cobalt macrocyclic complex. *Spectrochim. Acta A.*, 65:859-862.

CHAKRAVORTY, A. 1974. Structural Chemistry of Transition Oximes. *Coordin. Chem. Rev.*, 13:1-46.

CHANDRA, S., X. SANGEETIKA. 2004. EPR, magnetic and spectral studies of copper(II) and nickel(II) complexes of Schiff base macrocyclic ligand derived from thiosemicarbazide and glyoxal. *Spectrochim. Acta A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(1-2):147-153.

CHATTOPADHYAY, S., M.S. RAY, S. CHAUDHURI, G. MUKHOPADHYAY, G. BOCELLI, A. CANTONI, A. GHOSH. 2006. Nickel(II) and copper(II) complexes of tetradentate unsymmetrical Schiff base ligands: First evidence of positional isomerism in such system. *Inorg. Chim. Acta*, 359(5):1367-1375.

CHHAKKAR, A.K., L.R. KAKKAR. 1991. Spectrophotometric Determination of Palladium Using 2-(2-hydroxyimino-1-oxoethyl)thiophene. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64:3075-3078.

CHHAKKAR, A.K., L.R. KAKKAR. 1994. Extractive Spectrophotometric Determination of Palladium Using 2-(2-hydroxyimino-1-oxoethyl)furan. *Fresen. J. Anal. Chem.*, 350:127-131.

CHURCH, R.F.R., R.R. MALEIKE, M.J. WEISS. 1972. Diazirines.3.¹ Synthesis of a Series of Diazirine-Containing Molecules and Their Pharmacological Evaluation. *J. Med. Chem.*, 15(5):514-518.

CORREA, W.H., S. PAPADOPOULOS, P. RADNIDGE, B.A. ROBERTS, J.L. SCOTT. 2002. Direct, efficient, solvent-free synthesis of 2-aryl-1,2,3,4-tetrahydroquinazolines. *Green Chem.*, 4(3):245-251.

COŞKUN, N., M. ÇETİN. 2004. Synthesis of 2-aryl-1,2,3,4-tetrahydroquinazolin-1-ols and their conversion to 7-aryl-9H-6-oxa-5,8-diaza-benzocycloheptenes. *Tetrahedron Lett.*, 45(49):8973-8975.

CUPERTINO, D., M. MC PARTLIN, A.M. ZISSIMOS. 2001. Synthesis of cobalt(II) complexes of derivatised salicylaldoxime ligands; X-ray crystal structures of

DMSO adducts of bis(3-nitro-5-methylsalicylaldoximate)cobalt(II) and bis(3-nitro-5-phenylsalicylaldoximate)cobalt(II). *Polyhedron*, 20(26-27):3239-3247.

ÇOLAK, A.T. 2006. Yeni İminooksim Türevlerinin ve Kompleks Yapılarının Aydınlatılması. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 1-91.

ÇOLAK, A.T., M. TAŞ, G. İREZ, O.Z. YEŞİLEL, O. BÜYÜKGÜNGÖR. 2007. Syntheses, Spectral, Thermal and Structural Characterization of 2-Phenyl-2-(1-hydroxyiminoethyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline and Its Novel Nickel(II) Complex. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 633(3):504-508.

ÇOLAK, A.T., G. İREZ, H. MUTLU, T. HÖKELEK, N. ÇAYLAK. 2009. A novel Co(III) complex with tridentate amine-imine-oxime ligand from 1,2,3,4-tetrahydroquinazolin ligand: Synthesis, crystal structure, spectroscopic and thermal characterization. *J. Coord. Chem.*, 62(6):1005-1014.

DALMAN, Ö., M. TÜFEKÇİ, S. NOHUT, S. GÜNER, S. KARABÖCEK. 2002. Spectrophotometric determination of copper in pharmaceutical and biological samples with 3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methyl-propylideneamino)-ethylamino]-ethyl-imino}-butan-2-one oxime. *J. Pharmaceut. Biomed. Analysis*, 27:183-189.

DAS, P.K., S. SINHA, B.K. GHOSH. 1994. Synthesis and Characterization of trans-dihalogeno(isonitroso-ketonato)(isonitrosoketone)osmium(III). *Transit. Metal Chem.*, 19:632-635.

DEDE, B. 2007. Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 1-135.

DEMİR İ., A.İ. PEKACAR. 2005. Synthesis and Characterization of Some Nickel(II), Cobalt(II) and Zinc(II) Complexes with Schiff Bases Derived From The Reaction of Isonitroso-p-chlorophenone and 1,2-Diaminoethane with 1,4-Diaminobutane. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 35:825-828.

DEVECİ, M.A., G. İREZ. 1996. The synthesis of some imino-oxime derivatives and investigation of their Ni(II), Co(II), Co(III) and Cu(II) complexes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 26(5):871-881.

DEY, K., S. BISWAS, S. SARKAR. 2004. Synthesis and characterization of some new manganese(II) complexes, manganese(III) heterochelates and μ -dioxo-dimanganese(IV) complexes involving tetradentate Schiff Bases. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 34(9):1615-1633.

DJEBBAR-SID, S., O. BENALI-BAITICH, J.P. DELOUME. 1997. Synthesis, characterization and electrochemical behaviour of some copper(II) complexes with linear and tripodal tetradentate ligands derived from Schiff bases. *Polyhedron*, 16(13):2175-2182.

DREOS, R., A. FELLUGA, G. NARDIN, L. RANDACCIO, M. SANDRI, G. TAUZHER. 2002. New Alkyl-Cobalt(III) Complexes Containing Chiral Centers in the Chelating System. *Inorg. Chem.*, 41:4548-4554.

DREOS, R., E. HERLINGER, G. TAUZHER, S. VUANO, G. NARDIN, L. RANDACCIO. 1998. Synthesis, Characterization, and Reactivity of a New Mononuclear Benzyl-Cobalt Complex Containing Mixed Tridentate Imino-Oxime and Daimine Ligands. *Organometallics*, 17:2366-2369.

DREOS, R., G. TAUZHER, D.H. TRENDAFILOVA, G. NARDIN, L. RANDACCIO. 1996. New Stable Dinuclear Organocobalt Complexes with Tridentate Imino-Oxime Ligand. *Inorg. Chem.*, 35:2715-2716.

EL-TABL, A.S. 2002. Synthesis and physico-chemical studies on cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of benzidine diacetyloxime. *Transit. Metal Chem.*, 27:166-170.

ELTAYEB, M.A.Z., Y. SULFAB. 2007a. Synthesis and characterization of silver(III) complexes with tetradentate and tridentate ligands with imine-oxime groups. *Polyhedron*, 26(1, 2):1-5.

ELTAYEB, M.A.Z., Y. SULFAB. 2007b. Stabilization of the trivalent oxidation state of copper by tridentate imine-oxime-amine ligands. *Polyhedron*, 26(1):39-42.

ERDİK, E. 1998. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. İkinci Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara.* s. 97-347.

GAGNE, R.R. 1976. Models for Copper-Containing Proteins: Five-Coordinate Complexes of Copper(I). *J. Am. Chem. Soc.*, 98(21):6709-6710.

GAGNE, R.R., J.L. ALLISON, R.S. GALL, C.A. KOVAL. 1977. Models for copper containing proteins: structure and properties of novel five-coordinate copper(I) complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 99(22):7170-7178.

GAWINECKI, R., E. KOLEHMAINEN, A. KUCZEK, K. PIHLAJA, B. OSMIALOWSKI. 2005. Complex tauto- and rotamerism of 2-(R-phenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazolines. *J. Phys. Org. Chem.*, 18:737-742.

GEARY W.J. 1971. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coordin. Chem. Rev.*, 7:81-122.

GHOSE, B.N. 1984. Synthesis of Some Schiff Bases. *J. Chem. Eng. Data*, 29: 237.

GOLDCAMP, M.J., S.E. EDISON, L.N. SQUIRES, D.T. ROSA, N.K. VOWELS, N.L. COKER, J.A. KRAUSE BAUER, M.J. BALDWIN. 2003. Structural and spectroscopic studies of nickel(II) complexes with a library of bis(oxime)amine-containing ligands. *Inorg. Chem.*, 42(3):717-728.

GÖBLYÖS, A., L. LÁZÁR, F. FÜLÖP. 2002. Ring-chain tautomerism of 2-aryl-substituted-hexahydropyrimidines and tetrahydroquinazolines. *Tetrahedron*, 58:1011-1016.

GÜNDÜZ, T. 1994. Koordinasyon Kimyası. Birinci Baskı, Bilge Yayıncılık, Ankara. s. 1-2.

GÜP, R., A.D. BEDÜK. 2002. Synthesis and characterization. of complexes of Ni(II), Co(II), and Cu(II) with four 4-aminobenzoate derivatives of unsymmetrical vic-dioximes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 32(6):1043-1057.

http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi, Erişim Tarihi: 15.10.2009, Konu: 2-Aminobenzylamine

IVANOVA, G., V. ENCHEV. 2001. Does Tautomeric equilibrium exist in ortho-nitrosophthols?. *Chem. Phys.*, 264:235-244.

KARABÖCEK, N., A. ARMUTÇU, S. KARABÖCEK. 2006. Synthesis and structural studies of (2E,3E)-3-[(6-[[[(1E-2E)-2-(hydroxyimino)-1-methylpropylidene]amino]-pyridin-2-yl]imino]butan-2-one oxime. *Transit. Metal Chem.*, 31:938-942.

KASHIMA, C., K. TAKAHASHI, A. HOSOMI. 1994. Ozonolysis of Substituted Isoxazoles. *Heterocycles*, 37(2):1075-1082.

KATRITZKY, A.R., S.K. SINGH, H. HE. 2002. Novel Synthesis of Hexahydropyrimidines and Tetrahydroquinazolines. *J. Org. Chem.*, 67(9):3115-3117.

KITIPHAISALNONT, P., S. THOHINUNG, P. HANMUNGTUM, N. CHAICHIT, S. PATRARAKORN, S. SIRIPAISARNPIPAT. 2006. Effect of metal ions and length of alkylenebridge on the strength of hydrogen bonds in diiminedioxime cobalt(III) and nickel(II) complexes. *Polyhedron*, 25:2710-2716.

KOTOV, A.V., V.V. ZAKHARYCHEV, A.G. SMIRNOV, V.I. FETISOV, P.B. GORDEEV, O.A. LUK'YANOV, A.L. CHIMISHKYAN, I.V. MARTYNOV. 2001. *Doklady Biochemistry and Biophysics*, 381(5):694-696.

KUKUSHKIN, V.Y., D. TUDELA, A.J.L. POMBEIRO. 1996. Metal-ion assisted reactions of oximes and reactivity of oxime-containing metal complexes. *Coordin. Chem. Rev.*, 156:333-362.

KUMAR DAS, P., S. SINHA, B. KUMAR GHOSH. 1994. Synthesis and characterization of *trans*-dihalogeno(isonitrosoketonato) (isonitrosoketone)osmium(III), *Transit. Metal Chem.*, 19(6):632-635.

LAPPIN, A.G., M.C.M. LARANJEIRA, R.D. PEACOCK. 1983. Kinetics and Mechanism of Reduction of a Nickel(IV) Oxime-Imine Complex by Co(edta)²⁻. Stereospecific Synthesis of a Sereoselective Oxidant. *Inorg. Chem.*, 22:789-791.

LEVY, N.M., M.C. LARANJEIRA, A. NEVES, C.V. FRANCO. 1996. Synthesis, Characterization and Electrochemical Studies on Iron(II) Complexes of 2-(2-Pyridylethyl)imino-3-butanone Oxime (HDPE) and 2-(2-Pyridylmethyl)imino-3-butanone Oxime (HDPM). *J. Coord. Chem.*, 38:259-270.

LIONS, F., K.V. MARTIN. 1957. Tridentate Chelate Compounds I. *J. Am. Chem. Soc.*, 79:2733-2738.

LOCKWOOD, M.A., T.J. BLUBAUGH, A.M. COLLIER, S. LOVELL, J.M. MAYER. 1999. Oxidations of C-H and O-H Bonds by Isolated Copper(III) Complexes. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 38 (1/2):225-227.

ЛИЕПИНЫШ, Э. Э., Н. О. САЛДАБОЛ, А.Ю. ЦИМАНИС, И.С. ЯНКОВКАЯ. 1978. Строение Альдокимов Фурил- И Фенилглиоксалеи. *Latvijas PSR Zinātnu Akademijas Vestis, Kimijas Serija*, 3(C):330-332.

МАЕКAWA, M., S. KITAGAWA, Y. NAKAO, S. SAKAMOTO, A. YATANI, W. MORI, S. KASHINO, M. MUNAKATA. 1999. Syntheses, crystal structures and autoreduction behavior of antiferromagnetically coupled dicopper(II) oximate complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 293:20-29.

MAITY, D., S. CHATTOPADHYAY, A. GHOSH, M.G.B. DREW, G. MUKHOPADHYAY. 2009. Syntheses, characterization and X-ray crystal structures of Ni(II) complexes of tridentate monocondensed and tetradentate dicondensed Schiff bases. *Polyhedron*, 28:812-818.

MAITY, D., P. MUKHERJEE, A. GHOSH, M.G.B. DREW, G. MUKHOPADHYAY. 2008. A novel trinuclear nickel(II) complex of an unsymmetrical tetradentate ligand involving bridging oxime and acetylacetone functions. *Inorg. Chim. Acta*, 361:1515-1519.

MARTIN, J.D., K.A. ABOUD, K.H. DAHMEN. 1998. Characterization and Crystal Structure of Nickel Complexes of Imine Oximes Containing Tautomerized Enolate Ligands. *Inorg. Chem.*, 37:5811-5815.

MAKSIMENKO, A.A., B.S. LUK'YANOV, AR. A. MAKSIMENKO, YU. S. ALEKSEENKO. 2002. Synthesis of 3-Amino-1,2,3,4-tetrahydro-quinazoline-2,4-dione. *Chem. Heterocycl. Comp.*, 38(6):749-750.

MEGYES, T., Z. MAY, G. SCHUBERT, T. GRÓSZ, L.I. SIMÁNDI, T. RADNAI. 2006. Synthesis and Structure study of some catecholase-mimetic iron complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 359:2329-2336.

MICHAEL, J.P. 1997. Quinoline, quinazoline and acridone alkaloids. *Nat. Prod. Rep.*, 14(6):605-618.

MICHAEL, J.P. 1999. Quinoline, quinazoline and acridone alkaloids. *Nat. Prod. Rep.*, 16(6):697-709.

MESSLER, G. R., D. A. TARR. 2002. İnorganik Kimya. N. Karacan, P. Gürkan (Çeviri Editörleri), İkinci Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara. p. 172.

MIZUNO, T., T. IWAI, Y. ISHINO. 2004. The Simple solvent-free synthesis of 1H-quinazoline-2,4-diones using supercritical carbon dioxide and catalytic amount of base. *Tetrahedron Lett.*, 45:7073-7075.

MOHAMED, G.G., M.M. OMAR, A.M.M. HINDY. 2005. Synthesis, characterization and biological activity of some transition metals with Schiff base derived from 2-thiophene carboxaldehyde and aminobenzoic acid. *Spectrochim. Acta A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 62(4-5):1140-1150.

MOHAMED, G.G., C.M. SHARABY. 2007. Metal complexes of Schiff base derived from sulphametrole and o-vanilin. Synthesis, spectral, thermal characterization and biological activity. *Spectrochim. Acta A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66(4-5):949-958.

MOHANTY, J.G., A. CHAKRAVORTY. 1977. Coupled Electron- and Proton-Transfer Equilibria in Some Iron-Oxime and Related Systems. *Inorg. Chem.*, 16(6):1561-1563.

MOHANTY, J.G., R.P. SINGH, A. CHAKRAVORTY. 1975. Chemistry of Tetravalent Nickel and Related Species. I. MN_6 Coordination Octahedra Generated from Hexadentate Oxime Ligands. *Inorg. Chem.*, 14(9):2178-2183.

MOHAPATRA, M., K.C. DASH. 1990. Cobalt(III) chelates of tetradentate dioxime schiff bases. *Indian J. Chem.*, 29A:342-345.

MOSZNER, M., M. KUBIAK, J.J. ZIÓŁKOWSKI. 2004. New rhodium complexes of the tetradentate ligand bis(diacetylmonoxime-imino)propane 1,3(H_2dopn): synthesis and crystal structure of $trans-[Rh(Hdopn)Cl]_2$ and $trans-[Rh(Hdopn)(I)_2]$. *Inorg. Chim. Acta*, 357:115-124.

MUTLU, H., G. İREZ. 2008. Synthesis and characterization of new tridentate iminoxime ligands and their Co(III) complexes. *Turk. J. Chem.*, 32:731-741.

NESMEYANOV, A.N., N.A. NESMEYANOV. 1974. Fundamental of Organic Chemistry. Mir Published, Moscow. p. 166.

NORMAN, J.J., R.M. HEGGIE, J.B. LAROSE. 1962. The Synthesis of Some Substituted 2-Oximinoacetophenones. *Can. J. Chem.*, 40:1547-1553.

NUNES, F.S., P. DE M.L. MURTA, C.J. DA CUNHA. 1999. Isothiocyanate Copper(II) Tetraaza-Iminooxime Macrocyclic Complex: An Example of Linkage Isomerism. Part I –Synthesis, Infrared Spectroscopy and Crystal Structure. *J. Coord. Chem.*, 47:251-267.

OKUMURA, K., Y. YAMADA, T. OINE, J. TANI, T. OCHIAI, I. INOUE. 1972. 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydroquinazolines. 3. ¹Synthesis and Choleric Activity of Quinazoline Derivatives. *J. Med. Chem.*,15(5):518-523.

OTTER, C.A., R.M. HARTSHORN. 2002. Polydentate ligands construction: preparation of oxim-imine complexes via intramolecular condensation reactions. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 4193-4200.

ÖZCAN, E. 1985. Yeni Vic-Dioksim Türevlerinin Sentezi ve Bunların Ni(II), Cu(II), Co(II), Pd(II) Klorür Tuzları ile Verdikleri Komplekslerin İncelenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

ÖLMEZ, H., V.T. YILMAZ. 2008. Anorganik Kimya: Temel Kavramlar. Dördüncü Baskı, Palme Yayıncılık, Epsilon Reklamcılık Yayıncılık Bilgisayar San. Ve Tic. Ltd. Şti., İstanbul. p. 423.

PACKARD, B.A., J.F. KRONAUGE, J.P. DAY, T.S. TREVES. 1998. Synthesis and biodistribution of ⁶⁴Cu-labeled monocationic diiminedioxime copper(II) complexes. *Nucl. Med. Biol.*, 25:531-537.

PANDEY, O.P., S.K. SENGUPTA, C.M. TRIPATHI. 2005. Reactions of Cp₂MCl₂(M=Ti or Zr) with Imine-Oxime Ligands. Formation of Metallacycles. *Molecules*, 10:653-658.

PANDEY, V.K., A. MUKESH, KUMAR, N. TRIVEDI. 2008. An investigation leading to preparation of tetrahydro-quinazoline derivatives involving ureidoalkylation and α-amidoalkylation reactions. *Indian J. Chem.*, 47B:1910-1914.

PEREIRA, M.F., V. THIERY, T. BESSON. 2007. Synthesis of novel 2,3-substituted quinazolin-4-ones by condensation of alkyl or aromatic diamines with 5-(N-arylimino)-4-chloro-5H-1,2,3-dithiazoles. *Tetrahedron*, 63:847-854.

PEREZ C., M. PAUL, P. BAZERQUE. 1990. An antibiotic assay by the agar well diffusion method. *Acta Biol. Med. Exp.*, 15:113-115.

POLSON, S.M., R. CINI, C. PIFFERI, L.G. MARZILLI. 1997. Synthesis and X-ray Structures of Elusive Imine/Oxime-Type Organcobalt B₁₂ Complexes. NMR Study Suggesting Steric Strain within the Axially Ligated Benzimidazole. *Inorg. Chem.*, 36:314-322.

PROTASIEWYCK, G.M., D.J. EVANS, H.E. TOMA, F.S. NUNES. 2005. Synthesis, spectroscopic characterization and semi-empirical calculations for a low spin carbonyl, pyridine(α-iminoxime)iron(II) macrocyclic complex. *Spectrochim. Acta A*, 61:727-731.

RAMADAN, E.A.M., I.M. EL-MEHASSEB, R.M. ISSA. 1997. Synthesis, characterization and superoxide dismutase mimetic activity of ruthenium(III) oxime complexes. *Transit. Metal Chem.*, 22:529-534.

REDDY, P.S., K.H. REDDY. 2000. Transition metal complexes of benzil- α -monoxime (BMO); X-ray structure determination of Co(BMO)₃. *Polyhedron*, 19:1687-1692.

RIYAZUDDIN, P. 1980. Spectrophotometric Determination of Nickel with Diacetyl Monoxime Glycinimine. *Analyst*, 105:1196-1199.

ROY, A.S., T. WEYHERMÜLLER, P. GHOSH. 2008. A new cobalodioxime and its three levels of H-bondings to 1D helical strand, 2D helices and 3D framework. *Inorg. Chem. Commun.*, 11:167-170.

SARAVANAKUMAR, D., N. SENGOTTUVELAN, G. PRIYADARSHNI, M. KANDASWAMY, H. OKAWA. 2004. Synthesis of unsymmetrical 'end-off' phenoxo and oximinato di bridged copper(II) and nickel(II) complexes: spectral, electrochemical and magnetic properties. *Polyhedron*, 23(4):665-672.

SARMA, T.V.K. 1985. Vibrational Spectra of Isonitrosoacetophenone. *Indian J. Pure Ap. Phy.*, 23:201-207.

SATO, N., N. SAITO. 1988. Studies on Pyrazines. 17. [1]. An Efficient Synthesis of Pteridine-6-carboxylic Acids. *J. Heterocyclic Chem.*, 25:1737-1740.

SCHILF, W., B. KAMIENSKI, Z. ROZWADOWSKI, K. AMBROZIA, B. BIEG, T. DZIEMBOWSKA. 2004. Solid state N-15 and C-13 NMR study of dioxomolybdenum(VI) complexes of Schiff bases derived from trans-1,2-cyclohexanediamine. *J. Mol. Struct.*, 700(1-3):61-65.

SCHRAUZER, G.N., J.W. SIBERT, R.J. WINDGASSEN. 1968. Photochemical and Thermal Cobalt-Carbon Bond Cleavage in Alkylcobalamins and Related Organometallic Compounds. A Comparative Study. *J. Am. Chem. Soc.*, 6681-6688.

SERBEST, K., S. KARABÖCEK, İ. DEĞİRMENCİOĞLU, S. GÜNER. 2001. Mono-, di- and trinuclear copper(II) dioxime complexes; 3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methylpropylideneamino) ethylamino]ethylimino}butan-2-one oxime. *Transit. Metal Chem.*, 26:375-379.

SIKDER, A.K., K.S. PANDEY, D.K. JALSWAL, S. DUBE. 1992. The 3,3'-Bis-pyridinium Mono-Oximes as Antidotes Against Organophosphorous Intoxication. *J. Pharm. Pharmacol.*, 44(12):1038-1040.

SILVERSTEIN, R.M., F.X. WEBSTER. 1998. Spectrometric Identification of Organic Compounds. Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc., United States of America. p. 166-211.

SINGH, A.N., R.B. SINGH, J.G. MOHANTY, A. CHAKRAVORTY. 1977. Chemistry of Tetravalent Nickel and Related Species. 3.¹ Characterization and Cyclic Voltammetry of New NiN₆ Species Based on Tridentate Ligands. *Inorg. Chem.*, 16(10):2597-2601.

SINKKONEN, J., K.N. ZELENIN, A.A. POTAPOV, I.V. LAGODA, V.V. ALEKSEYEV, K. PIHLAJA. 2003. Ring-chain tautomerism in 2-substituted 1,2,3,4-tetrahydroquinazolines A ^1H , ^{13}C and ^{15}N NMR study. *Tetrahedron*, 59:1939-1950.

SREERAMA, S.G., S. PAL. 2002. A Novel Carboxylate-Free Ferromagnetic Trinuclear μ_3 -Oxo-Manganese(III) Complex with Distorted Pentagonal-Bipyramidal Metal Centers. *Inorg. Chem.*, 41(19):4843-4845.

SREERAMA, S.G., S. PAL. 2004. A Triiron Complex Containing the Carboxylate-Free $\{\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})\}^{7+}$ Core and Distorted Pentagonal-Bipyramidal Metal Centres. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4718-4723.

SULFAB, Y., F.M. AL-SOGAIR. 2002. Stabilization of the trivalent oxidation state of copper by tetradentate imine-oxime ligands. *Transit. Metal Chem.*, 27:299-306.

ŞAHİN, M., N. KOÇAK, H.İ. UÇAN, M.A. DEVECİ. 2007. Synthesis of Iminooxime Derivatives and Investigation of Their Complexes. *Russ. J. Coord. Chem.*, 33(9):680-684.

TAUZHER, G., R. DREOS, A. FELLUGA, N. MARSICH, G. NARDIN, L. RANDACCIO. 2004. Di-organocobalt Complexes of Macrocyclic Ligands. *Inorg. Chim. Acta*, 357:177-184.

UÇAN, S.Y., B. MERCİMEK. 2005. Synthesis and Characterization of Tetradentate N_2O_2 Schiff Base Ligands and Their Transition Metal Complexes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 35:197-201.

UÇAN, S.Y., M. UÇAN, B. MERCİMEK. 2005. Synthesis and Characterization of New Schiff Bases and Their Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II), Cadmium(II) and Mercury(II) Complexes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 35:417-421.

UDEA, M., N. SAKAKI, T. MORIUCHI-KAWAKAMI, Y. SHIBUTANI. 2001. Potentiometric performance of a dioxime-type Schiff base as a silver-ion recognizable material. *Bunseki Kagaku*, 50(9):619-625.

UHLIG, VON E., E. DINJUS, M. HELBIG. 1970. Kobalt(III)-Chelate des Diacetylmonoxim-anils. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 373:279-284.

UHLIG, VON E., E. DINJUS. 1971. Anomales magnetisches Verhalten bei Kobalt(II)-Komplexen des Diacetylmonoxim-anils. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 384:27-33.

WILLIAMSON, T.A. 1957. The Chemistry of Quinazoline, "in, Heterocyclic Compounds". R.C. Elderfield (Editor), Vol: 6, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapman & Hall, Ltd., London. p. 324-376.

YAREN, H., L. KENAR, T. KARAYILANOĞLU. 2007. Önemli Bir Kimyasal Silah Grubu: Sinir Ajanları. *Kor Hek.*, 6(6):491-500.

YATANI, A., M. FUJII, Y. NAKAO, S. KASHINO, M. KINOSHITA, W. MORI, S. SUZUKI. 2001. Synthesis, structures and properties of dinuclear copper(II) complexes triply bridged by two oximate and one pyrazolato or one phthalazine, *Inorg. Chim. Acta*, 316:127-131.

YOHANNES, P.G., N. BRESCIANI-PAHOR, L. RANDACCIO, E. ZANGRANDO, L.G. MARZILLI. 1988. Organocobalt B12 models bearing axial substituents on Costa-type equatorial ligand: structural, rate, and spectroscopic consequences. *Inorg. Chem.*, 27: 4738-4744.

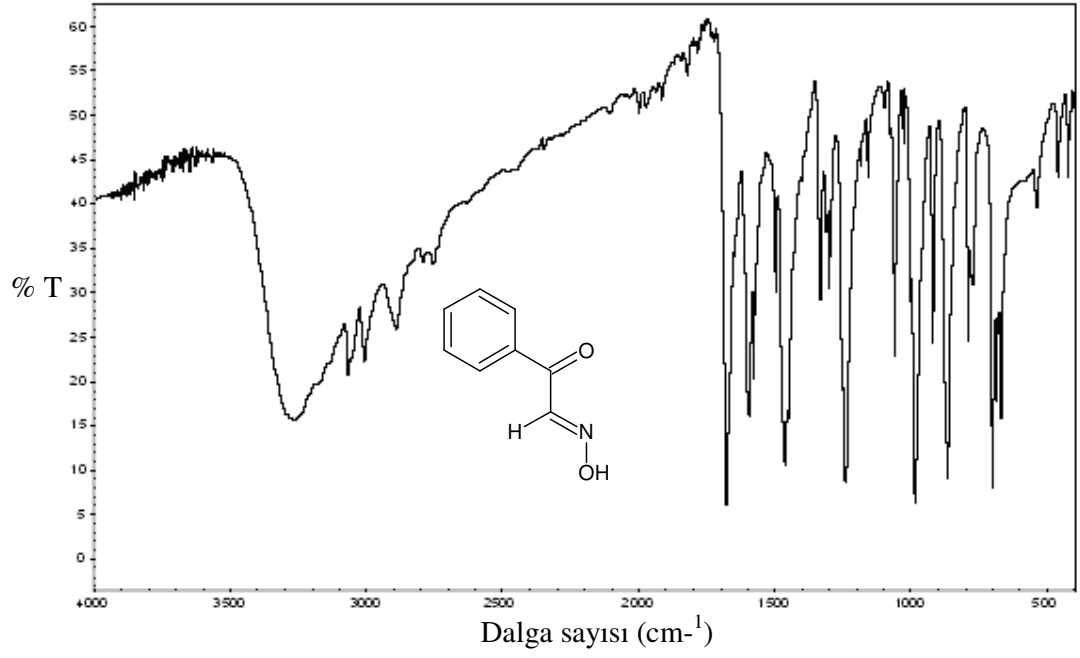
ZANGRANDO, E., M. TRANI, E. STABON, C. CARFAGNA, B. MILANI, G. MESTRONI. 2003. Synthesis and Molecular Structures of Nickel(II) and Cobalt(III) Complexes with 2-(Arylimino)-3-(hydroxyimino)butane. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2683-2692.

ZELENIN, K.N., A.A. POTAPOV, I.V. LAGODA, V.V. ALEKSEEV, J. SINKKONEN, K. PIHLAJA. 2002. First Case of Ring-Chain Tautomerism of N-Unsubstituted 1,2,3,4-tetrahydroquinazolines. *Chem. Heterocycl. Comp.*, 38(9):1148-1149.

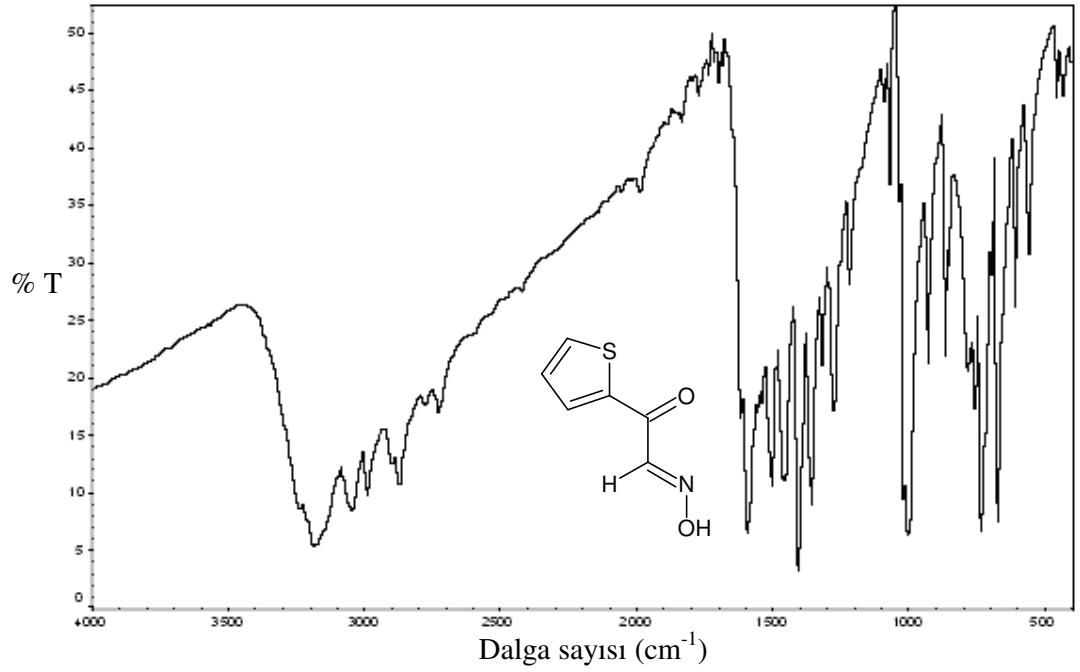
ZELENIN, K.N., A.A. POTAPOV, V.V. ALEKSEEV, I.V. LAGODA. 2004. Ring-Chain Tautomerism of 1,2,3,4-Tetrahydroquinazolines. The Products of Reaction of 1,3-Dicarbonyl Compounds with 2-Aminomethylaniline. *Chem. Heterocycl. Comp.*, 40(7):903-910.

EK-1

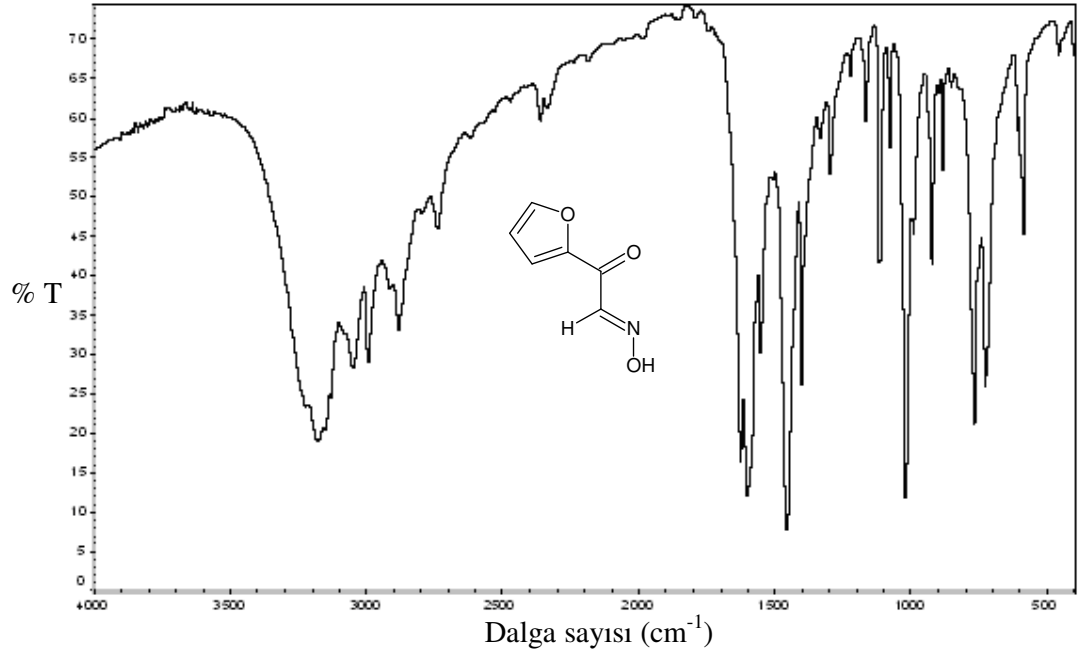
ELDE EDİLEN LİGANTLAR VE KOMPLEKSLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI



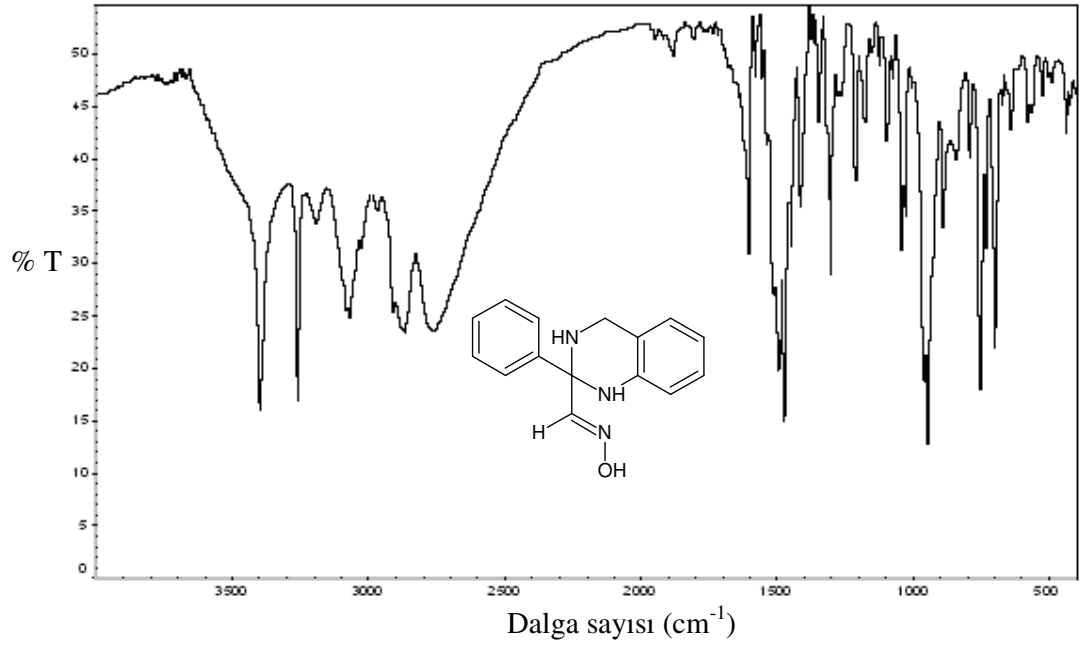
Ek 1.1. INAP bileşğinin FT-IR spektrumu.



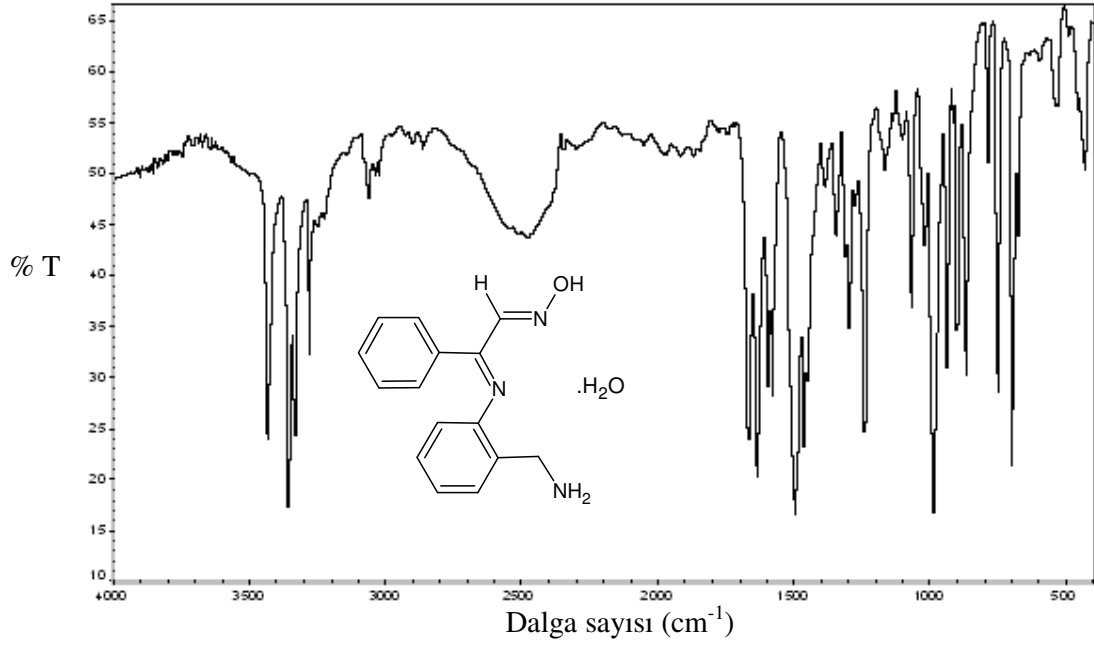
Ek 1.2. INAT bileşğinin FT-IR spektrumu.



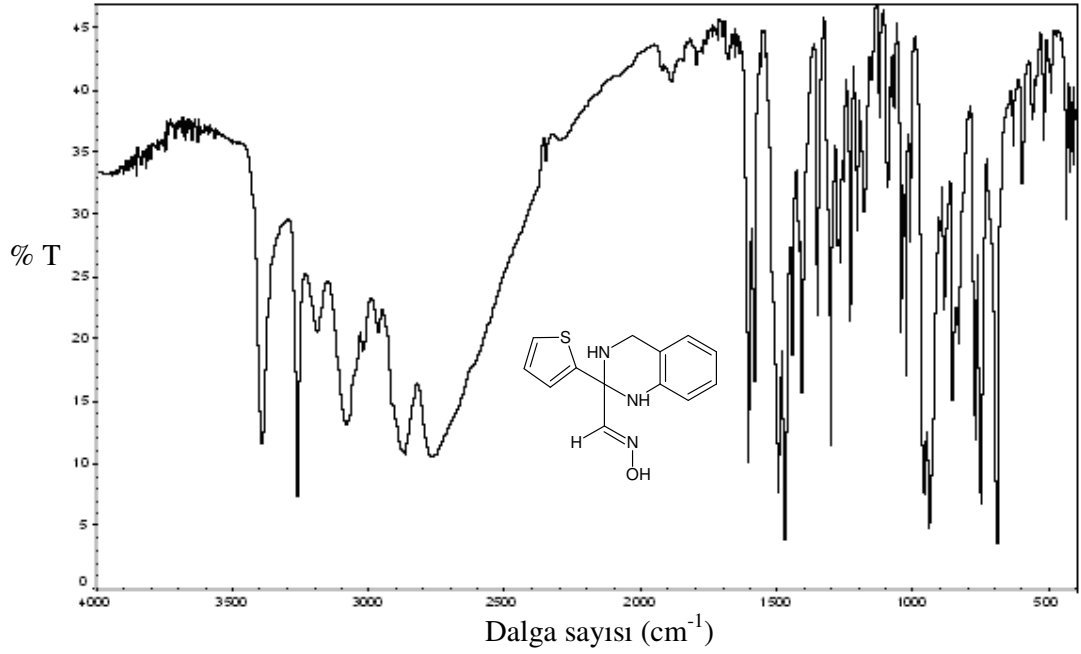
Ek 1.3. INAF bileşğinin FT-IR spektrumu.



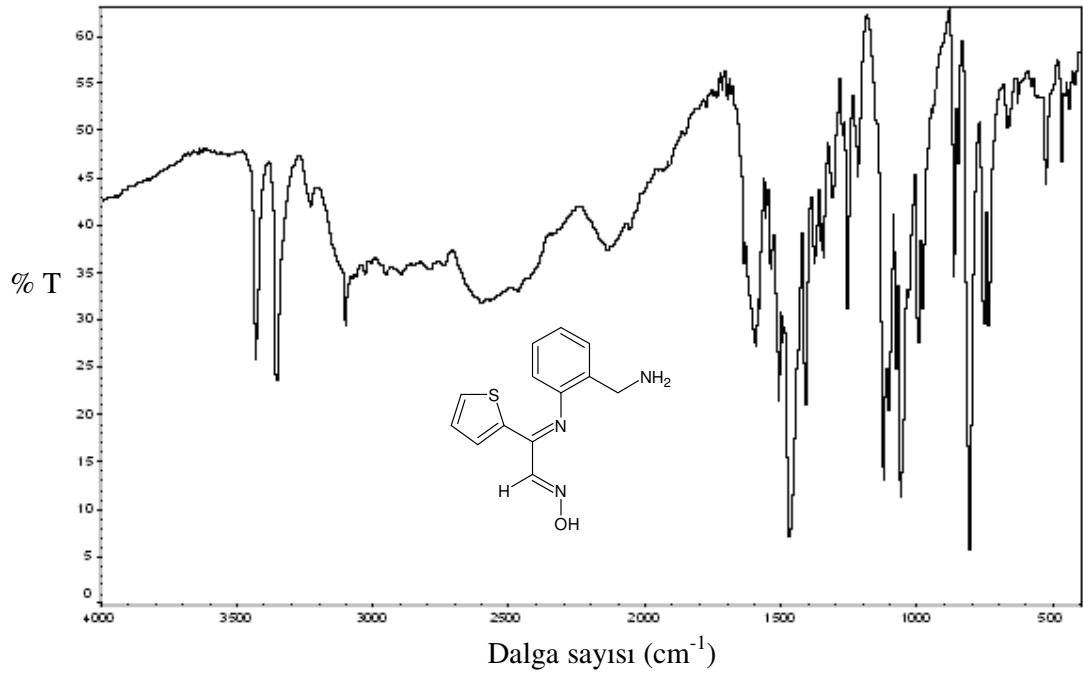
Ek 1.4. H_2L^1 bileşğinin FT-IR spektrumu.



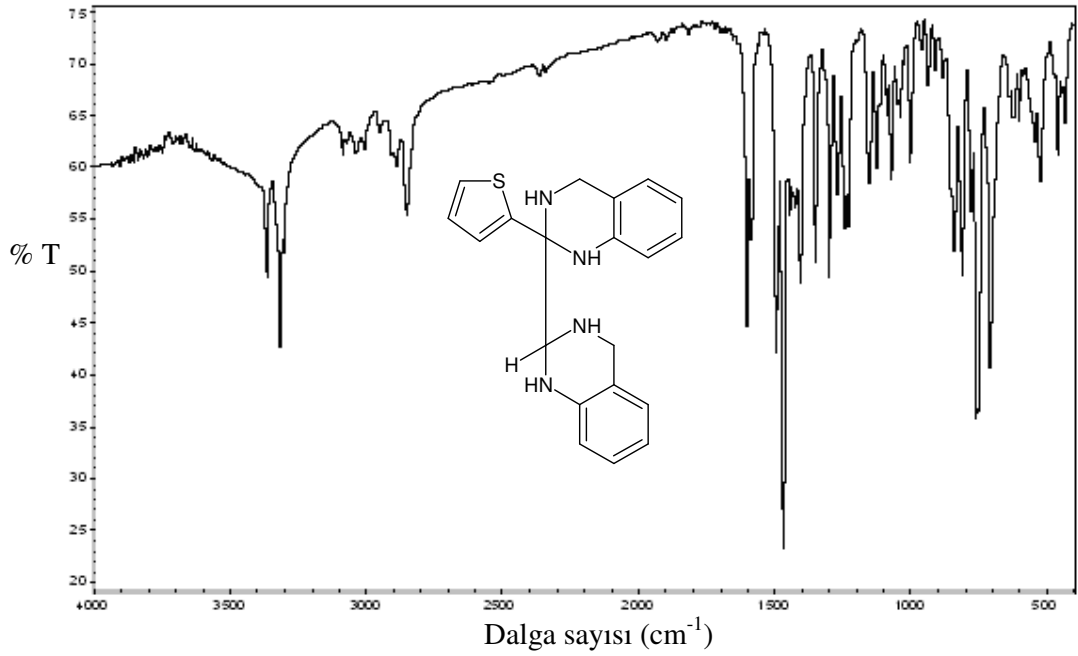
Ek 1.5. $H_2L^2 \cdot H_2O$ bileşiminin FT-IR spektrumu.



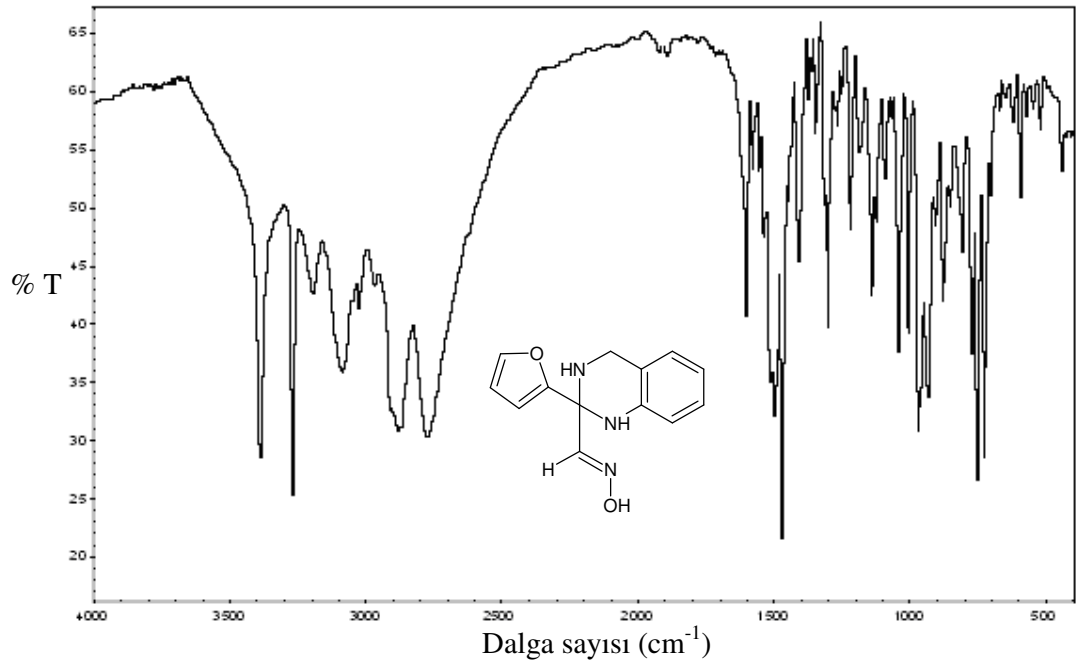
Ek 1.6. H_2L^4 bileşiminin FT-IR spektrumu.



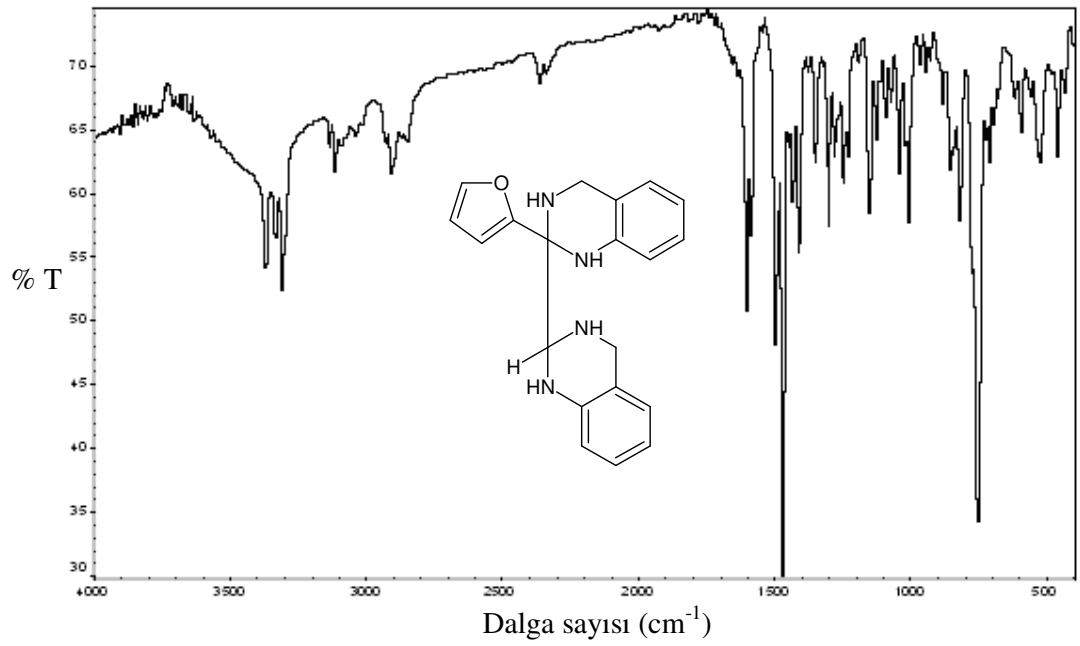
Ek 1.7. H_2L^5 bileşiminin FT-IR spektrumu.



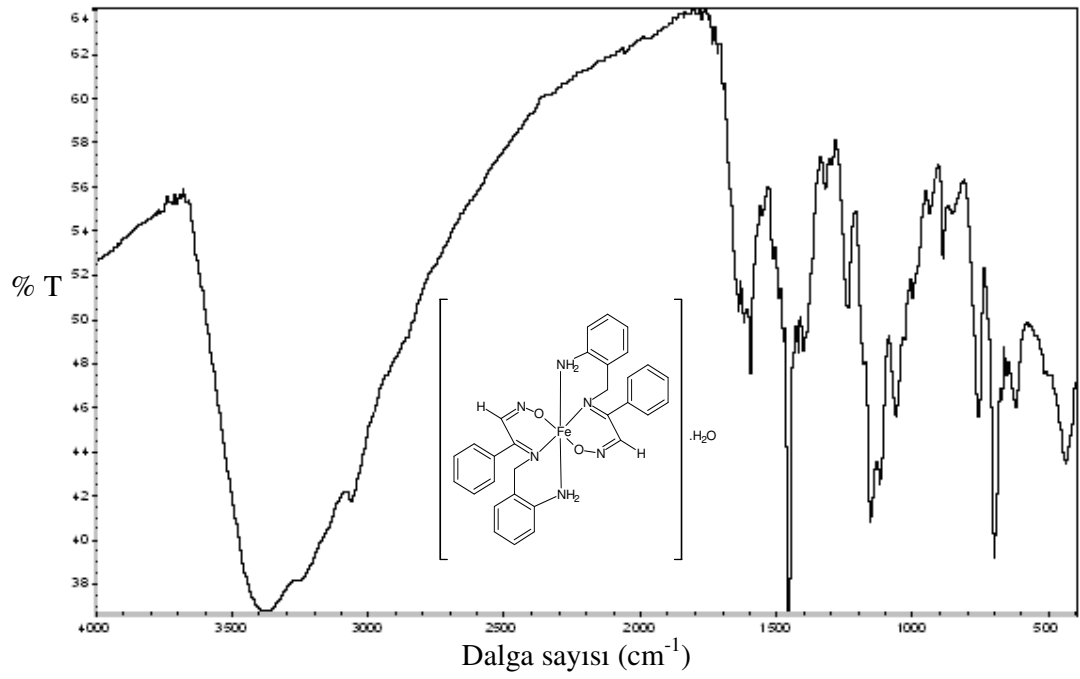
Ek 1.8. H_2L^6 bileşiminin FT-IR spektrumu.



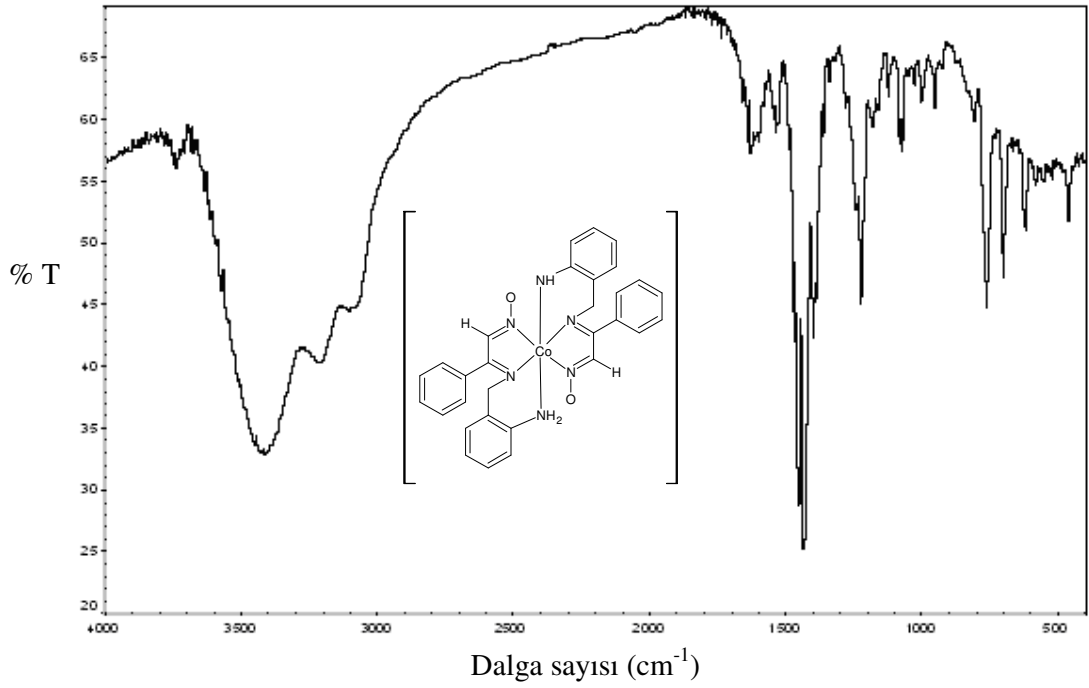
Ek 1.9. H_2L^7 bileşiminin FT-IR spektrumu.



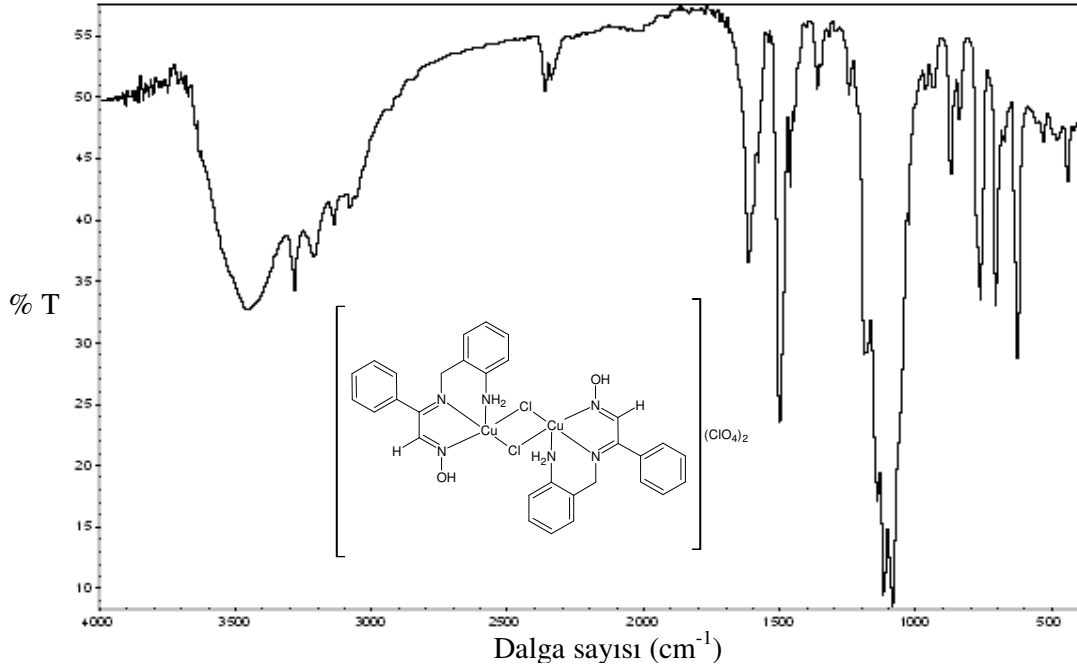
Ek 1.10. H_2L^9 bileşiminin FT-IR spektrumu.



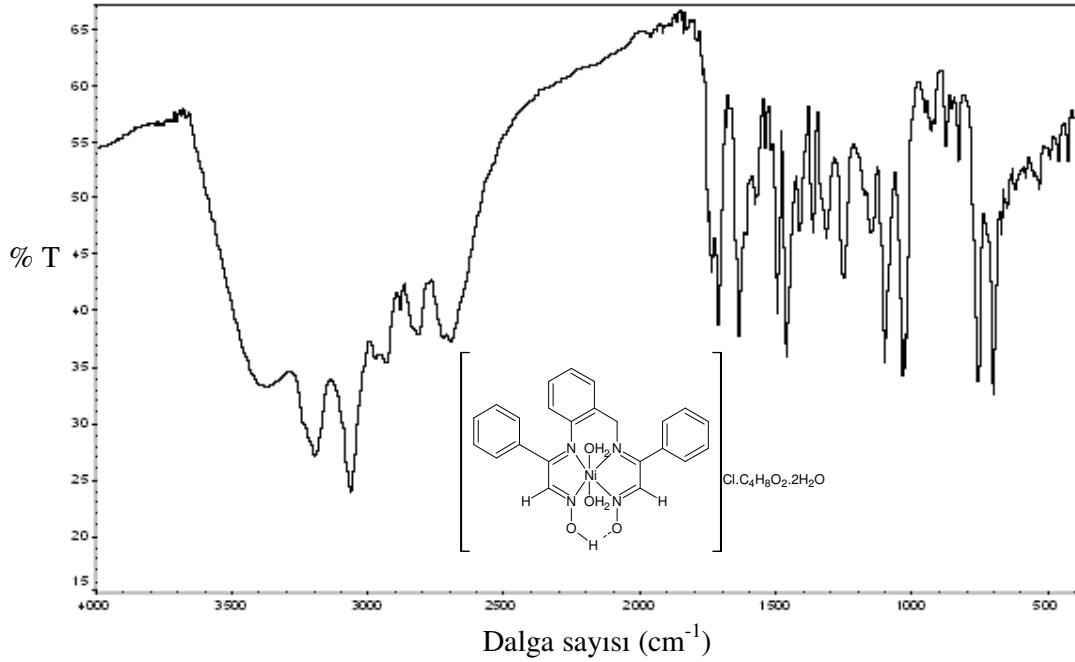
Ek 1.11. $[\text{Fe}(\text{HL}')_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) kompleks bileşiminin FT-IR spektrumu.



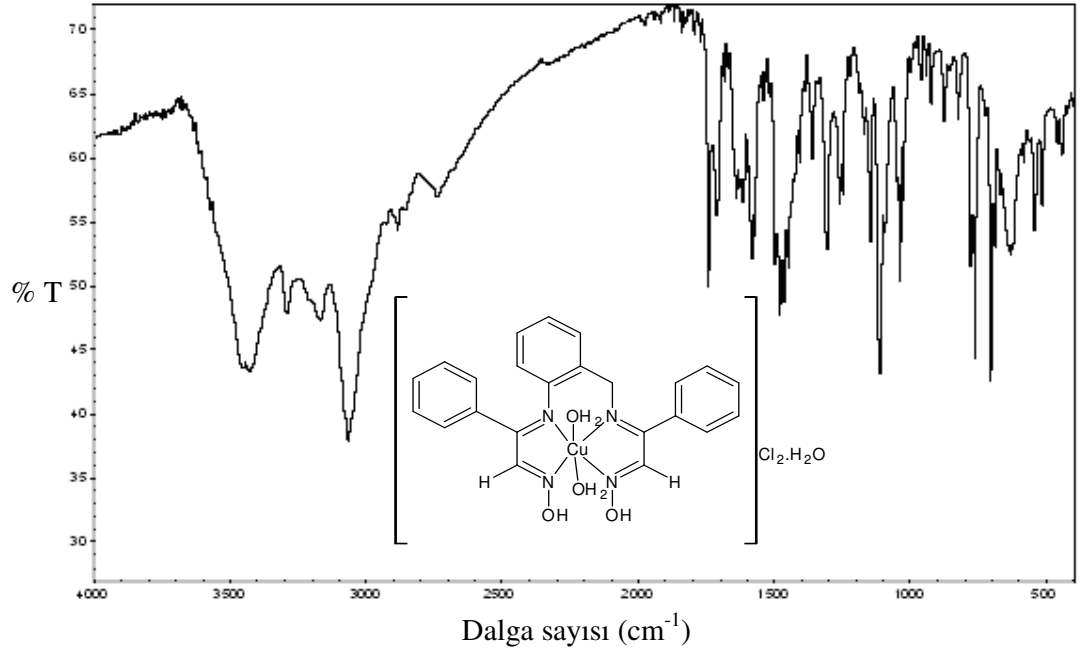
Ek 1.12. $[\text{Co}(\text{L}')(\text{HL}')]$ (2) kompleks bileşiminin FT-IR spektrumu.



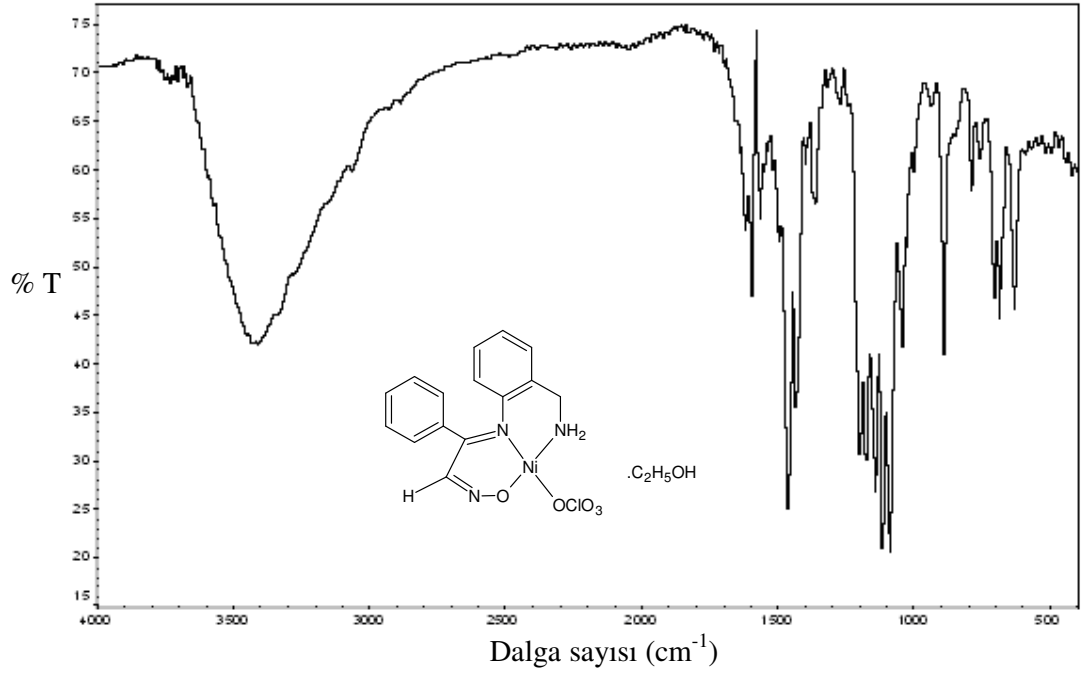
Ek 1.13. $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L}^{1'})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**3**) kompleks bileşğinin FT-IR spektrumu.



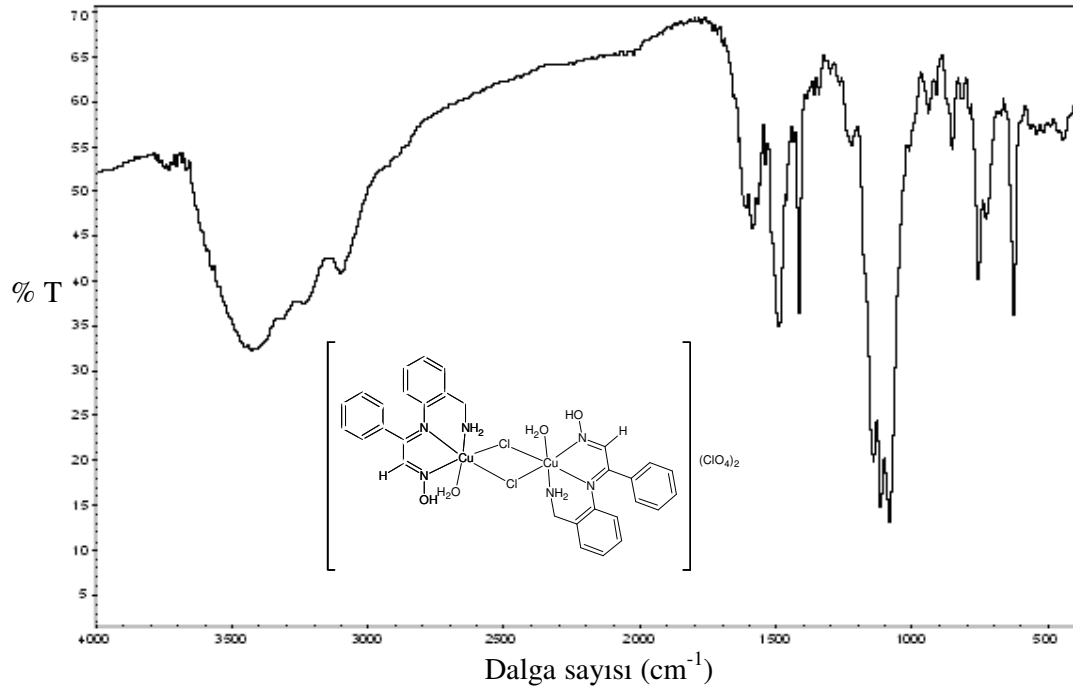
Ek 1.14. $[\text{Ni}(\text{HL}^{1''})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**) kompleks bileşğinin FT-IR spektrumu.



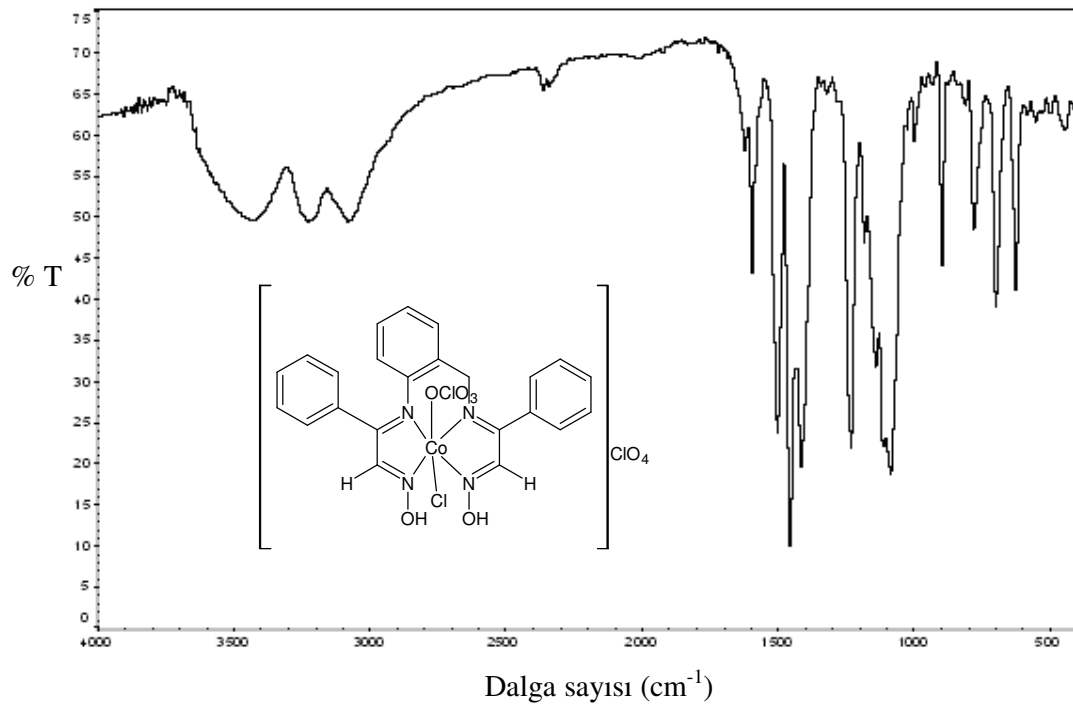
Ek 1.15. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}'')(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**) kompleks bileşiğinin FT-IR spektrumu.



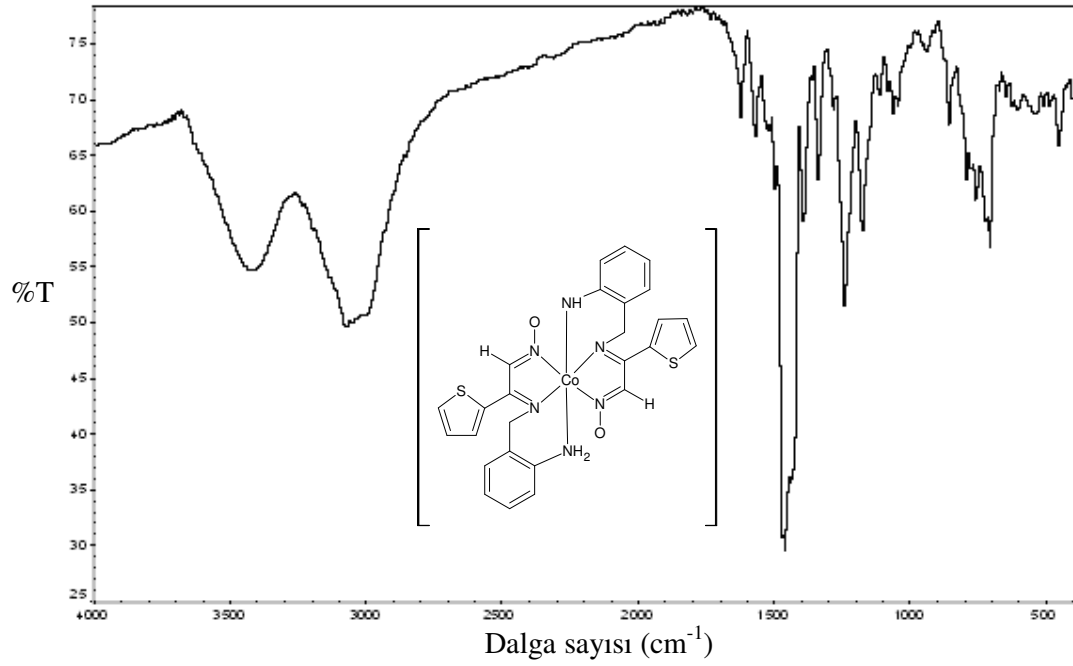
Ek 1.16. $\text{Ni}(\text{HL}^2)(\text{ClO}_4) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (**6**) kompleks bileşiğinin FT-IR spektrumu.



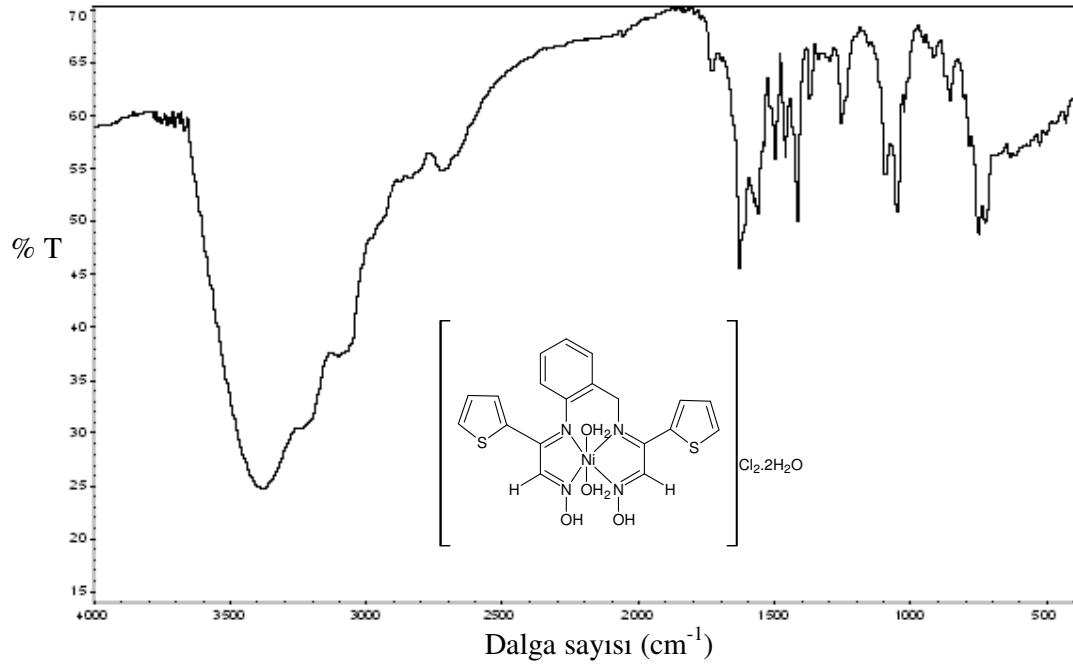
Ek 1.17. $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (7) kompleks bileşiminin FT-IR spektrumu.



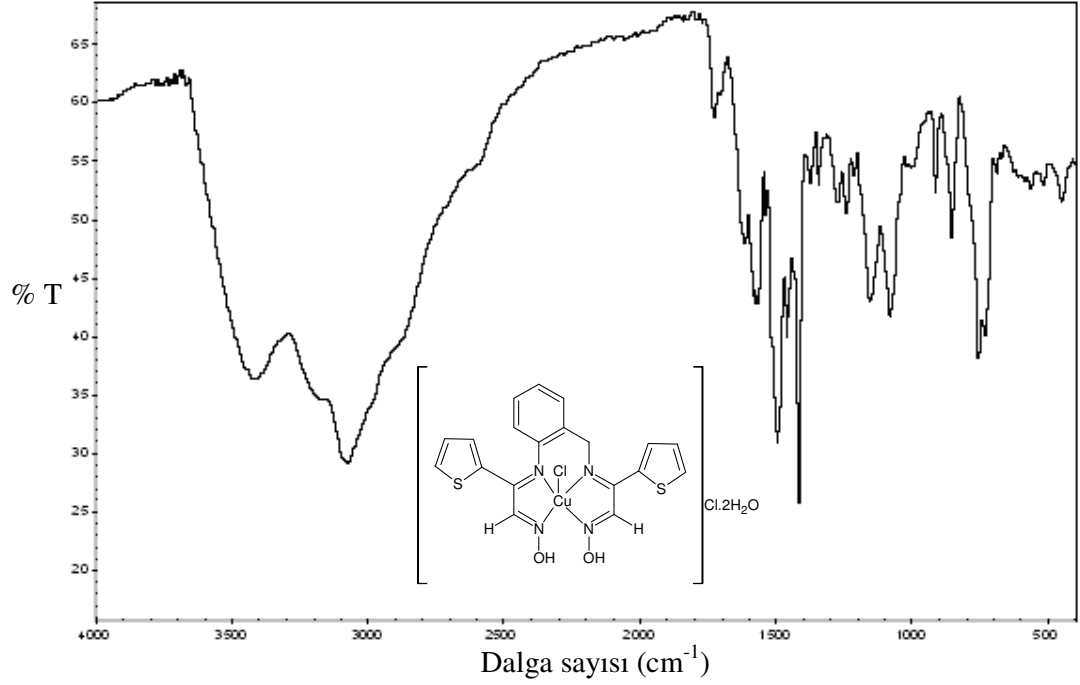
Ek 1.18. $[\text{CoCl}(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{L}^{1''})]\text{ClO}_4$ (8) kompleks bileşiminin FT-IR spektrumu.



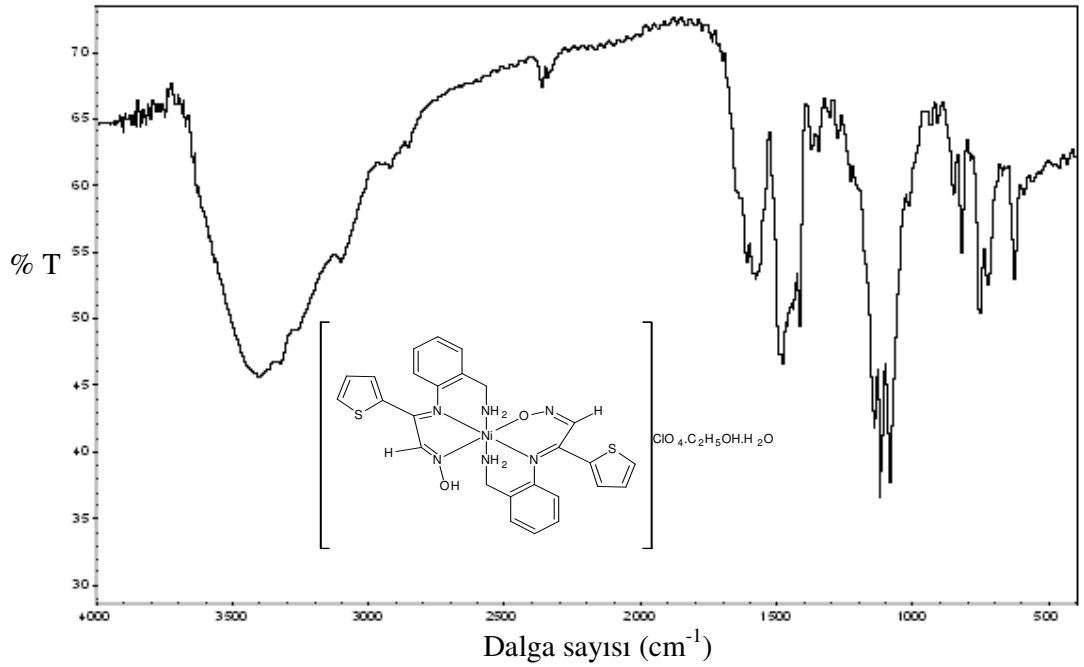
Ek 1.19. $[\text{Co}(\text{L}^{4})(\text{HL}^{4})]$ (**9**) kompleks bileşiminin FT-IR spektrumu.



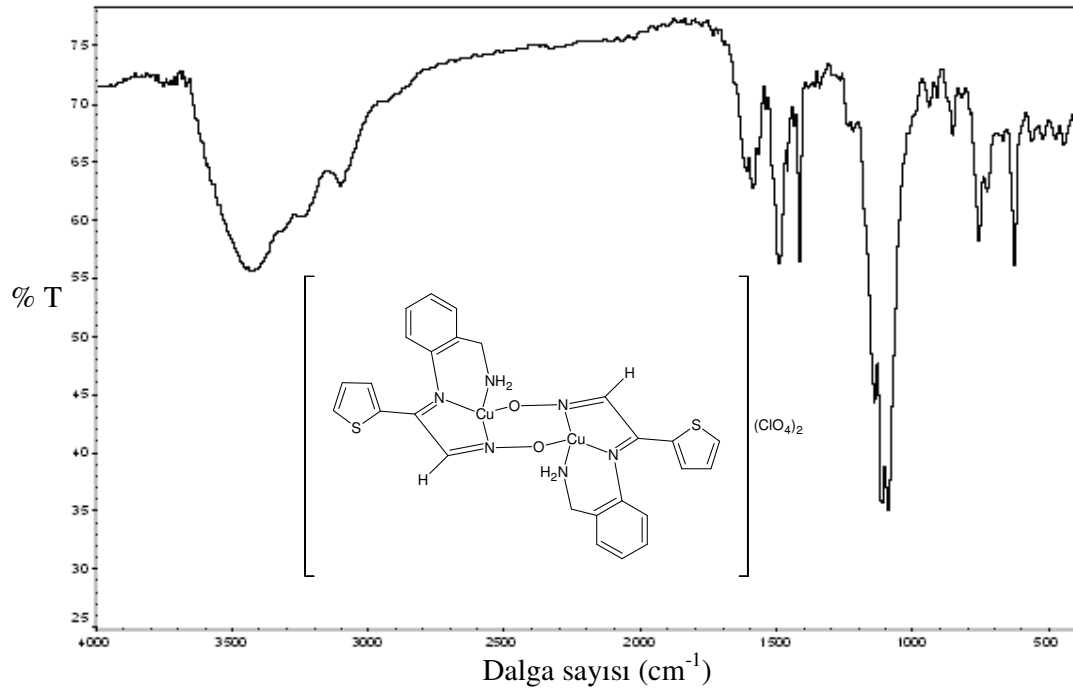
Ek 1.20. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{4''})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**10**) kompleks bileşiminin FT-IR spektrumu.



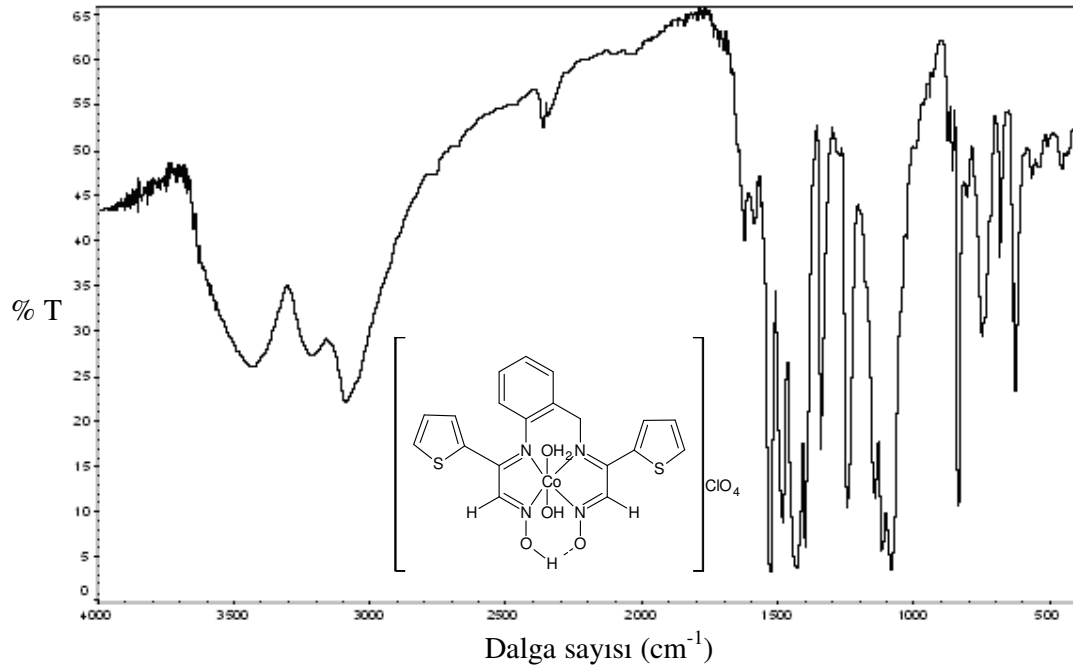
Ek 1.21. $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^{4''})]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11**) kompleks bileşiminin FT-IR spektrumu.



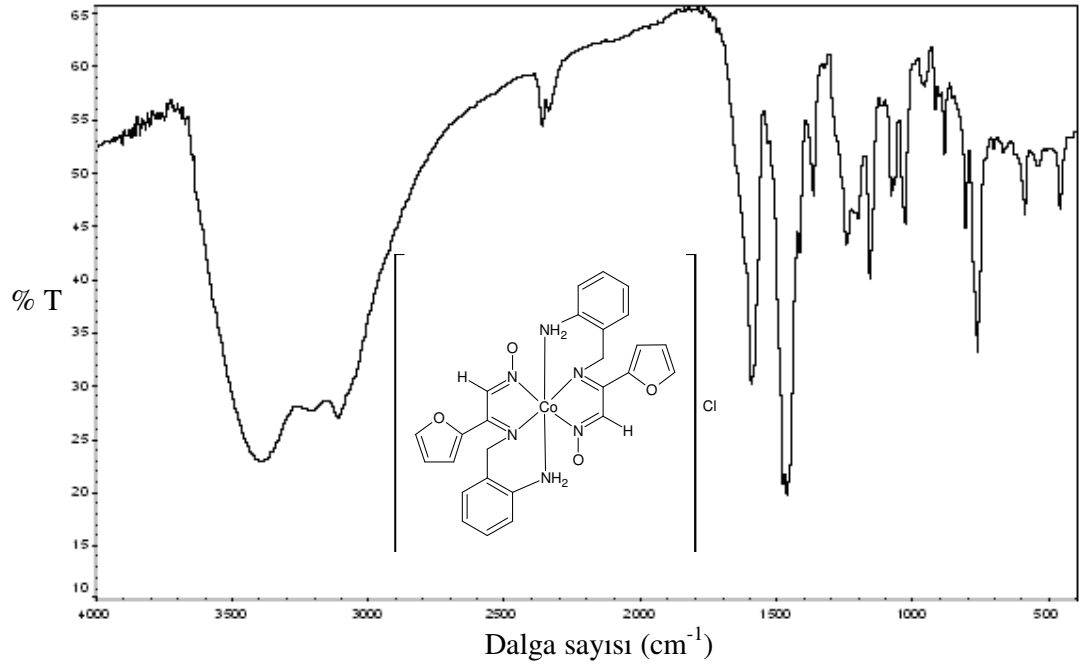
Ek 1.22. $[\text{Ni}(\text{HL}^5)(\text{H}_2\text{L}^5)]\text{ClO}_4\cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**12**) kompleks bileşiminin FT-IR spektrumu.



Ek 1.23. $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**13**) kompleks bileşiminin FT-IR spektrumu.



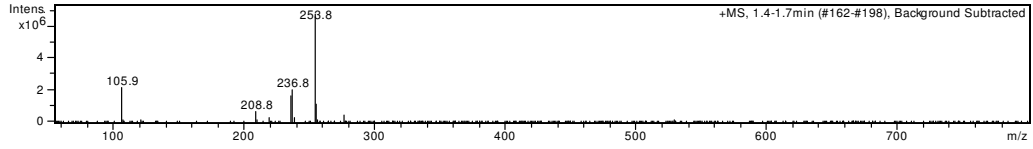
Ek 1.24. $[\text{Co}(\text{HL}^{4''})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ (**14**) kompleks bileşiminin FT-IR spektrumu.



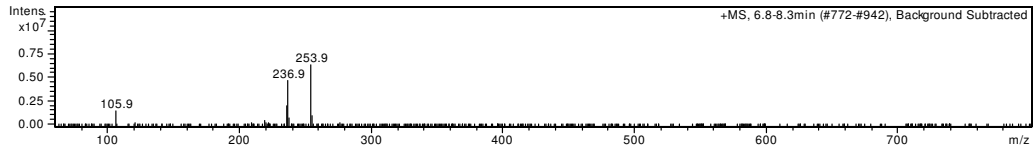
Ek 1.25. $[Co(HL')_2]Cl$ (**15**) kompleks bileşğinin FT-IR spektrumu.

EK-2

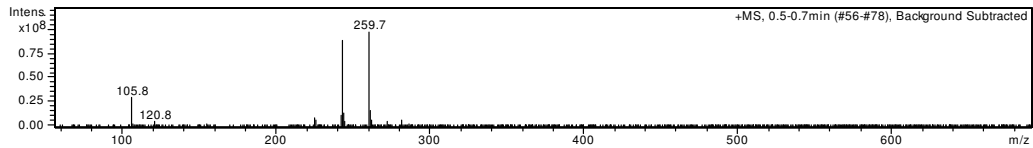
**ELDE EDİLEN LİGANTLAR VE KOMPLEKSLERİN LC-MS
SPEKTRUMLARI**



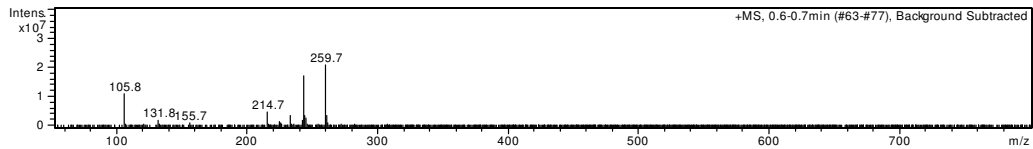
Ek 2.1. H_2L^1 bileşiminin LC-MS spektrumu.



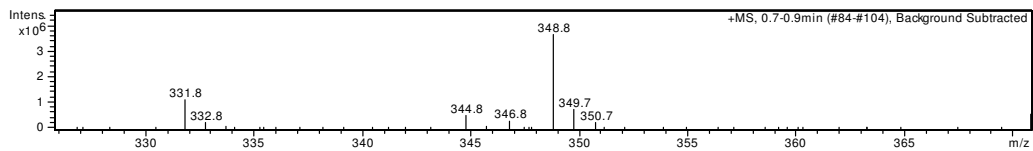
Ek 2.2. $H_2L^2.H_2O$ bileşiminin LC-MS spektrumu.



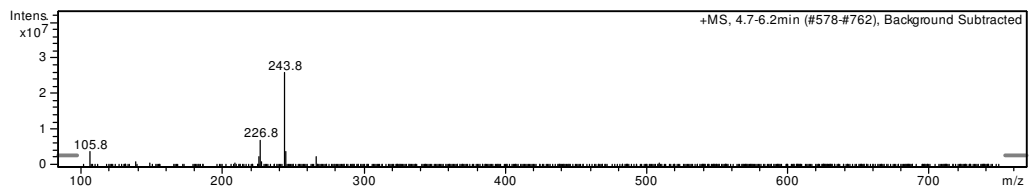
Ek 2.3. H_2L^4 bileşiminin LC-MS spektrumu.



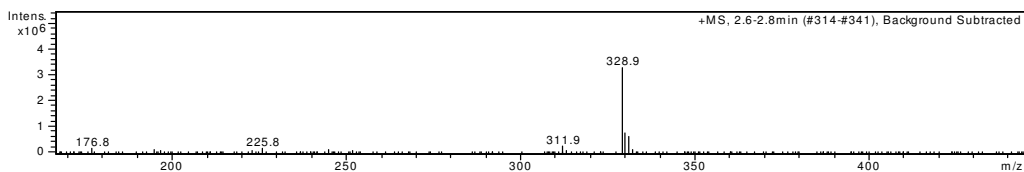
Ek 2.4. H_2L^5 bileşiminin LC-MS spektrumu.



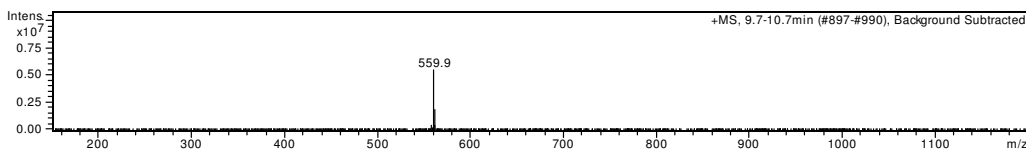
Ek 2.5. H_2L^6 bileşiminin LC-MS spektrumu.



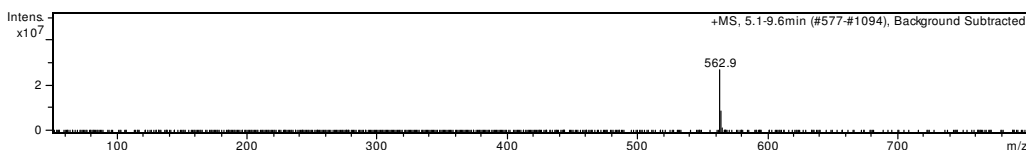
Ek 2.6. H_2L^7 bileşiminin LC-MS spektrumu.



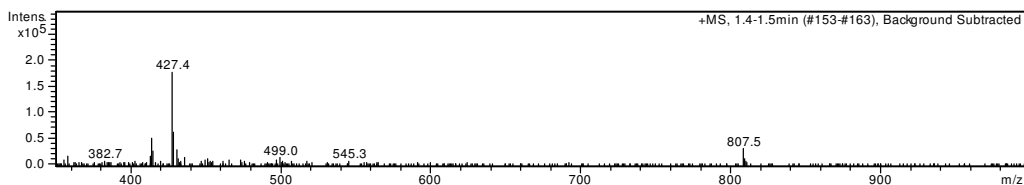
Ek 2.7. H_2L^9 bileşğinin LC-MS spektrumu.



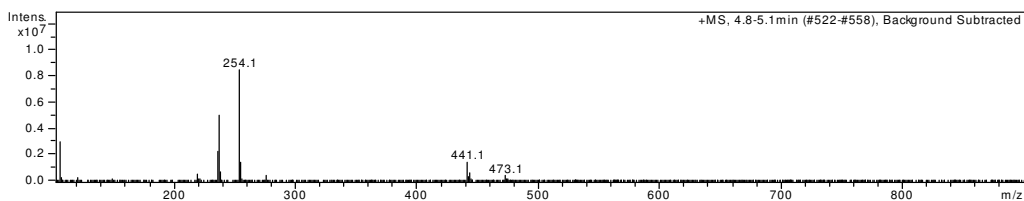
Ek 2.8. $[Fe(HL^{1'})_2] \cdot H_2O$ (1) kompleks bileşğinin LC-MS spektrumu.



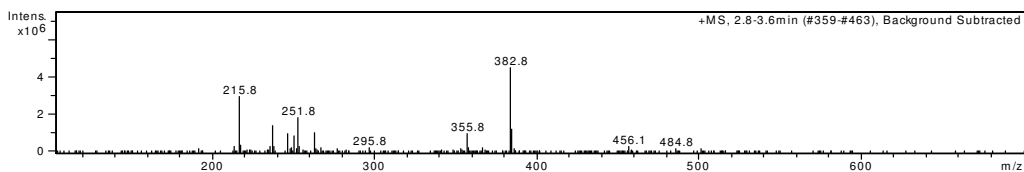
Ek 2.9. $[Co(L^{1'})(HL^{1'})]$ (2) kompleks bileşğinin LC-MS spektrumu.



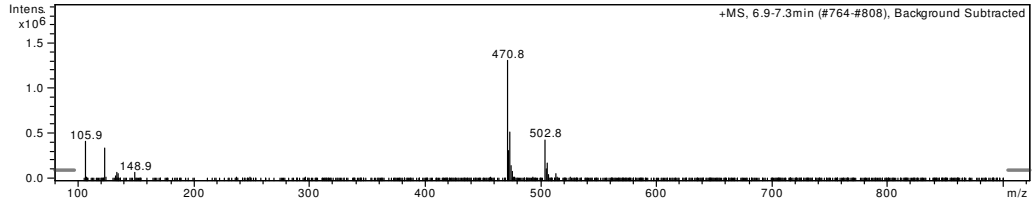
Ek 2.10. $[Cu_2Cl_2(H_2L^{1'})_2](ClO_4)_2$ (3) kompleks bileşğinin LC-MS spektrumu.



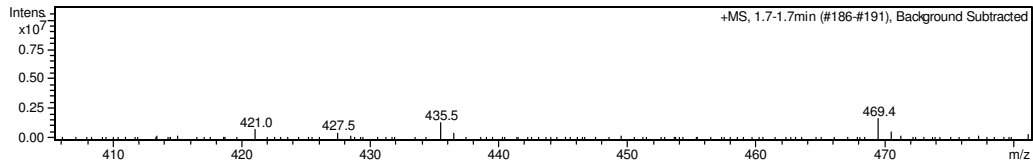
Ek 2.11. $[Ni(HL^{1''})(H_2O)_2]Cl \cdot C_4H_8O_2 \cdot 2H_2O$ (4) kompleks bileşğinin LC-MS spektrumu.



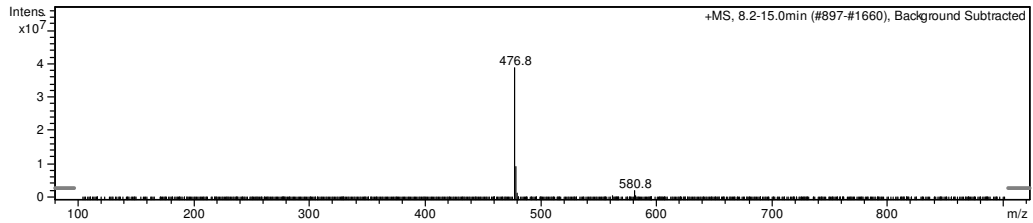
Ek 2.12. $[Cu(H_2L^{1''})(H_2O)_2]Cl_2 \cdot H_2O$ (5) kompleks bileşğinin LC-MS spektrumu.



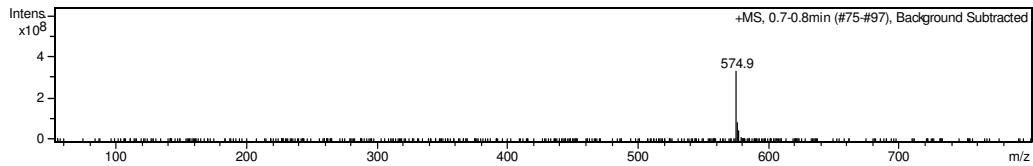
Ek 2.13. Ni(HL²)(ClO₄)·C₂H₅OH (6) kompleks bileşiginin LC-MS spektrumu.



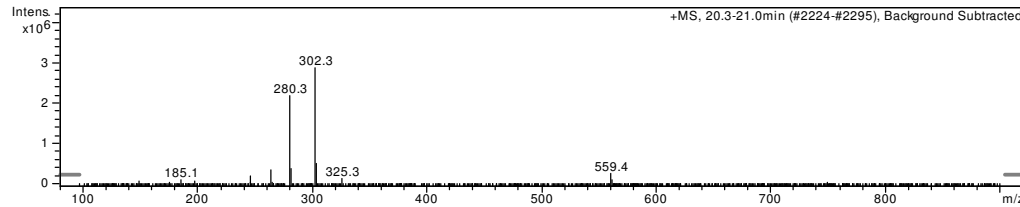
Ek 2.14. [Cu₂Cl₂(H₂L²)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂ (7) kompleks bileşiginin LC-MS spektrumu.



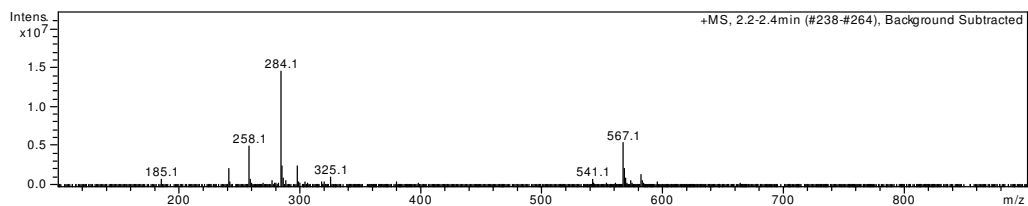
Ek 2.15. [CoCl(ClO₄)(H₂L^{1''})]ClO₄ (8) kompleks bileşiginin LC-MS spektrumu.



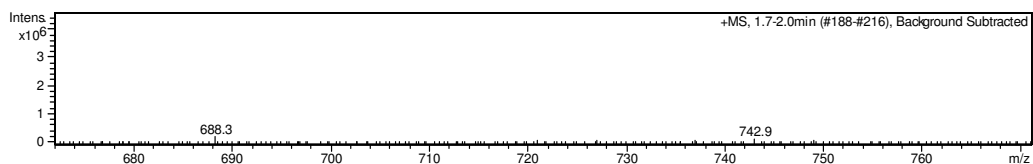
Ek 2.16. [Co(L^{4'})(HL^{4'})] (9) kompleks bileşiginin LC-MS spektrumu.



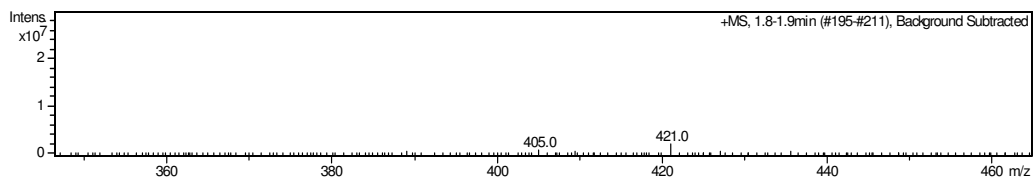
Ek 2.17. [Ni(H₂L^{4''})(H₂O)₂]Cl₂·2H₂O (10) kompleks bileşiginin LC-MS spektrumu.



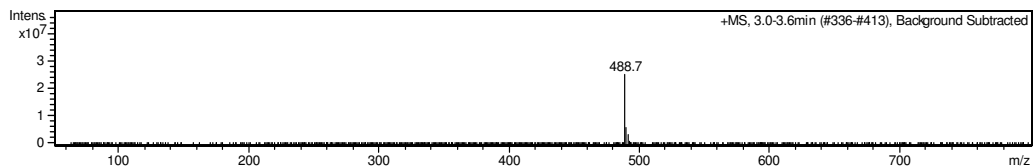
Ek 2.18. $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^{4''})]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11**) kompleks bileşğinin LC-MS spektrumu.



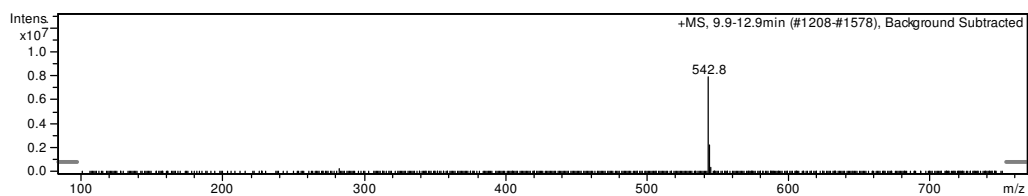
Ek 2.19. $[\text{Ni}(\text{HL}^5)(\text{H}_2\text{L}^5)]\text{ClO}_4\cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**12**) kompleks bileşğinin LC-MS spektrumu.



Ek 2.20. $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**13**) kompleks bileşğinin LC-MS spektrumu.



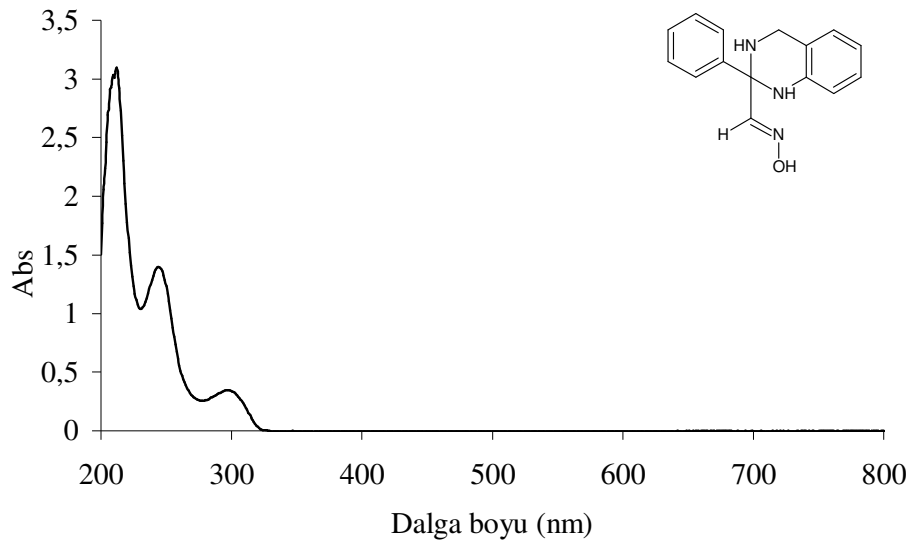
Ek 2.21. $[\text{Co}(\text{HL}^{4''})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ (**14**) kompleks bileşğinin LC-MS spektrumu.



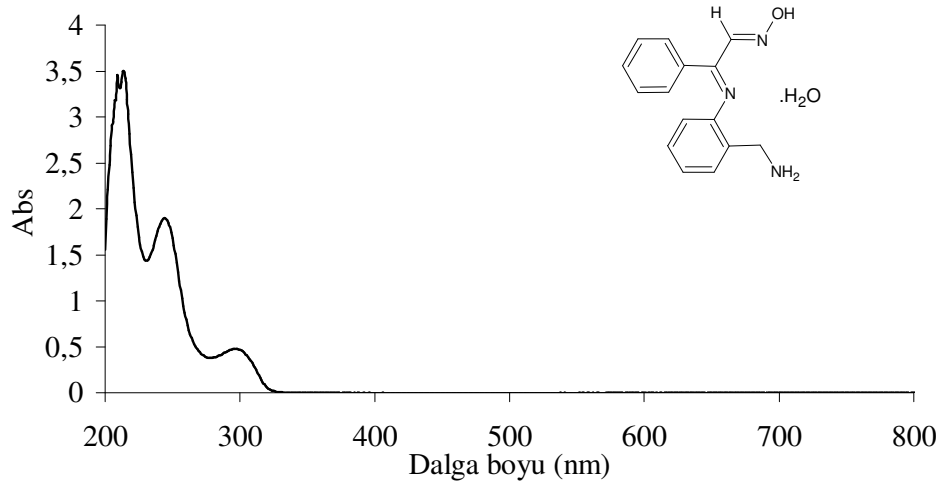
Ek 2.22. $[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]\text{Cl}$ (**15**) kompleks bileşğinin LC-MS spektrumu.

EK-3

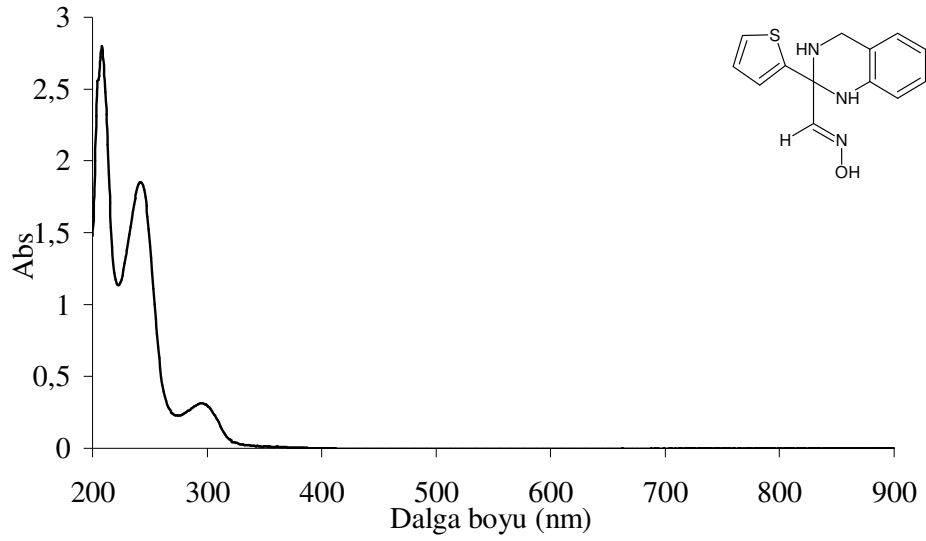
**ELDE EDİLEN LİGANTLAR VE KOMPLEKSLERİN UV-VİSİBLE
SPEKTRUMLARI**



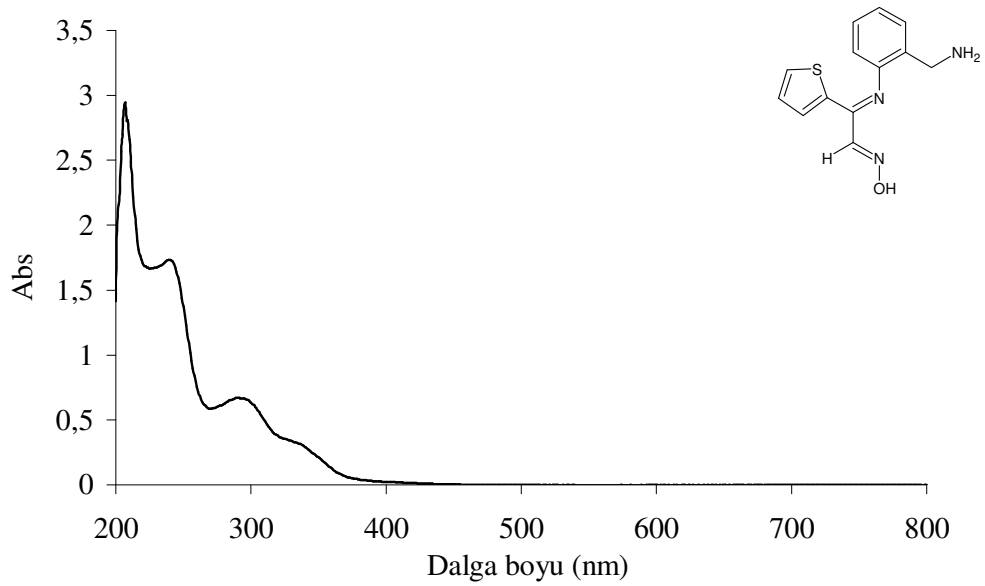
Ek 3.1. H_2L^1 bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-4} M).



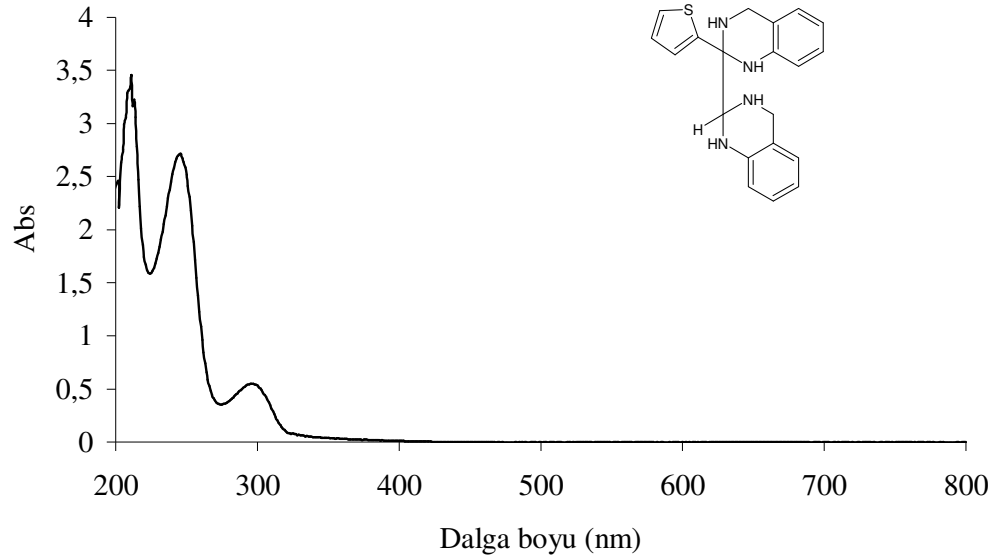
Ek 3.2. $H_2L^2.H_2O$ bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-4} M).



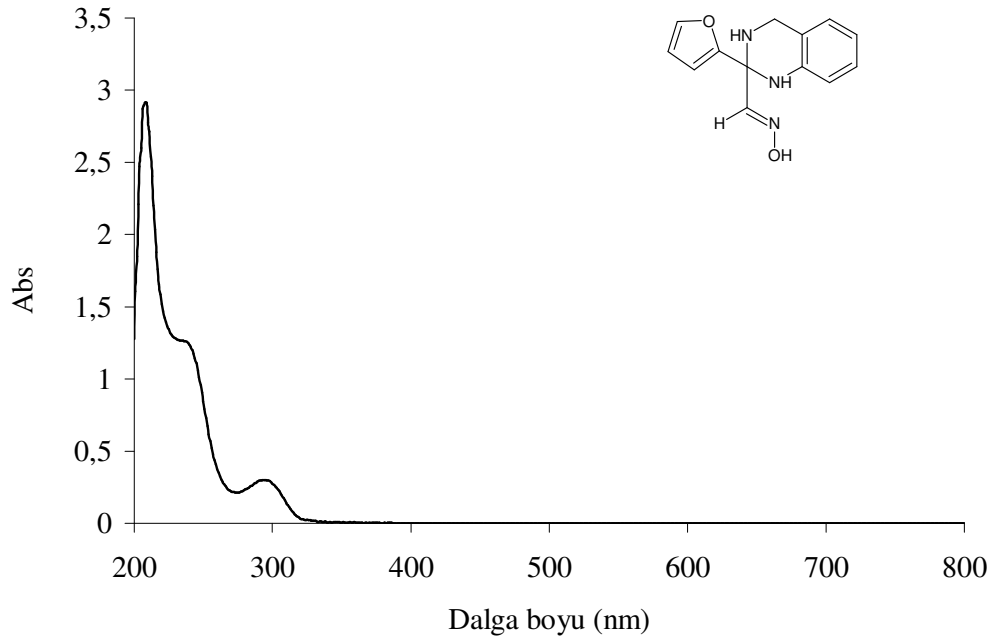
Ek 3.3. H_2L^4 bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-4} M).



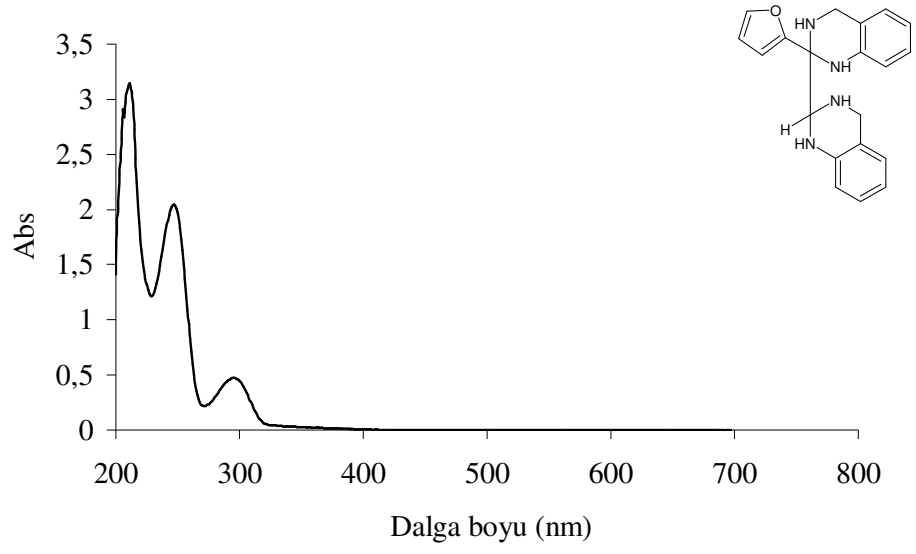
Ek 3.4. H_2L^5 bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-4} M).



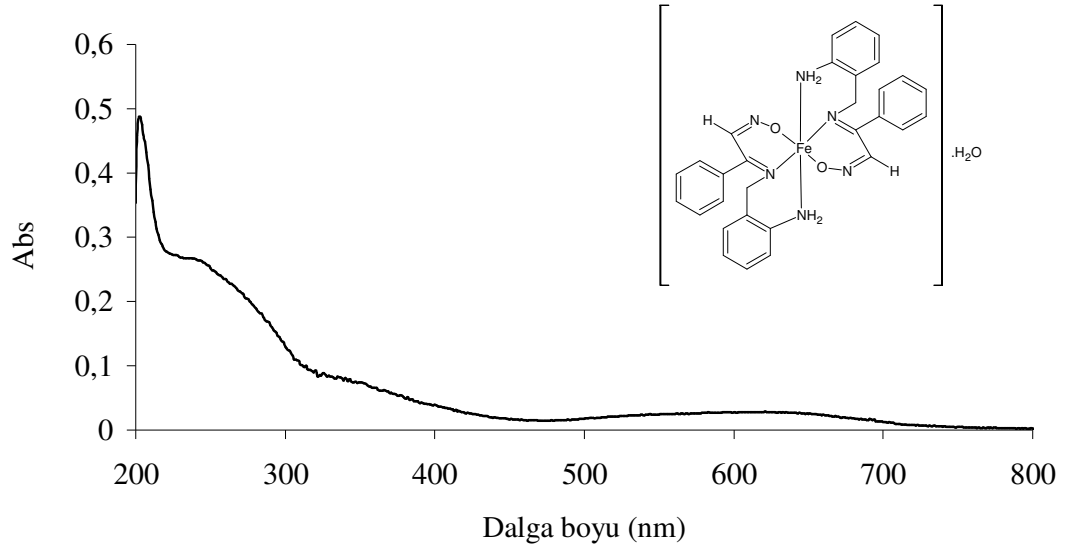
Ek 3.5. H_2L^6 bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-4} M).



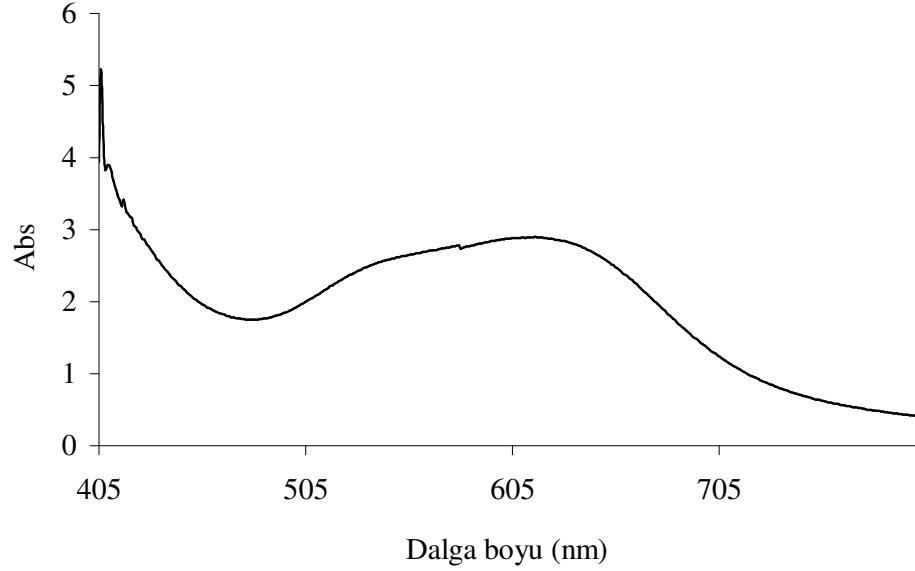
Ek 3.6. H_2L^7 bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-4} M).



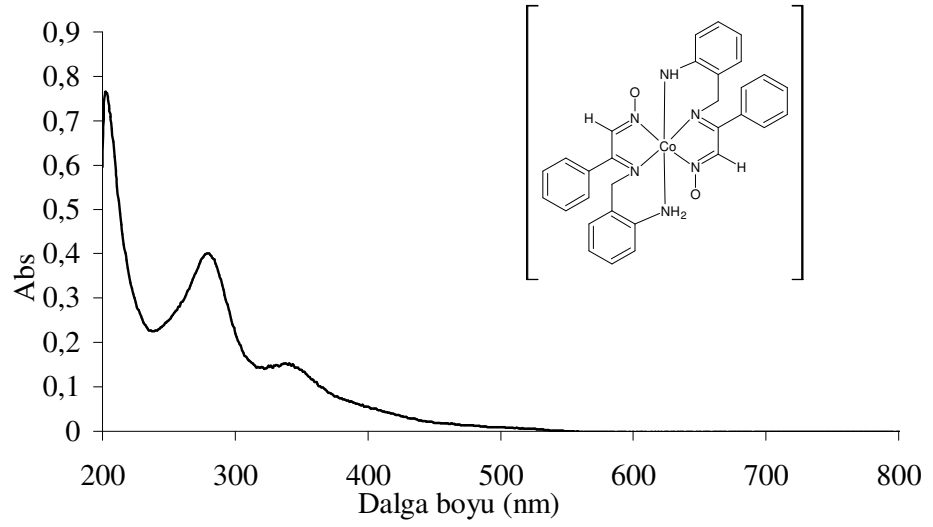
Ek 3.7. H_2L^9 bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-4} M).



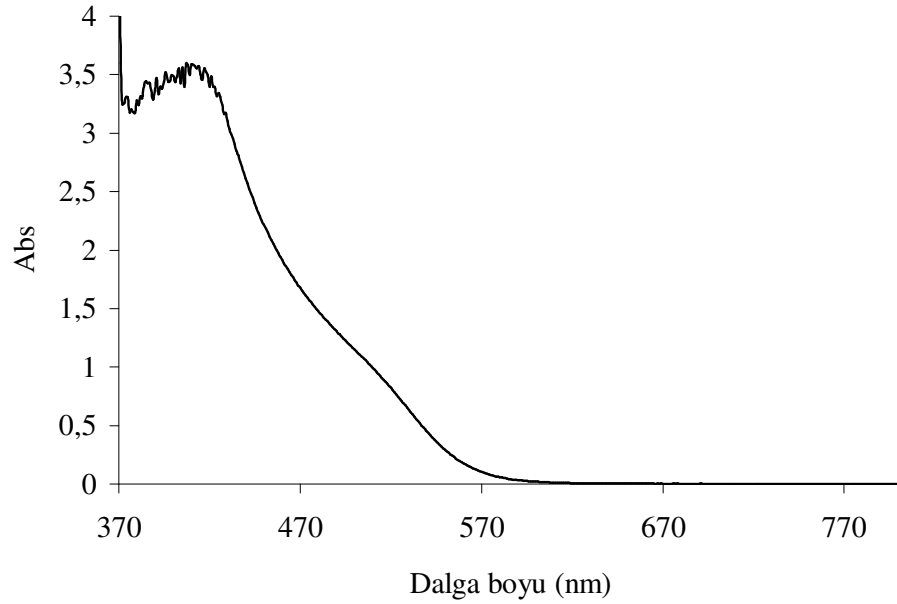
Ek 3.8. $[\text{Fe}(\text{HL}^1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) kompleks bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-5} M).



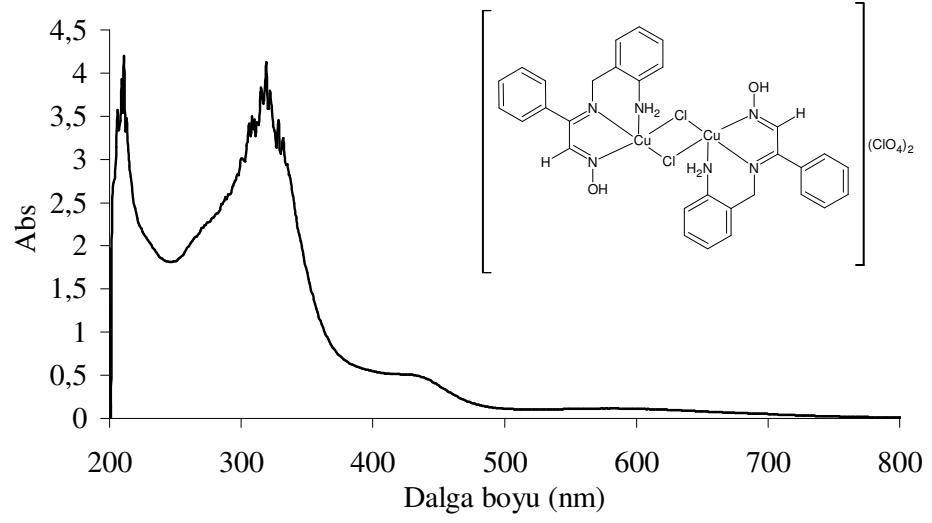
Ek 3.9. $[\text{Fe}(\text{HL}^1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) kompleks bileşiminin 405-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: 1×10^{-3} M).



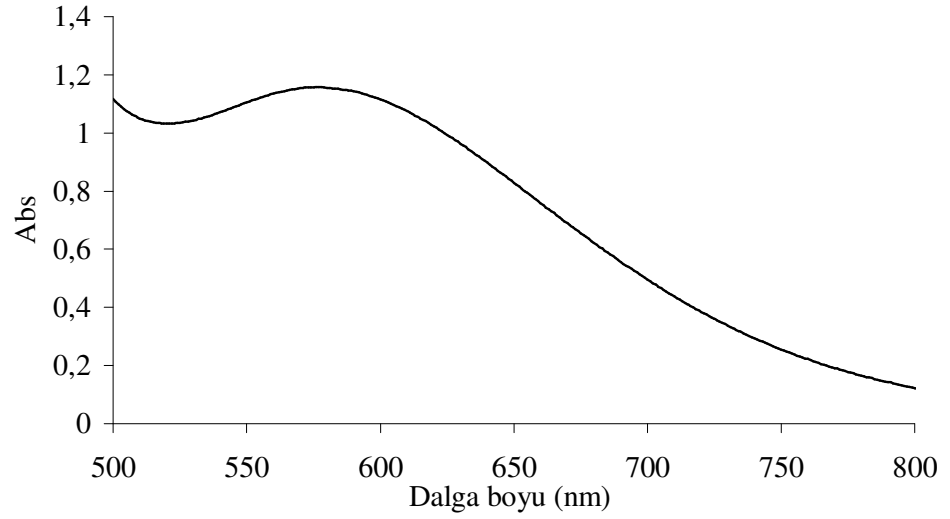
Ek 3.10. $[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{HL}^1)]$ (2) kompleks bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: $1,03 \times 10^{-5}$ M).



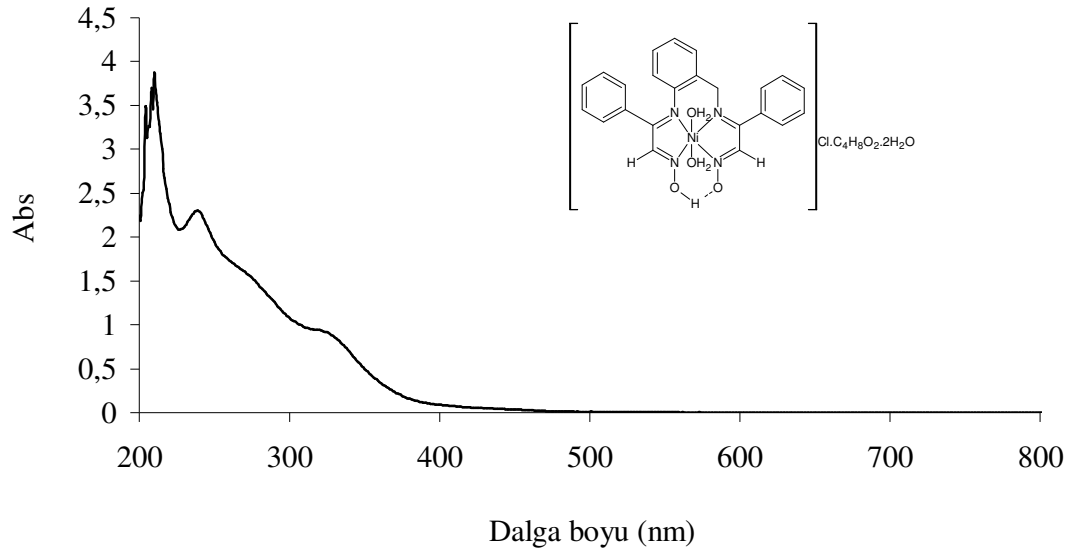
Ek 3.11. $[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{HL}^1)]$ (2) kompleks bileşiminin 370-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: $1,03 \times 10^{-3}$ M).



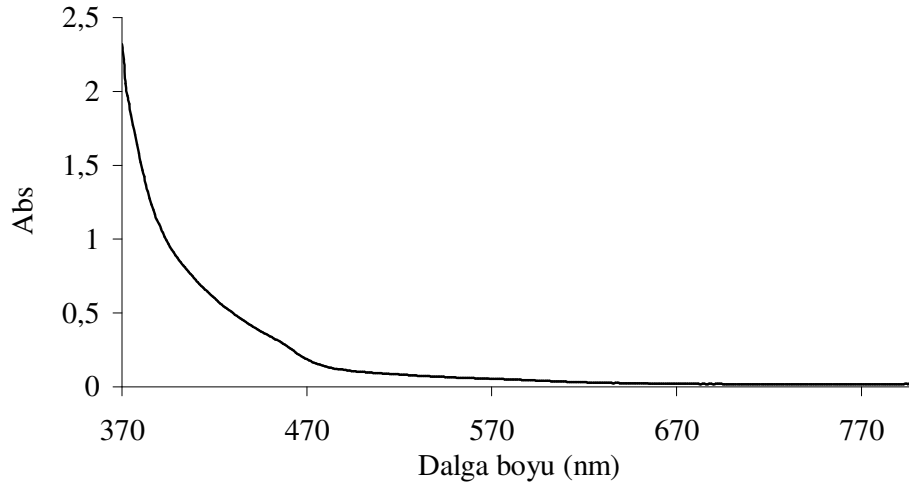
Ek 3.12. $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L}^{1'})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**3**) kompleks bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-4} M).



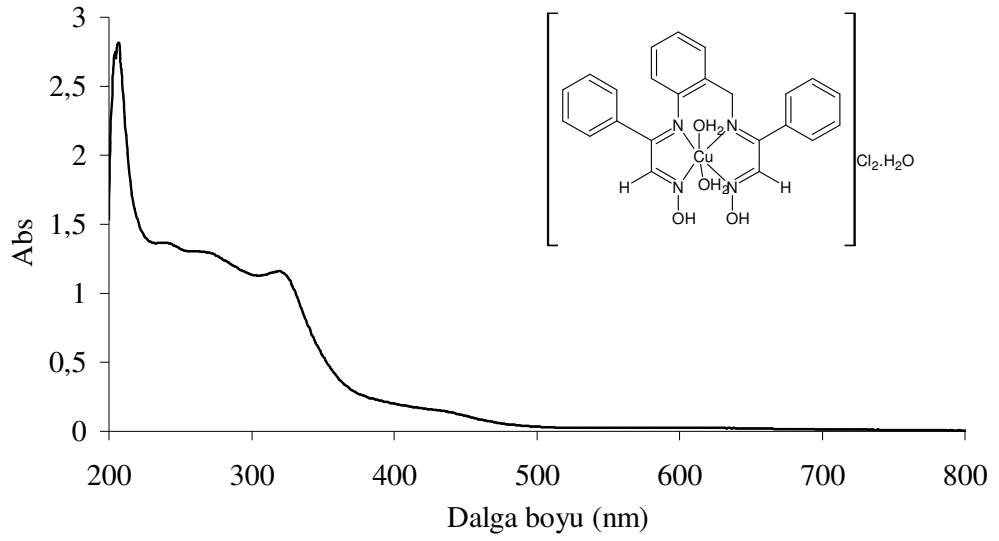
Ek 3.13. $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L}^{1'})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**3**) kompleks bileşiminin 500-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: 1×10^{-3} M).



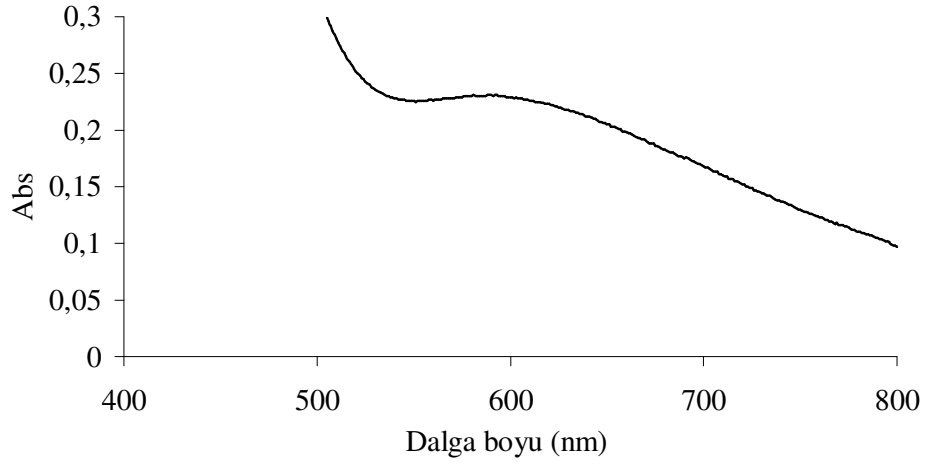
Ek 3.14. $[\text{Ni}(\text{HL}^{1''})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**) kompleks bileşğinin UV-visible spektrumu (derişim: $1,38 \times 10^{-4}$ M).



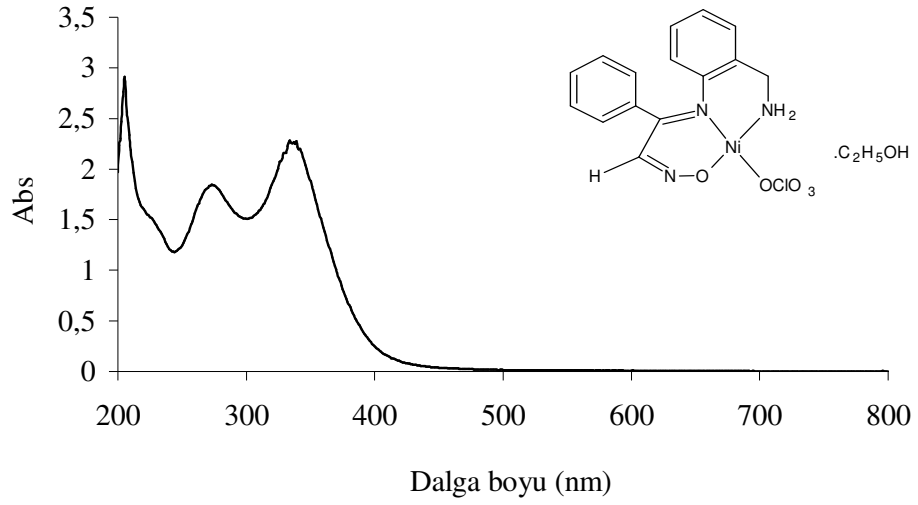
Ek 3.15. $[\text{Ni}(\text{HL}^{1''})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**) kompleks bileşğinin 370-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: $1,38 \times 10^{-3}$ M).



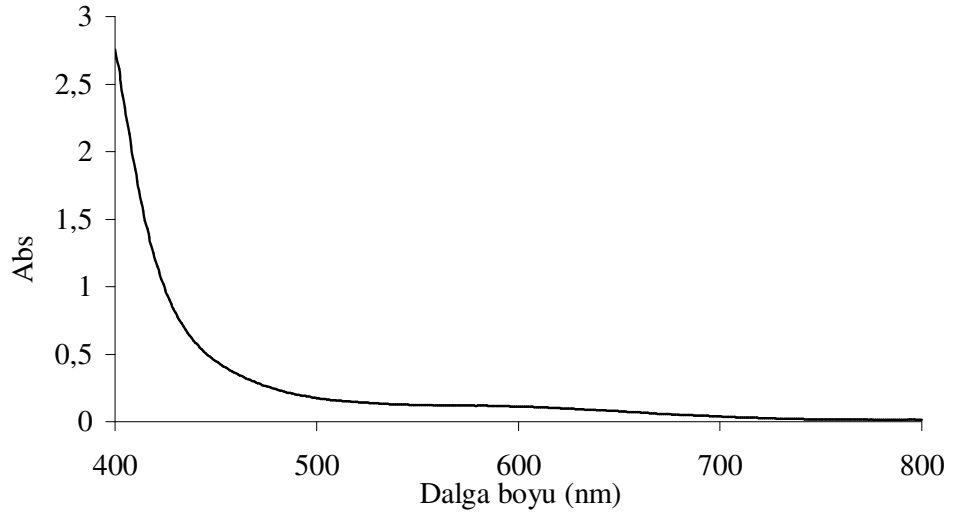
Ek 3.16. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{1''})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**) kompleks bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: $7,47 \times 10^{-5}$ M).



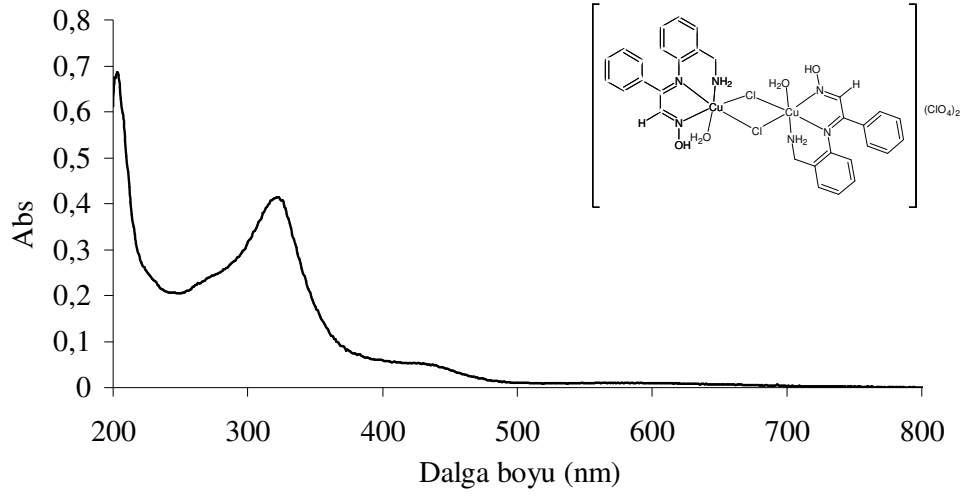
Ek 3.17. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{1''})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**) kompleks bileşiminin 400-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: $7,47 \times 10^{-4}$ M).



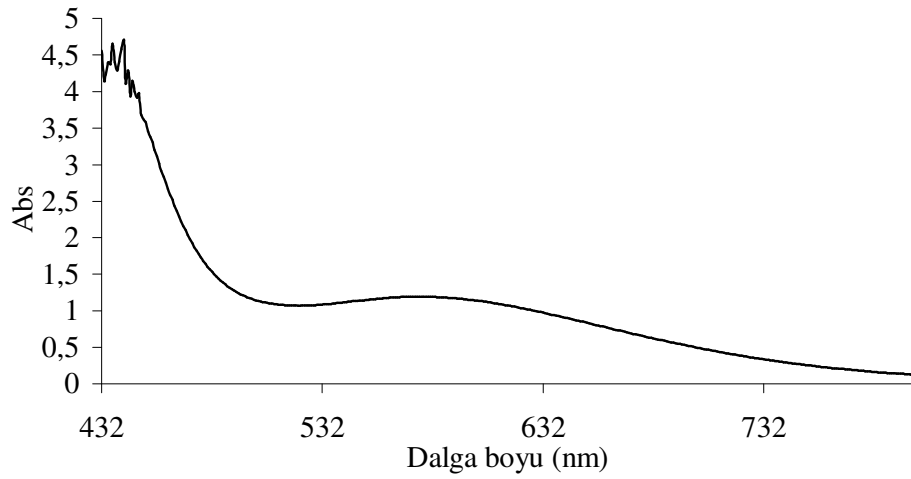
Ek 3.18. Ni(HL²)(ClO₄).C₂H₅OH (**6**) kompleks bileşğinin UV-visible spektrumu (derişim: 1x10⁻⁴ M).



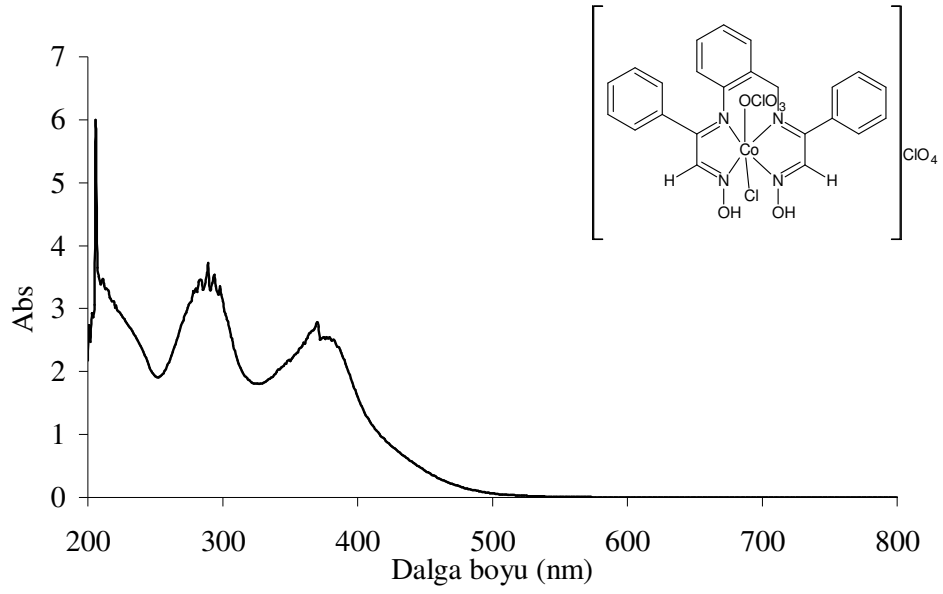
Ek 3.19. Ni(HL²)(ClO₄).C₂H₅OH (**6**) kompleks bileşğinin 400-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: 1x10⁻³ M).



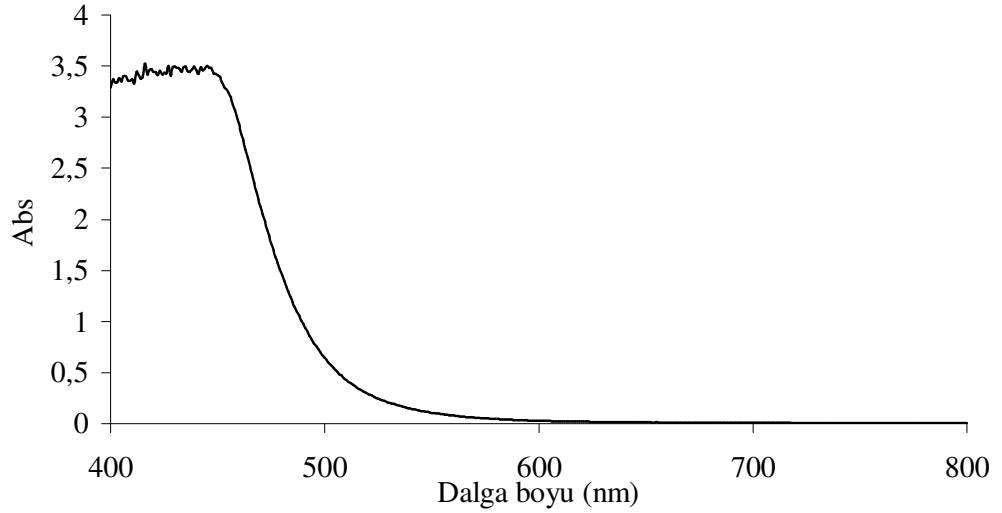
Ek 3.20. $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**7**) kompleks bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-5} M).



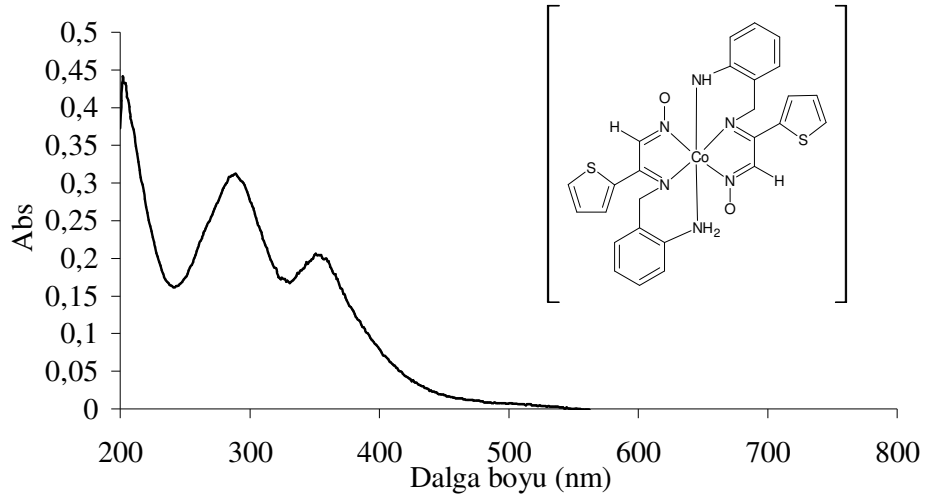
Ek 3.21. $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**7**) kompleks bileşiminin 432-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: 1×10^{-3} M).



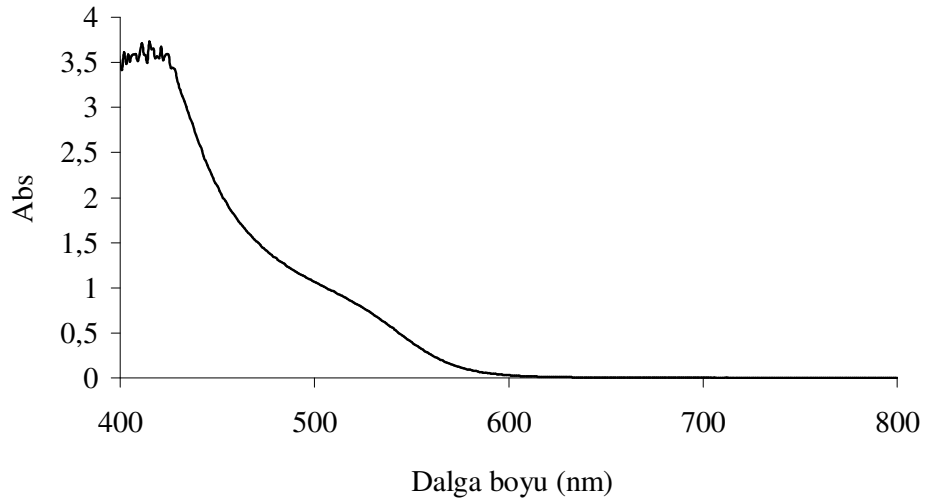
Ek 3.22. $[\text{CoCl}(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{L}'')] \text{ClO}_4$ (**8**) kompleks bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-4} M).



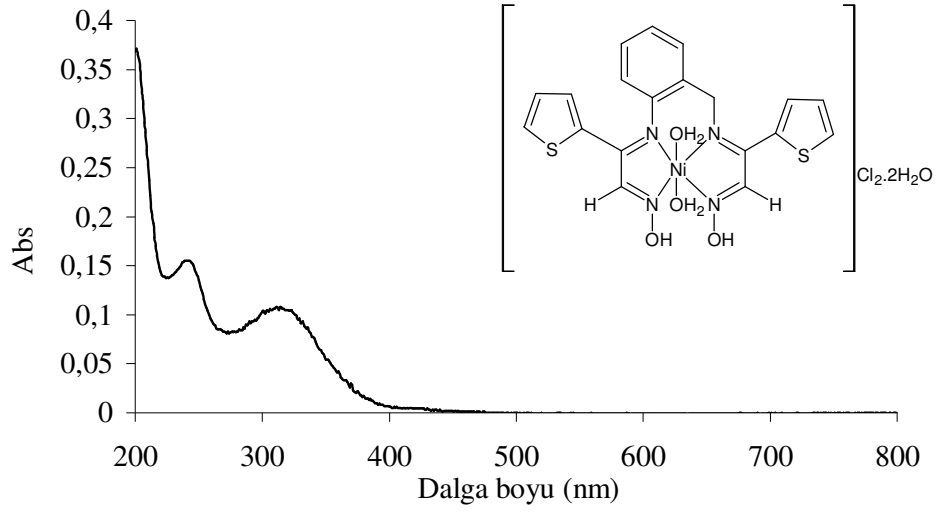
Ek 3.23. $[\text{CoCl}(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{L}'')] \text{ClO}_4$ (**8**) kompleks bileşiminin 400-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: 1×10^{-3} M).



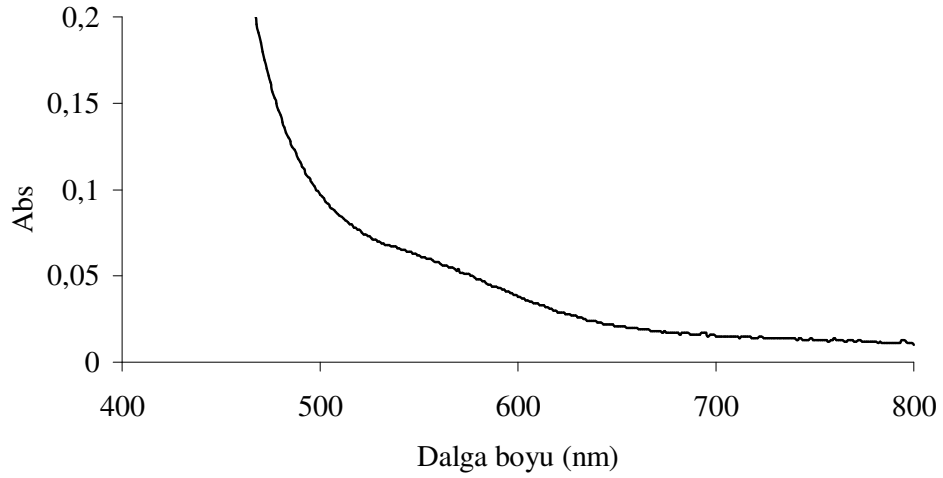
Ek 3.24. $[\text{Co}(\text{L}^{4'})(\text{HL}^{4'})]$ (9) kompleks bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: $1,03 \times 10^{-5}$ M).



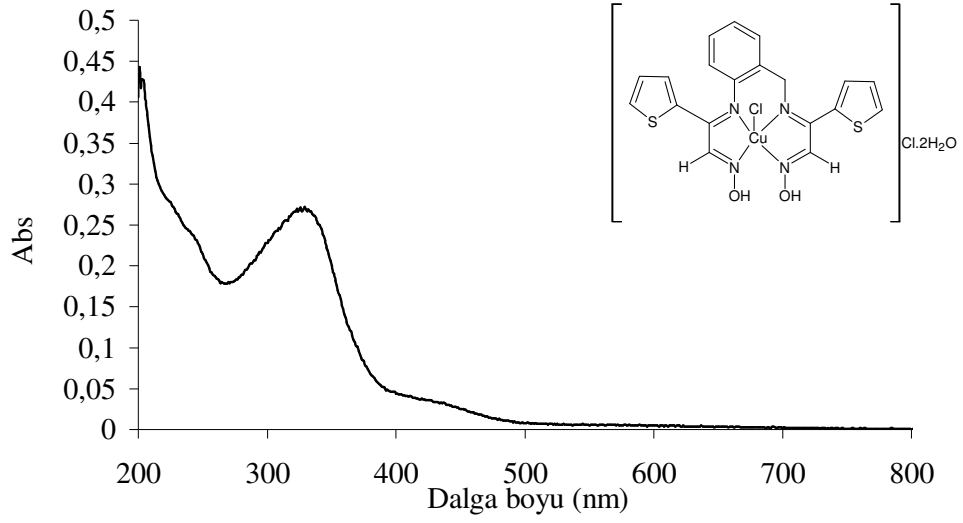
Ek 3.25. $[\text{Co}(\text{L}^{4'})(\text{HL}^{4'})]$ (9) kompleks bileşiminin 400-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: $1,03 \times 10^{-3}$ M).



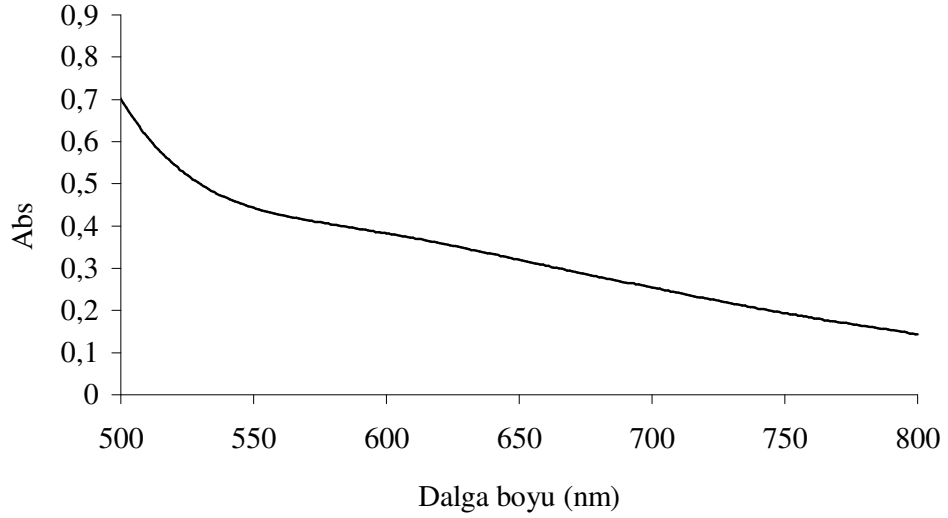
Ek 3.26. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{4''})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**10**) kompleks bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: $7,82 \times 10^{-6}$ M).



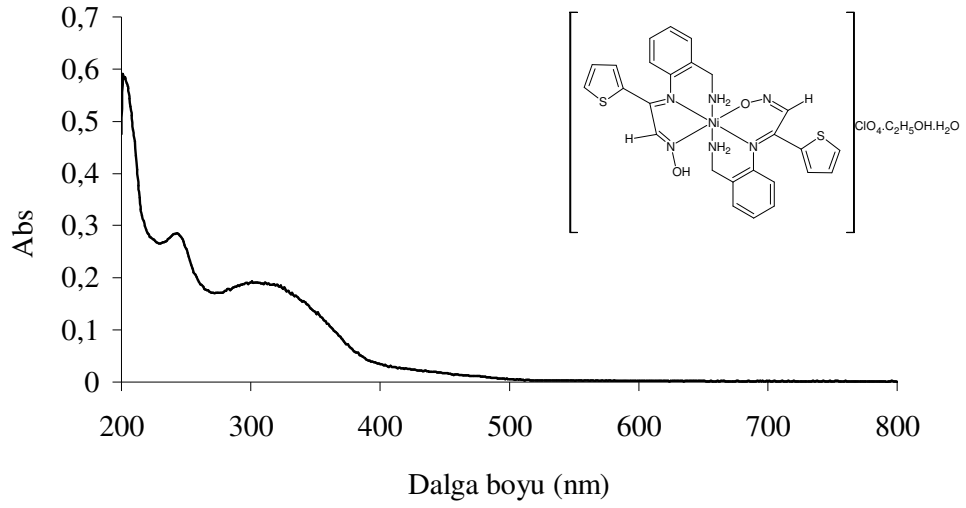
Ek 3.27. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{4''})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**10**) kompleks bileşiminin 400-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: $7,82 \times 10^{-4}$ M).



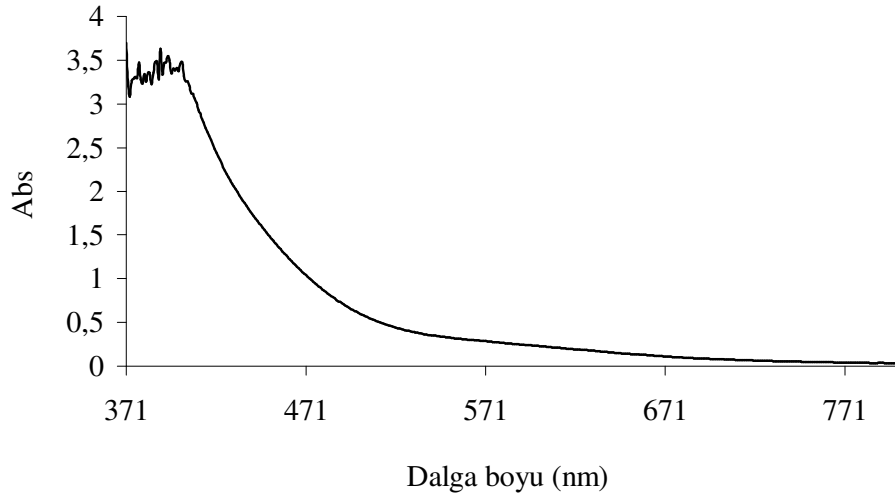
Ek 3.28. $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}'')] \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11**) kompleks bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: $1,5 \times 10^{-5}$ M).



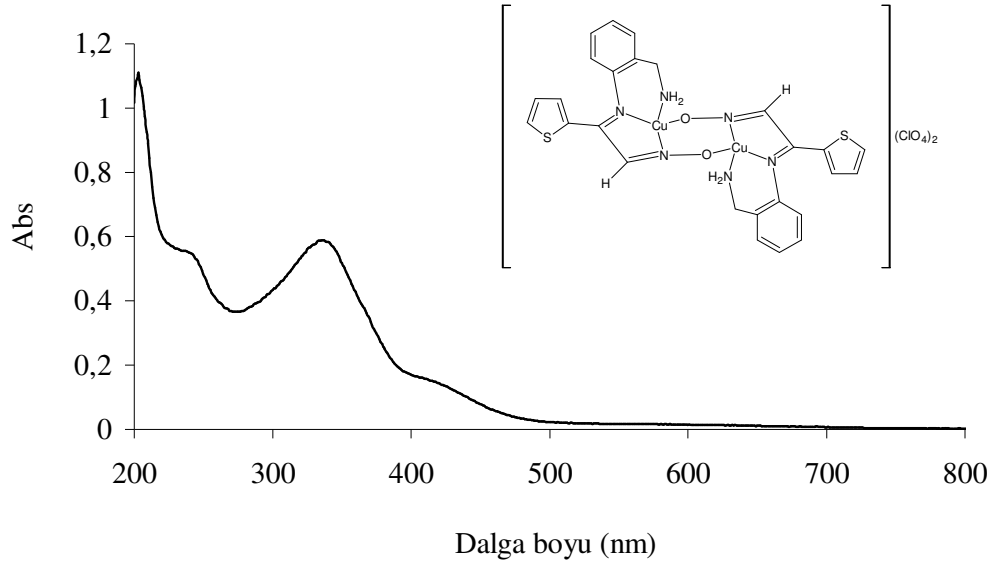
Ek 3.29. $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}'')] \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11**) kompleks bileşiminin 500-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: $1,5 \times 10^{-3}$ M).



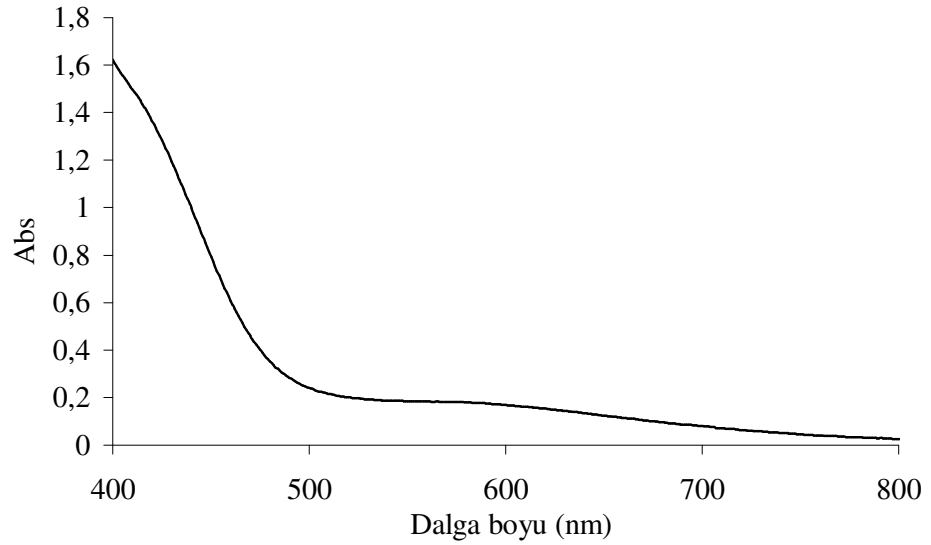
Ek 3.30. $[\text{Ni}(\text{HL}^5)(\text{H}_2\text{L}^5)]\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**12**) kompleks bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-5} M).



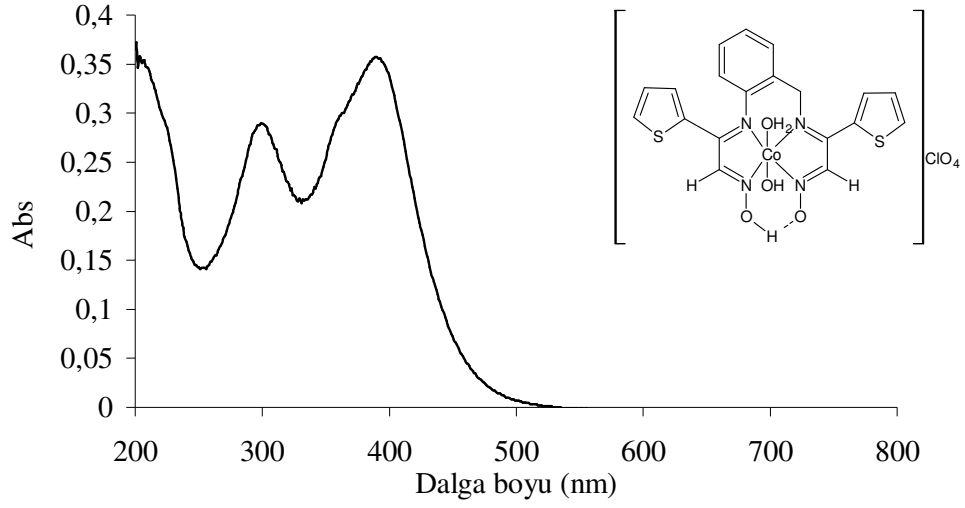
Ek 3.31. $[\text{Ni}(\text{HL}^5)(\text{H}_2\text{L}^5)]\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**12**) kompleks bileşiminin 371-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: 1×10^{-3} M).



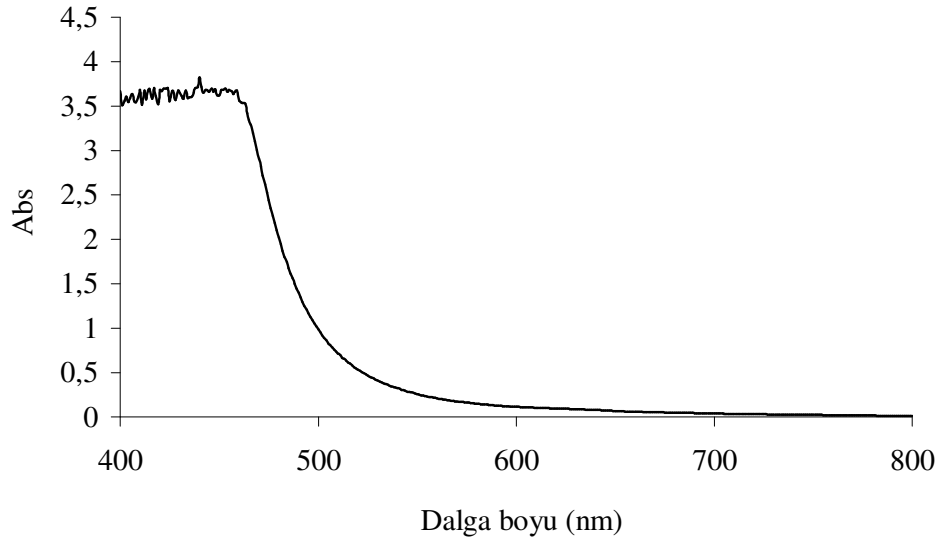
Ek 3.32. $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**13**) kompleks bileşğinin UV-visible spektrumu (derişim: 5×10^{-5} M).



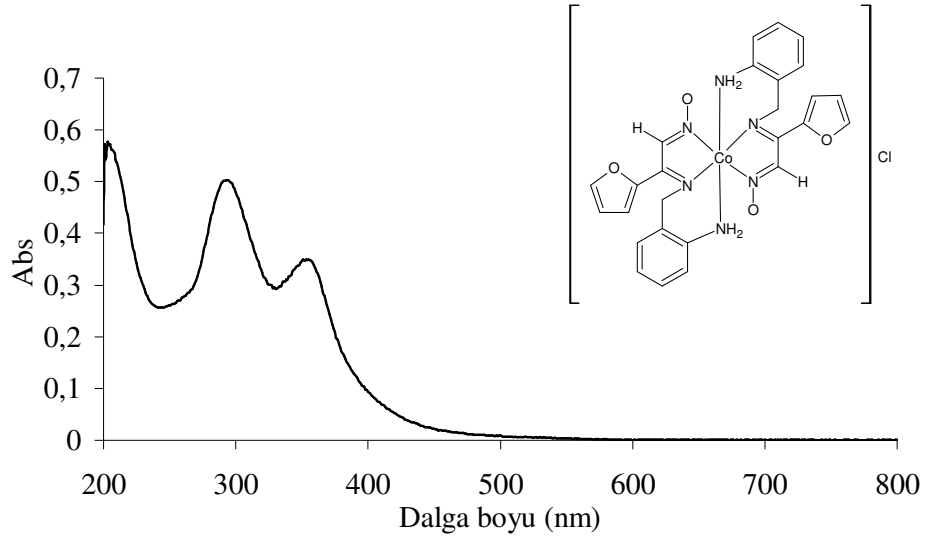
Ek 3.33. $[\text{Cu}_2(\text{HL}^5)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**13**) kompleks bileşğinin 400-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: 5×10^{-4} M).



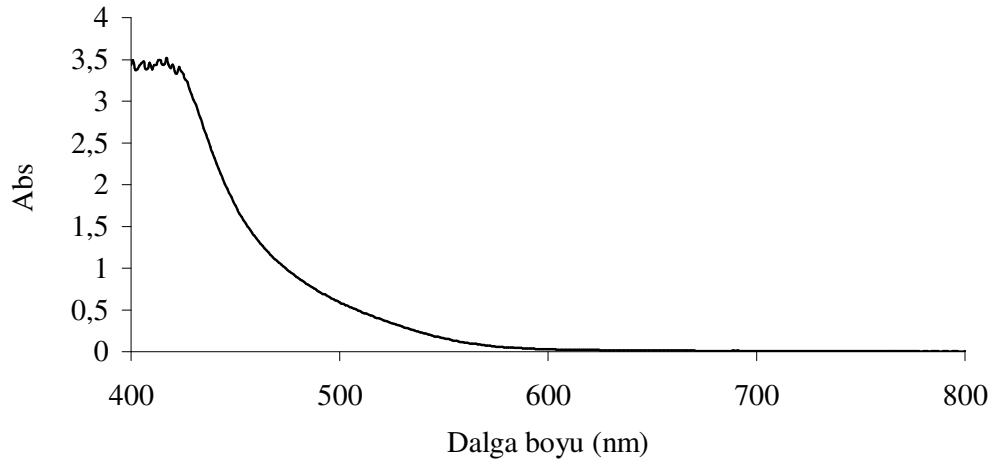
Ek 3.34. $[\text{Co}(\text{HL}^{4-})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ (**14**) kompleks bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-5} M).



Ek 3.35. $[\text{Co}(\text{HL}^{4-})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ (**14**) kompleks bileşiminin 400-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: 1×10^{-3} M).



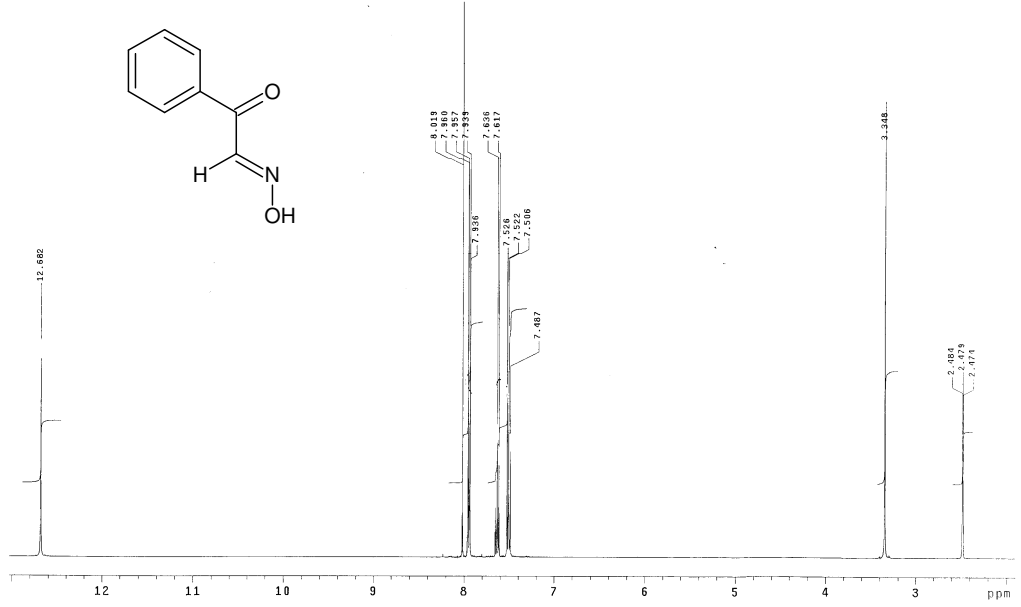
Ek 3.36. $[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]\text{Cl}$ (**15**) kompleks bileşiminin UV-visible spektrumu (derişim: 1×10^{-5} M).



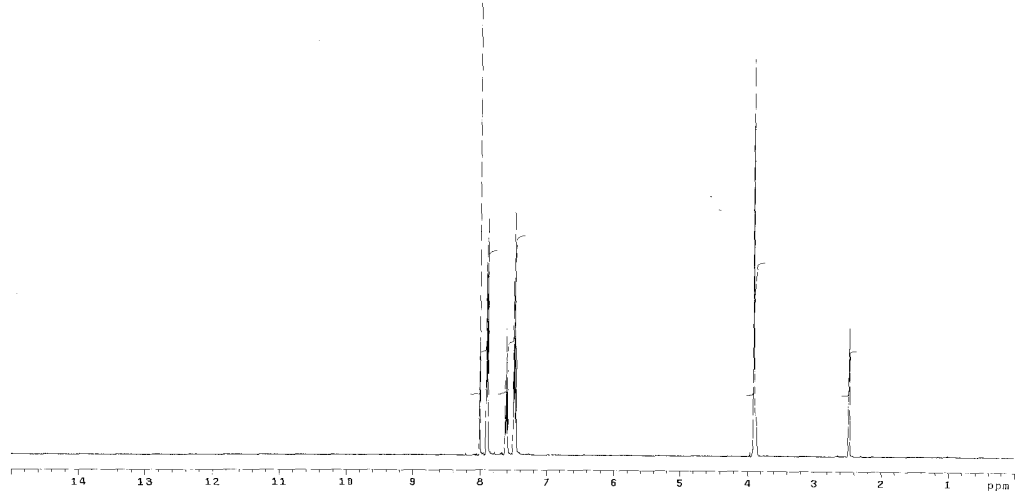
Ek 3.37. $[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]\text{Cl}$ (**15**) kompleks bileşiminin 400-800 nm dalga boyu aralığındaki spektrumu (derişim: 1×10^{-3} M).

EK-4

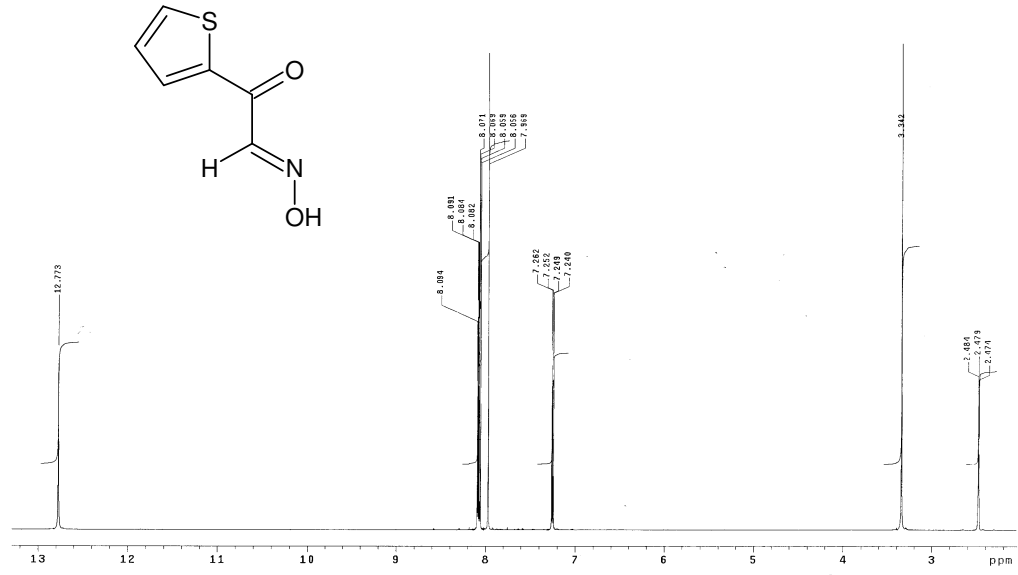
**ELDE EDİLEN LİGANTLAR VE BAZI KOMPLEKSLERİN ¹H-NMR VE
D₂O İLE DEĞİŞİM GERÇEKLEŞTİRİLMİŞ ¹H-NMR SPEKTRUMLARI**



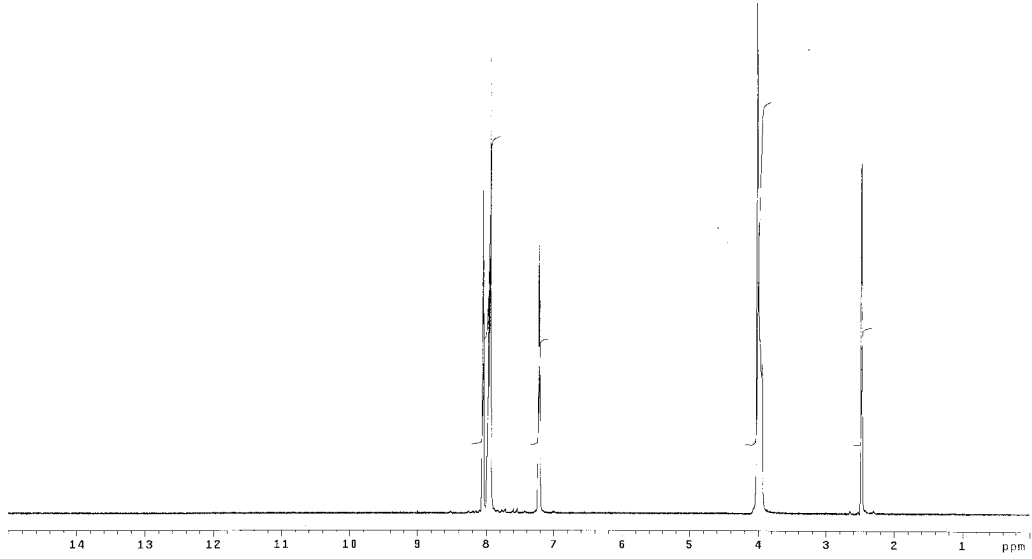
Ek 4.1. INAP bileşğinin ¹H-NMR spektrumu.



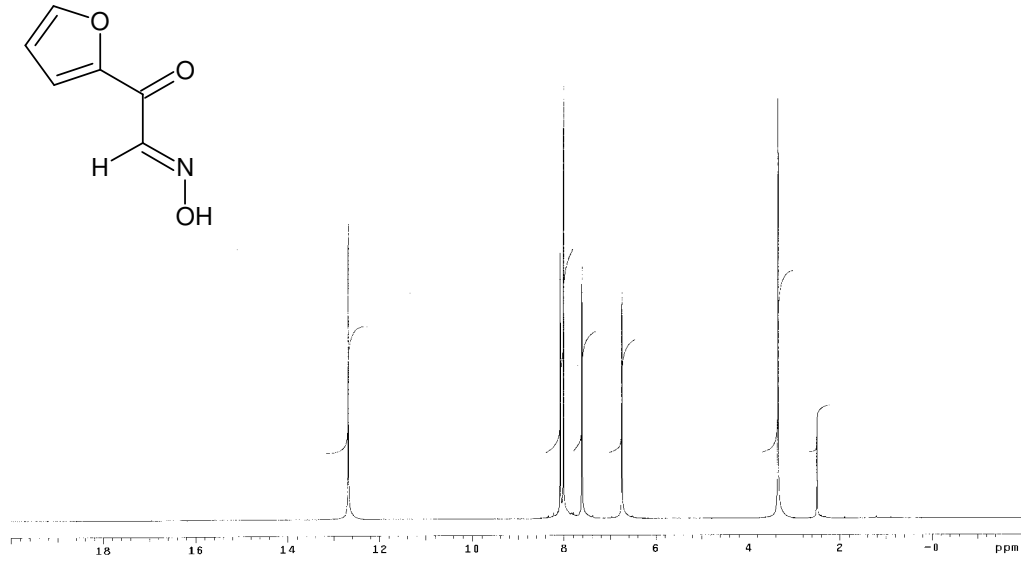
Ek 4.2. INAP bileşğinin D₂O ile değişim geręekleřtirilmiř ¹H-NMR spektrumu.



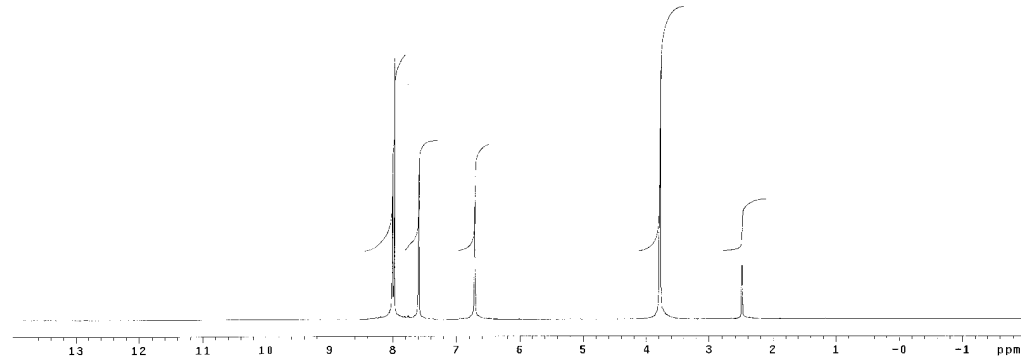
Ek 4.3. INAT bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



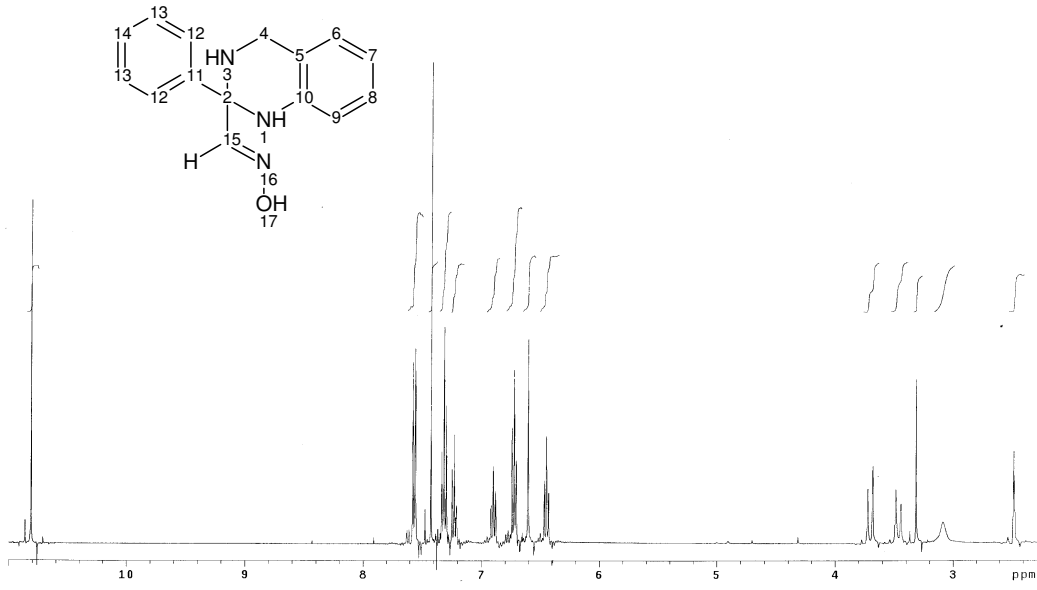
Ek 4.4. INAT bileşğinin D_2O ile değişim geręekleřtirilmiř $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



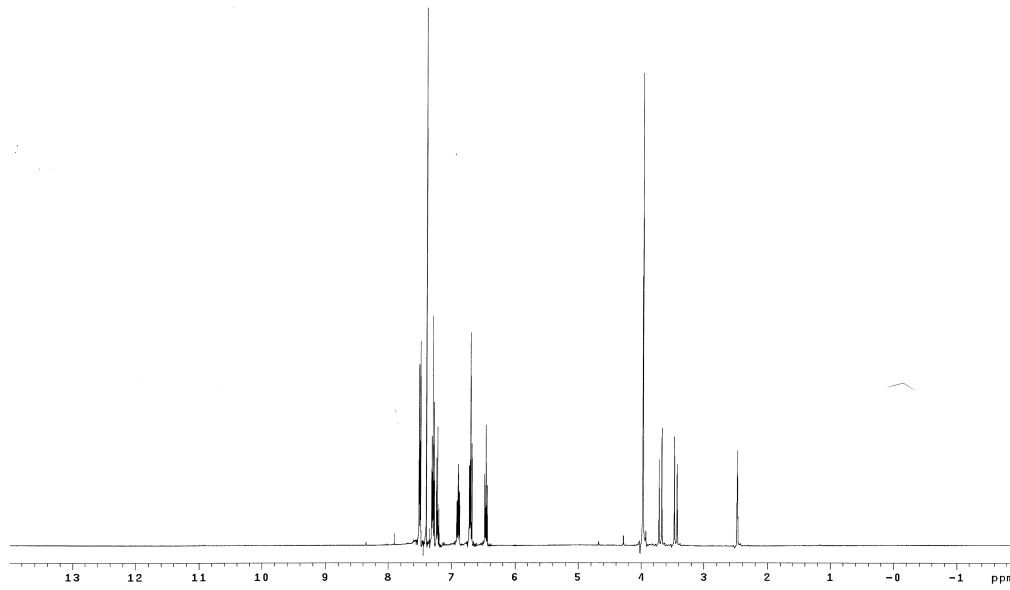
Ek 4.5. INAF bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



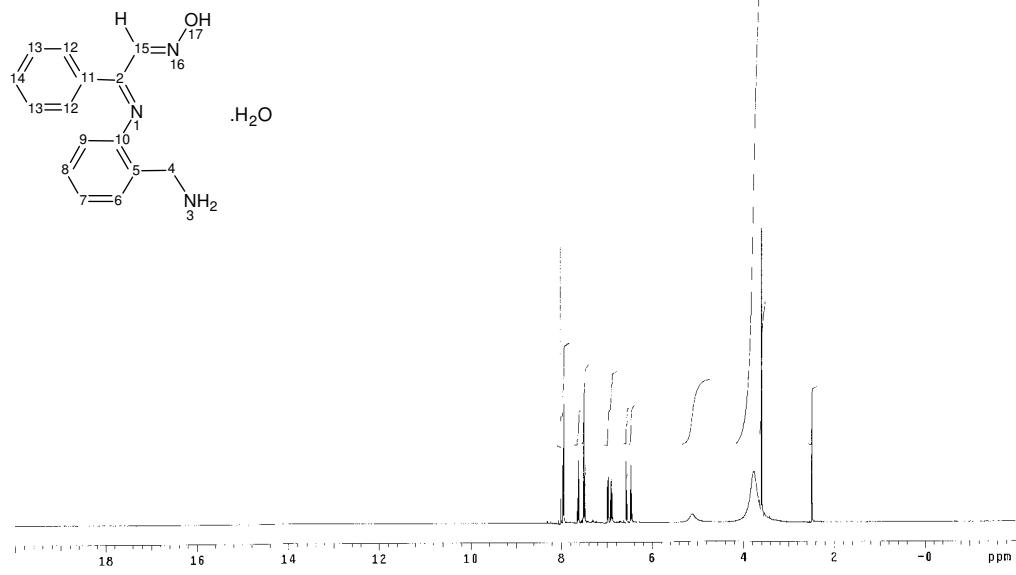
Ek 4.6. INAF bileşğinin D_2O ile değişim geręekleřtirilmiř $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



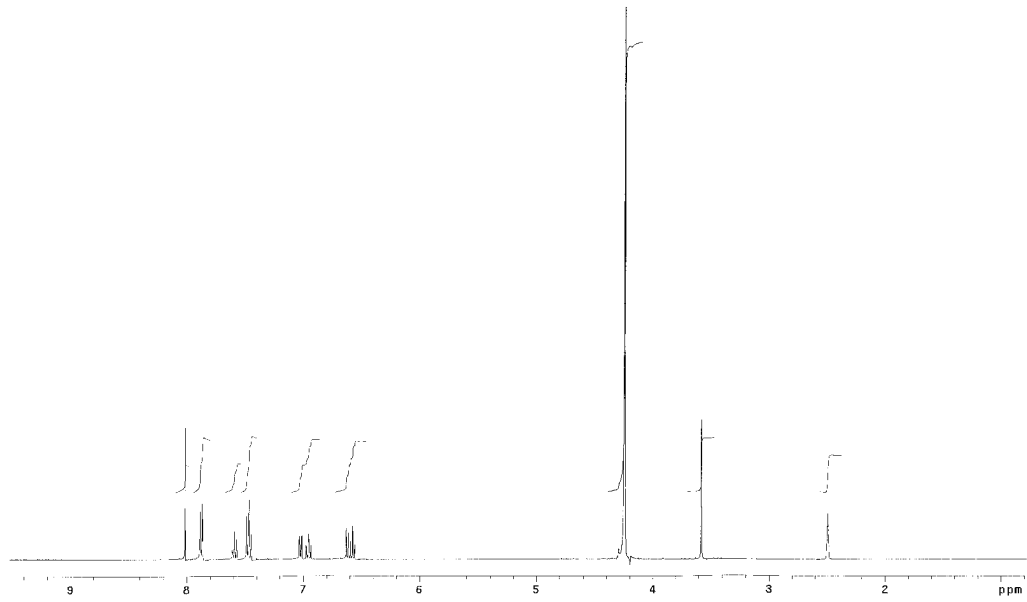
Ek 4.7. H_2L^1 bileşiminin 1H -NMR spektrumu.



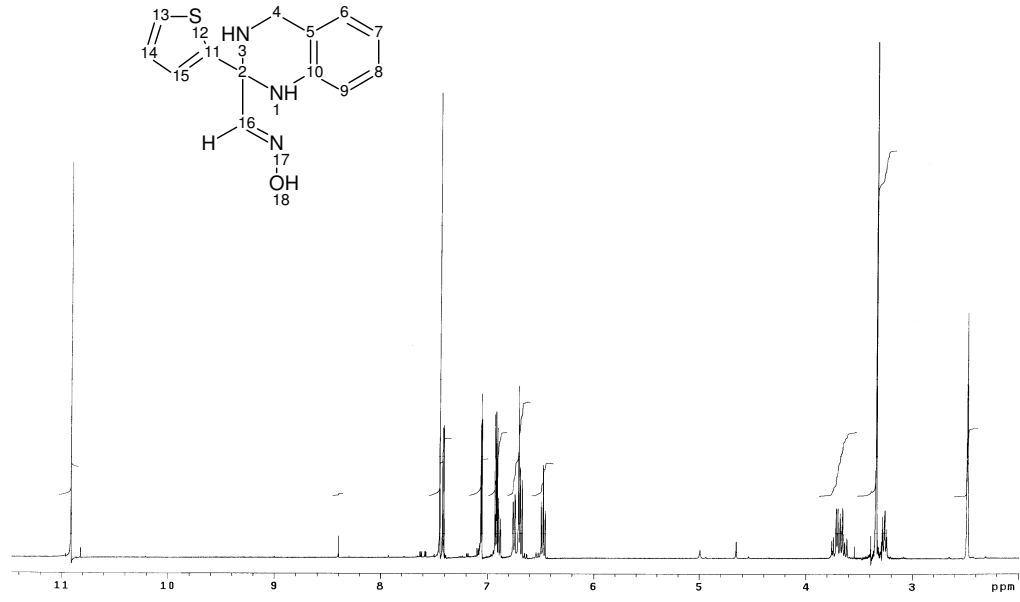
Ek 4.8. H_2L^1 bileşiminin D_2O ile değişim gerçekleştirilmiş 1H -NMR spektrumu.



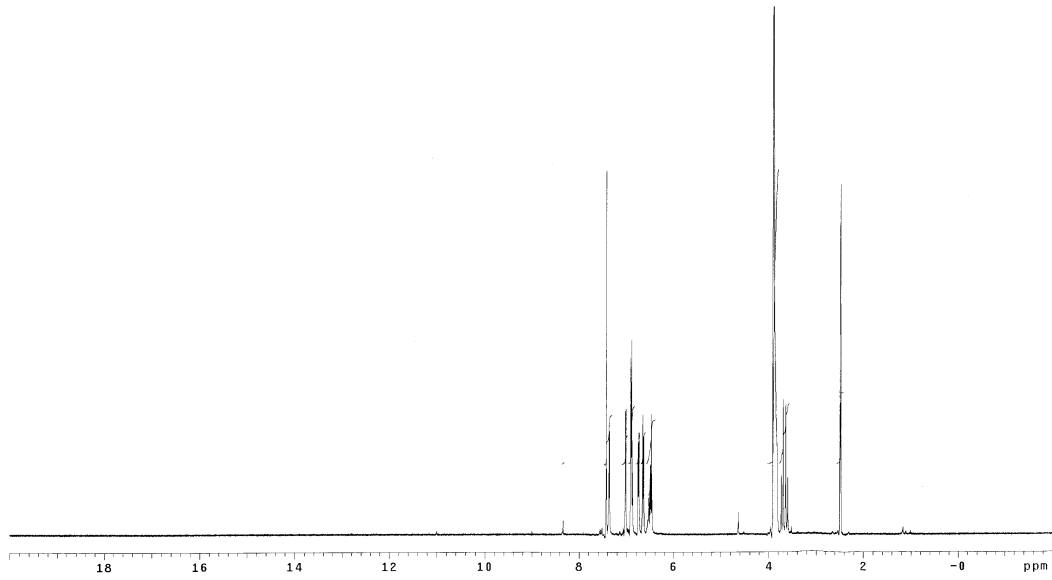
Ek 4.9. $H_2L^2 \cdot H_2O$ bileşğinin 1H -NMR spektrumu.



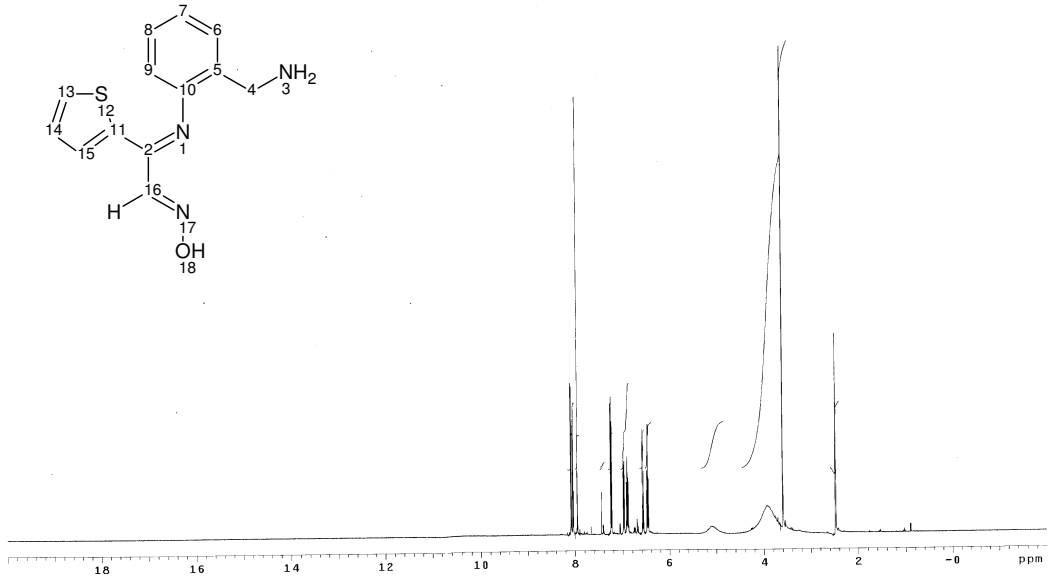
Ek 4.10. $H_2L^2 \cdot H_2O$ bileşğinin D_2O ile değişim geręekleřtirilmiř 1H -NMR spektrumu.



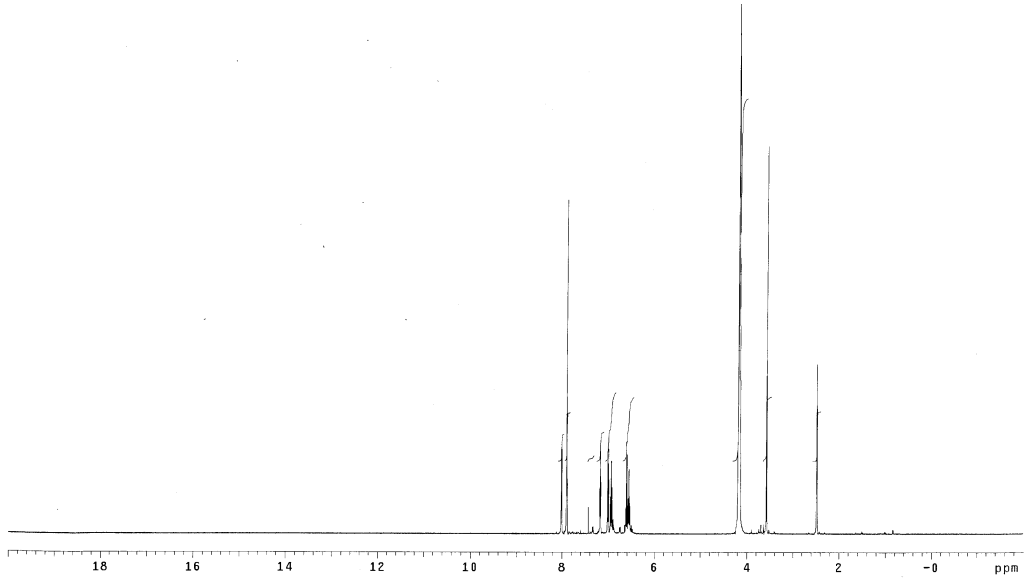
Ek 4.11. H_2L^4 bileşğinin 1H -NMR spektrumu.



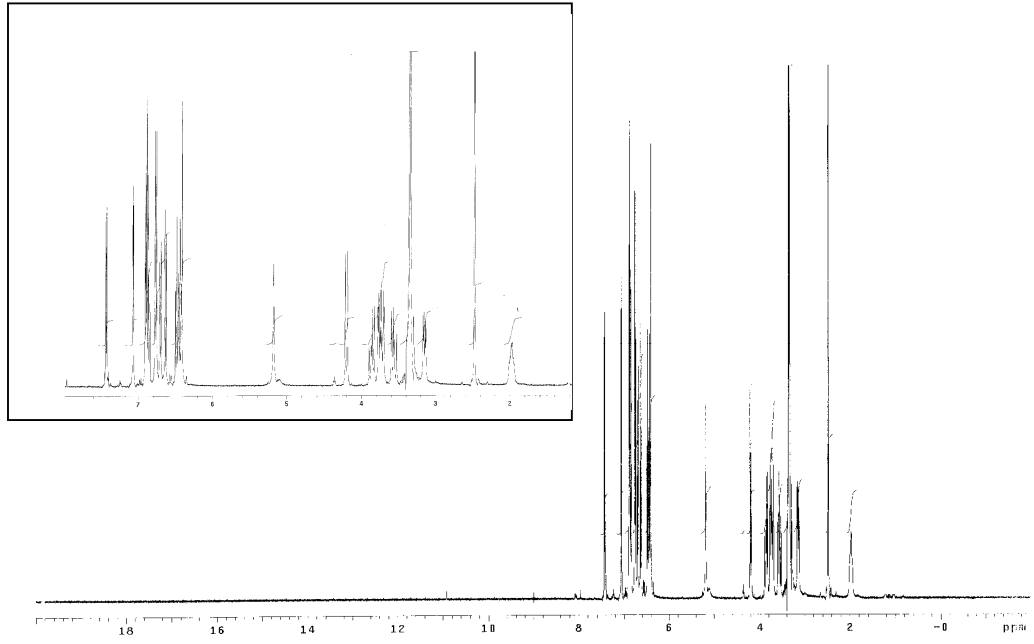
Ek 4.12. H_2L^4 bileşğinin D_2O ile değişim geręekleřtirilmiř 1H -NMR spektrumu.



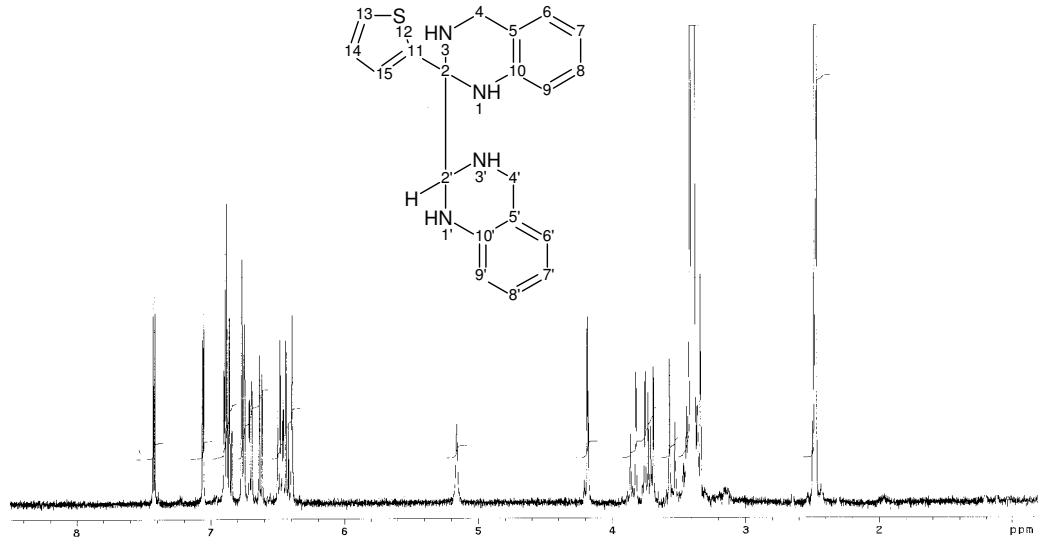
Ek 4.13. H_2L^5 bileşiminin 1H -NMR spektrumu.



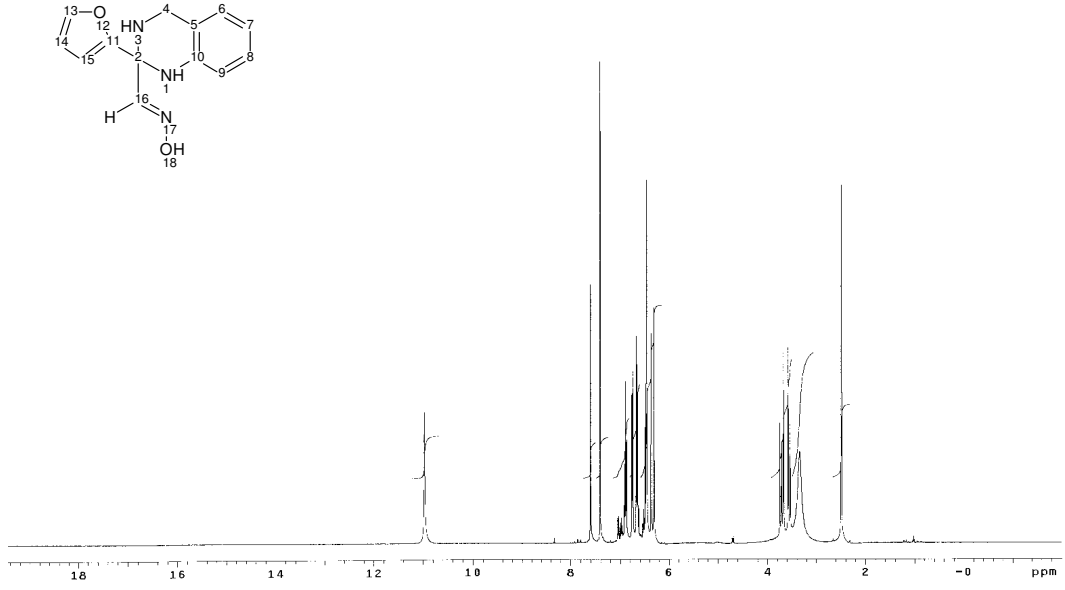
Ek 4.14. H_2L^5 bileşiminin D_2O ile değişim gerçekleştirilmiş 1H -NMR spektrumu.



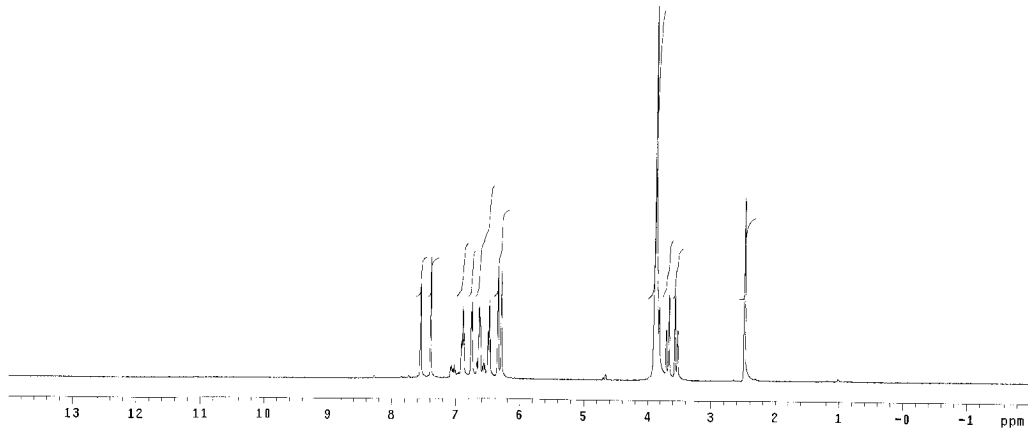
Ek 4.15. H_2L^6 bileşiminin 1H -NMR spektrumu.



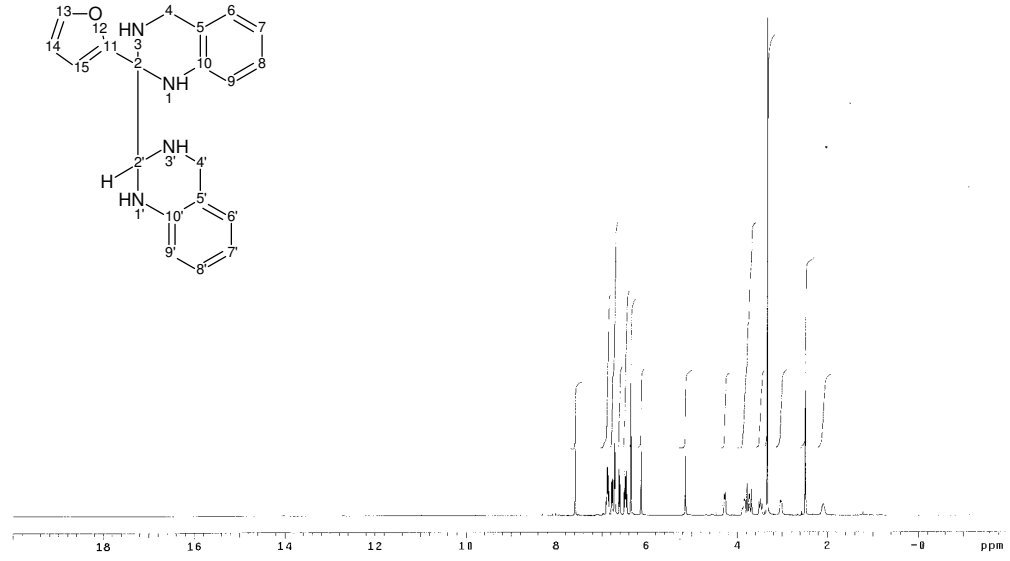
Ek 4.16. H_2L^6 bileşiminin D_2O ile değişim gerçekleştirilmiş 1H -NMR spektrumu.



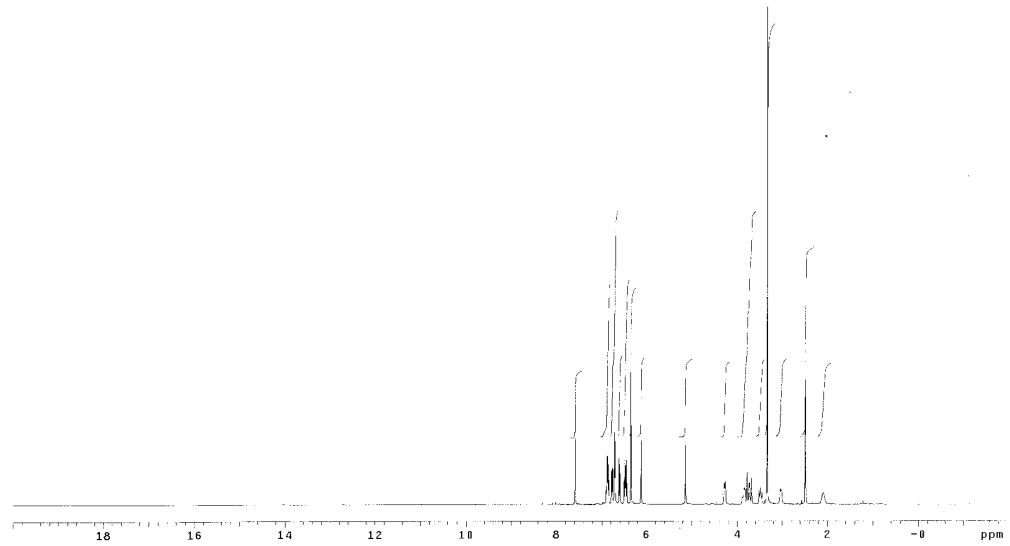
Ek 4.17. H_2L^7 bileşiminin 1H -NMR spektrumu.



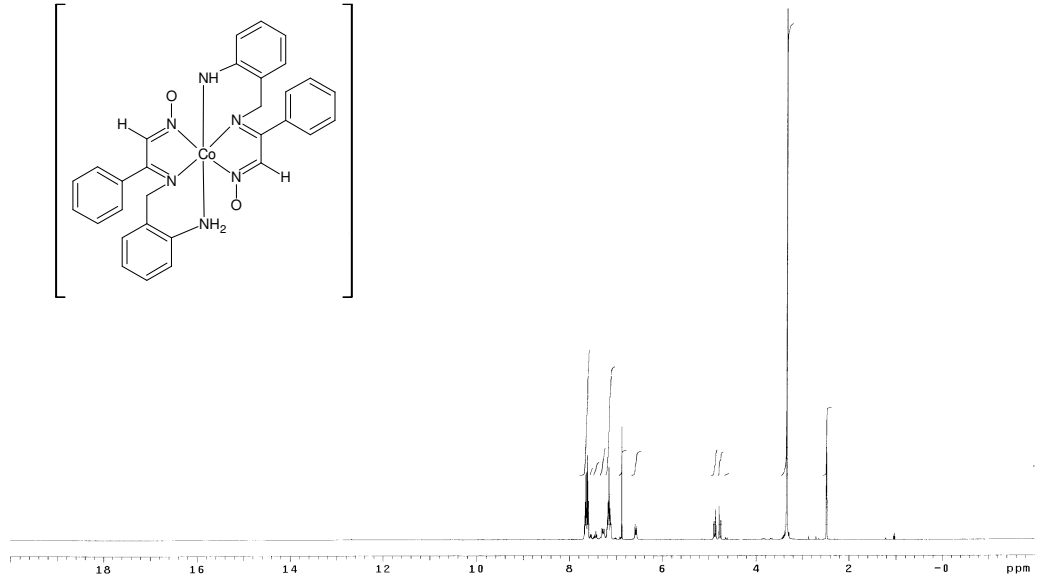
Ek 4.18. H_2L^7 bileşiminin D_2O ile değişim gerekleştirilmiş 1H -NMR spektrumu.



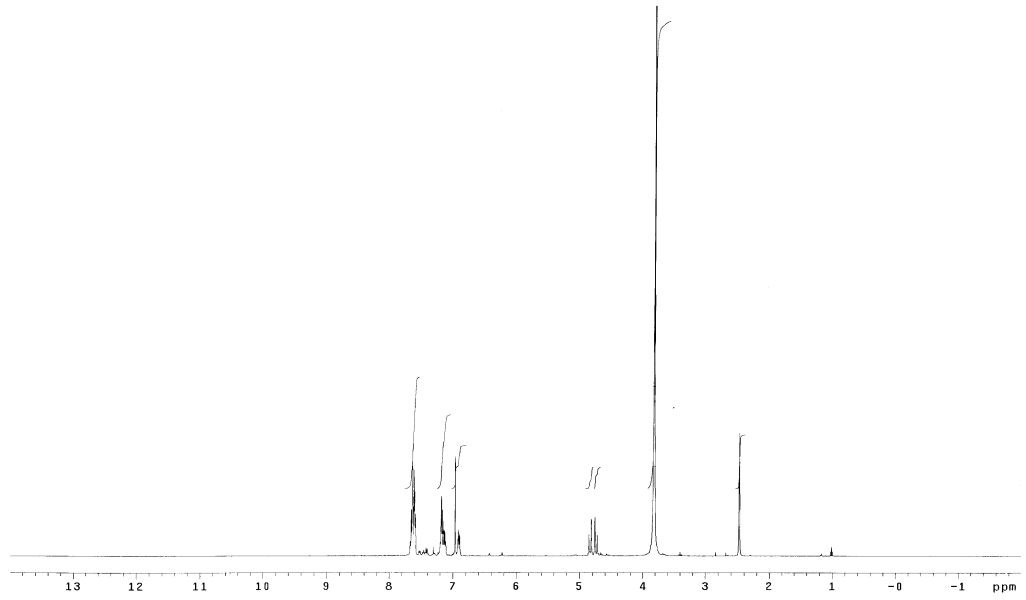
Ek 4.19. H_2L^9 bileşiminin 1H -NMR spektrumu.



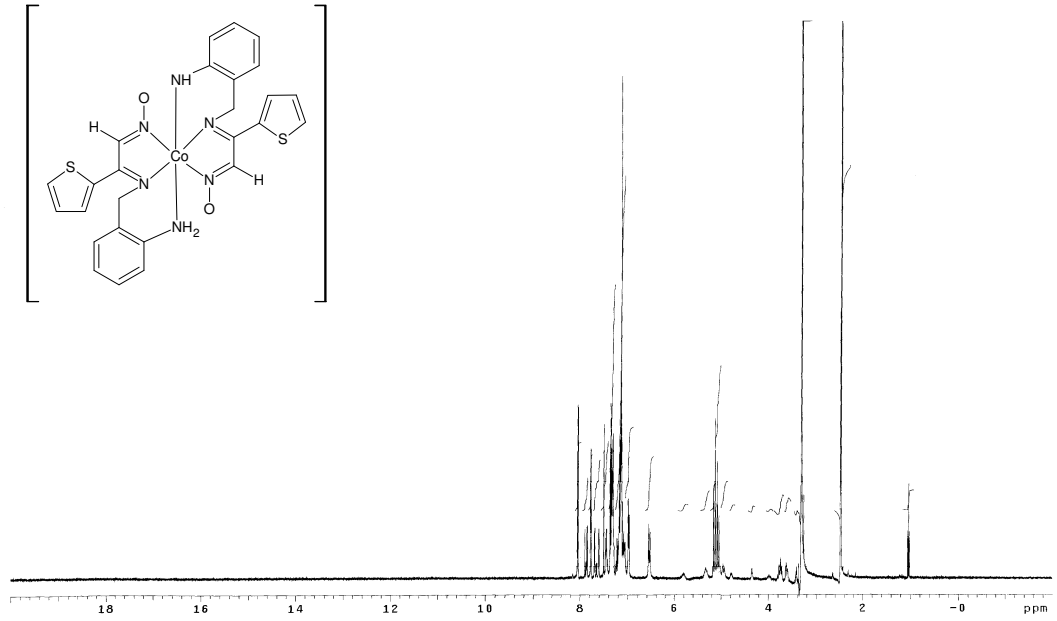
Ek 4.20. H_2L^9 bileşiminin D_2O ile değişim gerçekleştirilmiş 1H -NMR spektrumu.



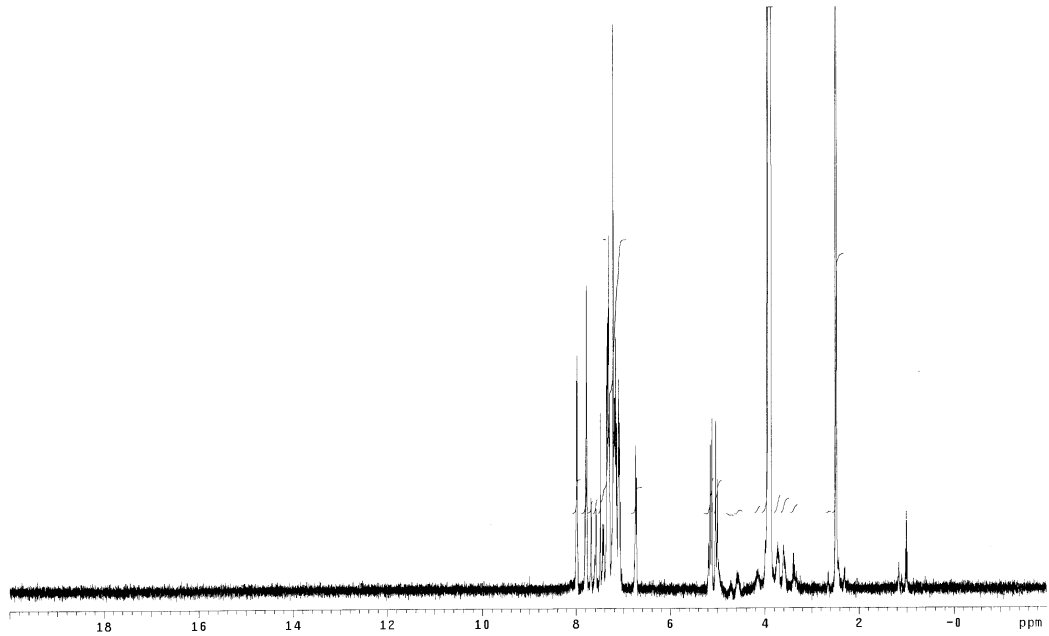
Ek 4.21. $[Co(L^{1'})(HL^{1'})]$ (2) kompleks bileşiminin 1H -NMR spektrumu.



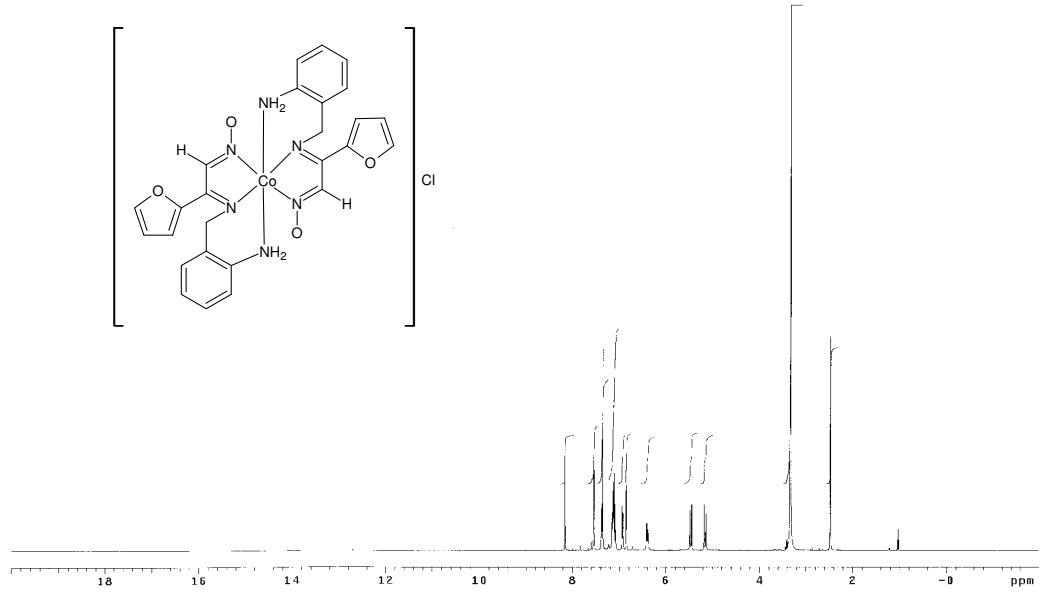
Ek 4.22. $[Co(L^{1'})(HL^{1'})]$ (2) kompleks bileşiminin D_2O ile değişim gerçekleştirilmiş 1H -NMR spektrumu.



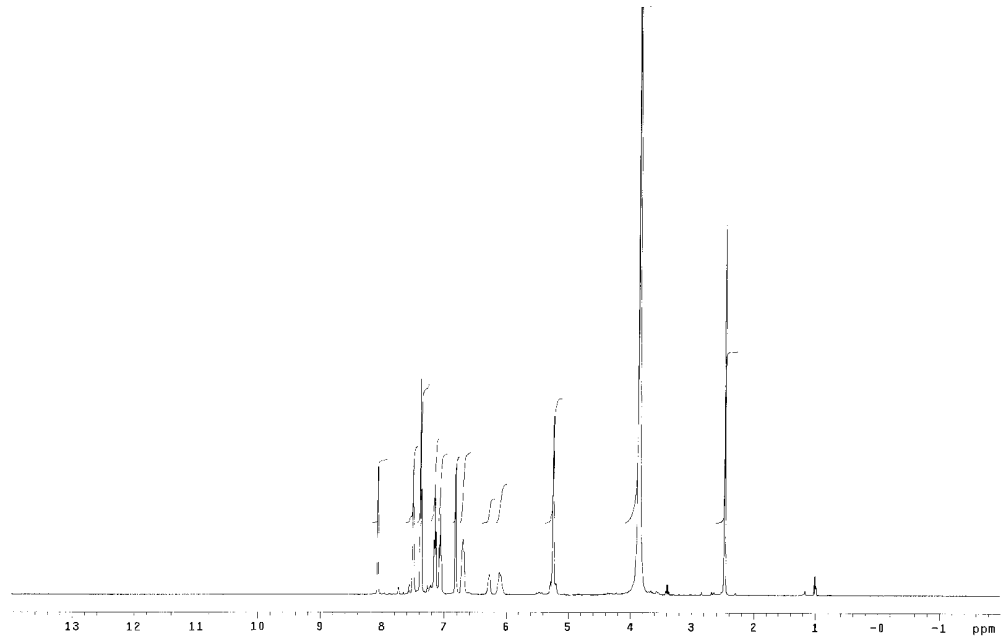
Ek 4.23. $[\text{Co}(\text{L}^{4'}) (\text{HL}^{4'})]$ (9) kompleks bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Ek 4.24. $[\text{Co}(\text{L}^{4'}) (\text{HL}^{4'})]$ (9) kompleks bileşiminin D_2O ile değişim gerçekleştirilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



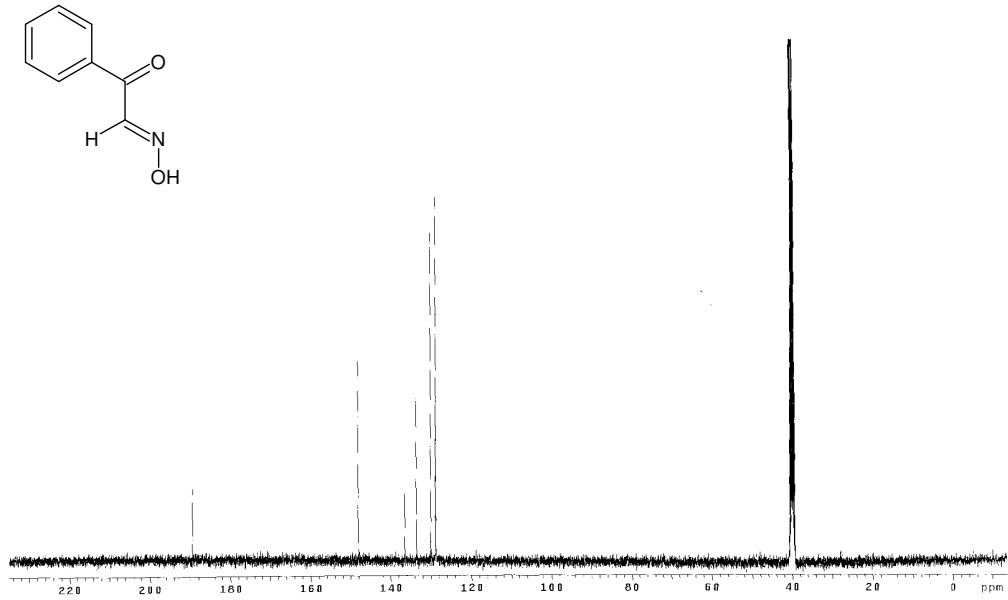
Ek 4.25. $[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]\text{Cl}$ (15) kompleks bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



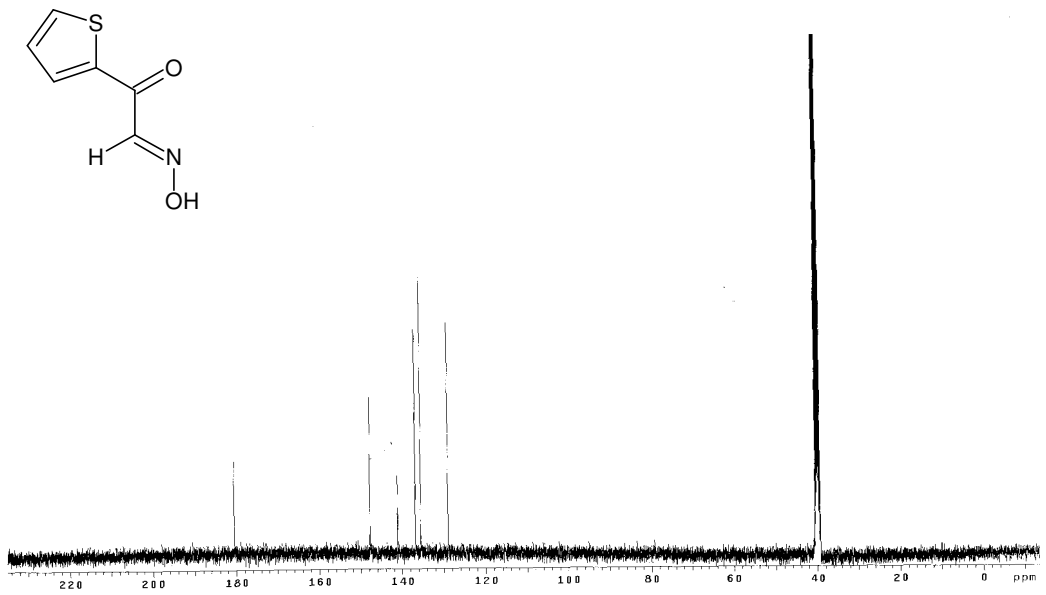
Ek 4.26. $[\text{Co}(\text{HL}^7)_2]\text{Cl}$ (15) kompleks bileşiminin D_2O ile değişim gerçekleştirilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

EK-5

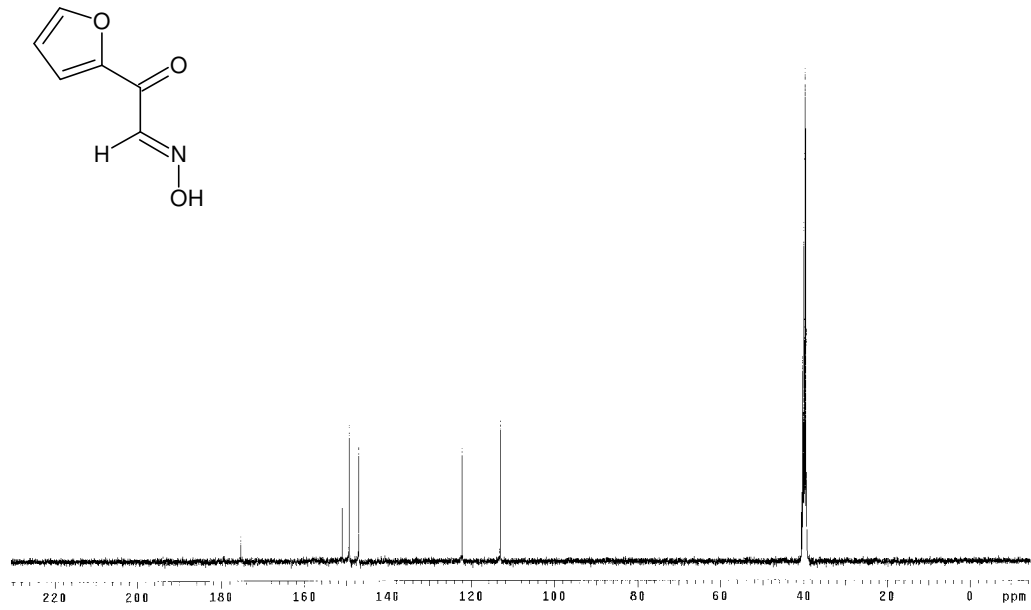
**ELDE EDİLEN LİGANTLAR VE BAZI KOMPLEKSLERİN ¹³C-NMR
SPEKTRUMLARI**



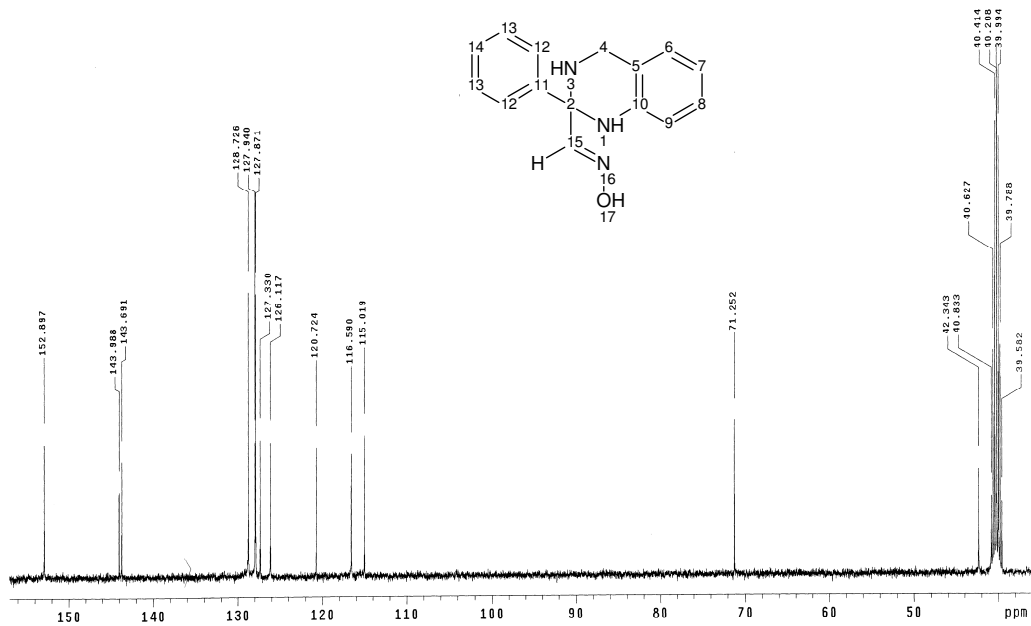
Ek 5.1. INAP bileşığının ¹³C-NMR spektrumu.



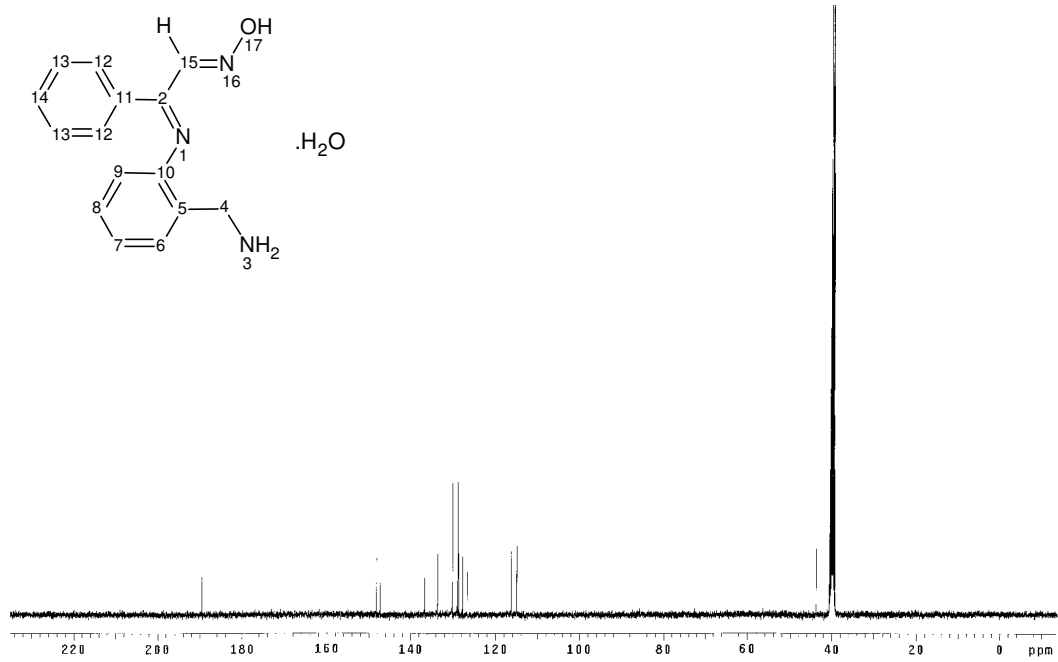
Ek 5.2. INAT bileşığının ¹³C-NMR spektrumu.



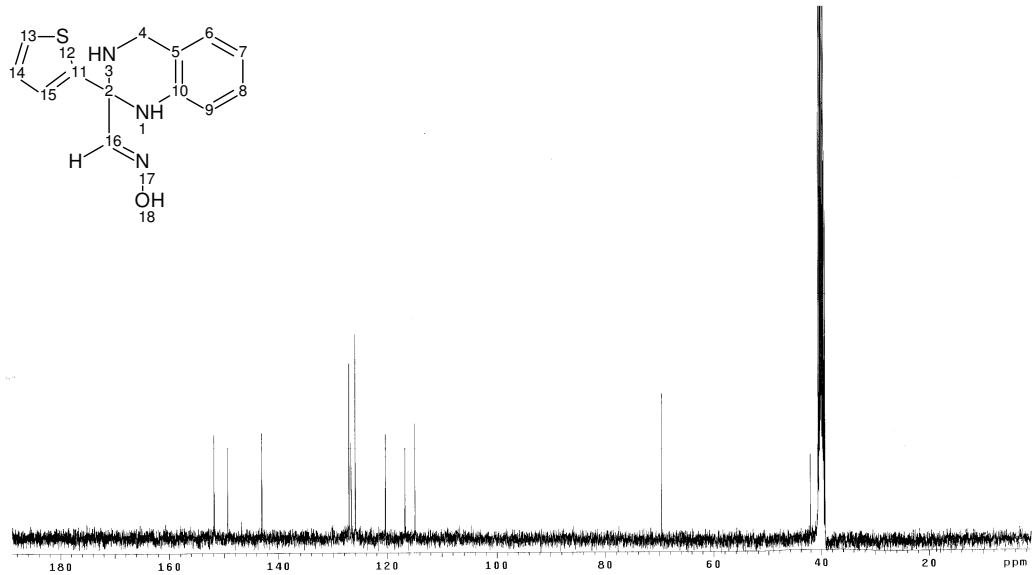
Ek 5.3. INAF bileşğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.



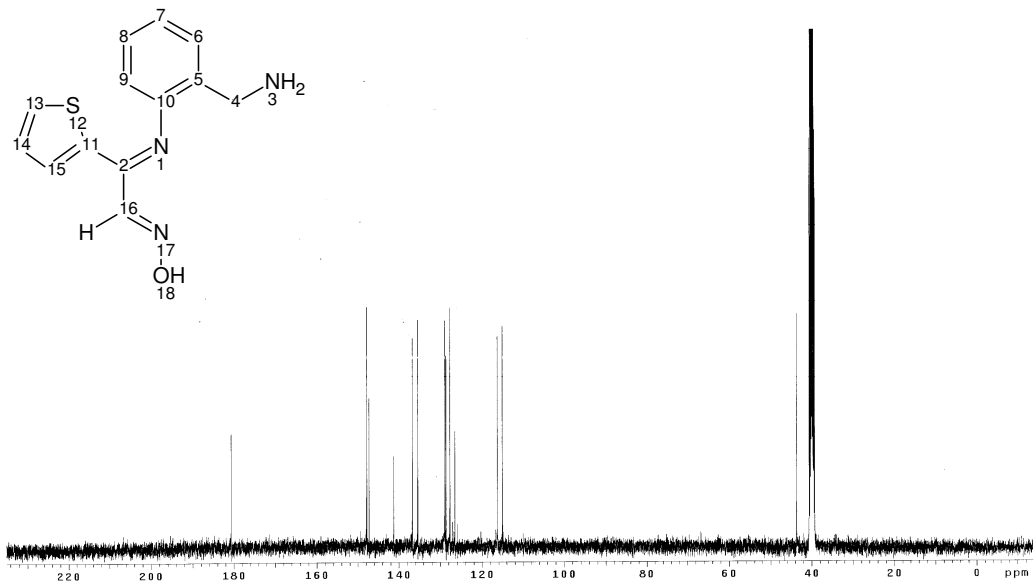
Ek 5.4. H_2L^1 bileşğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.



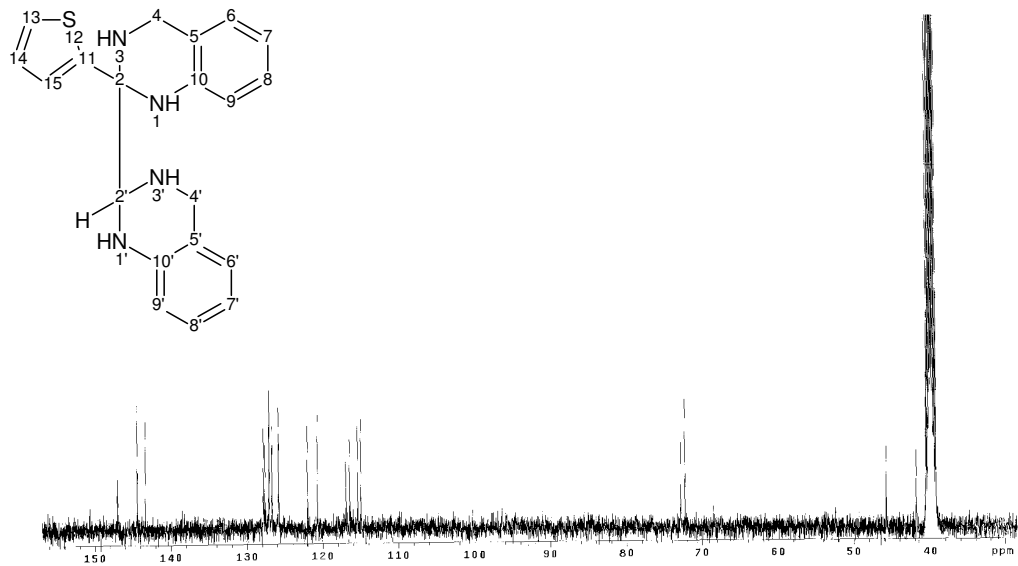
Ek 5.5. $H_2L^2 \cdot H_2O$ bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu.



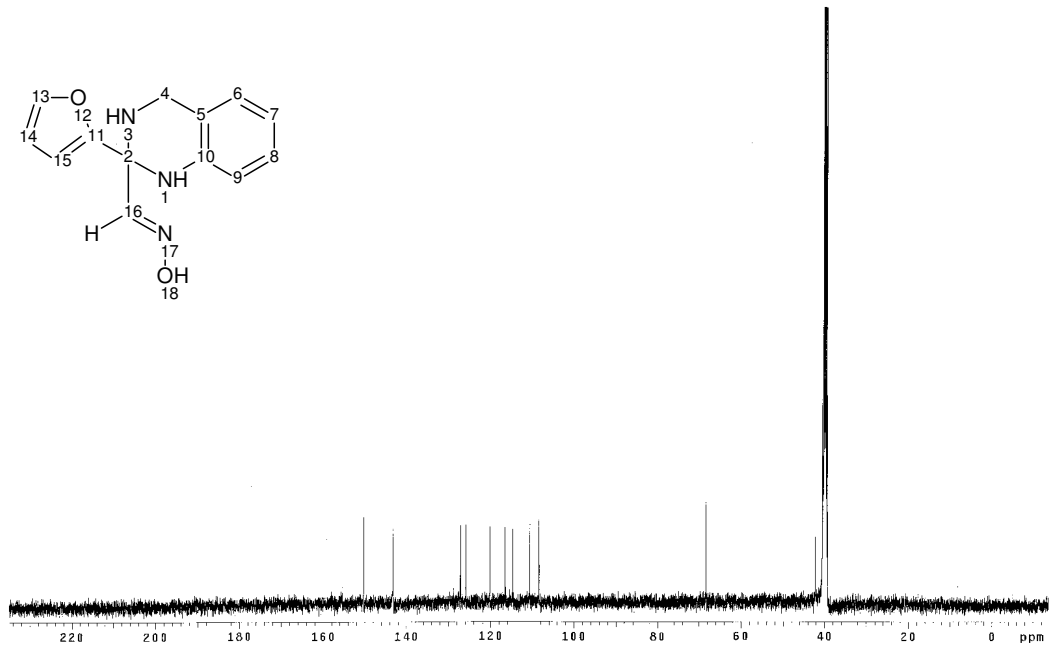
Ek 5.6. H_2L^4 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu.



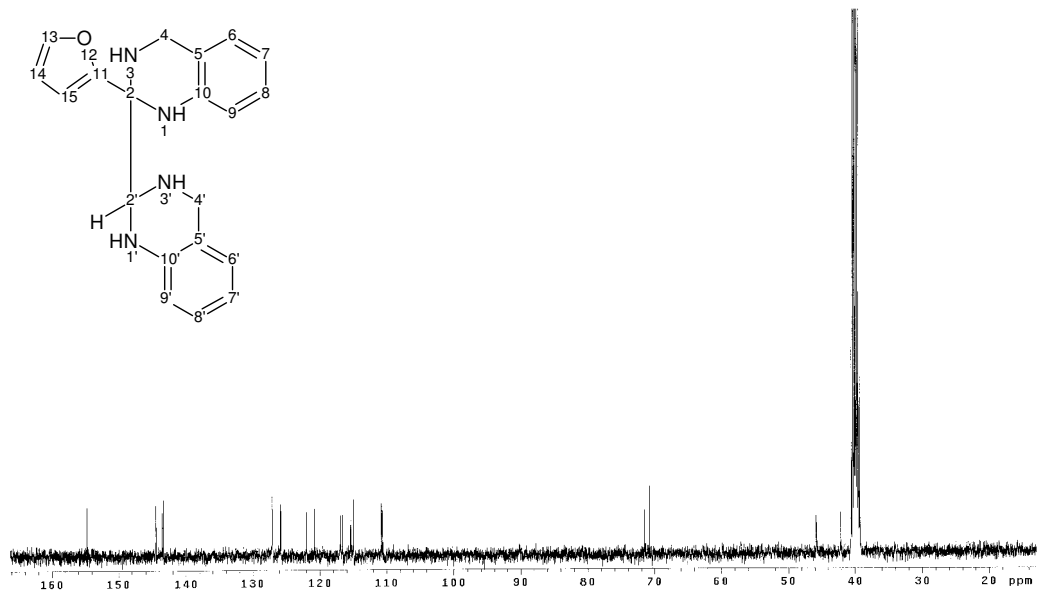
Ek 5.7. H_2L^5 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu.



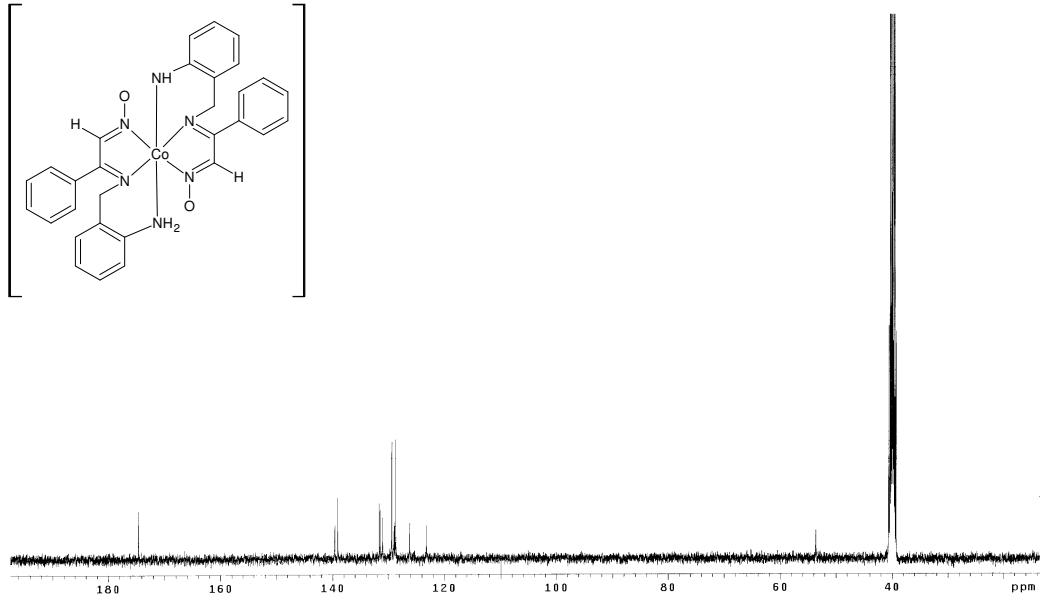
Ek 5.8. H_2L^6 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu.



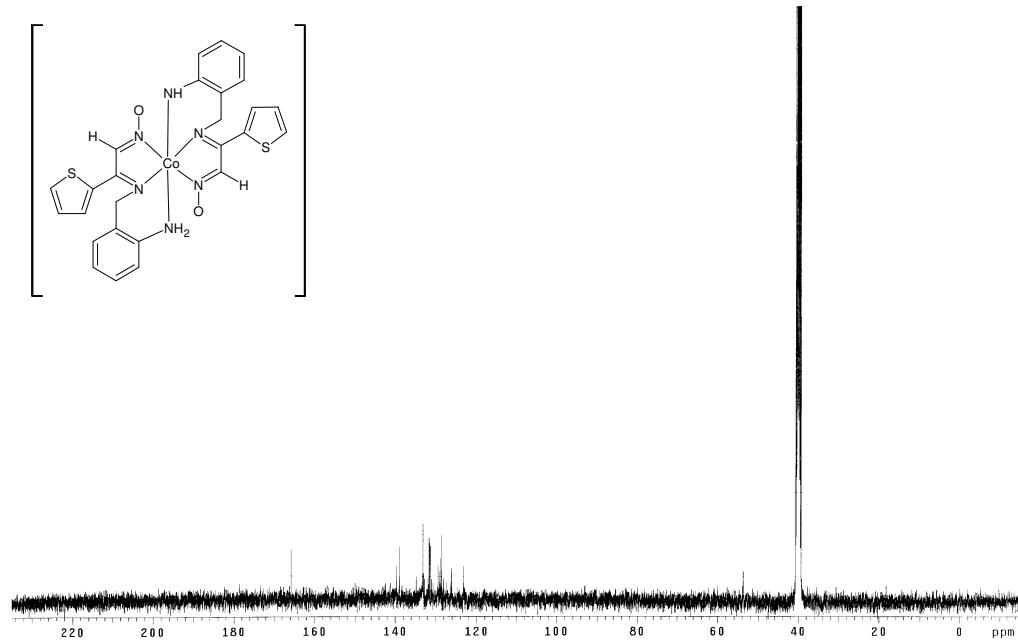
Ek 5.9. H_2L^7 bileşinin ^{13}C -NMR spektrumu.



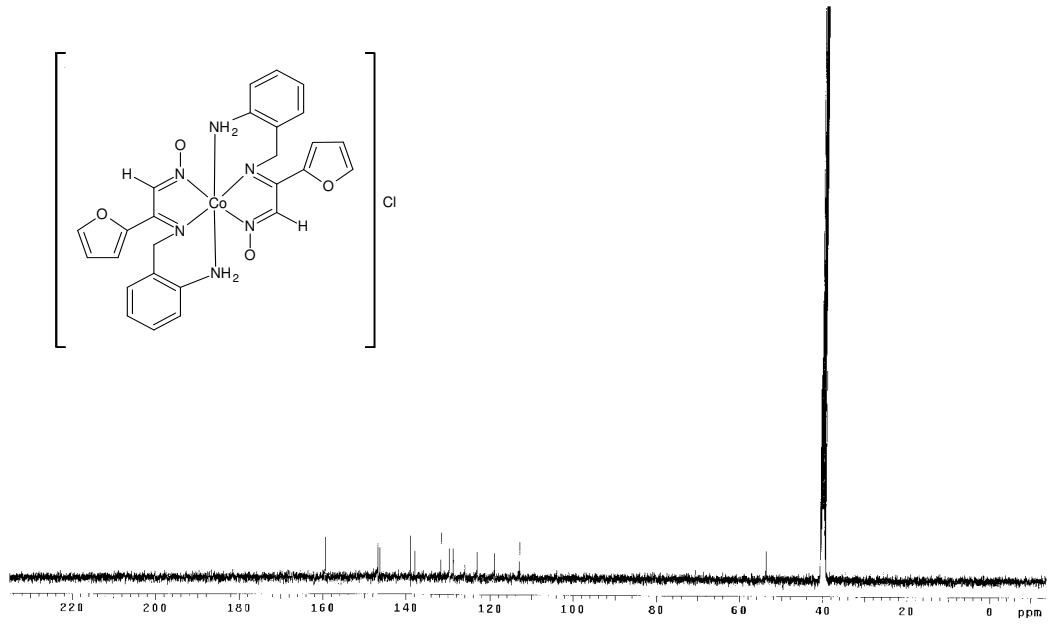
Ek 5.10. H_2L^9 bileşinin ^{13}C -NMR spektrumu.



Ek 5.11. $[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{HL}^1)]$ (2) kompleks bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu.



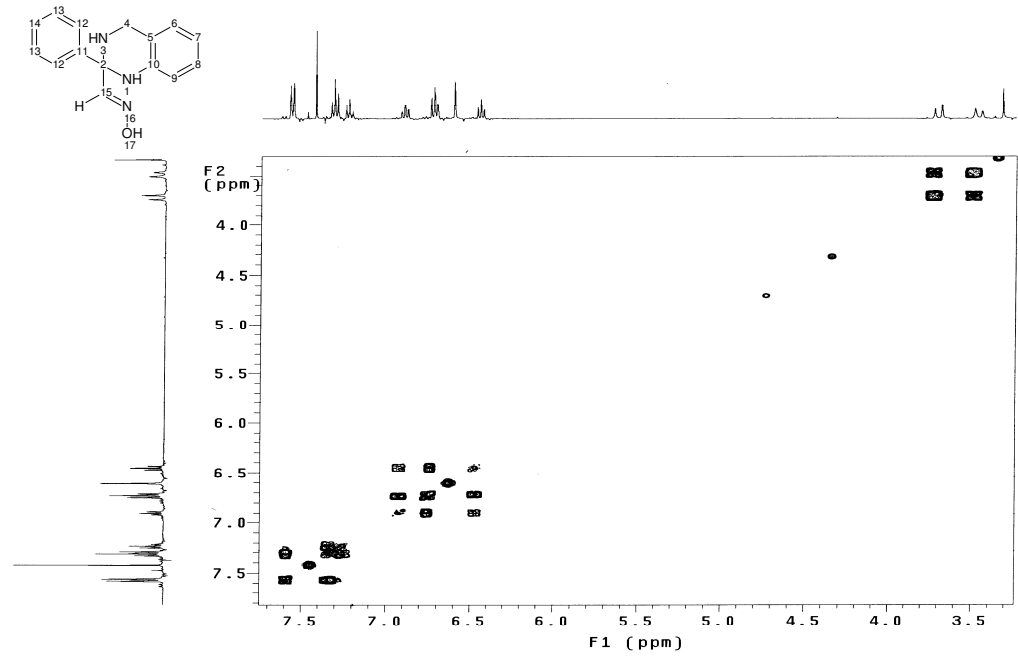
Ek 5.12. $[\text{Co}(\text{L}^4)(\text{HL}^4)]$ (9) kompleks bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu.



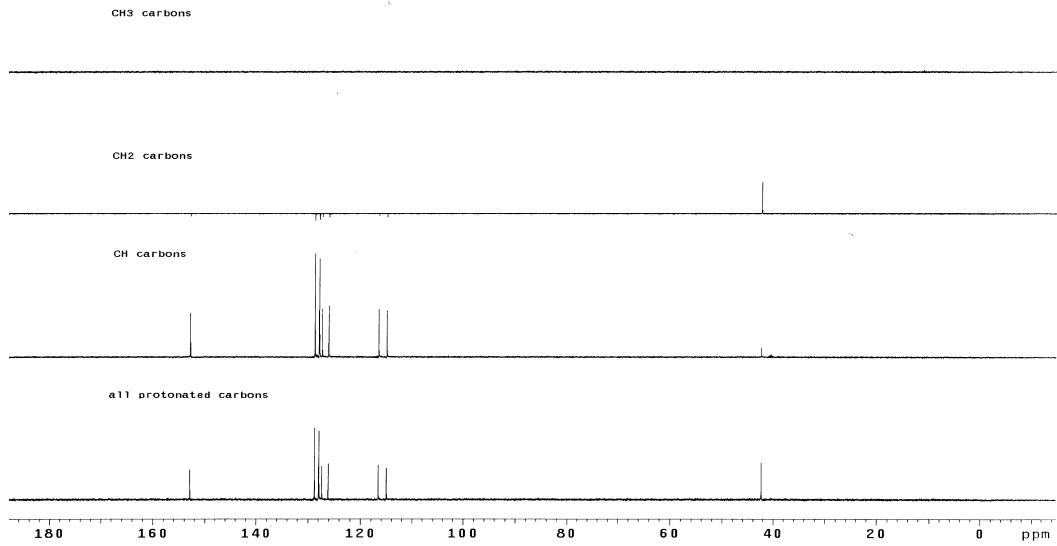
Ek 5.13. $[Co(HL^7)_2]Cl$ (**15**) kompleks bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu.

EK-6

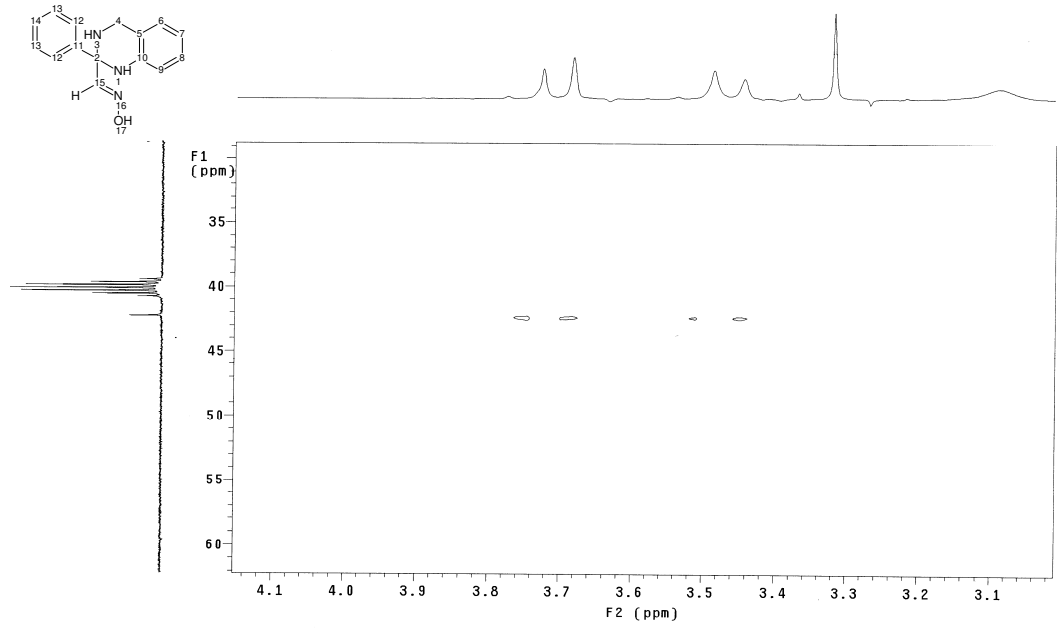
**ELDE EDİLEN BAZI LİGANT VE KOMPLEKSLERİN DEPT, COSY, HMQC
VE HMBC SPEKTRUMLARI**



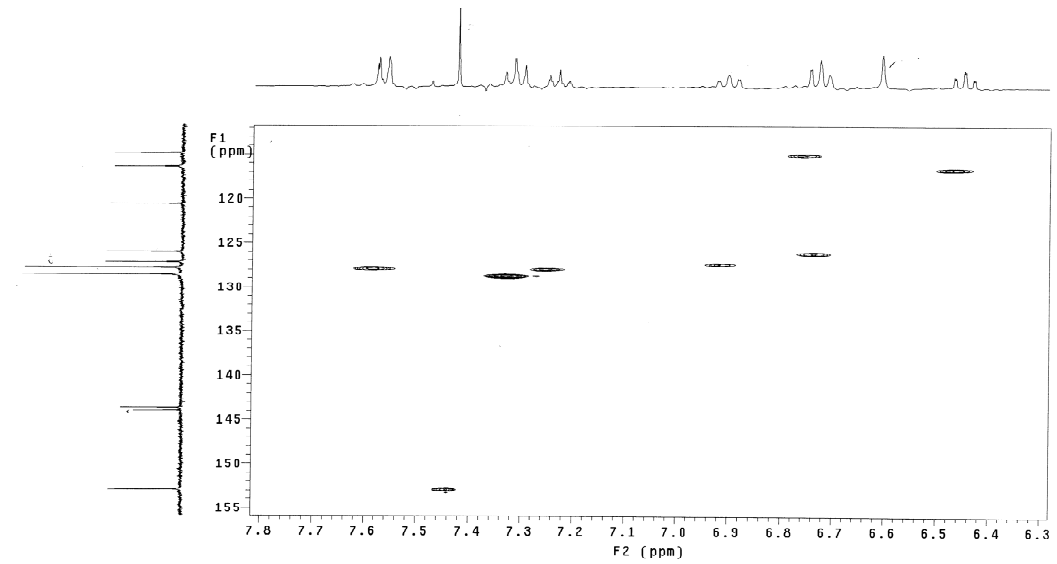
Ek 6.1. H_2L^1 bileşiminin 1H - 1H -homonükleer korelasyon spektrumu (COSY).



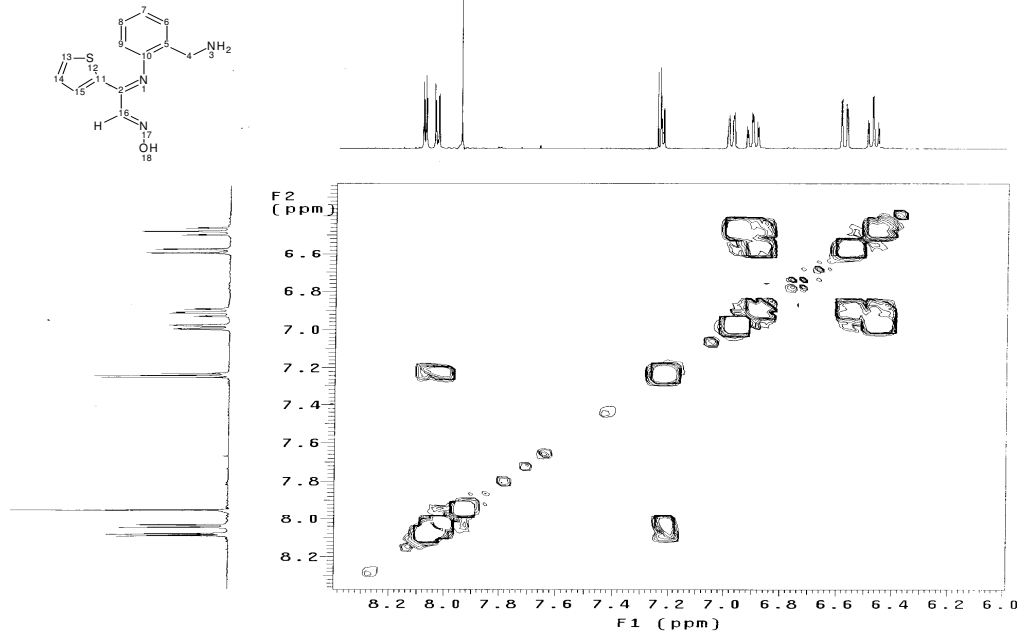
Ek 6.2. H_2L^1 bileşiminin DEPT spektrumu.



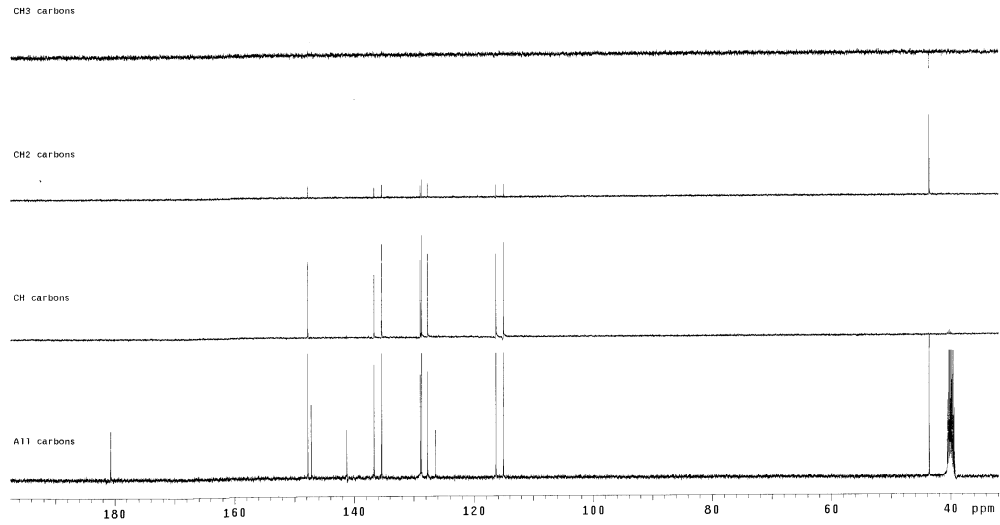
Ek 6.3. H_2L^1 bileşinin HMQC spektrumu.



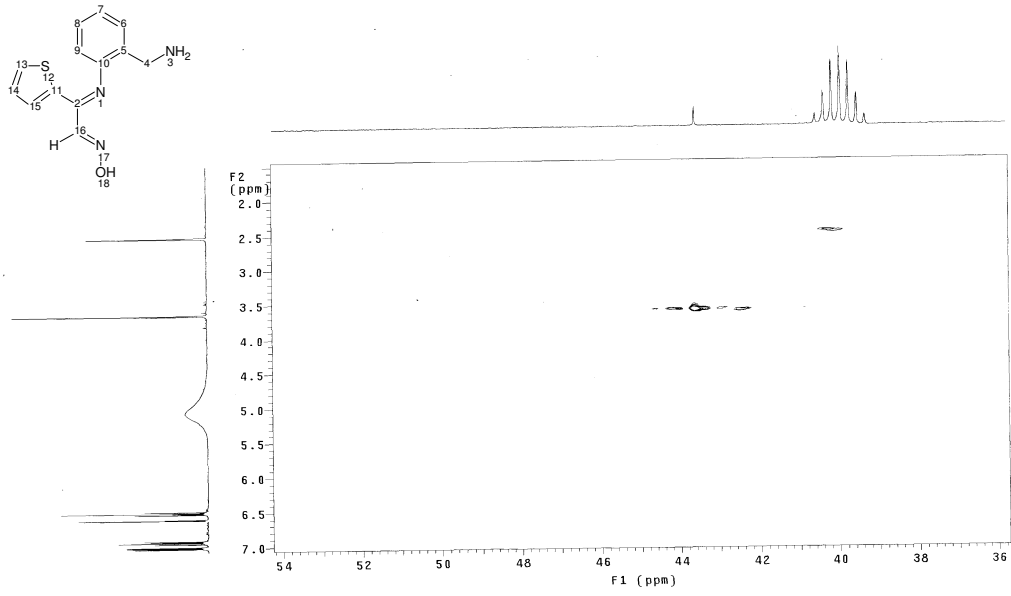
Ek 6.4. H_2L^1 bileşinin HMQC spektrumunun devamı.



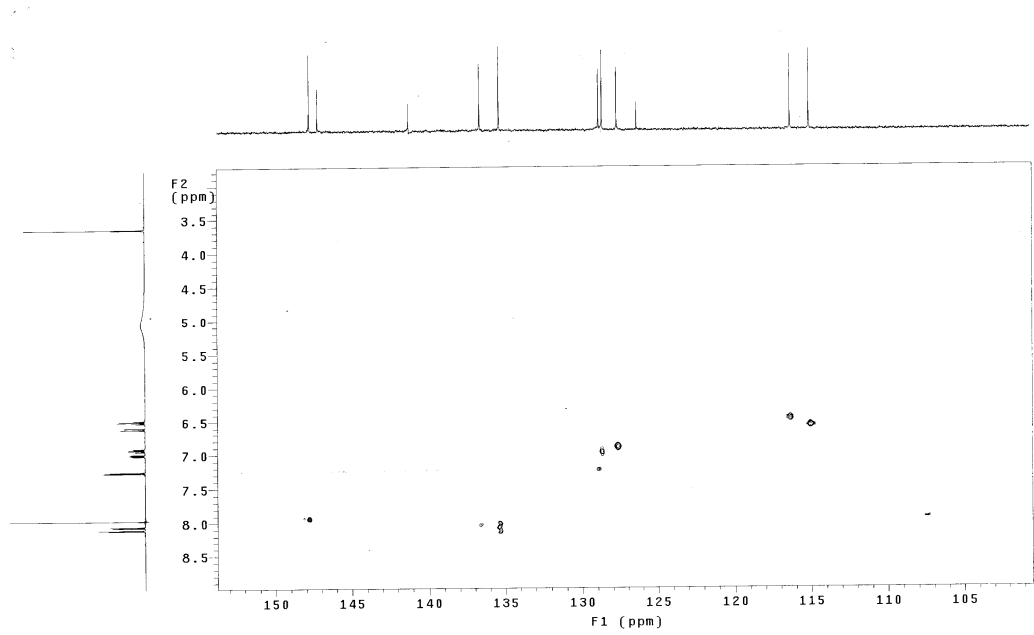
Ek 6.5. H_2L^5 bileşğinin 1H - 1H -homonükleer korelasyon spektrumu (COSY).



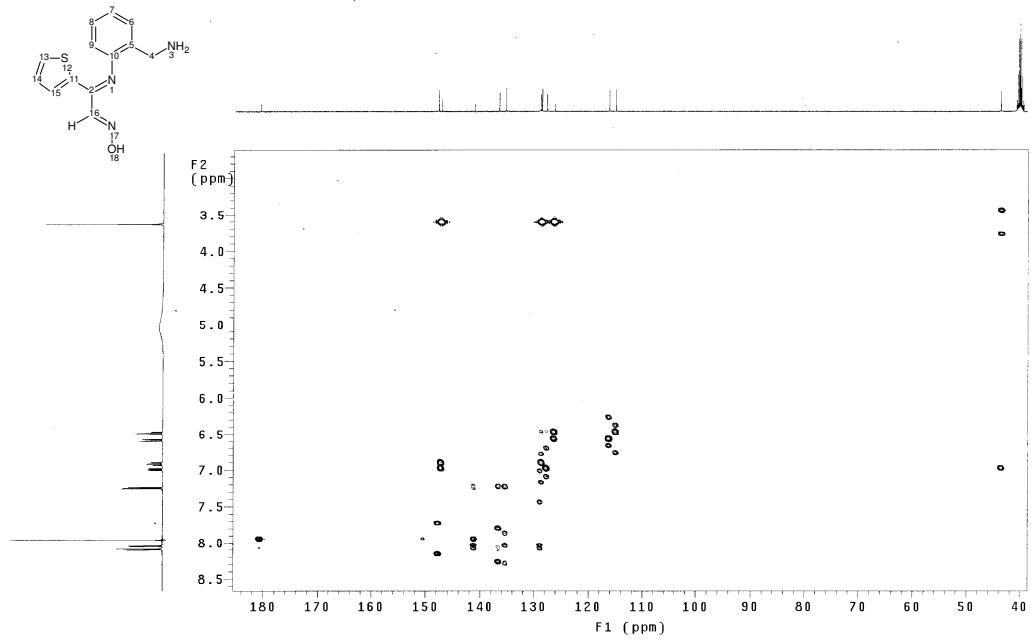
Ek 6.6. H_2L^5 bileşğinin DEPT spektrumu.



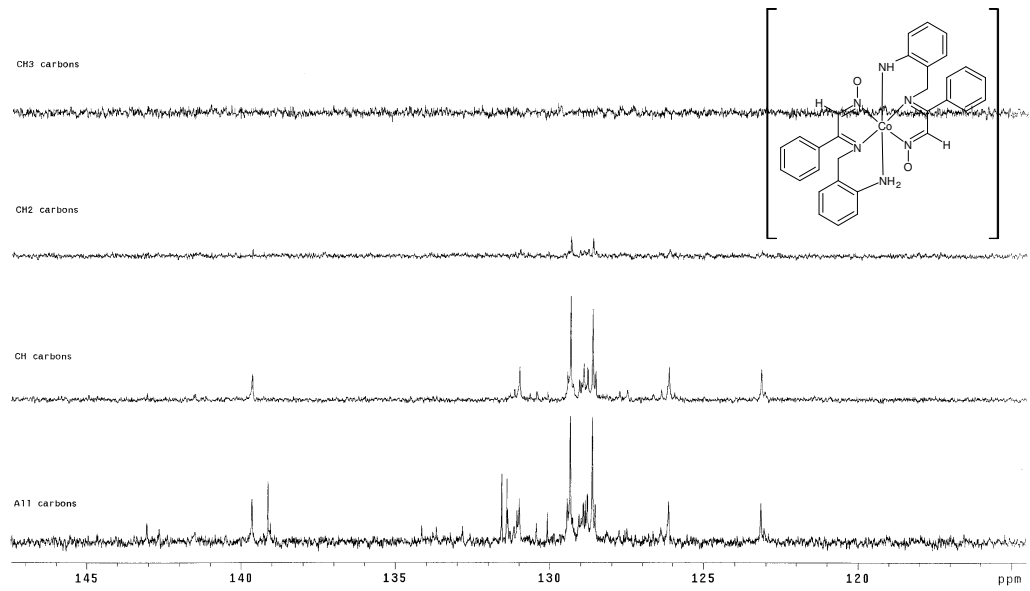
Ek 6.7. H_2L^5 bileşinin HMQC spektrumu.



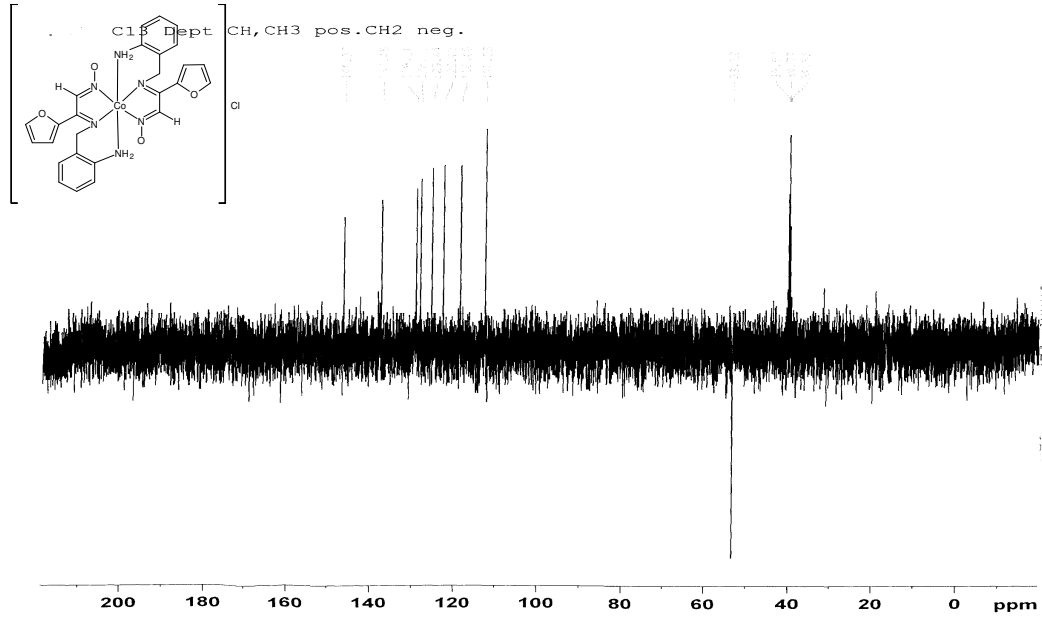
Ek 6.8. H_2L^5 bileşinin HMQC spektrumunun devamı.



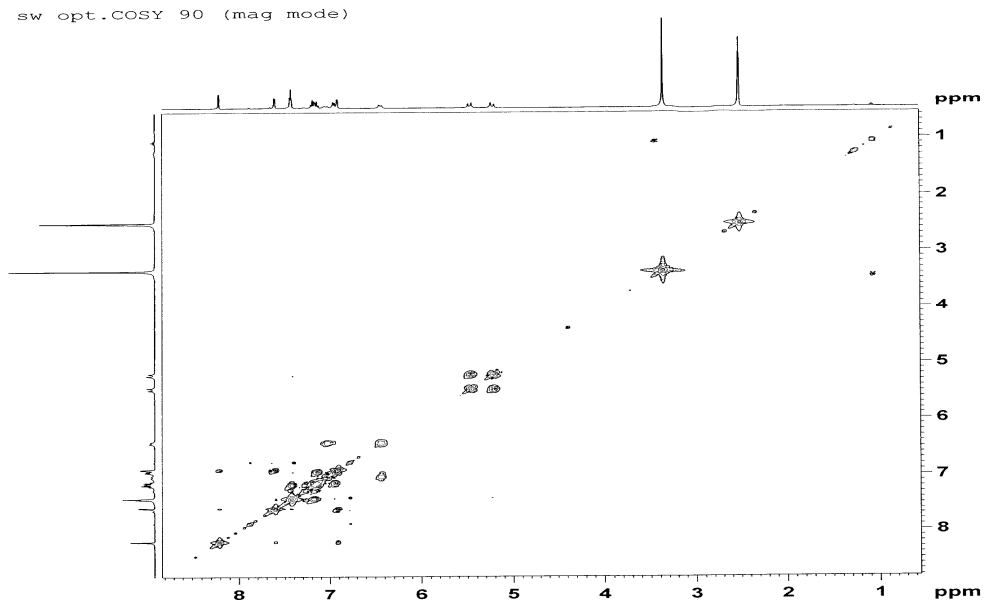
Ek 6.9. H_2L^5 bileşğinin HMBC spektrumu.



Ek 6.10. $[Co(L^1')(HL^1')]$ (2) kompleks bileşğinin DEPT spektrumu.



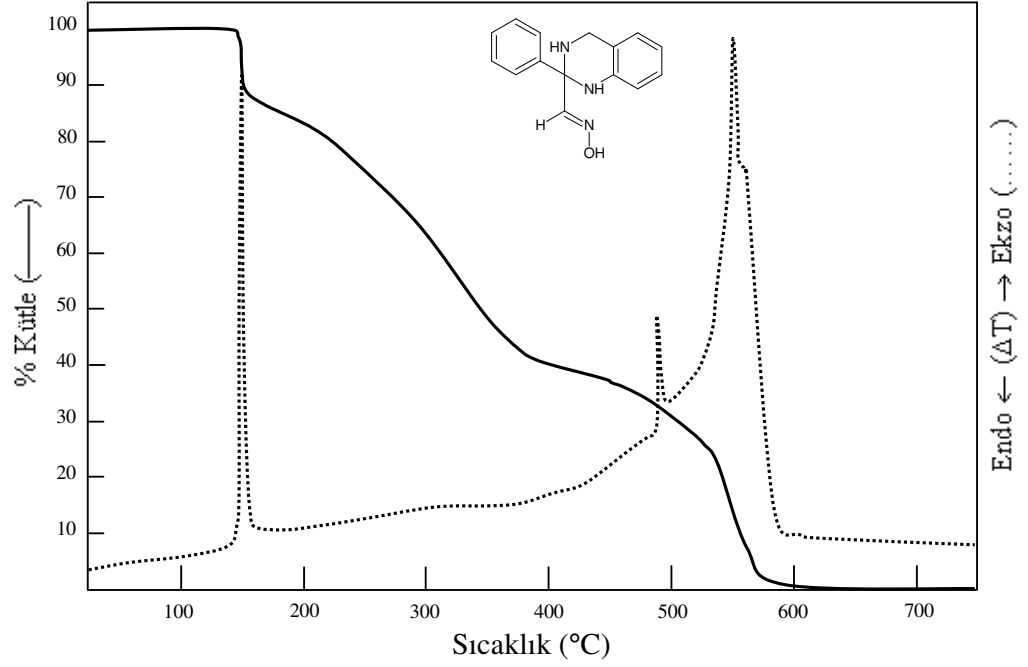
Ek 6.11. $[Co(HL^7)]_2Cl$ (15) kompleks bileşinin DEPT spektrumu.



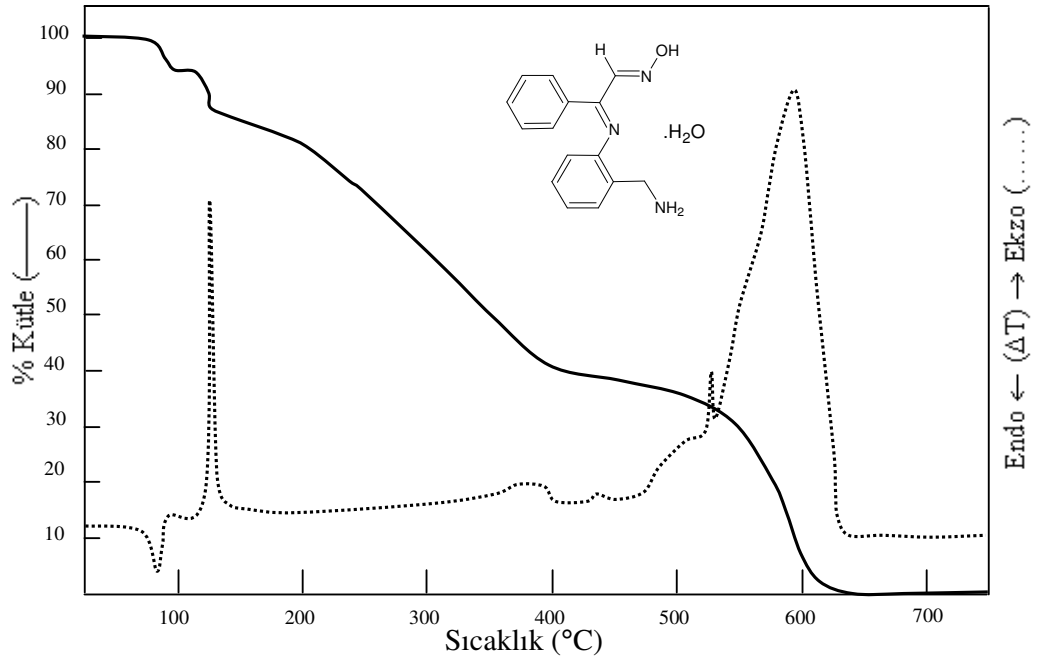
Ek 6.12. $[Co(HL^7)]_2Cl$ (15) kompleks bileşinin 1H - 1H -homonükleer korelasyon spektrumu (COSY).

EK-7

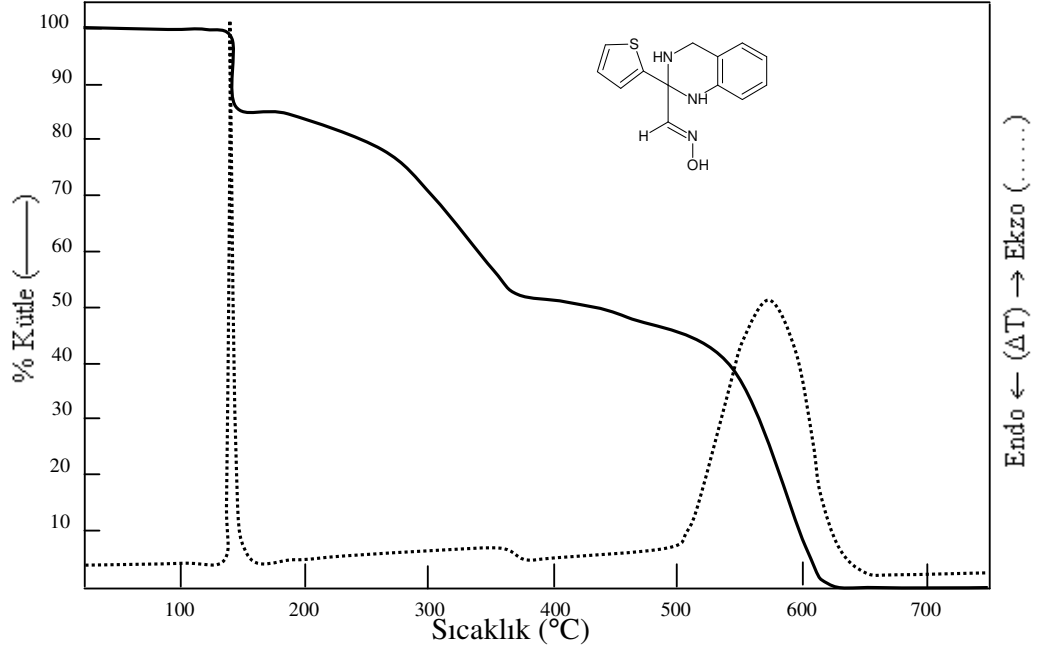
**ELDE EDİLEN LİGANTLAR VE BAZI KOMPLEKSLERİN TERMİK ANALİZ
EĞRİLERİ**



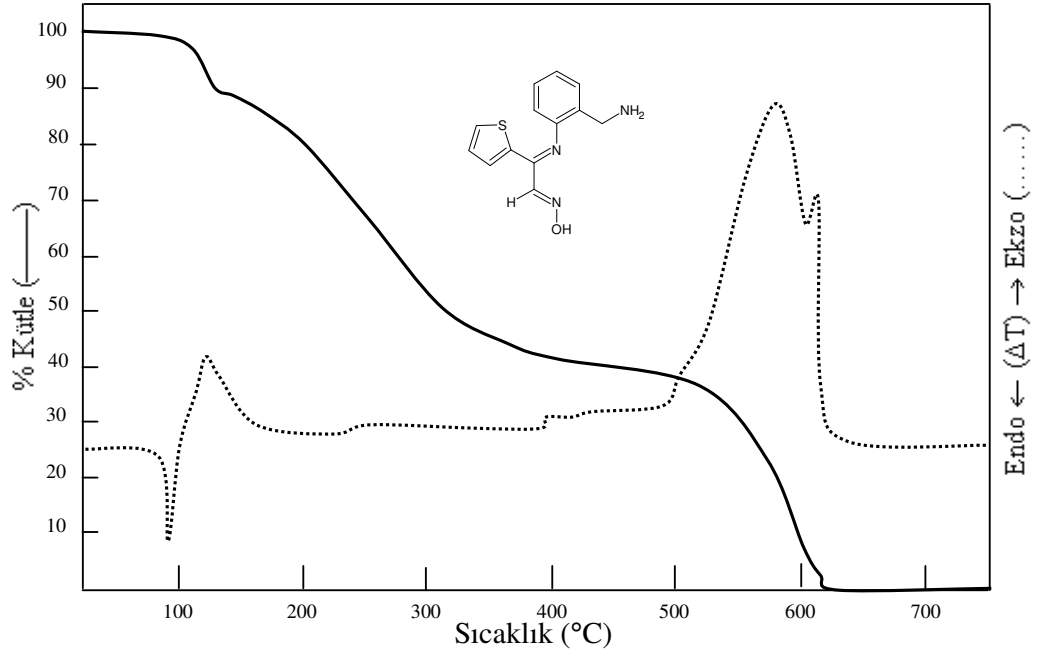
Ek 7.1. H_2L^1 bileşiminin termik analiz eğrileri.



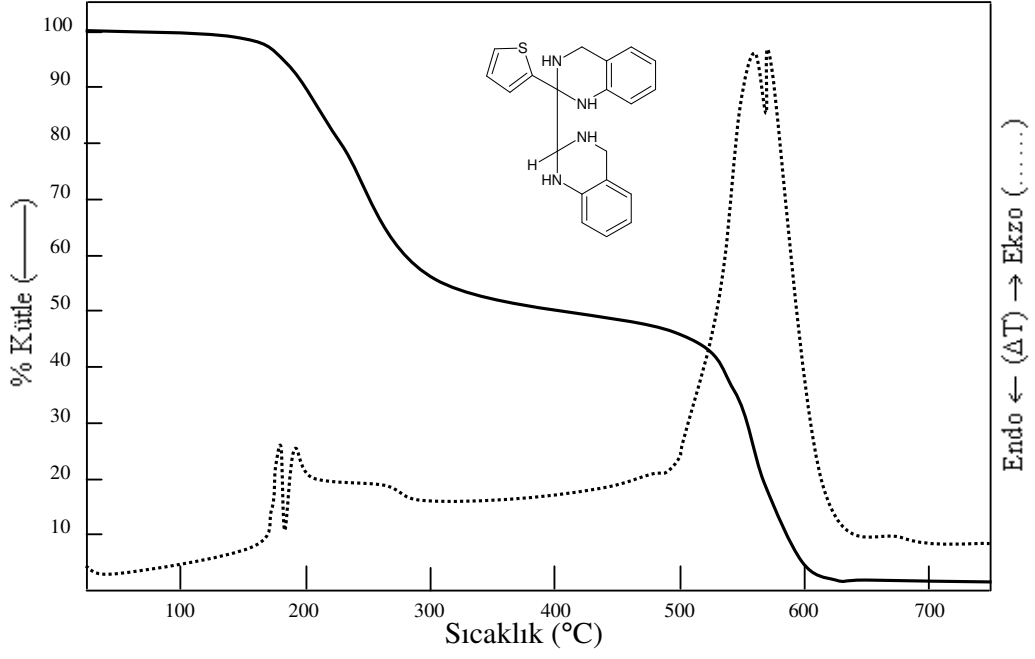
Ek 7.2. $H_2L^2 \cdot H_2O$ bileşiminin termik analiz eğrileri.



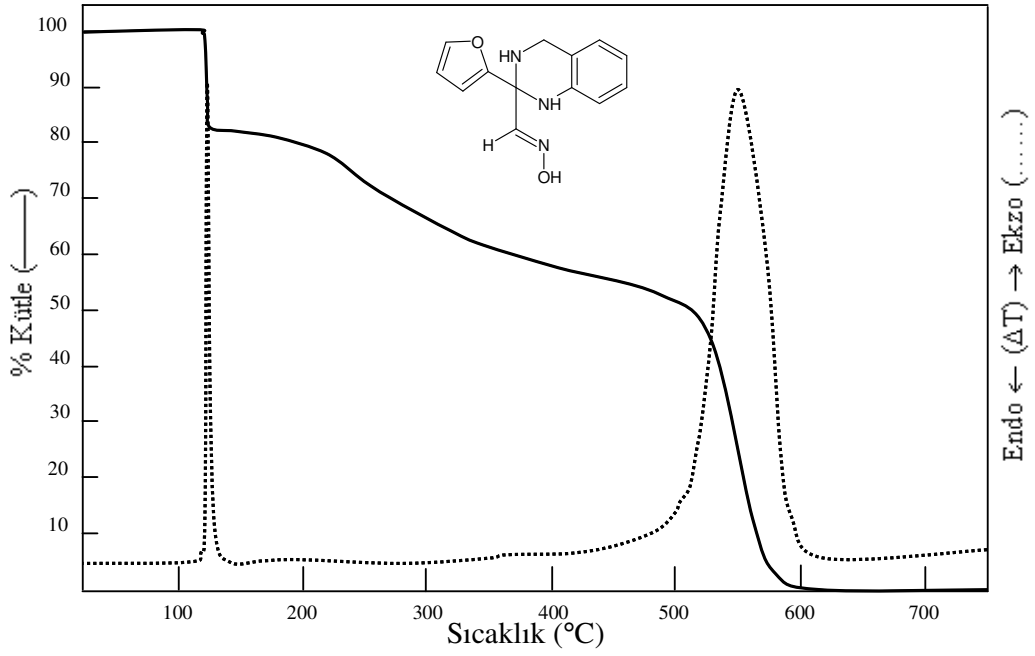
Ek 7.3. H_2L^4 bileşiminin termik analiz eğrileri.



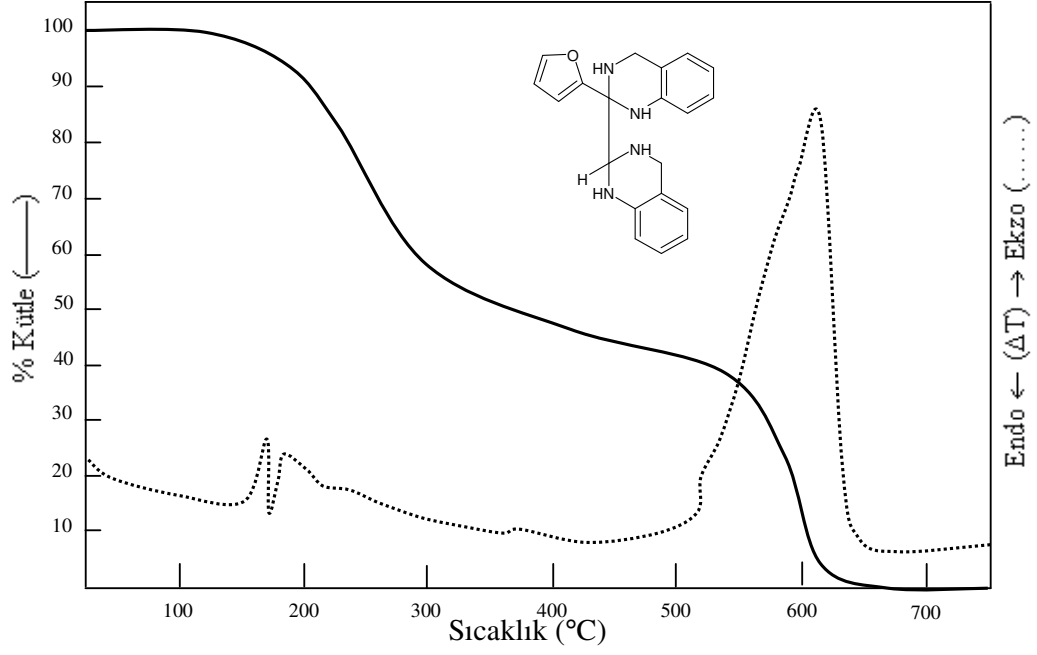
Ek 7.4. H_2L^5 bileşiminin termik analiz eğrileri.



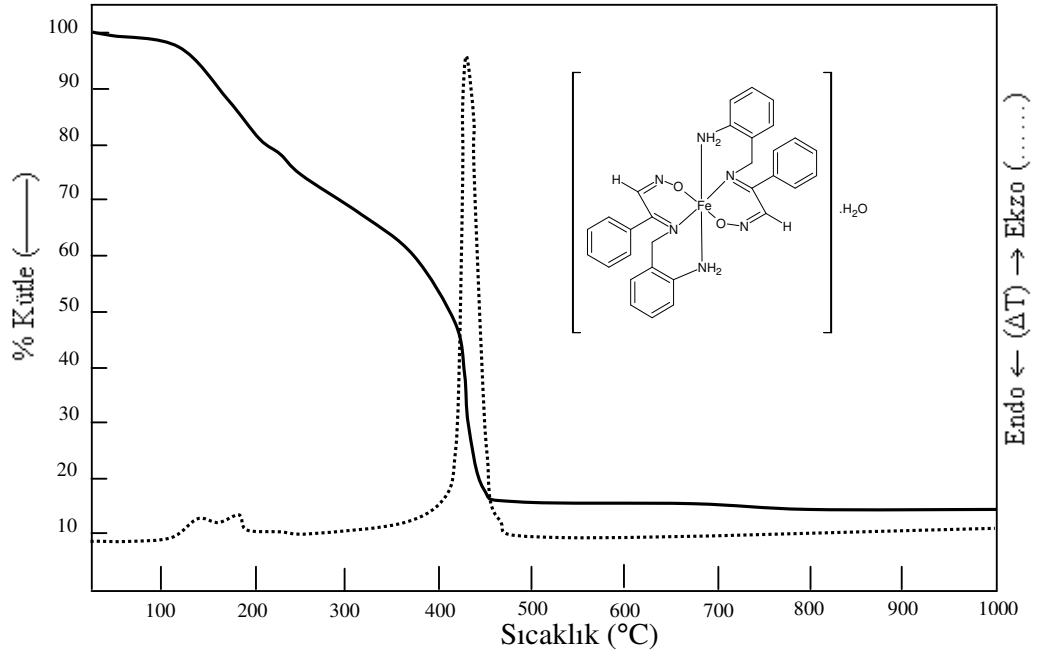
Ek 7.5. H_2L^6 bileşiminin termik analiz eğrileri.



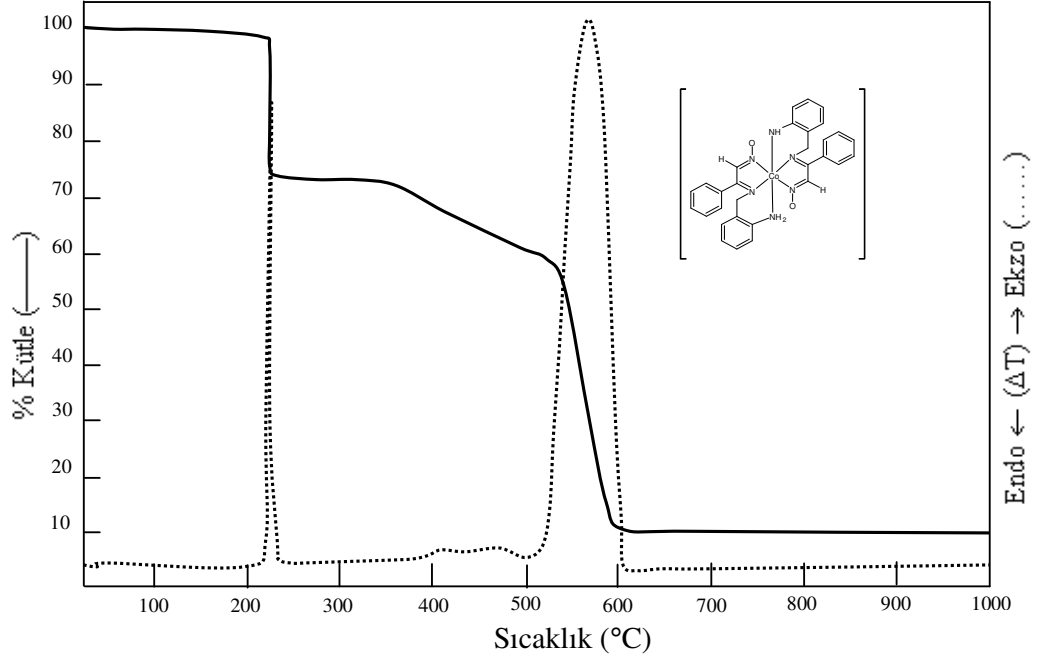
Ek 7.6. H_2L^7 bileşiminin termik analiz eğrileri.



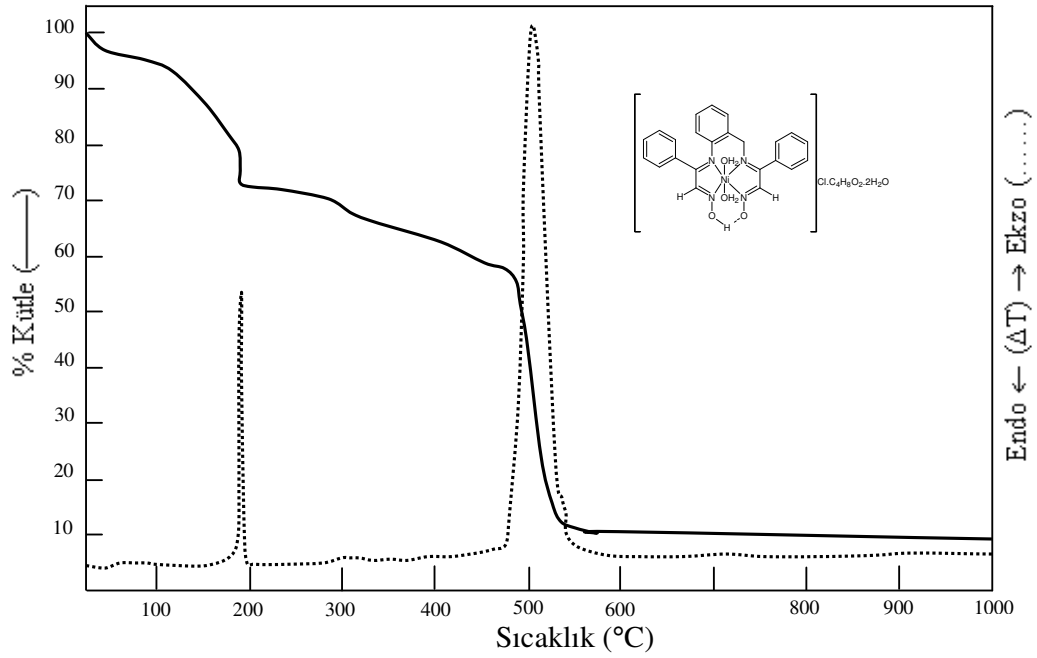
Ek 7.7. H_2L^9 bileşiğinin termik analiz eğrileri.



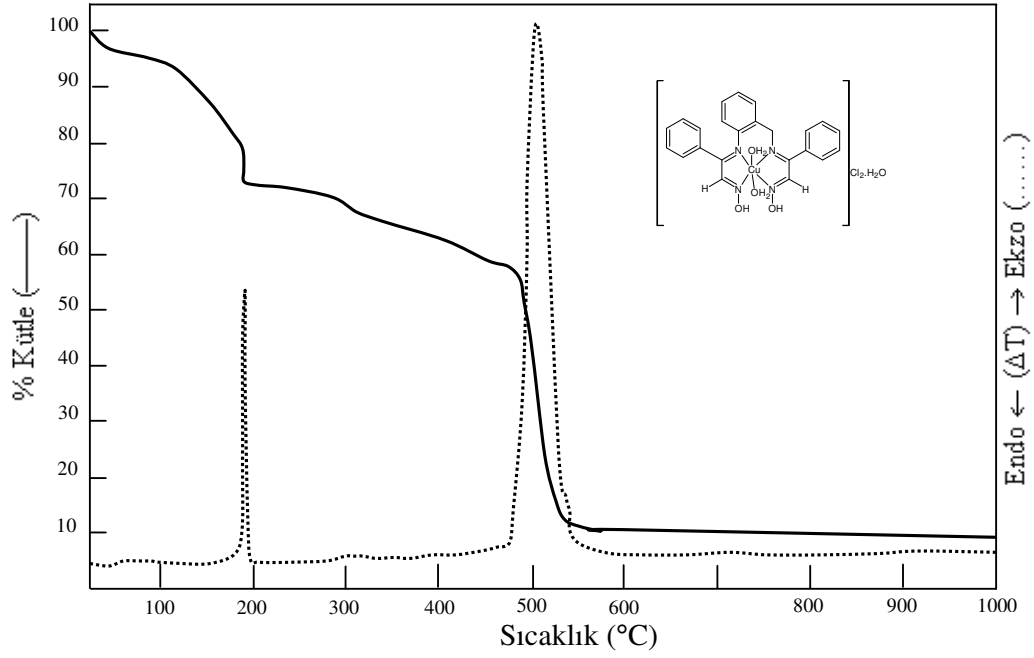
Ek 7.8. $[Fe(HL^{1'})_2] \cdot H_2O$ (1) kompleks bileşiğinin termik analiz eğrileri.



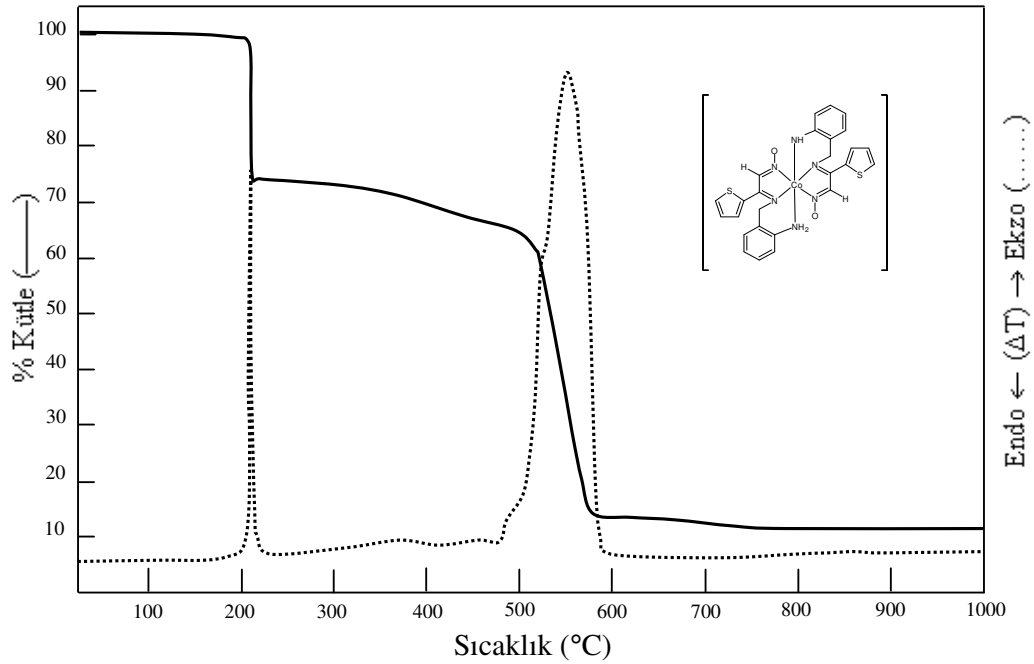
Ek 7.9. $[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{HL}^1)]$ (2) kompleks bileşiğinin termik analiz eğrileri.



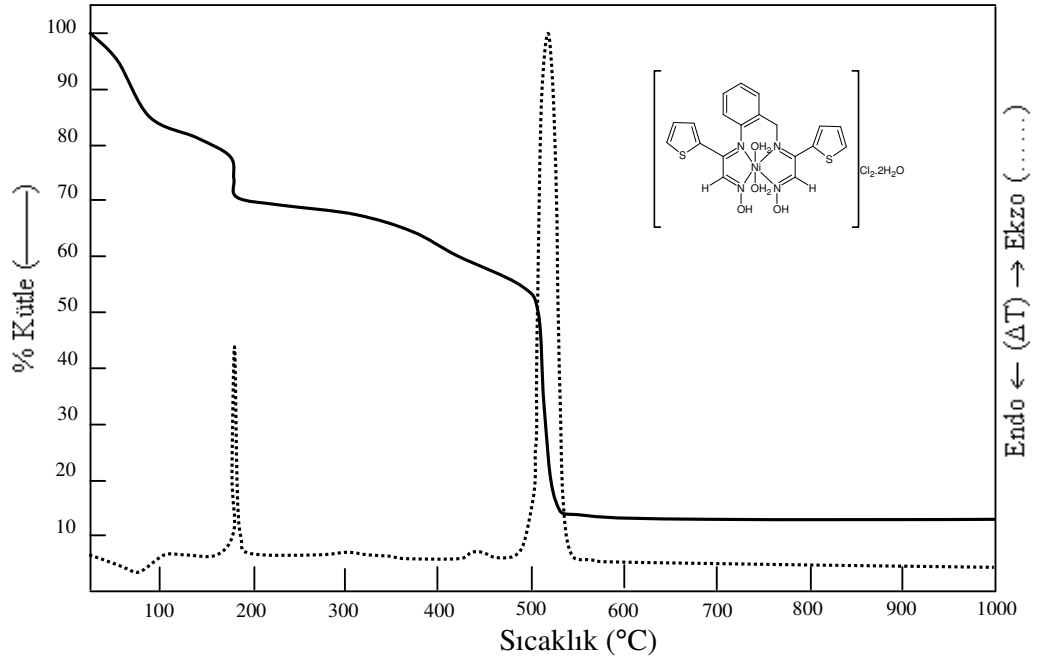
Ek 7.10. $[\text{Ni}(\text{HL}^{1''})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) kompleks bileşiğinin termik analiz eğrileri.



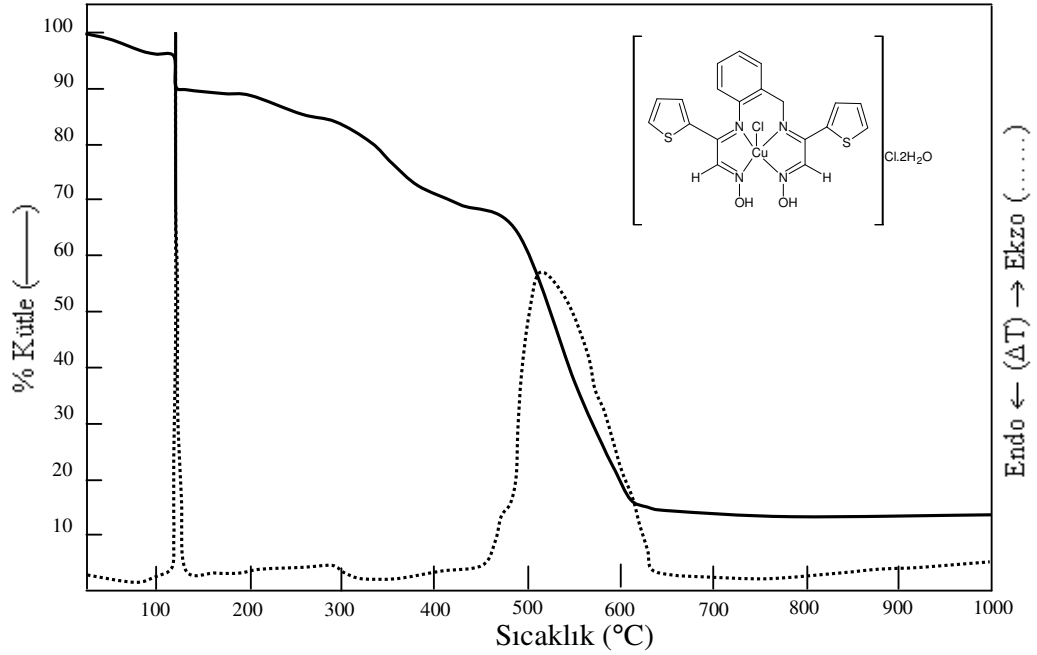
Ek 7.11. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}'')(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) kompleks bileşiminin termik analiz eğrileri.



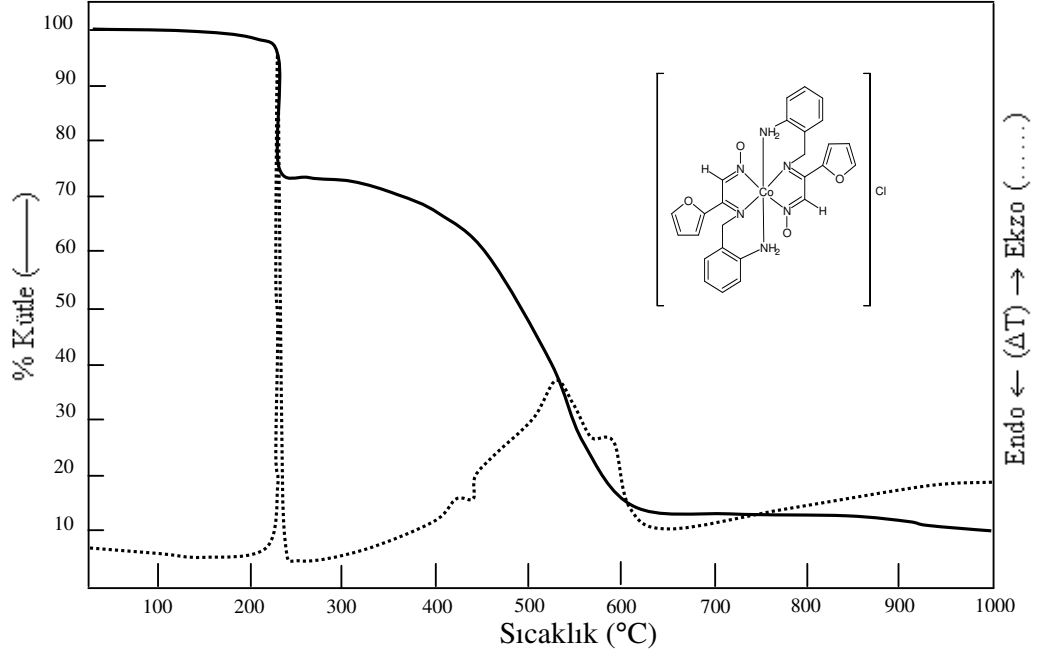
Ek 7.12. $[\text{Co}(\text{L}^{4'})(\text{HL}^{4'})]$ (9) kompleks bileşiminin termik analiz eğrileri.



Ek 7.13. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{4''})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10) kompleks bileşiminin termik analiz eğrileri.



Ek 7.14. $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^{4''})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (11) kompleks bileşiminin termik analiz eğrileri.



Ek 7.15. $[Co(HL')_2]Cl$ (**15**) kompleks bileşiminin termik analiz eğrileri.

TEŞEKKÜR

Doktora tez danışmanlığımı üstlenen, engin bilimsel bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım her konuda bana destek olan değerli hocam sayın Prof. Dr. Gazi İREZ'e çok teşekkür eder, sonsuz saygılarımı sunarım.

Olumlu katkılarından ve desteğinden dolayı sayın hocam Prof. Dr. Veysel Turan YILMAZ'a, 2D NMR spektrumlarının alınması ve yorumlanmasında yardımlarını benden esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Necdet COŞKUN'a, bilgilerini benimle paylaşan, bana her konuda yardımcı olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK'a ve bana Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümünde kendisiyle çalışma imkanı sunan, biyolojik aktivite çalışmalarındaki emeklerini benden esirgemeyen değerli eşi sayın hocam Ferdağ ÇOLAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım sırasında bana her konuda anlayış gösteren, her zaman desteklerini gördüğüm beni bu günlere getiren babam Bekir MUTLU'ya, annem Azize MUTLU'ya ve canım kardeşim Kerime MUTLU'ya çok teşekkür ederim.

Manevi olarak her zaman yanımda hissettiğim arkadaşlarım Sezin Başak GÜÇLÜ ve Nesrin MERT GÜÇLÜER'e, birlikte çalıştığım tüm arkadaşlarıma, beni her zaman güler yüzle karşılayan BUTAL'deki araştırmacılara şükranlarımı sunarım.

Bu çalışma için gerekli maddi desteği sağlayan 106T371 Nolu TÜBİTAK Projesinden dolayı TÜBİTAK'a ve F-2006/66 Nolu Araştırma Fonu projesinden dolayı Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürlerimi sunarım.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Bulgaristan'ın Kırcalı şehrinde doğdu. İlköğrenimini Kamil Sarıaydın İlköğretim Okulu'nda, orta ve lise öğrenimini Bursa Kız Lisesi'nde tamamladı. 1999 yılında Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 2000 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine ve Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2003 yılında bilim uzmanı olarak mezun oldu ve 2004 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora öğrenimine başladı. Halen Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya devam etmektedir.