T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ MAKROHALKALI SCHIFF BAZ LİGANT VE BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPISI, ÖZELLİKLERİ VE ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

EZGİ KIRCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Murat TÜRKYILMAZ

EDİRNE-2019

Ezgi KIRCI'nın hazırladığı "Yeni Makrohalkalı Schiff Baz Ligant Ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapısı, Özellikleri ve Antimikrobiyal Aktivitelerinin İncelenmesi" başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısında Kimya Anabilim Dalında bir Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri (Ünvan, Ad, Soyad): İmza

Doç.Dr. Murat TÜRKYILMAZ .....

Doç.Dr. Aylin YILDIZ .....

Dr.Öğr.Üyesi Gühergül ULUÇAM .....

Tez Savunma Tarihi: 11/01/2019

Bu tezin Yüksek Lisans/Doktora tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Doç.Dr. Murat TÜRKYILMAZ İmza
(Ünvanı, Ad, Soyad) .....
Tez Danışmanı

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof.Dr. Murat YURTCAN .....
(Ünvan, Ad, Soyad)
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

11/01/2019

EZGİ KIRCI



Yüksek Lisans Tezi

Yeni Makrohalkalı Schiff Baz Ligant Ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapısı, Özellikleri Ve Antimikrobiyal Aktivitelerinin İncelenmesi

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Son yıllarda makrosiklik schiff baz ligantlarının ve bunların metaller ile verdikleri kompleks bileşiklerin sentezi tıp, ziraat, biyoloji, tekstil vb. gibi bir çok sektörde uygulama alanına sahip olduğundan önemlidir. Bu tip anorganik sentezler yeni koordinasyon bileşiklerinin elde edilmesine ve incelenmesine neden olmaktadır. Bu çalışmada fenil grubu içeren diamin bileşikleri kullanılıp fenil grubu içeren aldehitlerle birleştirilerek schiff baz kondenzasyonu ile yeni makrohalkalı koordinasyon bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen ligantlar ve metal tuzlarının bir araya getirilmesiyle oluşan reaksiyonda yeni çinko(II), paladyum(II) ve platin(II) kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen ligant ve komplekslerinin antibakteriyel ve antifungal özellikleri incelenmiştir. Bu testler disk difüzyon metodu ile yapılmıştır. Antibakteriyel ve antifungal aktivite değerleri standart antimikrobiyal bileşikler ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen ürünlerin yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR, kütle spektroskopisi, elementel analiz, termal analiz ve magnetik suseptibilite cihazları ile açıklanmıştır.

Yıl : 2019

Sayfa Sayısı : 120

Anahtar Kelimeler : Schiff baz, Kompleks Bileşikler, Makrohalkalı Bileşikler

Master Thesis

Synthesis, Structural Characterization, Antimicrobial Activity, of New Macrocyclic Ligands And Their Transition Metal Complexes

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Chemistry

ABSTRACT

In recent years, macrocyclic Schiff base ligands and synthesis of compounds given by these metal complexes is important. Medicine, agriculture, biology, textiles etc.has many applications in industry. This inorganic synthesis leads to the examination and obtain novel coordination compounds. In this thesis, diamino compounds containing phenyl groups combination with the dialdehyde containing phenyl group, with the Schiff base condensation obtained new macrocyclic coordination compounds. New macrocyclic coordination compounds of zinc(II), platinum(II) and palladium(II) were obtained with the reaction of these ligands and different some metal salts. The antibacterial and antifungal properties of synthesized ligands and complexes were investigated. These tests were performed by disk diffusion method. Antibacterial and antifungal activity values were compared with standard antimicrobial compounds. The ligand and their metal complexes were characterized by elemental analysis, FTIR, ^{1}H and ^{13}C-NMR, magnetic susceptibility, thermal gravimetric analysis, conductivity measurements, mass spectra.

Year : 2019

Number Of Pages : 120

Keywords : Schiff Bases, Complexes Compounds, Macrocyclic Compound

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimimde değerli görüşlerinden faydalandığım, tez çalışmamı birlikte yürütme fırsatı bulduğum, her türlü sıkıntı ve zorlukta bana yardımcı olan ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım, saygı değer hocam Doç. Dr. Murat TÜRKYILMAZ'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Yüksek Lisans yapmamda büyük katkı sahibi olan, her zaman yanımda olan AİLEME, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Bülent TAŞKIN ve Refiye TAŞKIN'a, gösterdikleri sabır, anlayış ve hoşgörü için sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışması TÜBİTAK 113Z876 nolu projenin sağladığı destekle tamamlanmıştır. Sağladığı destekten dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET iii

ABSTRACT iv

TEŞEKKÜR v

İÇİNDEKİLER vi

SİMGELER DİZİNİ viii

ŞEKİLLER DİZİNİ x

ÇİZELGELER DİZİNİ xiv

BÖLÜM 1: GİRİŞ 1

BÖLÜM 2: GENEL BİLGİLER 3

2.1. Schiff Bazları 3

2.1.1. Schiff Bazlarının Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri 4

2.1.2. Schiff Bazları Kullanılarak Elde Edilen Metal Komplekslerinin Özellikleri 8

2.1.3. Schiff Bazlarının Elde Edilme Yöntemleri 8

2.2. Makrosiklik Bileşikler 11

2.2.1 Makrosiklik Bileşiklerin Eldesi İçin Kullanılan Yöntemler 15

2.3 Schiff Bazı Bileşiklerine Örnekler 16

BÖLÜM 3: MATERYAL VE METOD 24

BÖLÜM 4: DENEYSEL KISIM 26

4.1. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(2,1-fenilen))diasetamid Adlı Bileşiğin Eldesi 26

4.2. 2-(3-((2-aminofenoksi)metil)benziloksi)benzenamin Adlı Bileşiğin Eldesi 28

4.3. 2,2’-((1,3-fenilenbis(metilen))bisoksi))dibenzaldehit Adlı Dialdehit Bileşiğinin Eldesi 29

4.4. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan adlı Ligandın Eldesi 30

4.5. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan adlı Ligandın Komplekslerinin Eldesi 31

4.6. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(3,1-fenilen))diasetamid Adlı Bileşiğin Eldesi 32

4.7. 3,3'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dianilin Adlı Bileşiğin Eldesi 33

4.8. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien Ligandın Eldesi 34
4.9. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien (L^{II}) adlı Ligandın Komplekslerinin Eldesi 35
4.10. Bileşiklerin Antimikrobiyal Aktivitelerinin İncelenmesi 37

BÖLÜM 5: SONUÇLAR VE TARTIŞMA 38

5.1. N,N'(((1,3fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(2,1-fenilen))diasetamid (3) ‘e ait sonuçlar 39
5.2. 2-(3-((2-aminofenoksi)metil)benziloksi)benzenamin (4)‘e ait sonuçlar 44

5.3. 2,2’-((1,3-fenilenbis(metilen))bisoksi))dibenzaldehit (6)’e ait sonuçlar 49

5.4. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan (L^{I})’e ait sonuçlar 54
5.5. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan (L^{I}) adlı Schiff Bazı İçeren Bileşiğin Metal Kompleksleri 59
5.5.1 (L^{I}-Pd) Kompleksine ait sonuçlar 59

5.5.2. (L^{I}-Zn) Kompleksine ait sonuçlar 64

5.6. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(3,1-fenilen))diasetamid (8)’e ait sonuçlar 70
5.7. 3,3'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dianilin (9)’e ait sonuçlar 75

5.8.(2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien (L^{II})’e ait sonuçlar 80
5.9.(2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien (L^{II}) ’in Schiff Bazı İçeren Metal Kompleksleri 85
5.9.1. (L^{II}-Pd) Kompleksi 85

5.9.2. (L^{II}-Pt) Kompleksi 91

5.9.3. (L^{II}-Zn) Kompleksi 96

5.10. L^{I}, L^{II}, L^{I}-Zn, L^{II}-Zn Yapılarının Antimikrobiyal Aktivitelerinin İncelenmesi 101

5.10.1. Gram (+) Bacillus Cereus’a Karşı Antimikrobiyal Aktivite 101

5.10.2. Gram (-) Escherichia Coli (ATCC 25922) ’e Karşı Antimikrobiyal Aktivite 102

5.10.3. Gram (+) Listeria Monocytogenes’a Karşı Antimikrobiyal Aktivite 114

5.10.4. Gram (-) Salmonella Thphimurium’a Karşı Antimikrobiyal Aktivite 116

5.10.5. Gram (-) Escherichia Coli (0157:H7)’e Karşı Antimikrobiyal Aktivite 108

5.10.6. Mantar Candida Albicans’a Karşı Antimikrobiyal Aktivite 109

5.11. Tartışma 111

KAYNAKLAR 114

EK-A 118

ÖZGEÇMİŞ 120

SİMGELER DİZİNİ

Ark.	Arkadaşları
E.N.	Erime noktası
m	Multiplet
s	Singlet
d	Dublet
t	Triplet
^0C	Santigrat derece
MHz	Megahertz
Hz	Hertz
mmol	Milimol
m/z	Kütle/yük
mg	Miligram
cm	Santimetre
$CDCl_3$	Dötoro kloroform
δ	Kimyasal kayma
DMSO	Dimetil sülfoksit
EtOH	Etil alkol
Ppm	Milyonda bir
BM	Bor magneton
g	Gram
NMR	Nükleer manyetik rezonans
IR	İnfrared spektroskopisi
J	Eşleşme sabiti
L	Ligant
M	Metal
µS	Mikro Siemens

TLC	İnce tabaka kromotografisi
UV	Ultraviyole spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik analiz
Vd.	Ve diğerleri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Schiff bazlarının oluşumu 4

Şekil 2.2. Schiff baz reaksiyonlarında pH etkisi 5

Şekil 2.3. Schiff baz reaksiyonunda hidroliz 5

Şekil 2.4 Schiff baz reaksiyonunda asidik ortamın etkisi 6

Şekil 2.5. Enol-imin ve keto-imin yapısı 7

Şekil 2.6. Schiff Bazlarının nonplanar yapısı 7

Şekil 2.7. Schiff bazlarının aldehit veya ketonun aminle reaksiyonundan sentezi 8

Şekil 2.8. Alkinlerin primer aminlerle reaksiyonu sonucu imin oluşumu 9

Şekil 2.9. Aminlerin dehidrojenasyonu sonucu imin oluşumu 9

Şekil 2.10. Nitroso bileşikleriyle imin oluşumu 10

Şekil 2.11. Nitril Yapılarınının indirgenmesi 10

Şekil 2.12. Alkil azit ve imin yapısının genel gösterimi 10

Şekil 2.13. Tersiyer alkil azit kullanılarak nitren üzerinden imin oluşumu 11

Şekil 2.14. *N*-Haloaminlerin çevrilmesiyle imin oluşumu 11

Şekil 2.15. Pedersen'in elde etmek istediği ana ürün reaksiyonu 12

Şekil.2.16. Pedersen'in reaksiyon sonucu oluşan yan ürün bileşiği 12

Şekil 2.17. Dibenzo-18-crown-6 yapısı 12

Şekil 2.18. Makrosiklik bileşik örnekleri 13

Şekil 2.19. Makrosiklik halkalarda sert-yumuşak dönor atom uyumu 14

Şekil 2.20. Seyreltik çalışma metoduyla makrosiklik bileşik eldesi 15

Şekil 2.21. Template etkiyle makrosiklik bileşik eldesi 15

Şekil 2.22. Naeimi ve arkadaşlarının sentezlediği Schiff baz yapısı 16

Şekil 2.23. İlhan tarafından sentezlenen Schiff bazlı makrosiklik bileşikler ve metal kompleksileri 18

Şekil 2.24. Sönmez ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı reaksiyonu 18

Şekil 2.25. Keypour ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı ve metal kompleksleri 19

Şekil 2.26. Chang ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazlı makrosiklik bileşik oluşum reaksiyonu ve metal kompleksleri 20
Şekil 2.27. Ahmadi ve arkadaşı tarafından sentezlenen Schiff bazlı makrosiklik bileşik 20
Şekil 2.28. Garcia ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazlı bileşik yapısı 21
Şekil 2.29. İlhan & Temel tarafından sentezlenen Schiff bazlı makrosiklik bileşikler ve metal kompleksleri 22
Şekil 2.30. Sharma ve arkadaşları tarafından sentezlenen makrosiklik bileşik ve metal kompleksleri 23
Şekil 4.1. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(2,1-fenilen)) diasetamid sentezi 26
Şekil 4.2. 2-(3-((2-aminofenoksi)metil)benziloksi)benzenamin sentezi 28
Şekil 4.3. 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bisoksi))dibenzaldehit sentezi 29
Şekil 4.4. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan sentezi 30
Şekil 4.5. (L^{I})'in komplekslerinin sentezi 31
Şekil 4.6. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(3,1-fenilen))diasetamid sentezi 32
Şekil 4.7. 3,3'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dianilin sentezi 33
Şekil.4.8.(2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien **(L^{II})** sentezi 34
Şekil 4.9. (L^{II}) Komplekslerinin sentezi 35
Şekil 5.1. Sentezlenen Schiff bazlı ligandlar 39
Şekil 5.2. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(2,1-fenilen))diasetamid IR Spektrumu 40
Şekil 5.3. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(2,1-fenilen))diasetamid ^{1}H-NMR spektrumu 41
Şekil 5.4. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(2,1-fenilen))diasetamid ^{13}C-NMR spektrumu 42
Şekil 5.5. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(2,1-fenilen))diasetamid Q-TOF Spektrumu 43
Şekil 5.6. 2-(3-((2-aminofenoksi)metil)benziloksi)benzenamin IR Spektrumu 45
Şekil 5.7. 2-(3-((2-aminofenoksi)metil)benziloksi)benzenamin ^{1}H-NMR Spekturumu 46
Şekil 5.8. 2-(3-((2-aminofenoksi)metil)benziloksi)benzenamin ^{13}C-NMR Spektrumu 47
Şekil 5.9. 2-(3-((2-aminofenoksi)metil)benziloksi)benzenamin Q-TOF Spektrumu 48
Şekil 5.10. 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bisoksi))dibenzaldehit IR Spektrumu 50
Şekil 5.11. 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bisoksi))dibenzaldehit ^{1} H-NMR Spektrumu 51
Şekil 5.12. 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bisoksi))dibenzaldehit ^{13} C-NMR Spektrumu 52
Şekil 5.13. 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bisoksi))dibenzaldehit LC-MSMS Spektrumu 53

Şekil 5.14. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan IR Spektrumu 55
Şekil 5.15. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan ^{1}H-NMR Spektrumu 56
Şekil 5.16. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan ^{13}C-NMR Spektrumu 57
Şekil 5.17. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan Q-TOF Spektrumu 58
Şekil 5.18 (L^{I}-Pd) Kompleksinin yapısı 59
Şekil 5.19. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan'ın Pd bağlı kompleksinin IR Spektrumu 60
Şekil 5.20. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan'ın Pd bağlı kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu 61
Şekil 5.21. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan'ın Pd bağlı kompkesinin Q-TOF Spektrumu 62
Şekil 5.22. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan'ın Pd bağlı kompkesinin TGA Spektrumu 63
Şekil 5.23 (L^{I}-Zn) Kompleksinin yapısı 64
Şekil 5.24. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan'ın Zn bağlı kompleksinin IR Spektrumu 66
Şekil 5.25. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan'ın Zn bağlı kompleksinin ^{1}H-NMR Spektrumu 67
Şekil 5.26. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan'ın Zn Kompleksinin Q-TOF Spektrumu 68
Şekil 5.27. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan'ın Zn Kompleksinin TGA Spektrumu 69
Şekil 5.28. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(3,1-fenilen))diasetamid IR Spektrumu 71
Şekil 5.29. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(3,1-fenilen))diasetamid ^{1}H-NMR Spektrumu 72
Şekil 5.30. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(3,1-fenilen))diasetamid ^{13}C-NMR Spektrumu 73
Şekil 5.31. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(3,1-fenilen))diasetamid LC-MSMS Spektrumu 74
Şekil 5.32. 3,3'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dianilin IR Spektrumu 76
Şekil 5.33. 3,3'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dianilin ^{1}H-NMR Spektrumu 77
Şekil 5.34. 3,3'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dianilin ^{13}C-NMR Spektrumu 78
Şekil 5.35. 3,3'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dianilin LC-MSMS Spektrumu 79
Şekil.5.36.(2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien IR Spektrumu 81
Şekil.5.37.(2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien ^{1}H-NMR Spektrumu 82
Şekil.5.38.(2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien ^{13}C-NMR Spektrumu 83
Şekil.5.39.(2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien LC-MSMS Spektrumu 84

Şekil 5.40. (L^{II}-Pd) Komplesinin yapısı 85

Şekil.5.41.(2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Pd bağlı kompleksinin IR Spektrumu 87

Şekil.5.42.(2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Pd bağlı kompleksinin ^{1}H-NMR Spektrumu 88

Şekil 5.43. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Pd bağlı kompleksinin Q-TOF Spektrumu 89

Şekil 5.44. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Pd bağlı kompleksinin TGA Spektrumu 90

Şekil 5.45. (L^{II}-Pt) Komplesinin yapısı 91

Şekil.5.46.(2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Pt bağlı kompleksinin IR Spektrumu 92

Şekil.5.47.(2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Pt bağlı kompleksinin ^{1}H-NMR Spektrumu 93

Şekil 5.48. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Pt bağlı kompleksinin Q-TOF Spektrumu 94

Şekil 5.49. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Pt bağlı kompleksinin TGA Spektrumu 95

Şekil 5.50. (L^{II}-Zn) Komplesinin yapısı 96

Şekil.5.51.(2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Zn bağlı kompleksinin IR Spektrumu 97

Şekil.5.52.(2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Zn bağlı kompleksinin ^{1}H-NMR Spektrumu 98

Şekil 5.53. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Zn bağlı kompleksinin Q-TOF Spektrumu 99

Şekil 5.54. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Zn bağlı kompleksinin TGA Spektrumu 100

Şekil EK.1. 1,3-bis(bromometil)benzen ^{1}H-NMR Spektrumu 118

Şekil EK.2. 2-asetamidofenol ^{1}H-NMR Spektrumu 119

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1. (**L^{I}**) bileşiğinin Bacillus Cereus'a karşı antimikrobiyal aktivitesi 101

Çizelge 5.2. (**L^{I}-Zn**) bileşiğinin Bacillus Cereus'a karşı antimikrobiyal aktivitesi 101

Çizelge 5.3. (**L^{II}**) bileşiğinin Bacillus Cereus'a karşı antimikrobiyal aktivitesi 102

Çizelge 5.4. (**L^{II}-Zn**) bileşiğinin Bacillus Cereus'a karşı antimikrobiyal aktivitesi 102

Çizelge 5.5. (**L^{I}**) Bileşiğinin Escherichia Coli (ATCC 25922) 'e karşı antimikrobiyal aktivitesi 103

Çizelge 5.6. (**L^{I}-Zn**) bileşiğinin Escherichia Coli (ATCC 25922)'e karşı antimikrobiyal aktivitesi 103

Çizelge 5.7. (**L^{II}**) bileşiğinin Escherichia Coli (ATCC 25922)'e karşı antimikrobiyal aktivitesi 104

Çizelge 5.8. (**L^{II}-Zn**) bileşiğinin Escherichia Coli (ATCC 25922)'e karşı antimikrobiyal aktivitesi 104

Çizelge 5.9. (**L^{I}**) bileşiğinin Listeria Monocytogenes'a karşı antimikrobiyal aktivitesi 105

Çizelge 5.10. (**L^{I}-Zn**) bileşiğinin Listeria Monocytogenes'a karşı antimikrobiyal aktivitesi 105

Çizelge 5.11. (**L^{II}**) bileşiğinin Listeria Monocytogenes'a karşı antimikrobiyal aktivitesi 105

Çizelge 5.12. (**L^{II}-Zn**) bileşiğinin Listeria Monocytogenes'a karşı antimikrobiyal aktivitesi 106

Çizelge 5.13. (**L^{I}**) bileşiğinin Salmonella Thphimurium'a karşı antimikrobiyal aktivitesi 106

Çizelge 5.14. (**L^{I}-Zn**) bileşiğinin Salmonella Thphimurium'a karşı antimikrobiyal aktivitesi 107

Çizelge 5.15. (**L^{II}**) bileşiğinin Salmonella Thphimurium'a karşı antimikrobiyal aktivitesi 107

Çizelge 5.16. (**L^{II}-Zn**) bileşiğinin Salmonella Thphimurium'a karşı antimikrobiyal aktivitesi 107

Çizelge 5.17. (**L^{I}**) bileşiğinin Escherichia Coli (0157:H7)'e karşı antimikrobiyal aktivitesi 108

Çizelge 5.18. (**L^{I}-Zn**) bileşiğinin Escherichia Coli (0157:H7)'e karşı antimikrobiyal aktivitesi 108

Çizelge 5.19. (**L^{II}**) bileşiğinin Escherichia Coli (0157:H7)'e karşı antimikrobiyal aktivitesi 109

Çizelge 5.20. (**L^{II}-Zn**) bileşiğinin Escherichia Coli (0157:H7)'e karşı antimikrobiyal aktivitesi 109

Çizelge 5.21. (**L^{I}**) bileşiğinin Mantar Candida Albicans'a karşı antimikrobiyal aktivitesi 110

Çizelge 5.22. (**L^{I}-Zn**) bileşiğinin Mantar Candida Albicans'a karşı antimikrobiyal aktivitesi 110

Çizelge 5.23. (L^{II}) bileşiğinin Mantar Candida Albicans'a karşı antimikrobiyal aktivitesi 110
Çizelge 5.24. (L^{II}-Zn) bileşiğinin Mantar Candida Albicans'a karşı antimikrobiyal aktivitesi 111

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Schiff bazları ilk defa Alman kimyacı Schiff'in çalışmalarıyla bir primer amin (R-NH_2) ve aldehit veya keton bileşiklerinin koordinasyonu sonucu oluşan, yapısında azometin grupları bulunduran genel formülü $RCH=NR_1$ olarak gösterilen bileşiklerdir (Schiff, 1864). Schiff bazlarına azometin denmesinin nedeni (C=N) yapısının karbonil grupları (C=O) için iyi bir eş olmasıdır. Schiff bazları ve bunların metal komplekslerinin kullanımı oldukça yaygındır. Schiff bazları yapısal ve biyolojik yönden önem taşıdığından üzerinde birçok çalışma ve araştırma yapılan bileşiklerdir (Helmut, 1976; Metzler, Cahill & Metzler, 1980). Antikanser özellik gösterdiğinden dolayı tıp alanında, genellikle katı olduklarından dolayı boya sanayisinde, polimer oluşumunu hızlandırıcı olarak polimer madde üretiminde, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturma, oksijen taşıma, antitümör etki, metal iyonlarına karşı seçici davranma ve schiff bazlı metal komplekslerinin yüksek aktivite göstermesi gibi özellikleri olduğundan dolayı kimyada oldukça önemli bir yere sahiptir (Erturan, Yalçın, Cankurtaran & Hunt, 1997). Makrosiklik bileşikler yapısında en çok dokuz en az üç heteroatom bulunduran halkalı yapılardır. Schiff bazları makrosiklik kompleks bileşik sentezinde önemli bir yer tutar. Makrosiklik bileşikler kullanılarak yapılan ilk çalışma Pedersen'in taç eterleri kullanarak 1967 yılında yaptığı çalışmadır. Pedersen yaptığı bu çalışmayla 1987'de Nobel Kimya Ödülü almıştır (Pedersen, 1967). Bu bileşikler günümüzde giderek önemini arttırmakta ve geniş bir uygulama alanına sahip olmaktadır. Bu nedenle makrosiklik bileşiklerin sentezinde yeni değişik yöntemler araştırılıp geliştirilmektedir. Makrosiklik bileşikler heteroatom içerdiklerinden dolayı anorganik kimya, organik kimya, ilaç, çevre ve koordinasyon kimyasında kullanılmaktadır. Sudaki metalleri ayırması, çeşitli metallerle kompleks oluşturması, yeni ligandlar meydana getirmesi de makrosiklik bileşiklere

duyulan ilgiyi arttırmaktadır. Makrosiklik bileşikler kimyanın önemli bir parçasıdır. Birçok kullanım alanına sahip olduğundan dolayı gelecekte önemi daha da artacaktır.

Bu çalışmada schiff baz kondenzasyonu ile yeni makrohalkalı bileşikler sentezlenmiş ve bunların Çinko (II), Paladyum (II) ve Platin (II) kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen ürünlerin yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR, Q-TOF, elemental analiz, termal analiz ve manyetik süseptibilite cihazlarıyla açıklanmıştır.

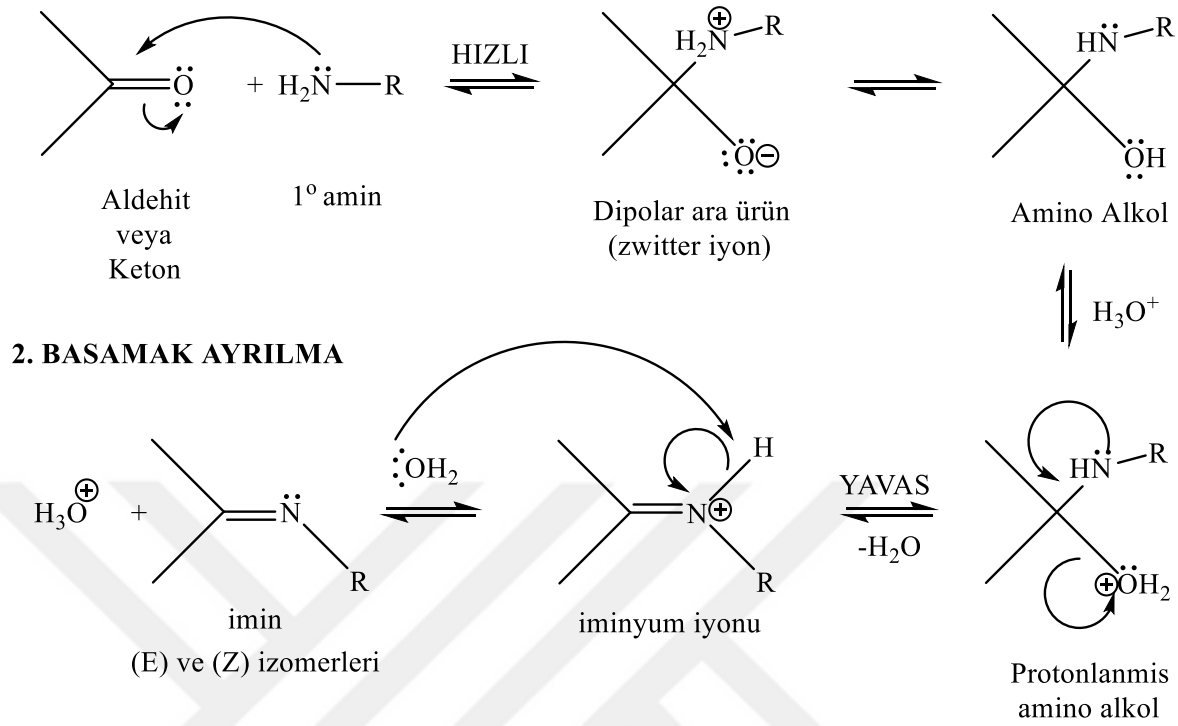
BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. Schiff Bazları

Schiff bazları bir primer amin ($R\text{-}NH_2$) ve aldehit veya keton bileşiklerinin koordinasyonu sonucu oluşan genel formülü $HR_1C{=}NR_1$ olarak gösterilen bileşiklerdir (Schiff, 1868; Schiff, 1864). Schiff Bazlarına iminler yada azometinler de denilebilmektedir. Organik imin ilk olarak 1850 yılında Laurent ve Gerhard'ın çalışmalarıyla benzaldehit (C_6H_5CHO) ve anilin (C_6H_7N) kullanılarak elde edilmiştir (Gerhard & Laurent, 1850). Sonrasında (C=N) grubu içeren bileşiklerle birçok çalışma yapılmıştır. Schiff bazlarına azometinler denmesinin nedeni azometin (C=N) yapısının aldehitin karbonil (C=O) grupları için iyi bir donör atom olmasıdır. Eğer donör atom keton yapısının karbonil grubu ise ketimin adı kullanılmaktadır.

Schiff bazları azot donör ligandıdır. Koordinasyon bileşiklerinin oluşumunda metal iyonlarına bir veya daha fazla elektron çifti verir. Kararlı 4, 5 veya 6 halkalı komplekslerin oluşumunda Schiff bazları mümkün olduğunca azometin gruplarına yakın ve yer değiştirebilen hidrojen iyonu bulunduran ikinci bir fonksiyonel grup bulundurmalıdır. Bu fonksiyonel grup genelde hidroksil (-OH) grubudur.



Şekil 2.1. Schiff bazlarının oluşumu

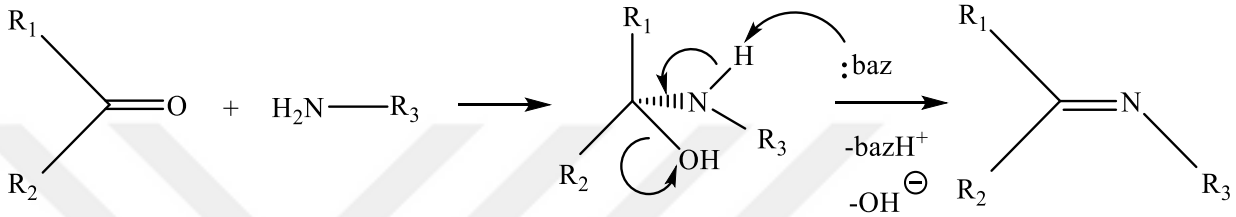
Schiff Bazlarının oluşumu iki basamakta gerçekleşir. Katılma basamağında aldehit veya ketonun primer aminle birleşiminden yüksek enerjili bir dipolar ara ürün meydana gelir. Daha sonra bu ürün aminoalkole dönüşür. Oluşan aminoalkol su molekülleriyle protonlanır. Böylelikle (–OH) grubu iyi ayrılan ($–OH_2$) grubuna dönüşür ve ayrılır. Oluşan iminyum iyonunun protonlanmasıyla imin yapısı oluşur.

İmin oluşumu pH'a bağlıdır. pH=3'den düşük olduğunda, aminin tuzu oluşur ve serbest amin derişimi ihmal edilecek kadar düşer ve böylece normalde hızlı olan birinci basamak yavaşlar ve tepkime mekanizması için hızı belirleyen basamak olmuş olur (Fessenden & Fessenden, 1992).

2.1.1. Schiff Bazlarının Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

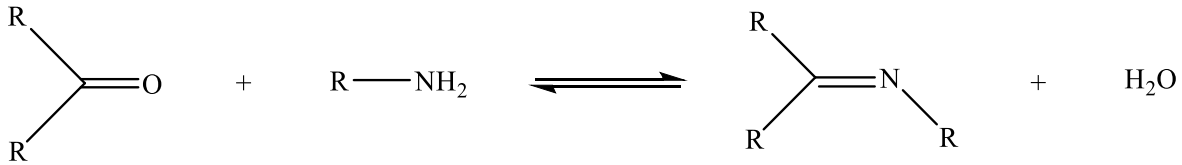
Schiff Baz Reaksiyonlarına pH'ın Etkisi: İmin oluşum reaksiyonu pH'a bağlı bir reaksiyondur. Çok yüksek veya çok düşük pH'da reaksiyon çok yavaş meydana gelir. İmin reaksiyonları genelde pH= 3-4 arasında hızlı bir biçimde gerçekleşir. Şekildeki imin

oluşum mekanizmasında pH'ın 3-4 arasında olmasının neden reaksiyonu hızlandırdığını anlayabiliriz. Asitliğin çok yüksek olması katılma basamağını yavaşlatıp ayrılma basamağını hızlandırır. Asitlik düştükçe hidronyum iyonu derişimi azalır ve buna bağlı olarak aminoalkol derişimi de azalır (Şekil 2.2.). İdeal pH bu nedenle 4-5 arasıdır (Solomons & Fryhle, 2002). Bazik ortamda ise tepkime hidroksil iyonu protonlanmadan devam edebilir. Bu nedenle çok düşük ve çok yüksek pH'da çalışılmamalıdır (Gavranic, Kaitner & Mestrovic, 1996).



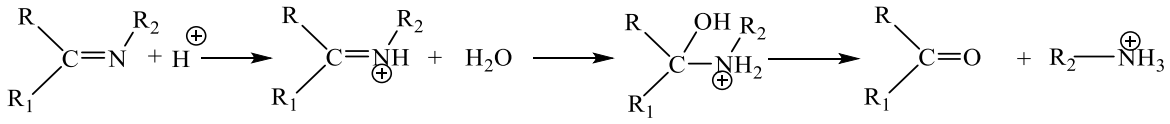
Şekil 2.2. Schiff baz reaksiyonlarında pH etkisi

Schiff Baz Reaksiyonlarına Sulu Ortamın Etkisi: Schiff baz reaksiyonları hidrolize yakın reaksiyonlardır. Suyun uzaklaştırılması genellikle suyun azeotrop bir çözelti oluşturup destilasyon yoluyla uzaklaştırılmasıyla gerçekleştirilir. Bu durumda suyun uzaklaştırılması uygun bir çözücü kullanımını da gerektirir. Suyun uzaklaştırılmasının gerekli olmadığı reasiyonlar da vardır. Bunlar diaril ve alkil-arillerden Schiff bazı elde etmek için gerçekleştirilen reaksiyonlardır (Şekil 2.3.). Schiff bazı reaksiyonlarında ortamda su oluşur. Reaksiyon ortamındaki bu su tepkimeyi sola kaydırır. Bu sebeple ortamda su bulunması istenmez. Asidik ortam ve reaksiyondaki suyun uzaklaştırılması daha verimli Schiff bazı elde edilmesini sağlar (Greenwood & Earnshaw, 1997).



Şekil 2.3. Schiff baz reaksiyonunda hidroliz

Asidik ortamda gerçekleşen reaksiyonda, reaksiyon ortamında bulunan suyun etkisi (Şekil 2.4.)'de verilmiştir.

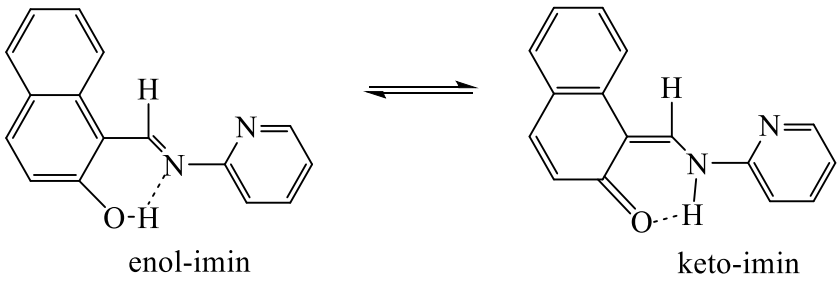


Şekil 2.4 Schiff baz reaksiyonunda asidik ortamın etkisi

Schiff Baz Reaksiyonlarına Aromatikliğin Etkisi: Aromatik iminlerde para pozisyonunda elektron çekici sübstitüentler varsa (örneğin; NO_2) aromatik aldehitlerde gerçekleşen reaksiyon hızı düşer. Bunun nedeni elektron çekici sübstitüentlerin ortaklanmamış elektronlarının halkaya dağılmasıdır (Klanberg, Muetterties & Guggenberger, 1968). Eğer para pozisyonunda aldehit gibi eletron itici gruplar varsa reaksiyon hızı artar (Greenwood & Earnshaw, 1997).

Schiff Baz Reaksiyonlarına Hidrojen Bağının Etkisi ve Tautomerizm: Hidrojen bağı molekül içi ve moleküller arası olmak üzere iki çeşittir. Moleküldeki imin grubu orto pozisyonunda bulunan –OH grubuyla kısa hidrojen bağı oluşturabilir. Bu durum molekülün stereokimyasına bağlıdır. –o hidroksi grubu bulunduran aromatik aldehitlerden oluşan schiff baz yapılarında molekül içi hidrojen bağı farklıdır. Bu durumda N-H···O veya N···H-O şeklinde iki tip hidrojen bağı oluşabilir. Hidrojen atomunun –OH grubuna göre bulunduğu mesafe enol-imin ⟺ keto-amin dengesini de etkiler. Bu durumda bağ uzunlukları değişkenlik gösterir.

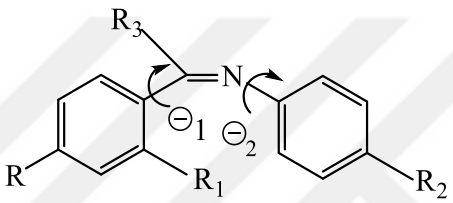
Örneğin 2-Hidroksi-1-naftaldimin ile yapılan çalışmada çok kuvvetli O···H-N hidrojen bağları tespit edilmiş ve bunun sonucu olarak yapı keto formuna kaymıştır (Şekil 2.5.). Hidrojen bağının uzunluğu 1.936A°'dür (Benecky vd., 1985). Enol-imin yapısında C-O bağı 1.262A°, C=O bağının uzunluğu 1.222A°'dür (Gavranic vd., 1996). Ayrıca bu etki karbonun komşusu olan C=C bağını da kısaltmıştır.



Şekil 2.5. Enol-imin ve keto-imin yapısı

Hidrojen bağları IR, ^{13}C-NMR, ^{1}H-NMR spektroskopi yöntemleri kullanılarak bulunmuştur. IR spektrumunda hidrojen bağı yapmış ve hidrojen bağı yapmamış bileşikler arasındaki fark görülebilir. Hidrojen bağı yoksa -OH gerilimi 3600 cm^{-1}'de görülürken hidrojen bağı olduğu durumlarda 2300-3300 cm^{-1} arasında yayvan bir pik gözlamlenir (Freedman, 1961).

Schiff Bazlarında Stereokimya: Schiff bazlarının enerjisel olarak seçilen en uygun konformasyonu nonplanar (düzlemsel olmayan) konformasyondur. (Şekil 2.6.)'da sübstitüe olan N-Ar grubu C=N düzlemi ile Q_2 açısı ile döndürülmüş durumdayken aldehit, aromatik azometin grubuyla aynı konumda bulunur (Q_1=Q°).



Şekil 2.6. Schiff Bazlarının nonplanar yapısı

Schiff bazlarında nonplanar yapı elektronik ve sterik etkilerin toplanmasıyla hesaplanır. Schiff bazlarında amin tarafında bulunan R_2 grubu elektron çekiciyse Q_2 açısı küçülür. –OH grubu o-hidroksi sübstitüe konumda ise moleküldeki konformasyona çok etki etmez. Örnek verecek olursak, N-fenilbenzaldiminde ($R=R_1=R_2=R_3=H$) Q_2 açısı 55.2° ise, N-fenilsalisilaldiminde ($R=R_2=R_3=H$; R_1=OH) açı 49° olarak çıkar. Bu durum da açının katı hal ve çözelti hali farketmeksizin pek değişmediğini gösterir. N-fenil-2-hidroksi-1-naftaldiminde açı 41.3°, dioksan çözeltisinde 48°'dir. Schiff baz yapısını tautomerik transformasyon ve farklı tipteki hidrojen bağları belirler (Garnovskii, Nivarozkhin & Minkin, 1993).

Schiff Bazlarında İzomeri: Azometin grupları cis ve trans izomeri halinde bulunabilirler. Alken gruplarında cis izomerinin karşılığı sin, trans izomerinin karşılığı ise anti izomeridir. Fakat bu izomerler arasındaki enerji farkı çok düşük olduğu için izolasyonları hemen hemen imkansızdır. Azometin analizi sırasında kullanılan başka kimyasal yöntemler UV-VIS, IR, NMR, Q-TOF ve fotokimyasal metodlardır.

2.1.2. Schiff Bazları Kullanılarak Elde Edilen Metal Komplekslerinin Özellikleri

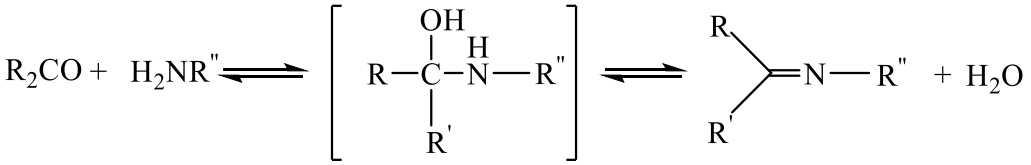
Schiff bazlarında C=N grubunun varlığı metal iyonlarıyla kompleks oluşturmasını sağlar. Bu schiff bazlarının karakteristik özelliklerinden biridir. Yapıdaki C=N grupları zayıf bazik karekter gösterir. Bu durumda kararlı kompleksler oluşturabilmesi için molekül yapısında –H iyonu verebilecek bir grup bulunmalıdır. Bu grupta genel olarak –OH grubu olarak seçilir. Schiff baz içeren bileşiklerden kompleks bileşik oluşturma işlemi sırasında schiff baz içeren bileşiklerin yapısında iki veya daha çok koordinasyon grubu varsa şelat denilen halkalı kompleks yapılar oluşur. Metal-şelat oluşumu biyolojik yönden önemlidir.

Karbonil bileşikleriyle amin bileşikleri beşli veya altılı şelat yapısı oluşturabilecek durumda ise metal iyonu bulunan ortamda kararlı kompleks yapılar meydana getirebilirler (Busch, 1971). Bu kompleks bileşiklerin oluşumu esnasında kullanılan metal iyonlarının özellikleri (yükü, büyüklüğü, iyonlaşma gerilimi) oluşan kompleksin kararlı yapısını etkiler (Wasiak & Urbaniak, 1997).

Schiff bazlarının metal kompleksleri tekstil endüstrisi, boya sanayisi, tarım, polimer teknolojisi gibi alanlarda, tıp alanında ise antikanser aktivitelerinden dolayı kanserle mücadelede kullanılabilmektedirler (Scovill, Klayman & Franchino,1979).

2.1.3. Schiff Bazlarının Elde Edilme Yöntemleri

Aldehit veya Ketonun Aminle Reaksiyonu: İminlerin oluşturulmasında yaygın olarak kullanılan bir metodtur.

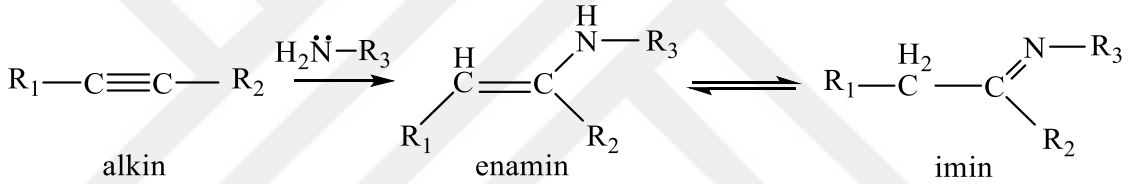


Şekil 2.7. Schiff bazlarının aldehit veya ketonun aminle reaksiyonundan sentezi

Aldehit veya ketonların aminlerle reaksiyona girmesiyle ortamda su açığa çıkar. Suyun açığa çıkmasıyla iminler oluşur (Şekil 2.7.). Bu reaksiyonlar asit katalizli olarak gerçekleşir. Asit katalizli gerçekleşmesinin nedeni ise protonlanmamış serbest aminin katılması olan ilk basamakta amin derişimini ihmal edecek kadar azaltması ve böylelikle normalde hızlı olan katılma basamağının yavaşlamasıyla tepkimenin hız belirleyen

basamağı haline gelmesidir. Fakat pH < 3 ise aminin nükleofilik özelliği azalır ve tepkime yavaşlar. Bu nedenle en uygun pH aralığı 3-5 civarındadır. Schiff bazları hidrolize yakın reaksiyonlardır. Bu sebepten dolayı susuz ortamda çalışılması gerekmektedir. Reaksiyon ortamındaki su ise azeotrop bir karışım oluşturacak bir çözücü yardımıyla uzaktaştırılır.Ketonlar aldehitlere göre daha yavaş tepkime verirler. Bu tepkimelerde keton, ısıtma süresince buhar fazında bulunan $ZnCl_2$ ve ThO_2 gibi ısıtılmış katalizörlerden geçirilir.Bahsedilen yöntem en iyi schiff bazı eldesi yöntemidir (March & Smith, 2007).

Alkinlerin Primer Aminlerle Reaksiyonu: Bu reaksiyonda alkinler primer aminlerle reaksiyona girerek enamin-imin dengesini oluşturur (Şekil 2.8.). Oluşan iminler enaminlerden daha kararlıdır. Primer amin yerine amonyak kullanılırsa ürün polimerleşmeye gider. Bunun sebebi oluşan ürünün izole edilebilecek kadar kararlı olmamasıdır (March & Smith, 2007).



Şekil 2.8. Alkinlerin primer aminlerle reaksiyonu sonucu imin oluşumu

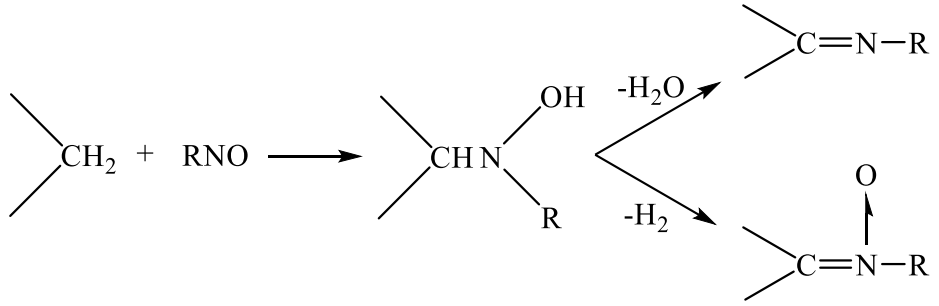
Aminlerin Dehidrojenasyonu: Sekonder aminlerin Ni, Pt, Cr gibi katalizörler yardımıyla 180°C'de reaksiyona girmesiyle iminler oluşur. Örneğin fenol, hegzametilentetraamin ve 2-etoksietanol kullanılarak hazırlanan sekonder aminler hekzametilentetraamin ve asetik asit kullanılarak ısıtıldıklarında (Şekil 2.9) dehidrojenasyon gerçekleşir ve iminler oluşur (Kirk & Othmer, 1954).



Şekil 2.9. Aminlerin dehidrojenasyonu sonucu imin oluşumu

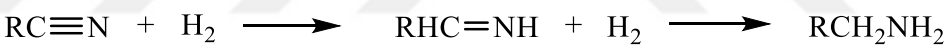
Nitro Bileşikleri ve Aktif Hidrojen Bileşiklerinin Reaksiyonu: Aktif oksijen ve nitroso bileşikleri iminleri verir. Fakat bu reaksiyon iminler ve nitroların iki ayrı ürün oluşturmasıyla sonlanır. Yapılan çalışmalarda kuvvetli baz kullanıp yüksek sıcaklık uygulandığında reaksiyonun imin verdiği, zayıf baz kullanıldığında nitron oluşturduğu anlaşılmıştır. Örneğin p-nitroso-N-N-dimetilen ve benzil siyanür tepkimesinde sodyum

hidroksit gibi kuvvetli baz kullanılırsa yüksek sıcaklıkta imin, zayıf baz kullanılırsa nitron oluşur (Şekil 2.10.) (Odabaşoğlu, 2005).



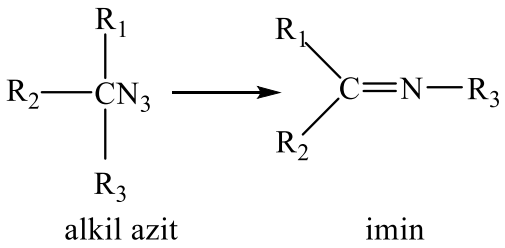
Şekil 2.10. Nitroso bileşikleriyle imin oluşumu

Nitril Yapılarının İndirgenmesi: Ketiminlerin eldesi H_2 ve Ni kullanılarak basınç altında alifatik ve aromatik ketonların oksimlerinin indirgenmesiyle gerçekleşir. Verimler genellikle düşüktür. Bunun nedeni gruba fazla indirgeme olduğunda amin ve onun kondenzasyonlarının oluşmasıdır. Aromatik nitrillerin kullanımında ise çözücü olarak THF kullanılarak $LiAlH_4$ ile amin eldesi gerçekleştirilir. Daha sonra elde edilen amin izole edilemeyen bir imine eklenir ve amonyak eliminasyona uğrar. Böylelikle yeni bir imin oluşur (Şekil 2.11.).

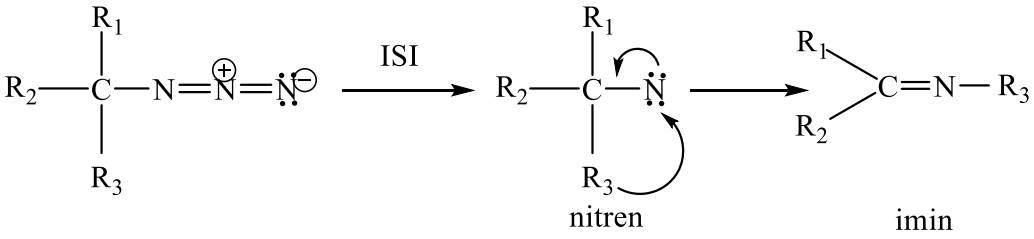


Şekil 2.11. Nitril Yapılarınının indirgenmesi

Alkil Azitlerin Reaksiyonu: Alkil azitlerden imin eldesi piroliz yoluyla gerçekleşir (Şekil 2.12.). Tersiyer bir alkil azit kullanılırsa proliz işleminde serbest alkil nitrenler ara ürün olur. Bu tepkime asit katalizörlüğünde gerçekleşmektedir. (Şekil 2.13.).

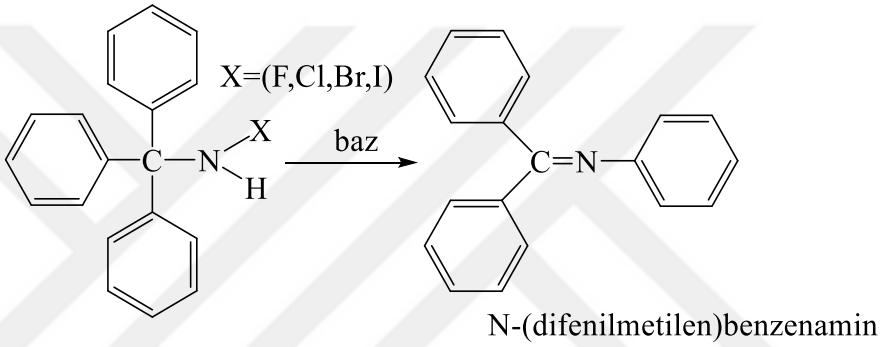


Şekil 2.12. Alkil azit ve imin yapısının genel gösterimi



Şekil 2.13. Tersiyer alkil azit kullanılarak nitren üzerinden imin oluşumu

Şekil 2.14.'de gösterilen mekanizma *N*-haloaminleri ve hidroksiaminleri kullanarak imin elde etme yöntemiyle aynıdır. Bu Stieglitz Çevrilmesi olarak adlandırılır.



Şekil 2.14. *N*-Haloaminlerin çevrilmesiyle imin oluşumu

Bu işlem trietilaminlerden imin eldesinde de kullanılabilir. Bu işlemde trietilaminin kurşun asetatla muamele edilmesi gerekmektedir (March & Smith, 2007).

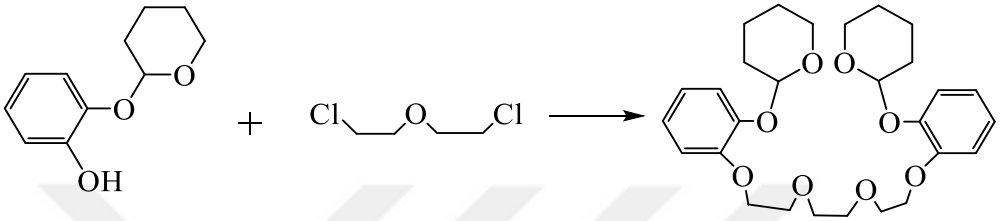
2.2. Makrosiklik Bileşikler

Makrosiklik bileşikler koordinasyon kimyasında yapısında en az dokuz atom bulunduran ve bu dokuz atomdan en az üçü donör karekter gösterecek şekilde halkalaşmış sistemler olarak tanımlanır (Fitzpatrick & Ulrich, 2010).

Makrosiklik bileşiklerin metallerle oluşturduğu bağlanma anorganik kimyanın önemli bir bölümünü kapsamaktadır. Makrosiklik bileşikler doğada magnezyum kompleksi içeren klorofil ve demir kompleksi içeren hemoglobinin yapısında bulunabildiği gibi sentezlenebilme özelliğine de sahiptirler (Lindoy, 1989).

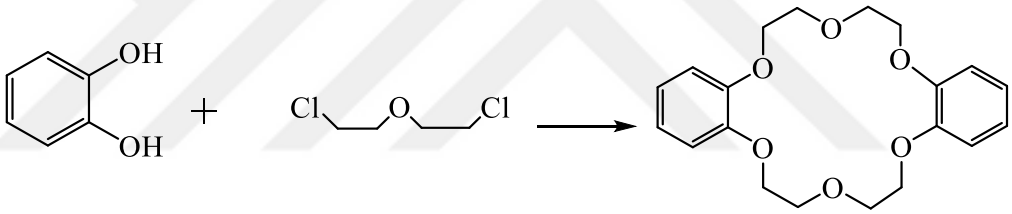
Makrosiklik bileşiklerdeki ilk atılım Pedersen'in 1967 yılında taç eterler kullanarak yaptığı çalışmadır. Bu çalışmayla Pedersen 1987'de Nobel Kimya Ödülü almıştır. Pedersen çalışmasında (Şekil.2.15.)'daki bileşiğin nasıl bir katalizör özellik

gösterdiğini incelemek istemiş ve bu konu neticesinde bileşiğin Vanadyum kompleksini oluşturmaya karar vermiştir. Reaksiyon sonucu yan ürünler oluşmuş ve yan ürünlerin haricinde %1 verimle ana ürün elde edebilmiştir. Ana üründeki halkanın kapanmamış olduğunu anlayınca ortama KOH ilave etmiş ve fenolik protonu koparmak istemiştir. Sonrasında başka potasyum tuzlarıyla da çalışmış bütün potasyum tuzlarının çözündüğünü gördüğünde ise –OH iyonunun reaksiyonda rolünün olmadığını anlamıştır.



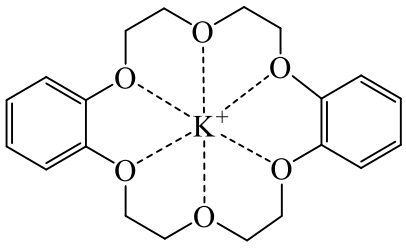
Şekil 2.15. Pedersen'in elde etmek istediği ana ürün reaksiyonu

Yan reaksiyon sonucu oluşan ürün ise şu şekildedir (Şekil 2.16.);



Şekil.2.16. Pedersen'in reaksiyon sonucu oluşan yan ürün bileşiği

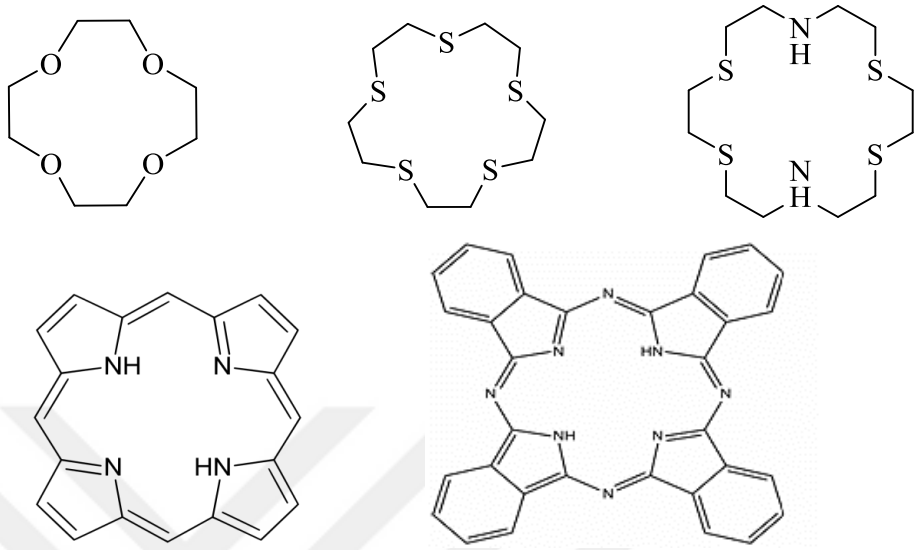
Pedersen yan ürün olarak elde ettiği bileşiğin potasyum iyonunu tuttuğunu anlayınca bileşiğe dibenzo-18-crown-6 adını vermiştir. Dibenzo iki benzen halkası, 18 halkadaki üye sayısı, 6 moleküldeki heteroatom sayısı, crown ise taç anlamını taşımaktadır (Şekil 2.17.) (Pedersen, 1967).



Şekil 2.17. Dibenzo-18-crown-6 yapısı

Makrosiklik bileşiklerin yapısında genellikle Azot, Oksijen, Fosfor ve Kükürt bulunmaktadır (Şekil 2.18.). Bunların dışında Arsenik, Silisyum kullanılarak da yapılan

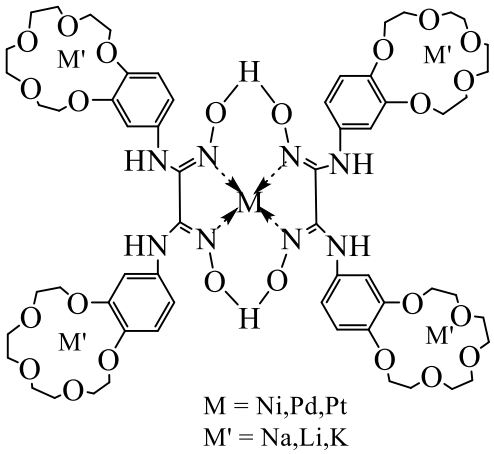
makrosiklik bileşikler mevcuttur. Halkada yer alan atomlar aynı cins veya farklı cins de olabilir.



Şekil 2.18. Makrosiklik bileşik örnekleri

Makrosiklik yapılar geçiş metalleri, alkali ve toprak alkali metallerle etkileşerek kompleks oluştururken yumuşak-yumuşak ve sert-sert uyumuna bağlı olarak etkileşmektedir. Sertlik uyumu çekirdeğin elektronları kuvvetli bir biçimde tutması, yumuşaklık kavramı ise çekirdeğin elektronları kuvvetli bir biçimde tutmamasıyla ifade edilebilir. Yumuşaklık kavramında atomların, moleküllerin ve iyonların hareketleri kolaydır.

Sert oksijen donör atomu bulunduran makrosiklik yapılar alkali metallerle, yumuşak donör atom bulunduran yapılar yani kükürt gibi donör atom içeren yapılar ağır metallerle, azot donör atomu bulunduran makrosiklik bileşikler ise geçiş metal iyonlarıyla koordine olabilirler (Şekil 2.19.) (Tunalı & Özkar, 1993).



Şekil 2.19. Makrosiklik halkalarda sert-yumuşak dönor atom uyumu

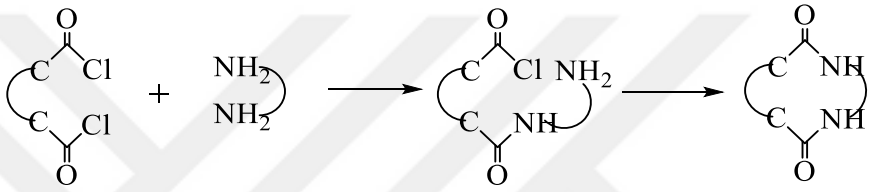
Makrosiklik bileşiklerin yapısında hidrofilik özellik gösteren yani iç kısımda elektropozitif veya elektronegatif bağ yapabilen atomların bulunduğu kısım, dış kısımda ise hidrofobik özellik gösteren esnek bir çerçeve vardır. Bunun dışında yapısında esnek olmayan bir kavite yani boşluk bulunur. Bu boşluk makrosiklik bileşikteki atomların sayısına bağlı olarak doğru orantılı bir biçimde artar veya azalır (Sarıgül, 1990). Yapısında tek halka boşluğu varsa makrosiklik, birden fazla halka boşluğu varsa makropolisiklik bileşikler olarak isimlendirilir. Makrosiklik bileşiklerin yapısındaki boşluklar büyüklük ve küçüklüklerine göre yapıya bağlanacak metal iyonlarının seçimini sağlar. Yapıda büyük boşluklar varsa büyük çaplı iyonlar, küçük boşuklar varsa küçük çaplı iyonlar yapıya bağlanır. Halkadaki boşluğa bağlı olarak yerleşen uygun iyonlar halkanın karalılığını da büyük ölçüde etkiler. Örneğin Benzo[18-taç-6] bileşiği K^+ ve Ba^+ iyonları ile kompleks oluşturduğunda yapının kararlılığı Na^+, Rb^+, ve Cs^+ katyonlarıyla oluşturulan komplekse göre daha yüksektir. Bunun sebebi makrosiklik halkadaki boşluğa yerleşen K^+ ve Ba^+ katyonlarının çaplarının boşluğun büyüklüğüne daha uygun olmasıdır.

Kompleksleşme halkadaki serbest elektron çiftleri ve katyondaki pozitif yükün arasında meydana gelir (Sarıgül, 1990). Bazı durumlarda ise makrosiklik bileşiklerdeki boşluklara anyonlar da girebilir.

Makrosiklik bileşiklerdeki donör atom sayıları makrosiklik halkadaki üye sayısını belirler. Eğer üç donör atom varsa dokuz-on üç üye, dört donör atom varsa on iki-on yedi üye, beş donör atom varsa on beş-on yedi üye, altı donör atom varsa on sekiz-yirmi beş üyeye sahip makrosiklik halkalar meydana gelir (Lindoy, 1989).

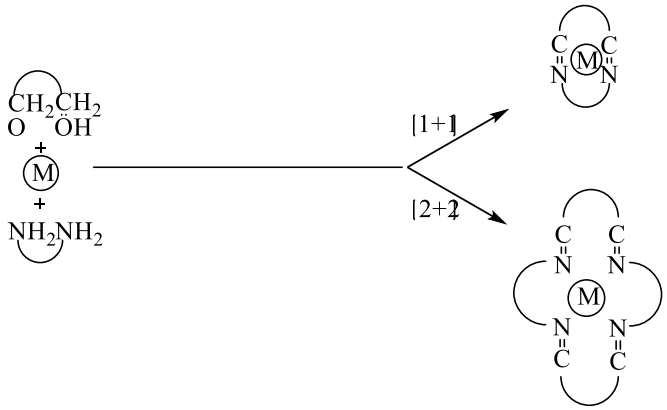
2.2.1 Makrosiklik Bileşiklerin Eldesi İçin Kullanılan Yöntemler

Bu yöntemler iki çeşittir. Birincisi metal iyonu kullanılmadan organik reaksiyon yoluyla gerçekleşen doğrudan sentezdir. Buna seyreltik çalışma metodu da denilir (Şekil 2.20.). İkincisi ise metal iyonu kullanılarak donör atomların pozisyonunun uygun konuma getirilmesiyle gerçekleşen halka kapanma reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonların diğer adı Template Etki'dir (Reinhoudt, Gray, Smit & Veenstra, 1976). Seyreltik çalışma metodunda polimerleşme olmaması için reaktifler ortama aynı hızda ve çok yavaş damlatılmalıdır. Bu yöntemde dezavantaj çözücünün bol miktarda kullanılması ve reaksiyonun polimerleşme eğilimi göstermesidir. Reaksiyondaki kaynaşma temsili olarak şu şekilde gösterilebilir;



Şekil 2.20. Seyreltik çalışma metoduyla makrosiklik bileşik eldesi

Ikinci yönem ise Template etki'dir (Şekil 2.21.). Template etkiyi şu şekilde gösterebiliriz;



Şekil 2.21. Template etkiyle makrosiklik bileşik eldesi

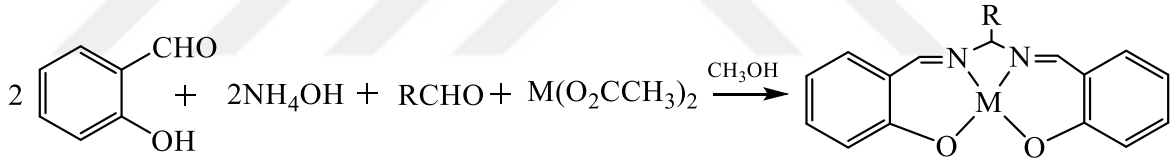
Metal iyonu ile elde edilen makrosiklik bileşiğin kararlılığını ve oluşmasını etkileyen bazı etmenler vardır. Bunlar halkadaki bağ yapıcı uç sayısı, tipi, fiziksel yerleşimi, iyonun büyüklüğü, sterik engeller, iyonun fiziksel yükü gibi etmenlerdir. Bu engellemelerin dışında makrosiklik bileşik eldesi template etki yoluyla daha verimli bir şekilde gerçekleşir. Örneğin, template etkide kullanılan iyon donör atomların konformasyonel ve sterik yapısını kontrol ettiği için yan reaksiyonlar azalır ve ürün

verimi artar. Template etkide seyreltik çalışma metoduna gerek kalmaz. Seyreltik çalışma metodu genellikle doğrudan sentez metodunda kullanılmaktadır.

Makrosiklik bileşiklere duyulan ilgi ilk başlarda ftalosiyanin, korrin, porfin gibi bileşiklerle sınırlı kalsa da son yıllarda sentetik yolla elde edilen makrosiklik bileşiklere duyulan ilginin artmasıyla üzerinde yoğun çalışmalar yapılan bir konu olmuştur. Yapılarındaki donör atomların özelliklerine bağlı olarak alkali ve toprak alkali iyonlara karşı seçici davranmaları da bu bileşiklere duyulan ilgiyi arttırmıştır. Makrosiklik bileşiklerin metallerle kompleks oluşturma özelliği, küçük molekülleri ayırma, supramoleküler kimya, biyokimya, hidrometalurji gibi alanlarda da kullanılmaktadır.

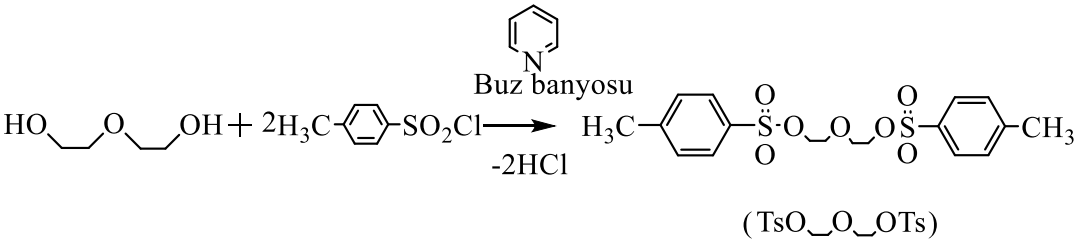
2.3 Schiff Bazı Bileşiklerine Örnekler

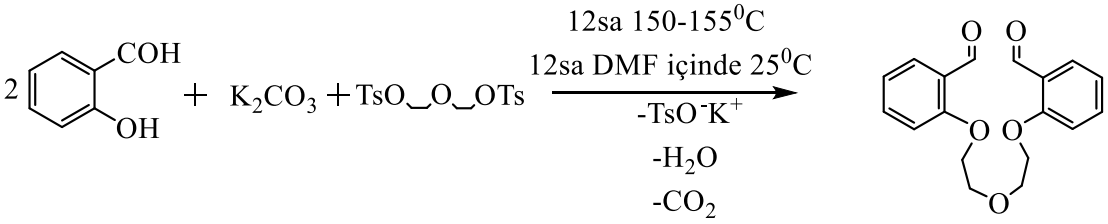
Naeimi ve çalışma arkadaşları Co(II), Ni(II), Cu(II) ve UO_2(VI) metallerini ve salisilaldehit, amonyum hidroksit, alifatik aldehitler ve geçiş metali tuzlarını kullanarak Schiff bazı kompleksleri elde etmişlerdir (Şekil 2.22.). Bu komplekslerin yapıları elementel analiz, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, IR ve kütle spektroskopisi yardımıyla aydınlatılmıştır (Naeimi, Rabiei & Salimi, 2009).

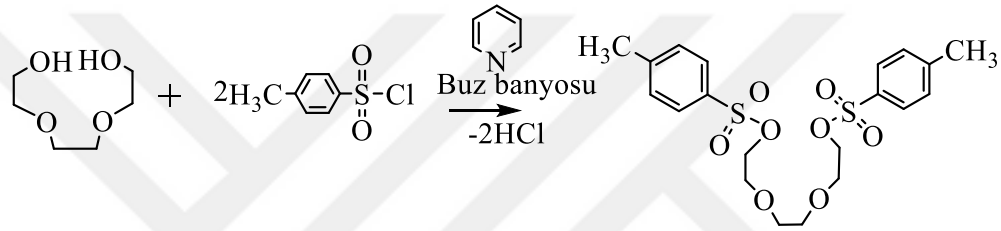


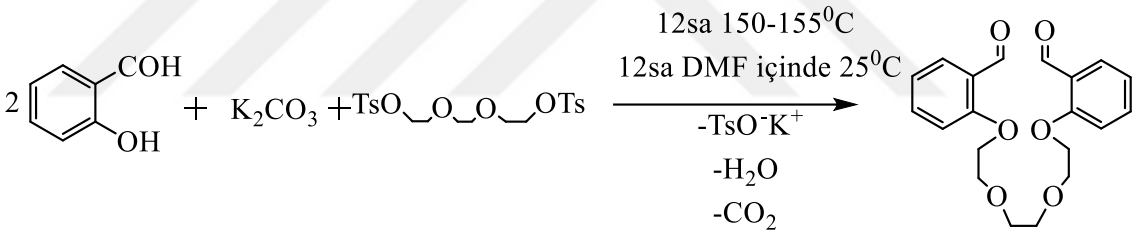
Şekil 2.22. Naeimi ve arkadaşlarının sentezlediği Schiff baz yapısı

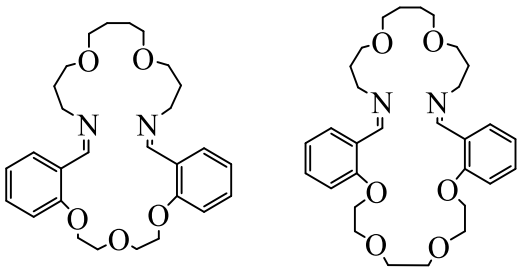
Ilhan tarafından 6 adet yeni makrosiklik Schiff bazı kompleksi template etki yardımıyla 1,7-bis (2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan ve 1,10-bis (2-formilfenil)-1,4,7,10-tetraoksadekan bileşikleri kullanarak Pb(II), Zn(II), La(III) metalleriyle sentezlenmiştir (Şekil 2.23.). Elde edilen bileşiklerin yapılarını molar iletkenlik, kütle spektrumu, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR kullanarak açıklamıştır. Çalışma sonucunda metal-ligand komplekslerinin molar oranları 1:1 olarak bulunmuştur. Bu komplekslerdeki serbest iyonların varlığı komplekslerin iletken olduğunu göstermiştir. La(III) ve Zn(II) komplekslerinin konfigürasyonları oktahedral olarak bulunmuştur (Ilhan, 2010).


Buz banyosu
-2HCl
(TsO_O_OTs)

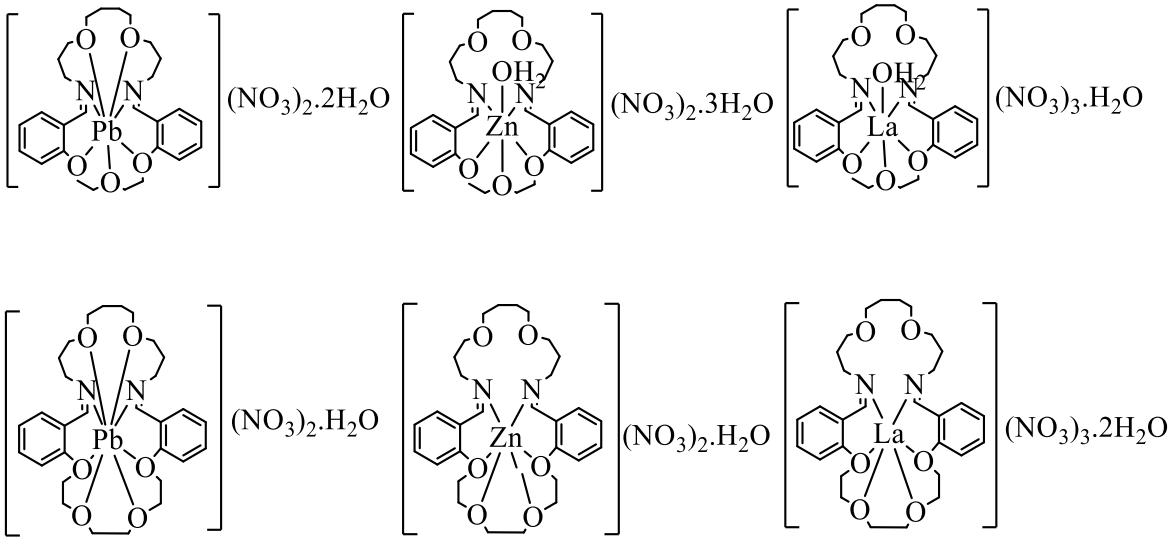

12sa 150-155⁰C
12sa DMF içinde 25⁰C
-TsO⁻K⁺
-H2O
-CO2


Buz banyosu
-2HCl


12sa 150-155⁰C
12sa DMF içinde 25⁰C
-TsO⁻K⁺
-H2O
-CO2

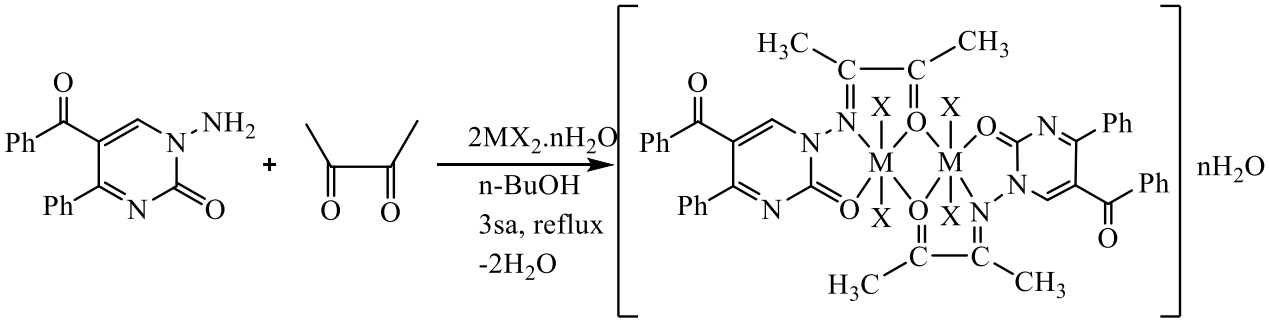


L^1 L^2



Şekil 2.23. İlhan tarafından sentezlenen Schiff bazlı makrosiklik bileşikler ve metal kompleksileri

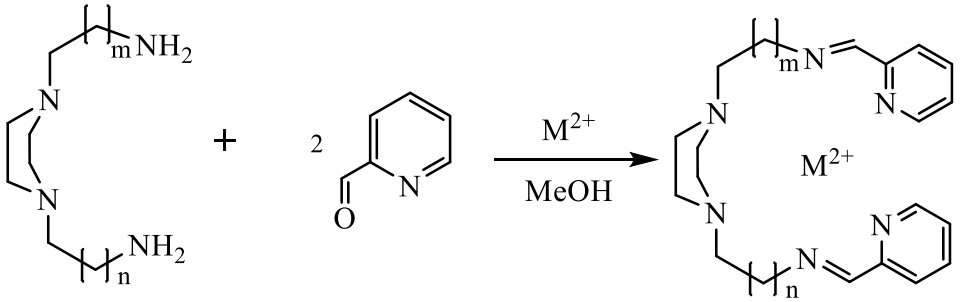
Sönmez ve çalışma arkadaşları iki tip asiklik binükleer Schiff baz komplekslerinin yeni bir serisini template etki yardımıyla N-aminoprimidin ve 2,3-bütandion kullanarak Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) metalleriyle bütanol içeren çözeltide elde etmeyi başarmışlardır (Şekil 2.24.). Elde edilen bileşiklerin yapıları IR, elektron spektroskopisi, iletkenlik ve manyetik ölçümler yardımıyla aydınlatılmıştır (Sonmez & Sekerci, 2005).



Şekil 2.24. Sönmez ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı reaksiyonu

Keypour ve çalışma arkadaşları 2-piridinkarboksaldehit ve diamin içeren üç adet piperazin bileşiği kullanarak Co(II) ve Cd(II) metalleriyle template etki yaratıp Schiff bazı içeren kompleksler elde etmeyi başarmışlardır. Kullanılan piperazin bileşikleri (N,N'(2-aminoetil)(3-aminopropil) piperazin, N,N'-bis(2-aminoetil) piperazin, N,N'-bis(3-aminopropil) piperazin'dir (Şekil 2.25.). Bu komplekslerin yapısı IR, FAB mass,

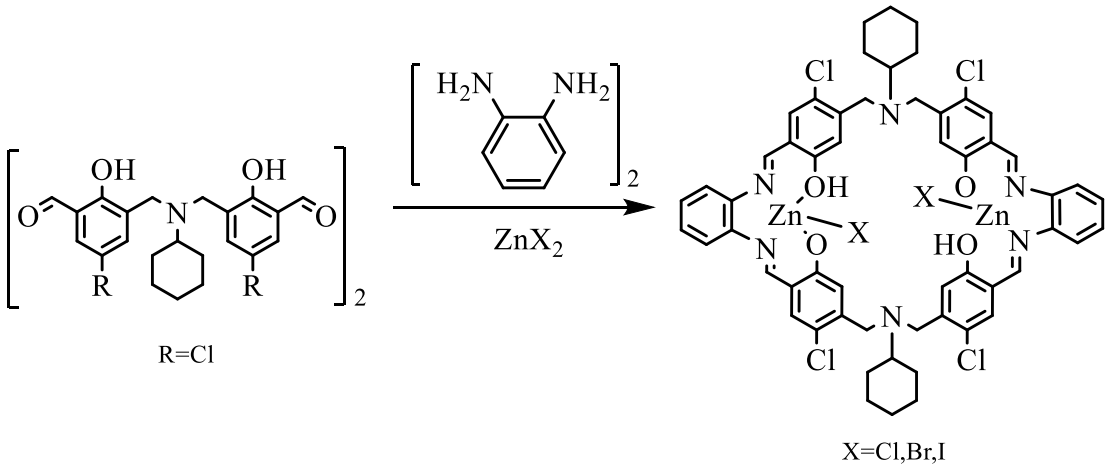
^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR kullanılarak açıklanmıştır (Keypour, Rezaeivala, Valencia, Lourido & Khavasi, 2009).

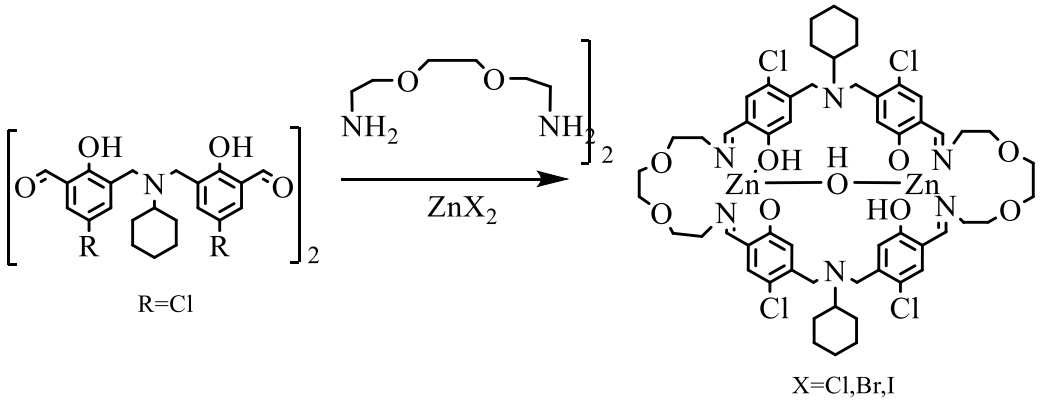


	n	m	M
L^1	1	1	Co
L^2	1	1	Cd
L^3	2	2	Cd

Şekil 2.25. Keypour ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı ve metal kompleksleri

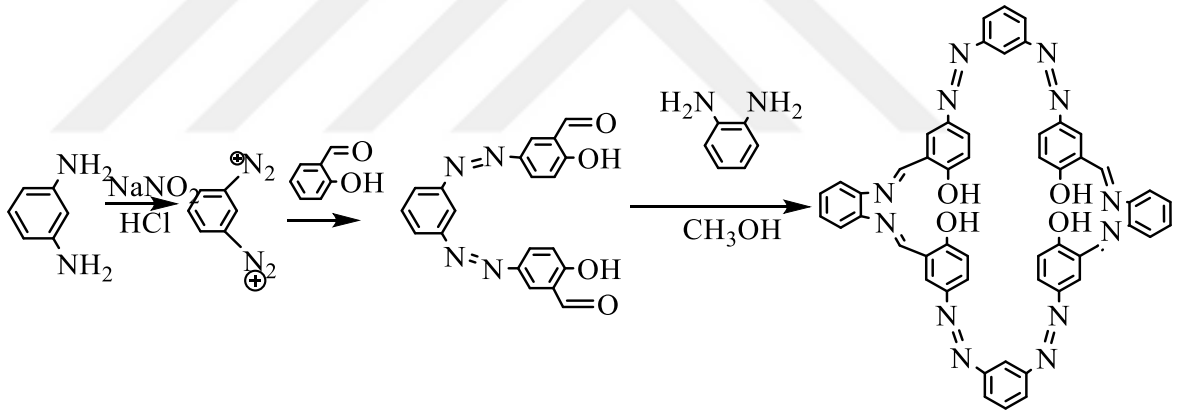
Chang ve çalışma arkadaşları Cl-aldehit ve Me-aldehit grupları içeren dialdehit yapılarını diaminomaleonitril, 1,2-diaminobenzen ve 1,2-bis(aminoetoksi)etan kullanıp Zn metaliyle template etki oluşturarak sentezlemeyi başarmışlardır.(Şekil 2.26.) Elde edilen bileşiklerin yapılarını UV, FTIR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve ESI-MS kullanılarak açıklamışlardır (Chang, Hu, Zhang, Chen & Huang, 2017).





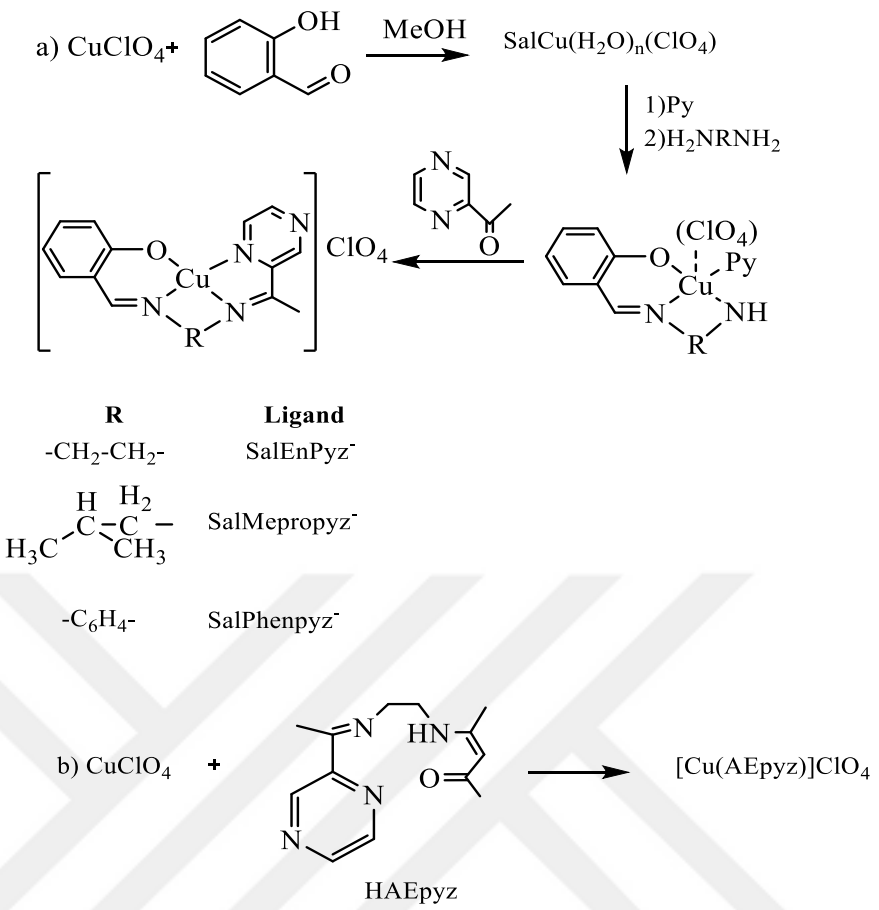
Şekil 2.26. Chang ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazlı makrosiklik bileşik oluşum reaksiyonu ve metal kompleksleri

Ahmadi ve çalışma arkadaşı tamamı konjuge makrosiklik Schiff bazı bileşiğinin sentezini bis(hidroksibenzaldehit)fenilendiaminin [2+2] oranda konjugasyonuyla başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.27.). Bileşiğin yapısını ^{1}H-NMR, IR, UV-vis ve MALDI-TOF ile açıklamışlardır (Ahmadi & Abdolmaleki, 2011).



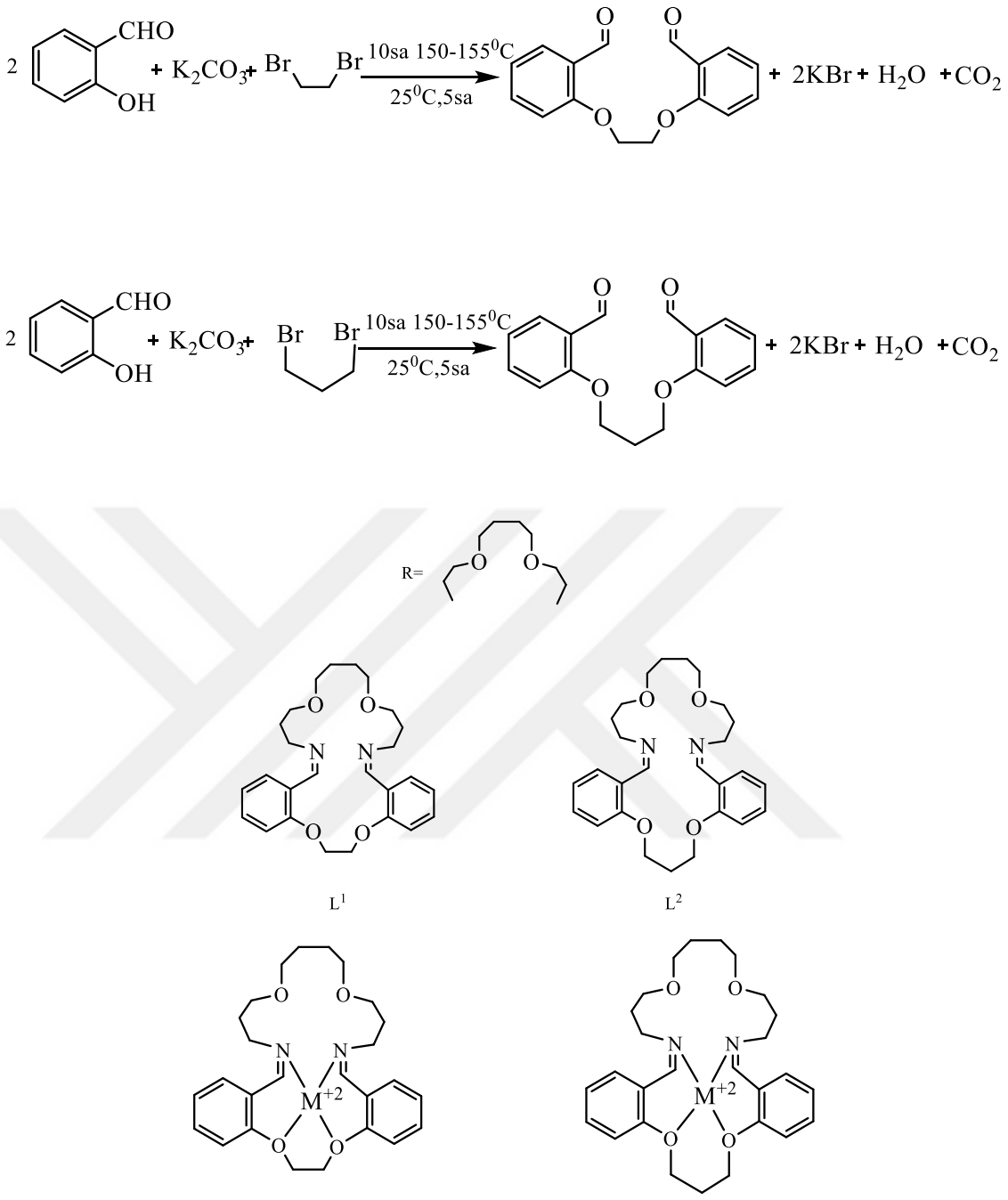
Şekil 2.27. Ahmadi ve arkadaşı tarafından sentezlenen Schiff bazlı makrosiklik bileşik

Garcia ve çalışma arkadaşları asimetrik tetradentat Cu(II) komplekslerinin Schiff bazlarını pirazin kullanarak elde etmeyi başarmışlardır (Şekil 2.28.). Elde edilen komplekslerin yapıları IR, elektron spektroskopisi ve manyetik ölçümler kullanılarak aydınlatılmıştır (Garcia, Fondo, Deibe, Fernandez & Gonzales, 2000).



Şekil 2.28. Garcia ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazlı bileşik yapısı

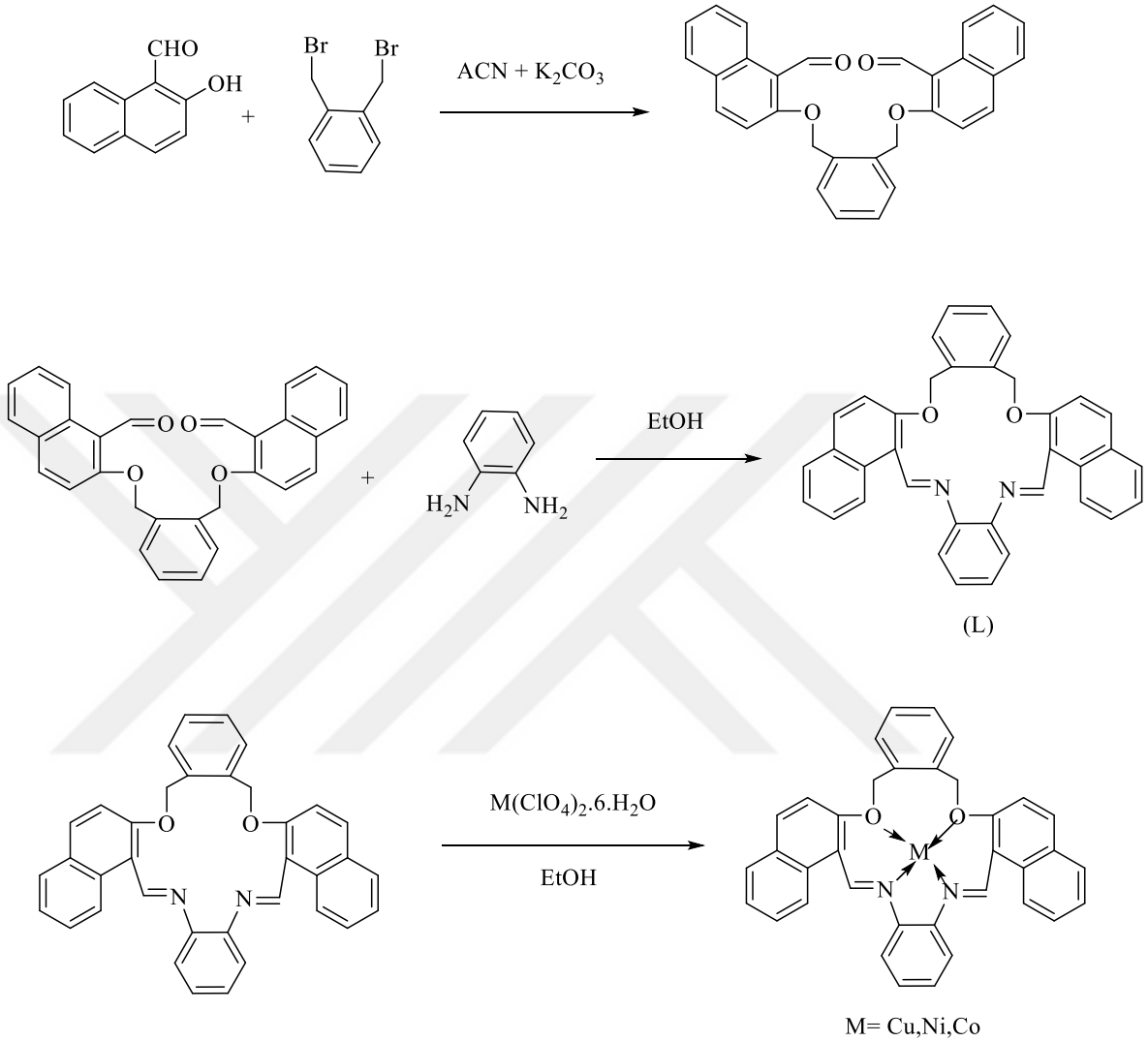
İlhan ve çalışma arkadaşı 1,4-bis(3-aminopropoksi)bütan ve metal(II)nitratlı salisilaldehit türevlerinin template reaksiyonuyla 6 yeni makrosiklik kompleksini elde etmeyi başarmışlardır. Komplekslerin metal ligand oranının 1:1 olduğu ve Cu(II) kompleksinin kare yapıda, Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin ise tetrahedral yapıda olduğu bulunmuştur (Şekil 2.29.). Elde edilen komplekslerin yapısı elemental analiz, FTIR, UV-Vis, manyetik süsebtibilite ölçümleri ve kütle spektrumlarıyla aydınlatılmıştır (İlhan, Temel, 2008).



Şekil 2.29. Ilhan & Temel tarafından sentezlenen Schiff bazlı makrosiklik bileşikler ve metal kompleksleri

Sharma ve arkadaşları 2-hidroksi 1-naftaldehit ve a-a'-dibromo o-ksilen'i reaksiyona sokarak dialdehit içeren bir yapı elde etmiş ve bu yapıyı 1,2-diaminobenzen ile etanol içeren ortamda 3 saat refluks etmiş ve bunun sonucunda, schiff bazı içeren makrosiklik ligand 2,11-dioksa-23,30-diaza heptasiklo ($30.4.0.0^{4,9}0^{12,21}0^{14,19}0^{24,29}0^{34,39}$) tetrakonta-12,14,16,18,20,22,24,26,28,30,32,34,36,38,40-pentadekaen'i (L) elde

etmiştir. (L)'yi Nikel, Bakır ve Kobalt metalleriyle reaksiyona sokarak 3 farklı metal içeren Schiff bazlı kompleks bileşik elde etmeyi başarmışlardır (Sharma, Sabharwal & Angelo, 2015).



Şekil 2.30. Sharma ve arkadaşları tarafından sentezlenen makrosiklik bileşik ve metal kompleksleri

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOD

Kullanılan Kimyasal ve Çözücüler

1. 2-asetamidofenol	Aldrich
2. 3-asetamidofenol	Aldrich
3. 1,2-bis(bromometil)benzen	Aldrich
4. 2-hidroksibenzaldehit	Merck
5. Potasyum hidroksit	Merck
6. Sodyum hidroksit	Merck
7. Kloroform	Merck, Tekkim
8. Etil Asetat	Merck, Tekkim
9. Hekzan	Merck, Tekkim
10. Etanol	Merck, Tekkim
11. $CDCl_3$	Merck
12. DMSO-d_6	Merck
13. Silikajel 60 (70-230) mesh	Merck
14. Çinkoperklorat hekzahidrat	Merck
15. Paladyum Klorür	Merck
16. Platin Klorür	Merck

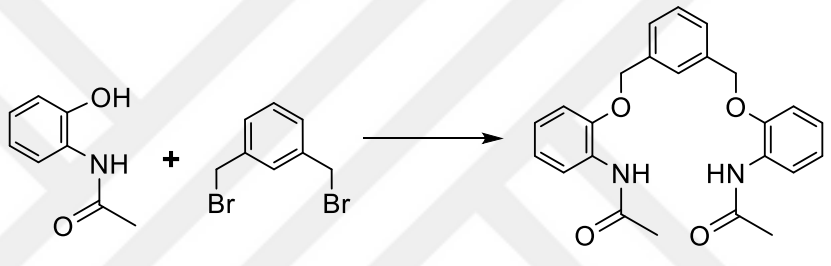
Kullanılan Cihazlar

1. Etüv: Pol-Eko Aparatura SLN 115 STD
2. Ceketli Manyetik Karıştırıcılı Isıtıcı: Barnstead Electrothermal EMA 0250/CEB
3. Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı: WiseStir (kademeli sıcaklık ve kademeli hız ayarlı)
4. Rotevaporatör: BUCHI Rotavapor RII HB
5. Vakum Desikatörü: Sanplatec Corp
6. Vakum Pompası: Edwards E2M2 iki kademeli yüksek vakum pompası BS 2212
7. Vakum Etüvü: Daihan Scientific Thermo Stable OV-30
8. Hassas Terazi: Gec Avery (virgülden sonra 4 haneli, 0-330gr)
9. Erime Noktası Tayin Cihazı: Gallenkamp
10. Ultrasonik Banyo: Elma E 30 H Elmasonic
11. UV Lambası: Vilber Lourmat
12. NMR Cihazı: Varian 300 Mhz Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
13. IR Cihazı: Perkin Elmer Frontier FT-IR FIR Spectrometer ve Gladia ATR
14. Kütle Analiz Cihazı: Q-TOF: AB-SCIEX Triple TOF 4600 System
15. TG Cihazı: Seiko SII TG-DTA 6300-TG/ DTA Termogravimetrik Analiz Cihazı
16. LC-MSMS Cihazı: Agilent 6460 Series Triple Quad LC/MS

BÖLÜM 4

DENEYSEL KISIM

4.1. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(2,1-fenilen))diasetamid Adlı Bileşiğin Eldesi



(1) **(2)** **(3)**

Şekil 4.1. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(2,1-fenilen))diasetamid sentezi

Sodyum hidroksit (400mg , 7 mmol), etanol (25 mL) içeren balon içerisinde, 60^0C sıcaklıkta, ceketli ve manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda karıştırılır. Sonrasında reaksiyonun gerçekletiği balona 2-asetamidofenol **(1)** (1.0g, 6.6 mmol) eklenir. Reaksiyon 1 saat boyunca devam ettirildikten sonra 1,3-bis(bromometil)benzen **(2)** (873mg, 3.3mmol) 30 dk içerisinde kısım kısım ilave edilir. 3 saat boyunca aynı şartlarda reaksiyon devam ettirilir. Süre sonunda balondaki çözücünün bir kısmı rotevaporatörde uçurulur. Kalan kısım içerisinde KOH (0.3g) bulunan 500 mL soğuk suya atılır. Bu yıkama işlemi 2 kez tekrarlandıktan sonra oluşan beyaz renkli katı madde süzgeç kağıdı yardımıyla vakum filtrasyon yöntemiyle süzülür ve katı madde vakum etüvünde kurutulur.

Kapalı Formül: $C_{24}H_{24}N_2O_4$, MA: 404.47 g/mol (Verim: 2.30g, % 86), E.N.: 108–110 ^{o}C.

IR(ATR) (4000-450 cm^{-1}): 3288 ν(NH), 3070–3037 ν(C=C–H), 2943–2844 $\nu_{as}(CH_3)$, $\nu_s(CH_3)$, $\nu_{as}(CH_2)$, $\nu_s(CH_2)$, 1658 ν(C=O), 1597 ν(C=C), 1262 ν(C–O).

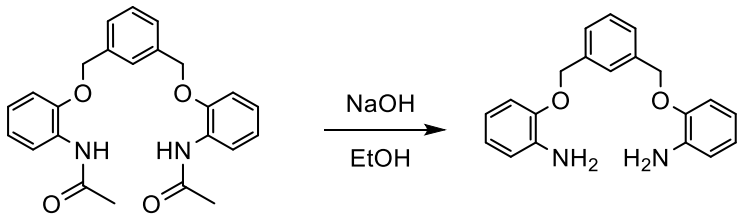
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H ppm: 2.15 (s,6H, CH_3), 5.15 (s,4H,CH_2), 6.9–7.9 (m,12H), 8.4(s,2H,NH).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ_C ppm: 24.57 (CH_3), 69.66 (CH_2), 106.45, 109.97, 112.05, 127.49, 127.80, 129.61, 130.32, 137.97, 140.97, 159.21 (aromatik), 169.04(C=O).

Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z): [**(3)** +H]$^{+}$; (405.1910).

Elemental Analiz: $C_{24}H_{24}N_2O_4$ (404.17): %C, 71.27; H,5.98; N, 6.93. Bulunan: %C, 72.12; H, 5.87: N, 6.07.

4.2. 2-(3-((2-aminofenoksi)metil)benziloksi)benzenamin Adlı Bileşiğin Eldesi



(3) **(4)**

Şekil 4.2. 2-(3-((2-aminofenoksi)metil)benziloksi)benzenamin sentezi

30 mL etanol içerisine N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(2,1 fenilen))diasetamid **(3)** adlı bileşik eklenerek oda sıcaklığında çözünmesi sağlandı. Daha sonra reaksiyon ortamına 10 mL saf su içerisinde çözünmüş NaOH (6kat) eklendi. Reaksiyon 4 gün boyunca 80^0C sıcaklıkta refluks edildi. TLC (etil asetat:hekzan (3:2)) tabakasıyla kontrol edildikten sonra reaksiyondaki başlangıç maddesinin tamamen tükendiği gözlemlendiğinde reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon balonundaki çözelti 500 mL saf su içerisine dökülerek kristallenmesi ve kristallerin çözücü ortamından ayrılarak saflaştırılması sağlandı. Yıkama işlemi 2kez tekrarlandıktan sonra elde edilen beyaz renkli katı madde vakum filtrasyon yöntemi kullanılarak süzüldü ve vakum etüvünde kristallerin kuruması için bekletildi.

Kapalı Formül: $C_{20}H_{20}N_2O_2$ MA: 320.39 g/mol. (Verim: 1.24g, % 79), E.N.: 117-119 ^{o}C.

IR(ATR) (4000-450 cm^{-1}): 3475-3378 ν(NH_2), 3066–3037 ν(C=C–H), 2923–2867 $\nu_{as}(CH_2)$, $\nu_s(CH_2)$, 1597 ν(C=C), 1206 ν(C–O).

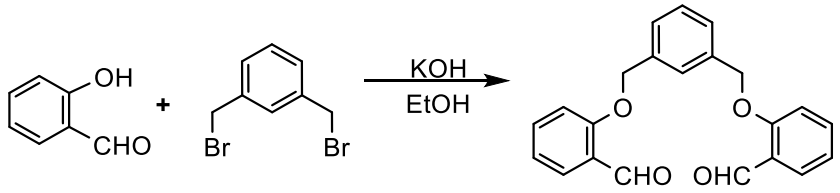
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H ppm: 3.8 (s, 4H, NH_2), 5.1 (s, 4H, CH_2), 6.7–7.6 (m, 12H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ_C ppm: 70.28 (CH_2), 113.09, 114.91, 115.62, 118.63, 121.14, 125.17, 127.77, 128.78, 136.11, 137.62 (aromatik).

Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z): [(**4**)+H]$^+$: (321.1711).

Elemental Analiz: $C_{20}H_{20}N_2O_2$ (620.15): %C, 74.98; H,6.29; N, 8.74. Bulunan: %C, 75.03; H, 6.15: N, 8.07.

4.3. 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bisoksi))dibenzaldehit Adlı Dialdehit Bileşiğinin Eldesi



(5) **(2)** **(6)**

Şekil 4.3. 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bisoksi))dibenzaldehit sentezi

İçerisinde etanol (5mL) bulunan iki boyunlu balon içerisine KOH (0.15g, 2.5 mmol) eklenerek oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Balon içerisine damlatma hunisi kullanılarak etanolde seyreltilmiş 2-hidroksibenzaldehit **(5)** (0.27 ml, 2.5 mmol) 1 saat boyunca damla damla çözelti içerisine eklendi. 2-hidroksibenzaldehit **(5)** eklendikten sonra reaksiyon ortamına 1,3-bis(bromometil)benzen **(2)** (0.327g, 1,25 mmol) eklendi. Sıcaklık kademeli olarak arttırılarak 4 saat boyunca refluks yapıldı. Reaksiyon TLC (etil asetat:hekzan (1:2)) tabakası ile kontrol edilerek başlangıç maddelerinin tamamen tükendiği gözlemlendikten sonra deney sonlandırıldı. Elde edilen katı bileşik süzülerek reaksiyon ortamından ayrıldı ve saf su içerisine atılarak kristallendirildi. Oluşan beyaz renkli kristaller vakum etüvü yardımıyla kurutuldu.

Kapalı Formülü: $C_{22}H_{18}O_4$, MA: 346.38 g/mol (0.4g, % 94 verim), E.N.: 117-123 ^{0}C

IR(ATR) (4000-450 cm^{-1}): 3100-2878 cm^{-1} υ (C-H), 1666 cm^{-1} υ (C=O), 1597 cm^{-1} υ (C=C).

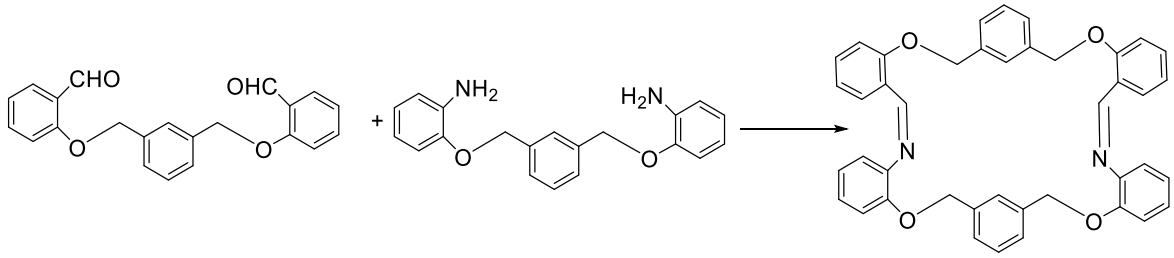
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ: 10.54 (s, 2H), 7.88 (d, J=7.5 Hz, 2H), 7.86-7.55 (m, 7H), 7.45 (s, 1H), 7.07, (t, J=8.3 Hz, 2H), 5.21 (s, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ: 189.89 (C), 161.07, 136.95, 136.18, 129.46, 128.86, 127.40, 126.27, 125.37, 121.40, 113.18 (C), 70.42 (CH_2).

Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z): [(**6**)+H]$^+$: (347.1200).

Elemental Analiz: $C_{20}H_{18}O_4$ (630.25): %C, 76.29; H,5.24. Bulunan: %C, 77.13; H, 5.57.

4.4. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan adlı Ligandın Eldesi



(6) **(4)** **(L^I)**

Şekil 4.4. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan sentezi

0.05g 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bisoksi))dibenzaldehit **(6)**, içerisinde 10 mL etanol bulunan balon içerisinde çözünene kadar refluks edildi. Damlatma hunisi kullanılarak 10 mL etanol içerisinde çözünmüş 0.05g 2-(3-((2-aminofenoksi)metil)benziloksi)benzenamin **(4)** 1 saat boyunca damla damla reaksiyon ortamına eklendi. Balondaki çözelti 2 gün boyunca refluks edildi. TLC tabakası (etil asetat:hekzan (3:2)) kullanılarak yapılan kontrolden sonra reaksiyondaki başlangıç maddelerinin tükendiği gözlemlendi ve reaksiyon sonlandırıldı. Deney düzeneğindeki ısıtıcı kapatıldı ve soğumaya bırakıldı. Oluşan 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan'a **(7)** ait sarı renkteki kristaller süzülerek reaksiyon ortamından alındı ve saflaştırma işlemleri uygulandı.

Kapalı Formülü: $C_{42}H_{34}N_2O_4$, MA: 630.25 g/mol (% 41 verim).

IR(ATR) (4000-450 cm^{-1}): 3040-2800 cm^{-1} ν(C-H), 1643 cm^{-1} ν(CH=N), 1596 cm^{-1} ν(C=C), 1216 cm^{-1} ν(C-O).

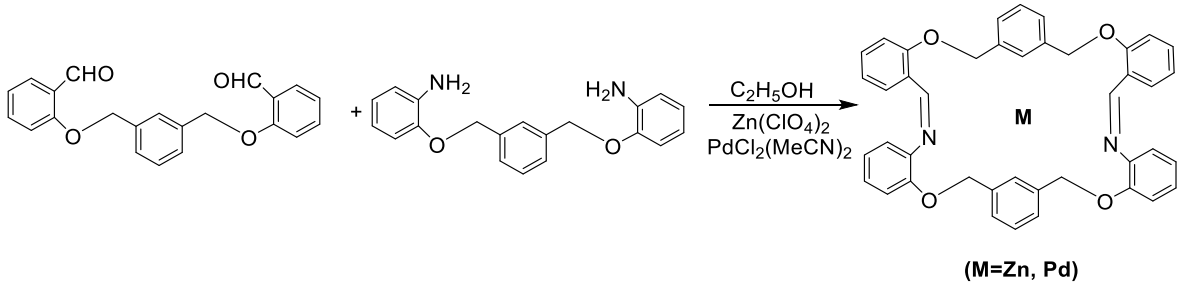
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ: 9.04 (s, 2H), 8.17- 6.86(m, 24H), 4.88 (s, 8H).

13C NMR (75 MHz**,** $CDCl_3$): δ: 167.99, 161.36, 157.33, 151.15, 146.00, 143.45, 137.58, 137.21, 129.49, 128.54, 127.76, 127.00, 125.54, 121.06, 117.13, 114.81, 113.10, 70.34.

Elemental Analiz: $C_{42}H_{34}N_2O_4$ (630.25): %C, 79.98; H,5.43; N, 4.44. Bulunan: %C, 80.12; H, 5.87: N, 4.07.

Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z)**:** $[(\mathbf{L^I})+H]^+$: (631.1928).

4.5. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan adlı Ligandın Komplekslerinin Eldesi



(6) **(4)** **(L^I-M)**

Şekil 4.5. (L^I)'in komplekslerinin sentezi

50 mL hacimli balon içerisine 10 mL etanol ve 2-2' ((1,3fenilenbis(metilen)bis(oksi)) dibenzaldehid **(6)** (0.11g, 0.33mmol) eklenerek ısıtıldı ve çözünmesi sağlandı. Çözündükten sonra $PdCl_2$ $(MeCN)_2$ (0.85g, 0.33mmol) ya da $Zn(ClO_4)_2.6H_2O$ (0.12g, 0.33mmol) 5mL etanol içerisinde çözünerek reaksiyon ortamına eklendi. Yarım saat boyunca refluks edildikten sonra 2-(3-((2-aminofenoksi) metil) benziloksi) benzenamin **(4)** (0.11g, 0.33 mmol) 5 mL etanolde çözülerek yavaş yavaş eklendi. 4-5 saat refluks edildi. L^I-$PdCl_2$ kompleksinde kahverengi, L^I-$Zn(ClO_4)_2$ kompleksinde ise sarı kristaller oluştu. Kristaller mavi bantlı süzgeç kağıdı yardımıyla süzülerek etanolle yıkandı ve kurumaya bırakıldı.

Kapalı Formülü: [**PdL^ICl_2**], MA: 806.09 g/mol (%29 verim).

IR(ATR) (4000-450 cm^{-1}): 3052-2806 cm^{-1} ν(C-H), 1623 cm^{-1} υ (CH=N), 1593 cm^{-1} υ (C=C), 1216 cm^{-1} υ (C-O).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ: 9.11 (s, 2H), 8.17- 6.86(m, 24H), 5.1 (s, 8H).

Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z): [[PdL^ICl_2], $+H]^+$ (807.27)

ʌM (µS/cm),(DMSO, 10^{-3} M): 7.7, 25.8 ºC.

µeff (BM), 24 ºC: 0.13 BM.

Kapalı Formülü: [**$ZnL^I](ClO_4)_2$,** M_A: 892.07 g/mol (%42 verim).

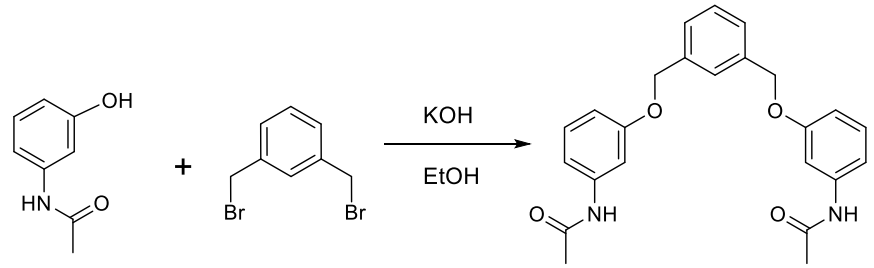
IR(ATR) (4000-450 cm^{-1}): 3056-2800 cm^{-1} υ (C-H), 1632 cm^{-1} υ (CH=N), 1596 cm^{-1} υ (C=C), 1216 cm^{-1} (C-O) 1089 cm^{-1} υ (ClO_4), 620 cm^{-1} υ (ClO_4).

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ: 9.3 (s, 2H), 8.17- 6.86(m, 24H), 4.9 (s, 8H).

Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z): [**$[ZnL^I](ClO_4)_2$** $+H]^+$; (892.9724)

ʌM (µS/cm),(DMFA, 10^{-3} M): 169, 25.8 ºC. **µeff (BM), 24 ºC:** 1.83 BM.

4.6. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(3,1-fenilen))diasetamid Adlı Bileşiğin Eldesi



(7) **(2)** **(8)**

Şekil 4.6. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(3,1-fenilen))diasetamid sentezi

NaOH (400mg , 7 mmol) EtOH (25 mL) içeren balon 60^0C sıcaklıkta ceketli ve manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda karıştırıldı. Reaksiyonun gerçekleştiği balona 3-asetamidofenol **(7)** (1.0g, 6.6 mmol) eklendi. Reaksiyon 1 saat boyunca devam ettirildikten sonra balon içerisine 1,3-bis(bromometil)benzen **(2)** (873mg, 3.3mmol) 30 dk içerisinde kısım kısım ilave edildi. 3 saat boyunca aynı şartlarda reaksiyon devam ettirildi. 3 saat sonunda balondaki çözücünün bir kısmı rotevaporatörde uçuruldu. Kalan kısım içerisinde KOH (0.3g) bulunan 500 mL soğuk suya atıldı. Bu yıkama işlemi 2 kez tekrarlandıktan sonra oluşan beyaz renkli katı madde süzgeç kağıdı kullanılarak vakum fitrasyon yöntemiyle süzüldü ve vakum etüvünde kurumaya bırakıldı.

Kapalı Formül: $C_{24}H_{24}N_2O_4$, MA: 404.47 g/mol (Verim: 2.14g, % 81), E.N.: 110–112 ^{o}C.

IR(ATR) (4000-450 cm^{-1}): 3293 ν(NH), 3092–3025 ν(C⎓C–H), 2894–2863 $\nu_{as}(CH_3)$, $\nu_s(CH_3)$, $\nu_{as}(CH_2)$, $\nu_s(CH_2)$, 1656 ν(C=O), 1598 ν(C⎓C), 1257 ν(C–O).

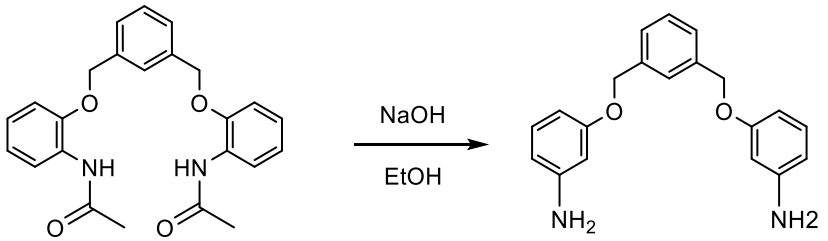
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H ppm: 2.17 (s,6H,CH_3), 5.06 (s,4H,CH_2), 6.73–7.48 (m,12H), 7.89 (s,2H,NH).

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ_C ppm: 24.05 (CH_3), 70.14 (CH_2), 102.32, 104.82, 117.44, 108.45, 126.64, 127.37, 129.15, 130.29, 137.80, 148.11 (aromatik), 160.24 (C=O).

Elemental Analiz: $C_{24}H_{24}N_2O_4$ (404.17): %C, 71.27; H,5.98; N, 6.93. Bulunan: %C, 71.73; H, 6.17: N, 7.05.

Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z): [**(8)**+H]$^+$; (405.1)

4.7. 3,3'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dianilin Adlı Bileşiğin Eldesi



(8) **(9)**

Şekil 4.7. 3,3'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dianilin sentezi

30ml EtOH içerisine N,N'(((1,3fenilenbis(metilen)) bis(oksi)) bis(3,1fenilen))diasetamid **(8)** eklenerek oda sıcaklığında çözünmesi sağlandı. N,N'(((1,3fenilen bis(metilen)) bis(oksi)) bis(3,1fenilen))diasetamid **(8)** çözündükten sonra içerisine 10 mL saf su içerisinde çözünmüş NaOH (6kat) eklendi. Reaksiyon 4 gün boyunca 80^0C sıcaklıkta refluks edildi. TLC (etil asetat:hekzan (3:2)) tabakasıyla kontrol edildikten sonra reaksiyondaki başlangıç maddesinin tamamen tükendiği gözlemlendi ve reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon balonundaki çözelti 500 mL saf su içerisine dökülerek kristallenmesi ve kristallerin çözücü ortamından ayrılarak saflaştırılması sağlandı. Yıkama işlemi 2kez tekrarlandıktan sonra elde edilen beyaz renkli katı madde vakum filtrasyon yöntemi kullanılarak süzüldü ve vakum etüvünde kuruması için bekletildi.

Kapalı Formül: $C_{20}H_{20}N_2O_2$ MA: 320.39 g/mol. (Verim: 1.32g, % 83), E.N.: 115-117 ^{o}C.

IR(ATR) (4000-450 cm^{-1}): 3424, 3376 ν(NH_2), 3296–3200 ν(C=C–H), 3070–2930 $\nu_{as}(CH_2)$, $\nu_s(CH_2)$, 1635 ν(C=C), 1231 ν(C–O).

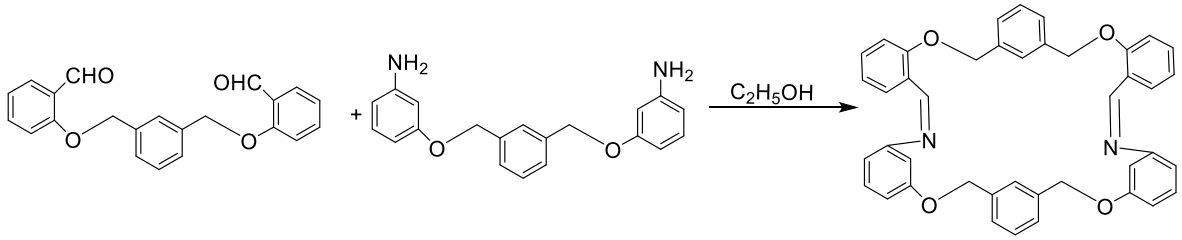
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H ppm: 3.67 (s, 4H, NH_2), 5.04 (s, 4H, CH_2), 6.31–7.49 (m, 12H).

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ_C ppm: 69.9 (CH_2), 102.22, 105.07, 108.63, 126.63, 127.02, 129.19, 130.29, 137.64, 148.21, 159.95 (aromatik).

Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z): [**(9)**+H]$^+$; (321.200).

Elemental Analiz: $C_{20}H_{20}N_2O_2$ (620.15): %C, 74.98; H,6.29; N, 8.74. Bulunan: %C, 74.95; H, 5.78: N, 7.87.

4.8.(2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien Ligandın Eldesi



(6) **(9)** **(L^{II})**

Şekil 4.8. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien **(L^{II})** sentezi

0.05g 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bisoksi))dibenzaldehit **(6)**, içerisinde 10 mL EtOH bulunan balon içerisinde çözünene kadar refluks edildi. Damlatma hunisi kullanılarak 10 mL etanol içerisinde çözünmüş 0.05g 3,3'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dianilin **(9)** 1 saat boyunca damla damla reaksiyon ortamına eklendi. Balondaki çözelti 2 gün boyunca refluks edildi. TLC tabakası (etil asetat:hekzan (3:2)) kullanılarak yapılan kontrolden sonra reaksiyondaki başlangıç maddelerinin tükendiği gözlemlendi ve reaksiyon sonlandırıldı. Deney düzeneğindeki ısıtıcı kapatıldı ve kendi kendine soğumaya bırakıldı. Oluşan (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan **(L^{II})**'a ait sarı renkteki kristaller süzülerek reaksiyon ortamından alındı ve saflaştırma işlemleri uygulandı.

Kapalı Formülü: $C_{42}H_{34}N_2O_4$, MA: 630.25 g/mol (% 39 verim).

IR(ATR) (4000-450 cm^{-1}): 3040-2800 cm^{-1} ν(C-H), 1647cm^{-1} ν(CH=N), 1565 cm^{-1} ν(C=C), 1218 cm^{-1} ν(C-O).

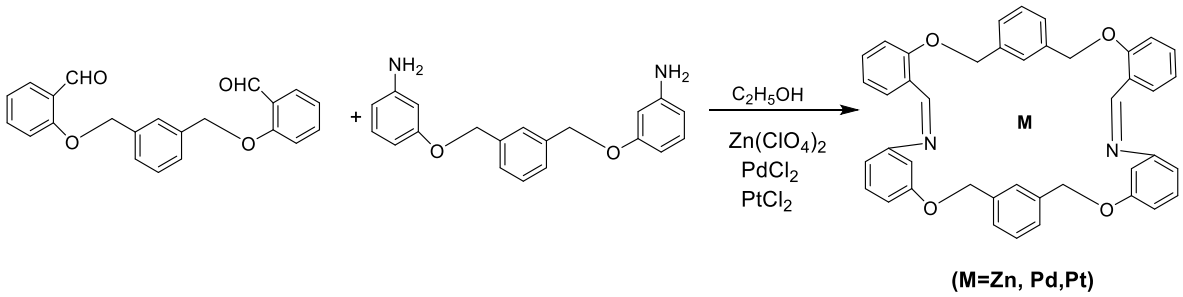
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ: 8.87 (s, 2H), 7.99- 6.94(m, 24H), 5.26 (s, 8H).

^{13}C-NMR (75 MHz**,** $CDCl_3$): *δ*: 158.80, 157.75, 154.06, 145.67, 137.64, 133.19, 129.60, 129.19, 128.54, 128.07,127.44, 125.29, 123.33, 122.97, 121.84, 116.01,114.26, 69.96.

Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z)**:** [(**L^{II}**)+H]$^+$: (631.200)

Elemental Analiz: $C_{42}H_{34}N_2O_4$ (630.25): %C, 79.98; H,5.43; N, 4.44. Bulunan: %C, 80.25; H, 5.46: N, 4.09.

4.9. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien (L^{II}) adlı Ligandın Komplekslerinin Eldesi



(6) **(9)** **(L^{II}-M)**

Şekil 4.9. (L^{II}) Komplekslerinin sentezi

50 mL hacimli balon içerisine 10 mL etanol ve 2-2' ((1,3fenilenbis(metilen)bis(oksi)) dibenzaldehid **(6)** (0.11g, 0.33mmol) eklenerek ısıtıldı ve çözünmesi sağlandı. Çözündükten sonra $PdCl_2$ $(MeCN)_2$ (0.85g, 0.33mmol), $Zn(ClO_4)_2.6H_2O$ (0.12g, 0.33mmol) ya da ..$PtCl_2(MeCN)_2$ 5mL etanol içerisinde çözünerek reaksiyon ortamına eklendi. Yarım saat boyunca refluks edildikten sonra 3,3'-((1,3-fenilen(metilen))bis(oksi))dianilin **(9)** (0.11g, 0.33 mmol) 5mL etanolde çözülerek yavaş yavaş eklendi. 4-5 saat refluks edildi. L^{II}-Pd kompleksinde kahverengi, L^{II}-Zn kompeksinde sarı, L^{II}-Pt kompleksinde ise koyu gri kristaller oluştu. Kristaller mavi bantlı süzgeç kağıdı yardımıyla süzülerek etanolle yıkandı ve kurumaya bırakıldı.

Kapalı Formülü: [$PdL^{II}Cl_2$], MA: 808.01g/mol (% 31 verim).

IR(ATR) (4000-450 cm^{-1}): 3050-2850 cm^{-1} ν(C-H), 1668 cm^{-1} υ (CH=N), 1547 cm^{-1} υ (C=C), 1245 cm^{-1} υ (C-O).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ: 9.77 (s, 2H), 7.95- 7.00(m, 24H), 5.06 (s, 8H).

Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z)**: [$PdL^{II}Cl_2$],**+H]$^+$: (808.1)

ʌM (µS/cm),(DMSO, 10^{-3} M): 7.3, 25.6 ºC.

µeff (BM), 24 ºC: 0.12 BM.

Kapalı Formülü: [$PtL^{II}Cl_2$] MA: 895.6 g/mol (%25 verim).

IR (ATR) (4000-450 cm^{-1}): 3040-2850 cm^{-1} ν(C-H), 1678 cm^{-1} υ (CH=N), 1585 cm^{-1} υ (C=C), 1345 cm^{-1} υ (C-O).

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ: 8.89 (s, 2H), 7.9- 6.65(m, 24H), 5.32 (s, 8H).

Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z)**: [[$PtL^{II}Cl_2$]** +H]$^+$: (896.06)

ʌM (µS/cm),(DMSO, 10^{-3} M): 6.8, 25.1 ºC.

µeff (BM), 24 ºC: 0.15 BM.

Kapalı Formülü: $[ZnL^{II}](ClO_4)_2$, M_A: 892.3 g/mol (% 37 verim).

IR(ATR) (4000-450 cm^{-1}): 3056-2800 cm^{-1} υ (C-H), 1665 cm^{-1} υ (CH=N), 1598 cm^{-1} υ (C=C), 1226 cm^{-1} (C-O), 1092 cm^{-1} υ (ClO_4), 669 cm^{-1} υ (ClO_4).

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ: 8.85 (s, 2H), 8.8- 6.5(m, 24H), 5.04 (s, 8H).

Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z)**:** **$[ZnL^{II}](ClO_4)_2$** +$H]^+$: (893.6)

ʌM (µS/cm),(DMFA, 10^{-3} M): 158, 25.5 ºC.

µeff (BM), 24 ºC: 1.80 BM.

4.10. Bileşiklerin Antimikrobiyal Aktivitelerinin İncelenmesi

Bu çalışmada CLSI (Clinical Laboratory Standards In nstitute) mikro broth dilusyon yöntemine göre minimal inhibisyon konsantrasyonları (MIC) belirlenmiştir. Bu amaçla;

Gram (+): Bacillus cereus ATCC 14579

Gram (+): Listeria monocytogenes ATCC 19115

Gram (–): Escherichia coli ATCC 25922

Gram (–): Salmonella thphimurium ATCC 14028

Gram (–): Escherichia coli 0157:H7

Mantar: Candida albicans ATCC 10231

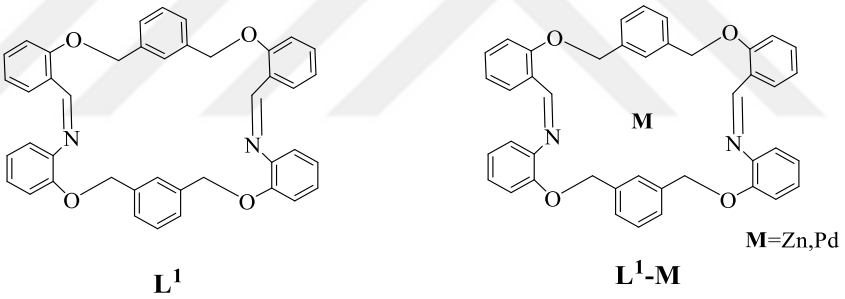
Antibiyotik: Ampisilin

24 saat 37ºC'de Tryptic Soy Broth (TSB)' da inkübe edilmiş, McFarland Skalasında 0.5'e ayarlanmıştır. Antibiyotik kontrolü olarak kültürlere, deneme materyali ile aynı konsantrasyonlarda Ampisilin uygulanmıştır. Sterilite amacıyla antibiyotikler ve çözünen madde stok solüsyonları 0.45 µm steril filtreden süzülmüştür. Çalışmanın tamamı aseptik laminar flow kabın içinde yürütülmüştür. Madde konsantrasyonları 500µM den başlanarak yarı yarıya seyreltmek suretiyle 7 ve 8 doz olacak şekilde uygulanmıştır (500, 250, 125, 62.5, 31.25, 15.56, 7.78 ve 3.89 µM). Denemelerde 96 kuyucuklu mikro plakalar kullanılmış, herbir kuyuya bakteri ve maya kültürleri aşılanmıştır. Sterilite kontrolü olarak, boş besiyeri, büyüme kontrolü olarak, sadece mikroorganizma aşılanmış besiyeri kullanılmıştır. Maddeler DMSO da çözüldüğünden, kontrol olarak ayrıca DMSO eklenmiş mikroorganizmalar kullanılmıştır. Denemede kullanılan kimyasalların çözücüsü olarak kullanılan DMSO miktarı ile aynı konsantrasyonda taşıt madde içeren DMSO kontrol değerleri, kontrol olarak belirtilmiştir. Bütün mikroplateler 48 saat 37ºC'de inkübe edilmiş ve 600nm de absorbansları ölçülerek grafikleri hazırlanmıştır.

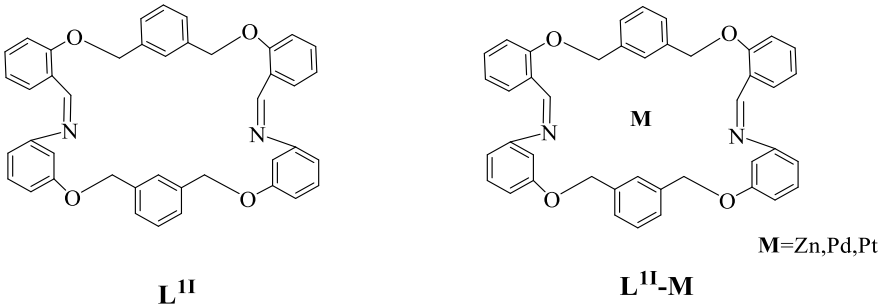
BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, sentezlenmek istenen 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan (**L^{I}**), (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien (**L^{II}**) Schiff bazı içeren ligandlar Template etki yöntemiyle sentezlenmiştir. Elde edilen ligandların Zn, Pd, Pt içeren kompleksleri sentezlenmiştir.



L^{1} **L^{1}-M**

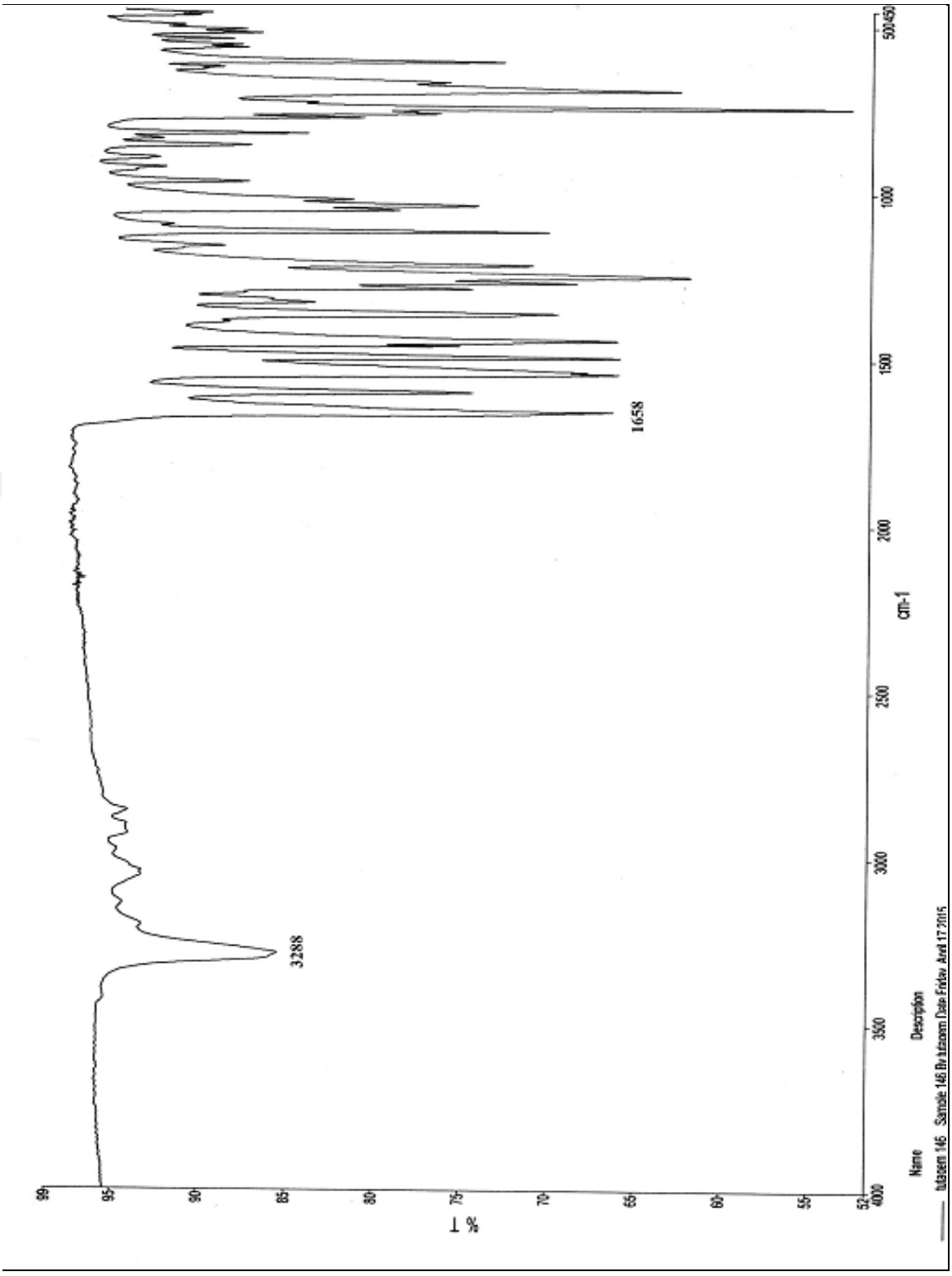


L^{1I} **L^{1I}-M**

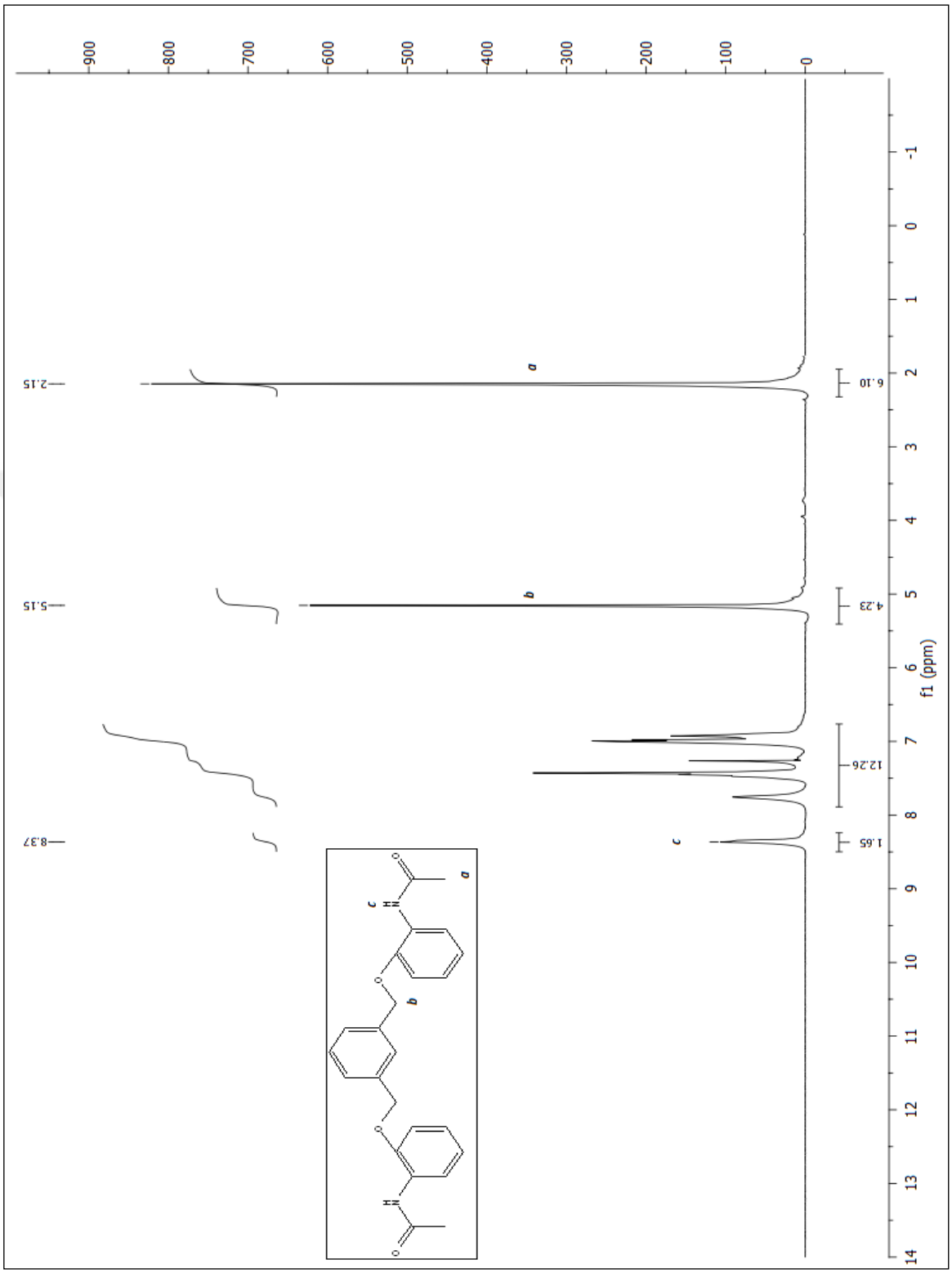
Şekil 5.1. Sentezlenen Schiff bazlı ligandlar

5.1. N,N'(((1,3fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(2,1-fenilen))diasetamid (3)'e ait sonuçlar

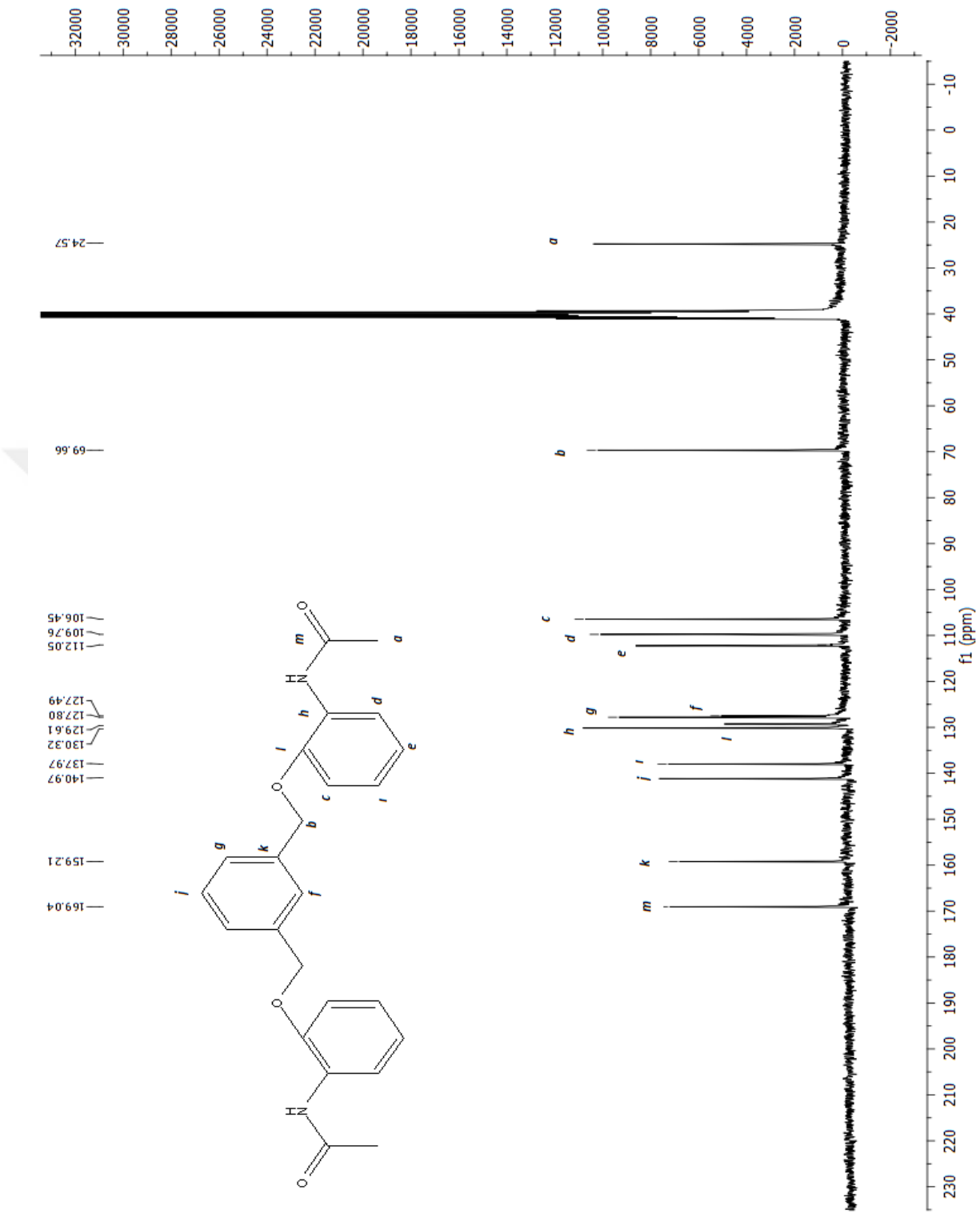
2-asetamidofenol **(1)** ve 1,3-bis(bromometil)benzen **(2)**'in reaksiyonu sonucu N,N'(((1,3fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(2,1-fenilen))diasetamid **(3)** sentezlenmiştir. Bileşik **(3)**'e ait IR spektrumunda 3288cm^{-1}'de –N-H yapısını temsil eden karekteristik pik, 3080-2800 cm^{-1}'de aromatik halkaya ait alifatik -C-H pikleri, 1658 cm^{-1}' de karbonil grubunun keskin C=O piki, 1597 cm^{-1}'de aromatikliğe ait -C=C piki, 1262 cm^{-1}' de -C-O piki görülmüştür. Bileşik **(3)**'e ait ^{1}H-NMR spektrumunda 2.15 ppm'de a ile gösterilen singlet pik $–CH_3$'e ait hidrojen pikidir ve integrali 6'dır. 5.15 ppm'de b ile gösterilen singlet pik oksijene bağlı $–CH_2$'ye aittir ve integrali 4'tür. 6.9ppm ve 7.9 ppm arasındaki pikler aromatik halkaya ait multiplet piklerdir ve integrali 12'dir. 8.37 ppm'de c ile gösterilen singlet pik –N-H pikidir ve integrali 2'dir. Bileşik **(3)**'e ait ^{13} C-NMR spektrumunda 24.57 ppm'de a ile gösterilen pik karbonile bağlı $-CH_3$'e ait karbon pikidir. 69.66 ppm'de b ile gösterilen pik oksijene bağlı $–CH_2$'ye ait karbon pikidir. Aromatik halkaya ait karbonları gösteren pikler c,d,e,f,g,l,h,ı,j,k ile gösterilmekte ve değerleri sırasıyla 106.45 ppm, 109.97 ppm, 112.05 ppm,127.49 ppm, 127.80 ppm, 129.61 ppm, 130.32 ppm, 137.97 ppm,140.97 ppm, 159.21 ppm'dir. 169.04 ppm'de m ile gösterilen pik karbonil grubuna ait karbonun pikidir. Böylelikle toplamda yapımızda bulunan 13 adet karbonun varlığı ispatlanmıştır. Bileşik **(3)**'e ait Q-TOF spektrumunda hesaplanan değer ile analiz sonucu elde edilen değerin ($C_{24}H_{24}N_2O_4$), ([**(3)**+H]$^{+}$:405.1910) birbirini doğruladığı görülmüştür. Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir. IR spektrumunda 3500 cm^{-1} civarındaki yayvan –OH pikinin kaybolması ve yerine 3288 cm^{-1}'de bulunan –NH ait keskin pikin görülmesi, ^{1}H-NMR spektrumunda 1,3-bis(bromometil) benzen bileşiğinde 4.5 ppm 'de bulunan Brom'a bağlı $–CH_2$ protonlarının 5.15 ppm'e kayması ^{13}C-NMR spektrumunda toplam 13 karbonun görülmesi hedeflenen yapının elde edildiğini göstermektedir.



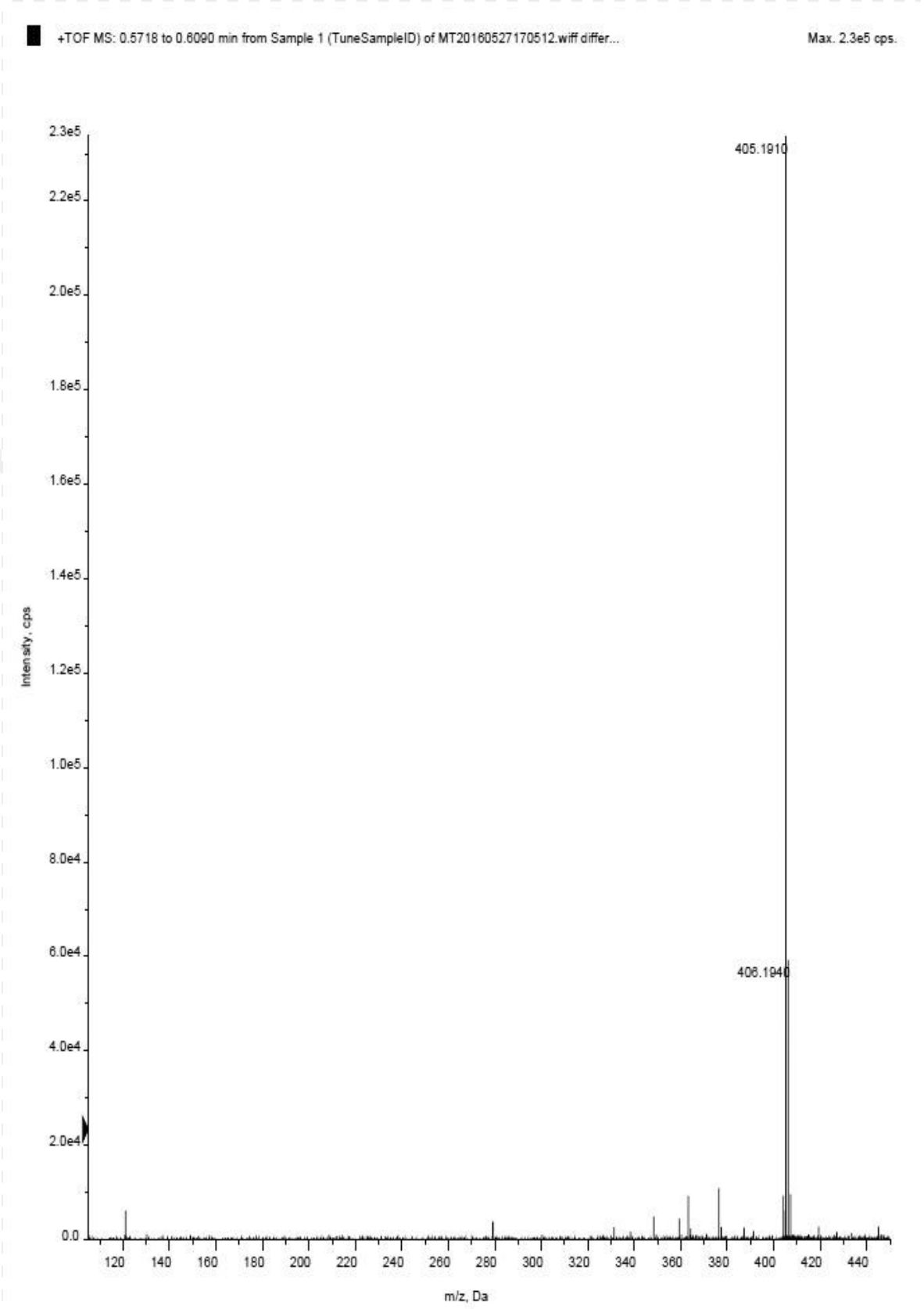
Şekil 5.2. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(2,1-fenilen))diasetamid IR Spektrumu



Şekil 5.3. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(2,1-fenilen))diasetamid ^{1}H-NMR spektrumu



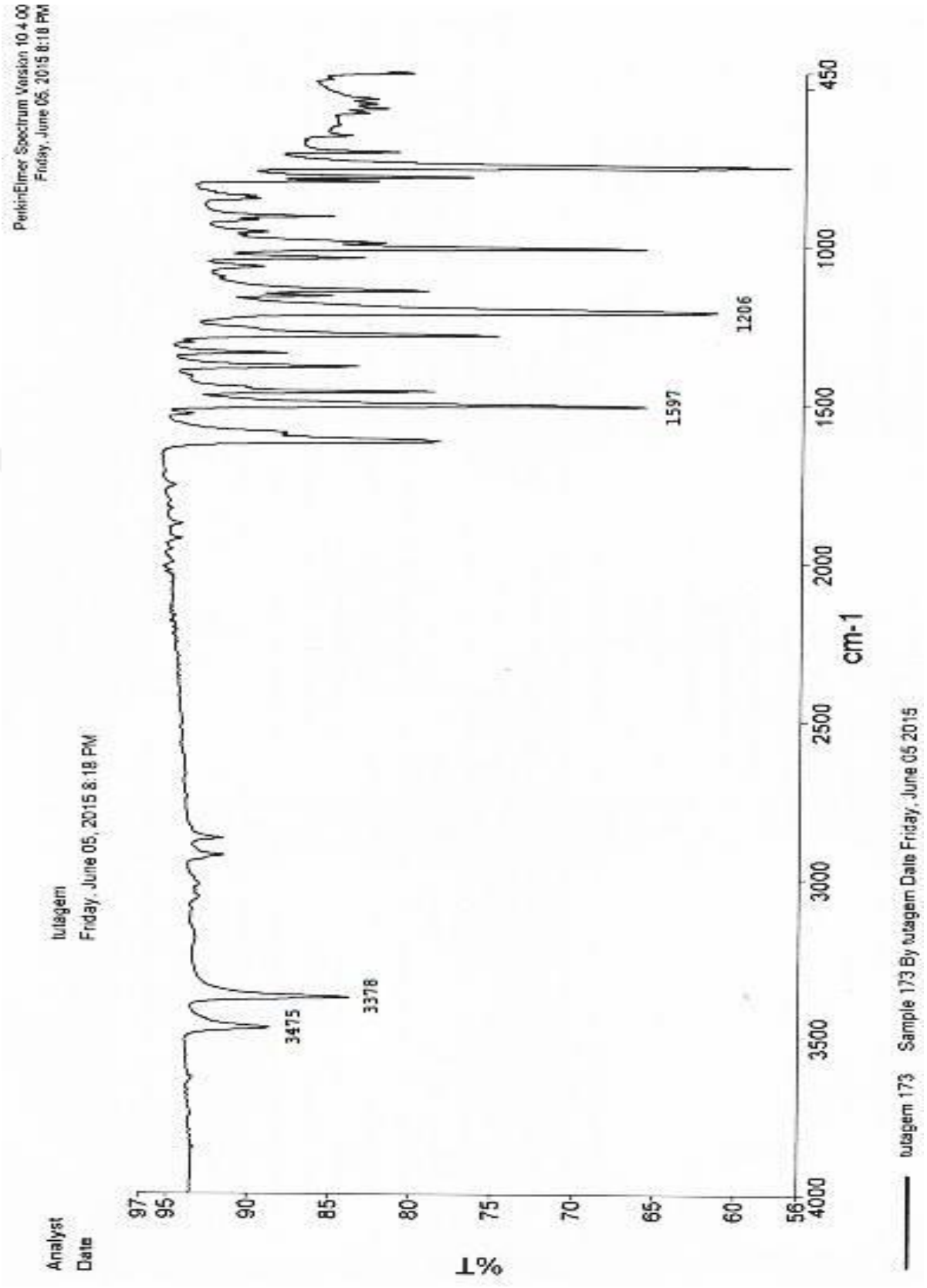
Şekil 5.4. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(2,1-fenilen))diasetamid ^{13}C-NMR spektrumu



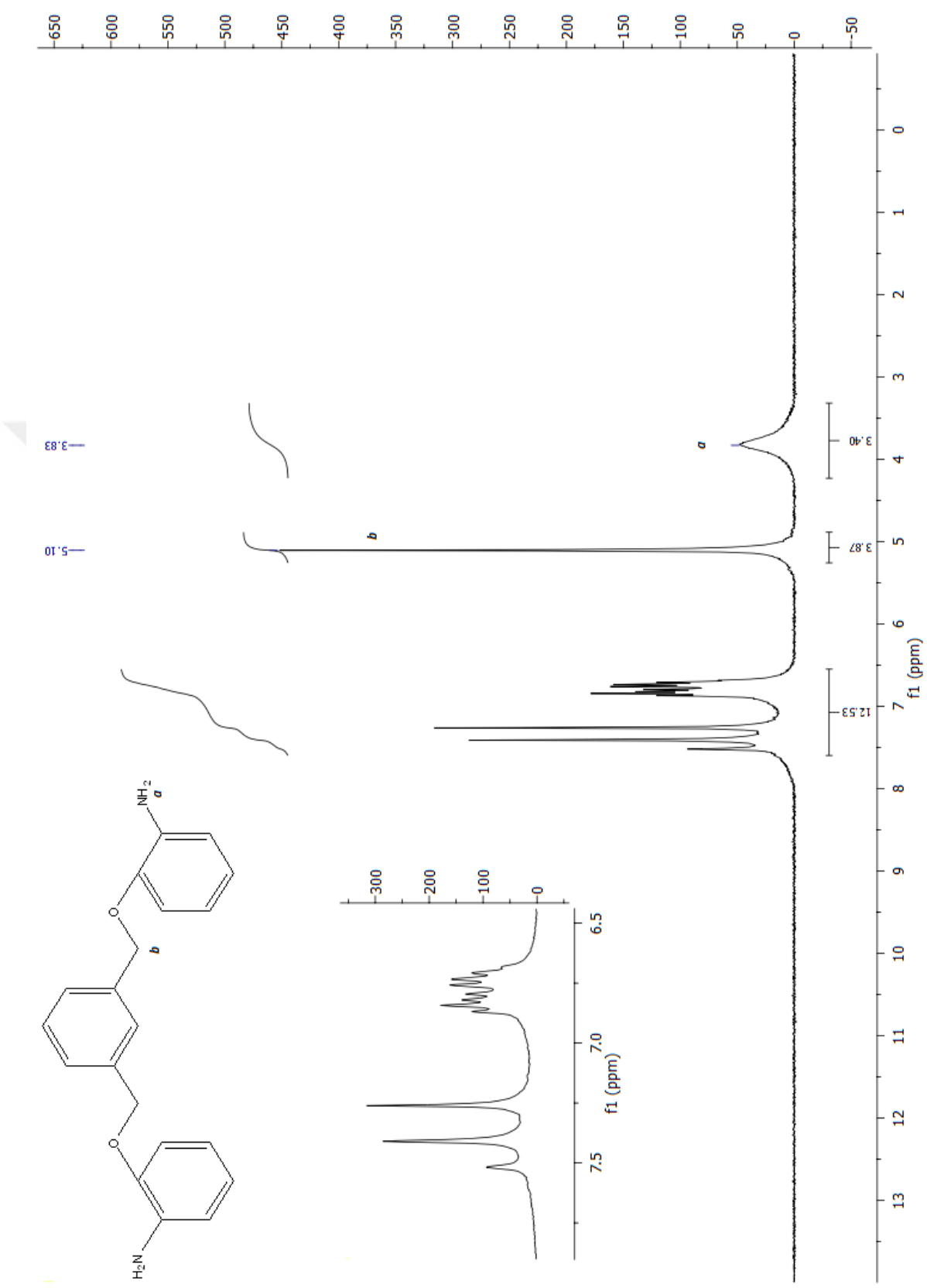
Şekil 5.5. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(2,1-fenilen))diasetamid Q-TOF Spektrumu

5.2. 2-(3-((2-aminofenoksi)metil)benziloksi)benzenamin (4)'e ait sonuçlar

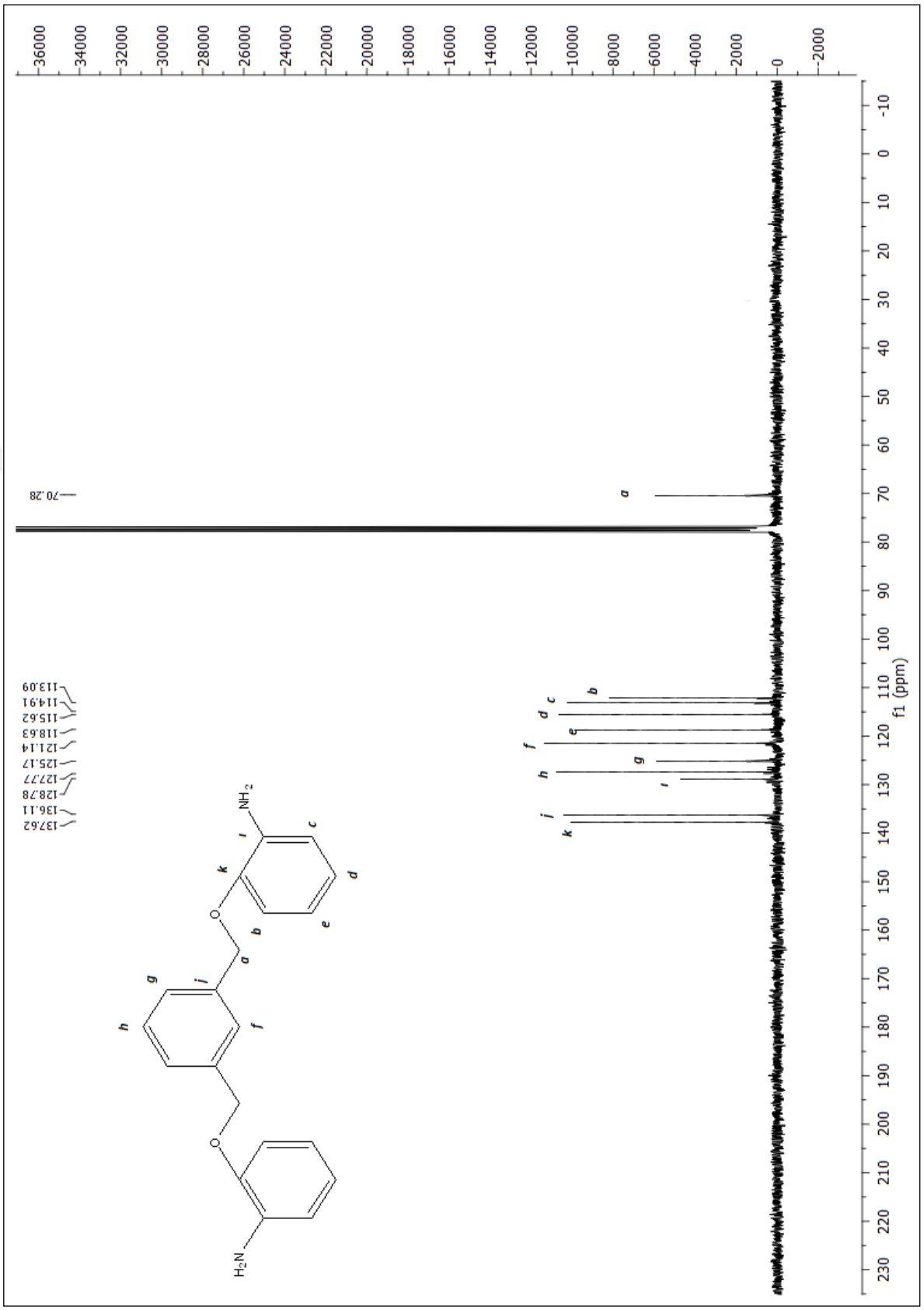
Bileşik N,N'(((1,3fenilenbis(metilen)) bis(oksi)) bis(2,1-fenilen)) diasetamid **(3)**'ün NaOH ile indirgenmesi sonucu bileşik 2-(3-((2-aminofenoksi)metil)benziloksi) benzenamin **(4)** elde edilmiştir. Bileşik **(4)**'e ait IR spektrumunda 3475 ve 3378 cm^{-1}'de sekonder amin -NH_2'e ait karekteristik 2 pik, 3000-2800 cm^{-1}'de aromatik halkaya ait alifatik -C-H pikleri, 1597 cm^{-1}'de aromatikliğe ait -C=C piki, 1206 cm^{-1}'de -C-O piki görülmüştür. Bileşik **(4)**'e ait ^{1}H-NMR spektrumuna bakıldığında 3.83 ppm'de a ile gösterilen pik –NH_2'ye ait piktir ve integrali 4'tür. 5,10 ppm'de b ile gösterilen singlet pik oksijene bağlı –CH_2'ye aittir ve integrali 4'tür. 6.7 ppm ve 7.6 ppm aralığındaki pikler aromatik halkaya ait multiplet piklerdir ve integrali 12'dir. Bileşik **(4)**'e ait ^{13} C-NMR spektrumunda 70.28 ppm de a ile gösterilen pik oksijene bağlı –CH_2'ye ait karbon pikidir. Aromatik halkaya ait karbonları gösteren pikler b,c,d,e,f,g,h,I,j,k ile gösterilmekte ve değerleri sırasıyla 113.09 ppm, 114.91 ppm, 115.62 ppm, 118.63 ppm, 121.14 ppm, 125.17 ppm, 127.77 ppm, 128.78 ppm, 136.11 ppm, 137.62 ppm'dir. Yapıda toplam 11 adet karbon piki görülmektedir. Bileşik **(4)**'e ait Q-TOF spektrumunda hesaplanan değer ile analiz sonucu elde edilen değerin $C_{20}H_{20}N_2O_2$, ([**(4)**+H]$^{+}$:321.1711) uyumlu olduğu görülmüştür. Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir. IR spektrumuna bakıldığında 3288 cm^{-1} de –N-H pikinin kaybolması ve yerine 3475 ve 3378 cm^{-1}'de karakteristik -NH_2 pikinin oluşması, 1658 cm^{-1}'deki karbonil pikinin kaybolması, ^{1}H NMR spektrumunda 2.15 ppm'de karbonile bağlı -CH_3'e ait pikin kaybolması ve 3.83 ppm'de singlet -NH_2 pikinin oluşması, ^{13}C NMR spektrumunda 169.04 ppm'de karbonil karbonunu ve 24.57 ppm'deki -CH_3'ü gösteren piklerin kaybolması ve beklenilen yapıya paralel olarak toplam 11 tane karbon pikinin gözlenmesi yapımızın oluştuğunu göstermektedir.



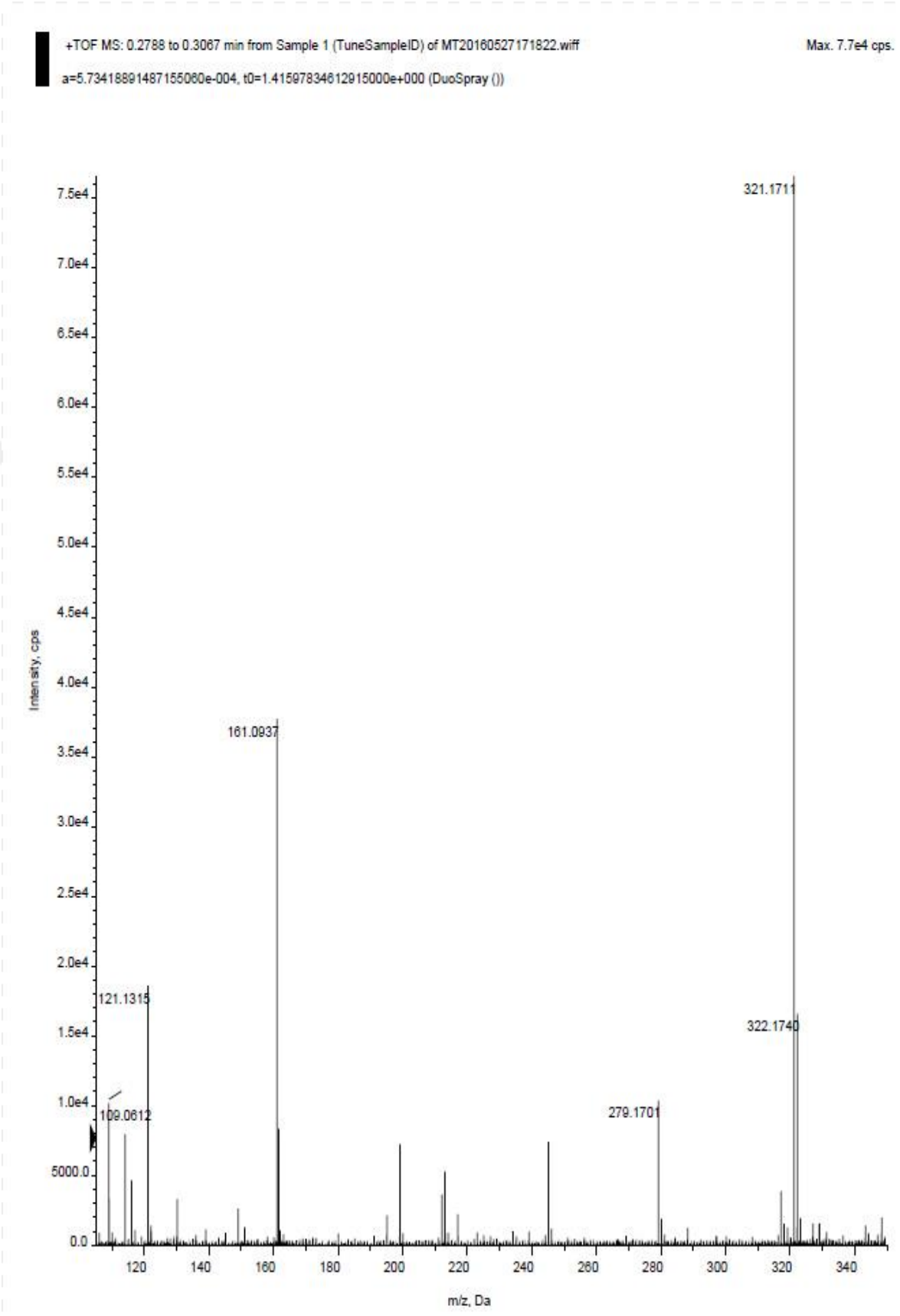
Şekil 5.6. 2-(3-((2-aminofenoksi)metil)benziloksi)benzenamin IR Spektrumu



Şekil 5.7. 2-(3-((2-aminofenoksi)metil)benziloksi)benzenamin ^{1}H-NMR Spekturumu



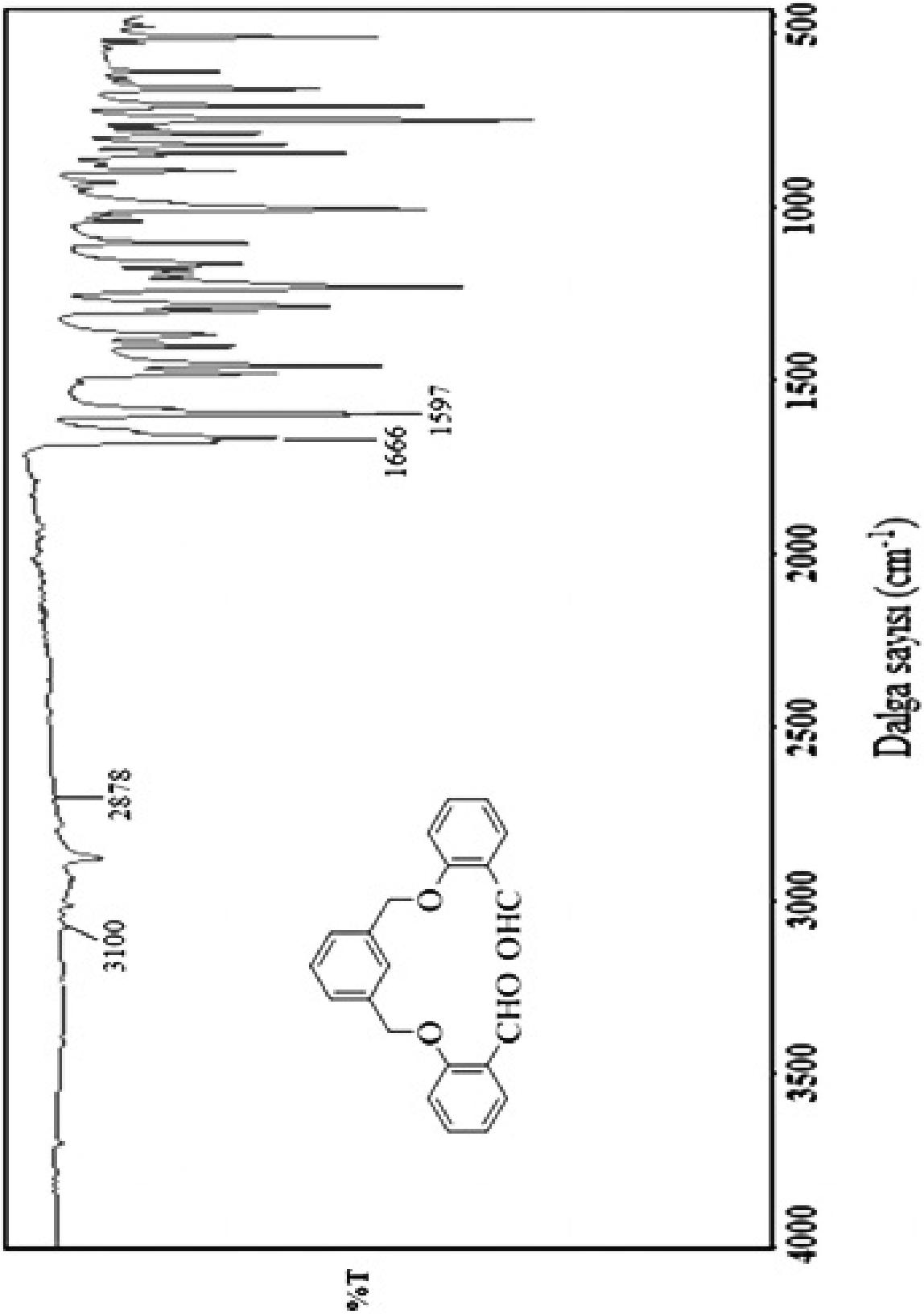
Şekil 5.8. 2-(3-((2-aminofenoksi)metil)benziloksi)benzenamin ^{13}C-NMR Spektrumu



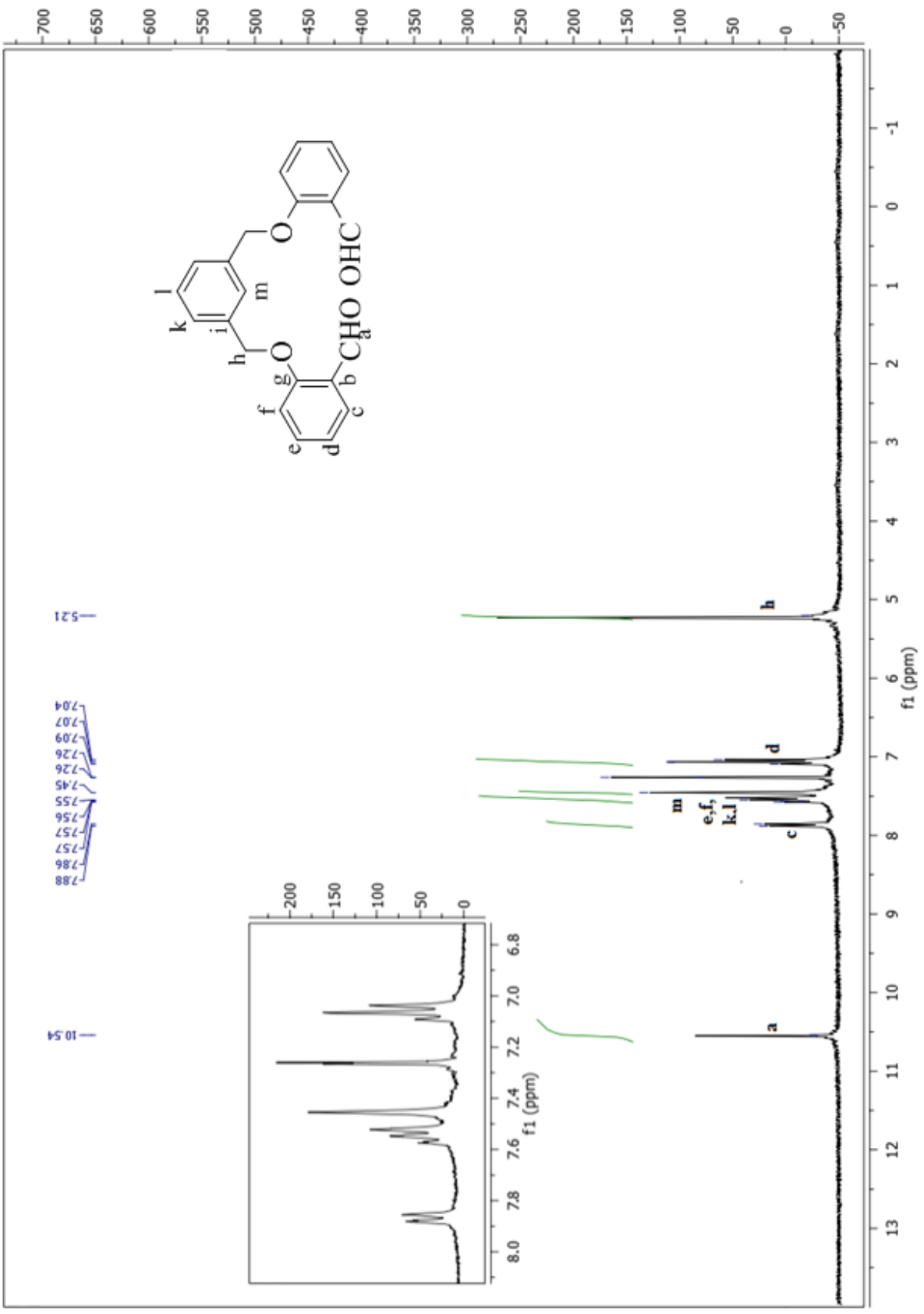
Şekil 5.9. 2-(3-((2-aminofenoksi)metil)benziloksi)benzenamin Q-TOF Spektrumu

5.3. 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bisoksi))dibenzaldehit (6)'e ait sonuçlar

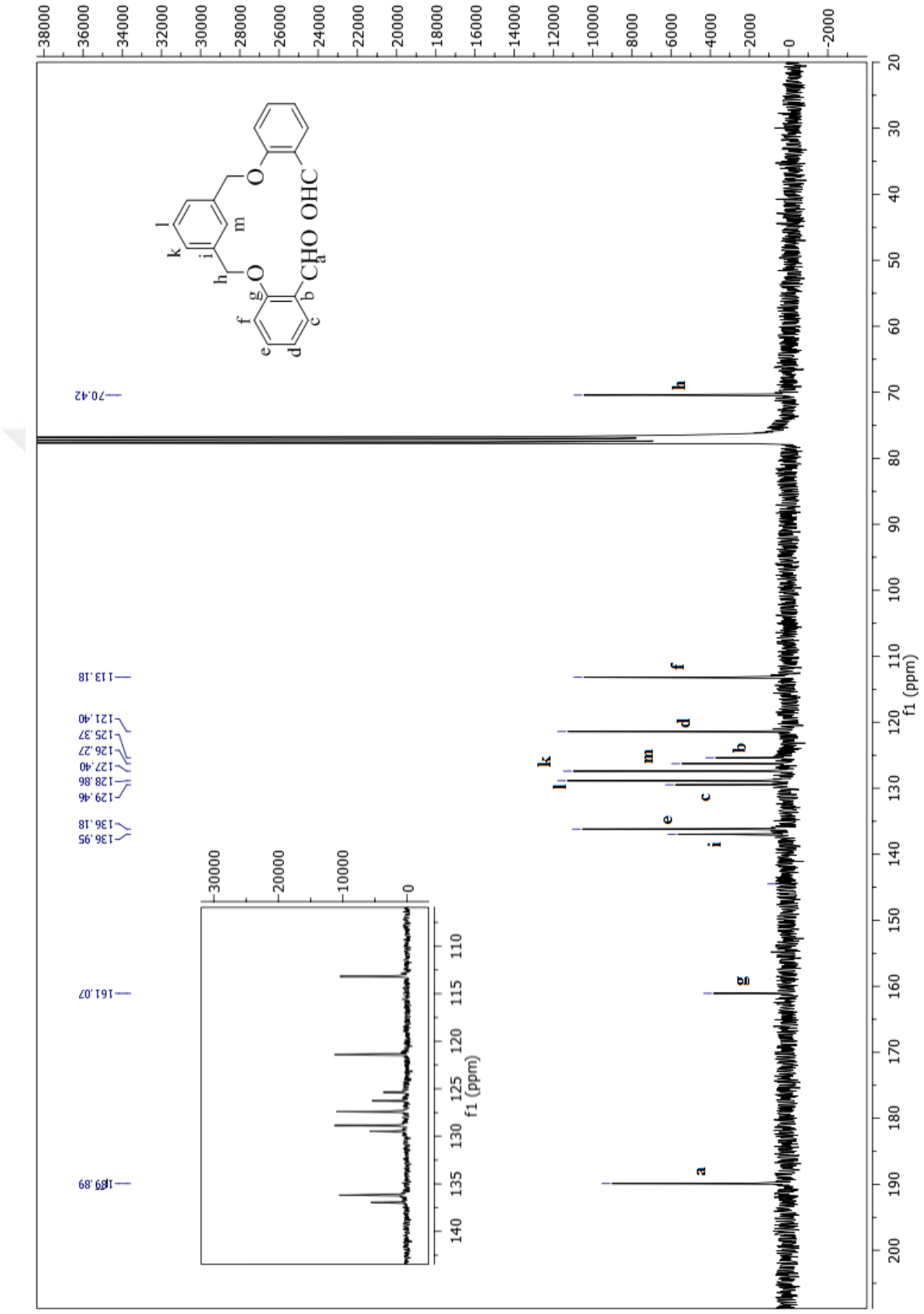
2-hidroksibenzaldehit **(5)** ve 1,3 bis(bromometil)benzen **(2)**'nin reaksiyona girmesiyle 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bisoksi))dibenzaldehit **(6)** elde edilmiştir. Bileşik **(6)**'ya ait IR spektrumuna bakıldığında 1666 cm^{-1}'de aldehit grubunun keskin -C=O piki, 3100-2878 cm^{-1}'de aromatik halkaya ait -C-H pikleri, 1597 cm^{-1}'de aromatikliğe ait -C=C piki görülmüştür. **(6)**'ya ait ^{1}H NMR spektrumunda 5.21 ppm'de h ile gösterilen singlet pik oksijene bağlı $–CH_2$'ye ait hidrojen pikidir ve integrali 4'tür. 7.07 ppm'de d ile gösterilen triplet pik aromatik halkaya aittir ve integrali 2'dir. 7.45 ppm'de m ile gösterilen singlet pik aromatik halkaya aittir ve integrali 1'dir.7.86-7.55 ppm'de e,f,k,l pikleri aromatik halkaya ait multiplet piklerdir ve integrali 7'dir. 7.88 ppm'de c ile gösterilen dublet pik aromatik halkaya aittir ve integrali 2'dir. 10.54 ppm'de a ile gösterilen singlet pik aldehite aittir ve integrali 2'dir. **(6)**'ya ait ^{13}C NMR spektrumunda karbonil grubunun karbon piki 189.89 ppm'deki a ile gösterilen piktir. Oksijene baglı $–CH_2$ grubunu temsil eden h ile gösterilen pikin değeri 70.42 ppm'dir. Aromatik halkaya ait karbonları gösteren pikler sırasıyla g,i,e,c,l,k,m,b,d,f ile gösterilmekte ve değerleri sırasıyla 161.07 ppm, 136.95 ppm, 136.18 ppm, 129.46 ppm, 128.86 ppm, 127.40 ppm, 126.27 ppm, 125.37 ppm, 121.40 ppm, 113.18 ppm'dir. Toplamda 12 pik görülmektedir. Bileşik **(6)**'e ait Q-TOF spektrumunda hesaplanan değer ile analiz sonucu elde edilen değerin $C_{22}H_{18}O_4$, ([**(6)**+H]$^{+}$:347.12) uyumlu olduğu görülmüştür. Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir.IR spektrumunda 1666 cm^{-1}'de -C=O pikinin görülmesi, ^{1}H NMR spektrumunda salisil aldehit bileşiğine ait olan 11.02 ppm'deki singlet OH pikinin kaybolması, 9.88 ppm de bulunan karbonil hidrojenine ait olan singlet pikin 10.54 ppm'e kayması ve 1,3-bis(bromometil)benzen bileşiğine ait olan $-CH_2$ pikinin 4.52 ppm'den 5.21 ppm değerine kayması, ^{13}C NMR spektrumunda 70.42 ppm'de $-CH_2$ pikinin, 189.89 ppm'de -C=O piki ve toplamda 12 karbona ait piklerin görülmesi yapının elde edildiğini ispatlamaktadır.



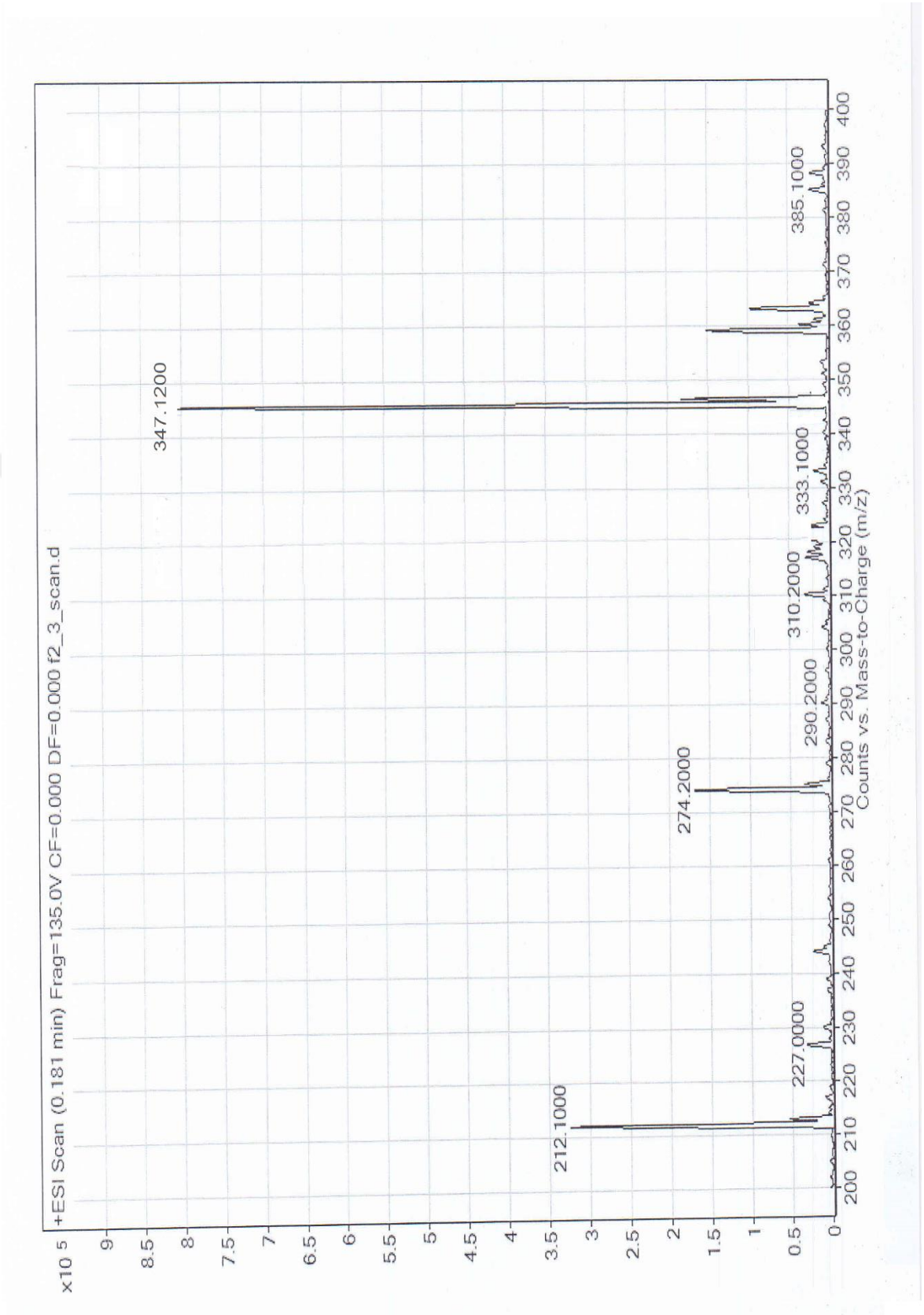
Şekil 5.10. 2,2’-((1,3-fenilenbis(metilen))bisoksi))dibenzaldehit IR Spektrumu



Şekil 5.11. 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bisoksi))dibenzaldehit ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.12. 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bisoksi))dibenzaldehit [13] C-NMR Spektrumu

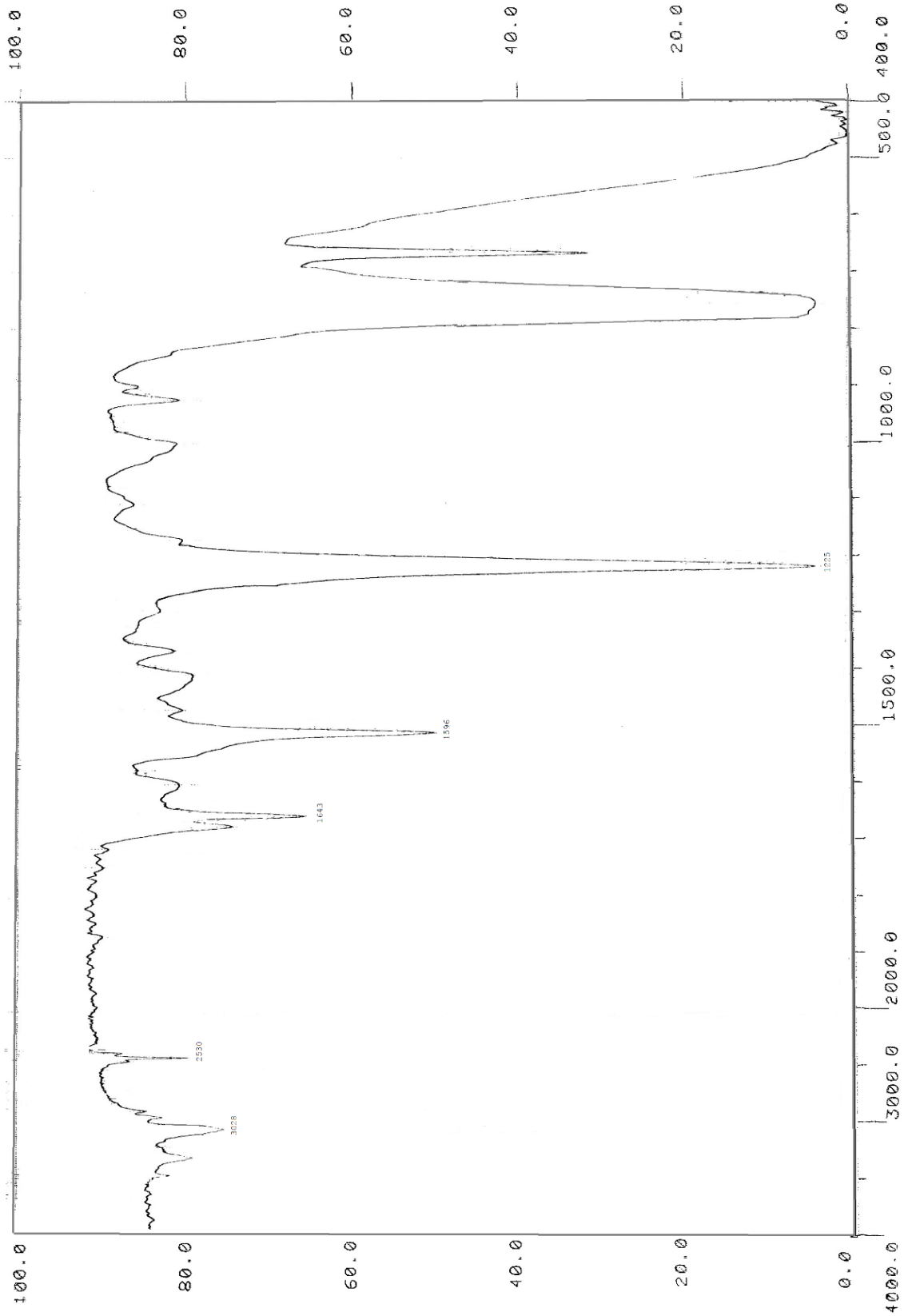


Şekil 5.13. 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bisoksi))dibenzaldehit LC-MSMS Spektrumu

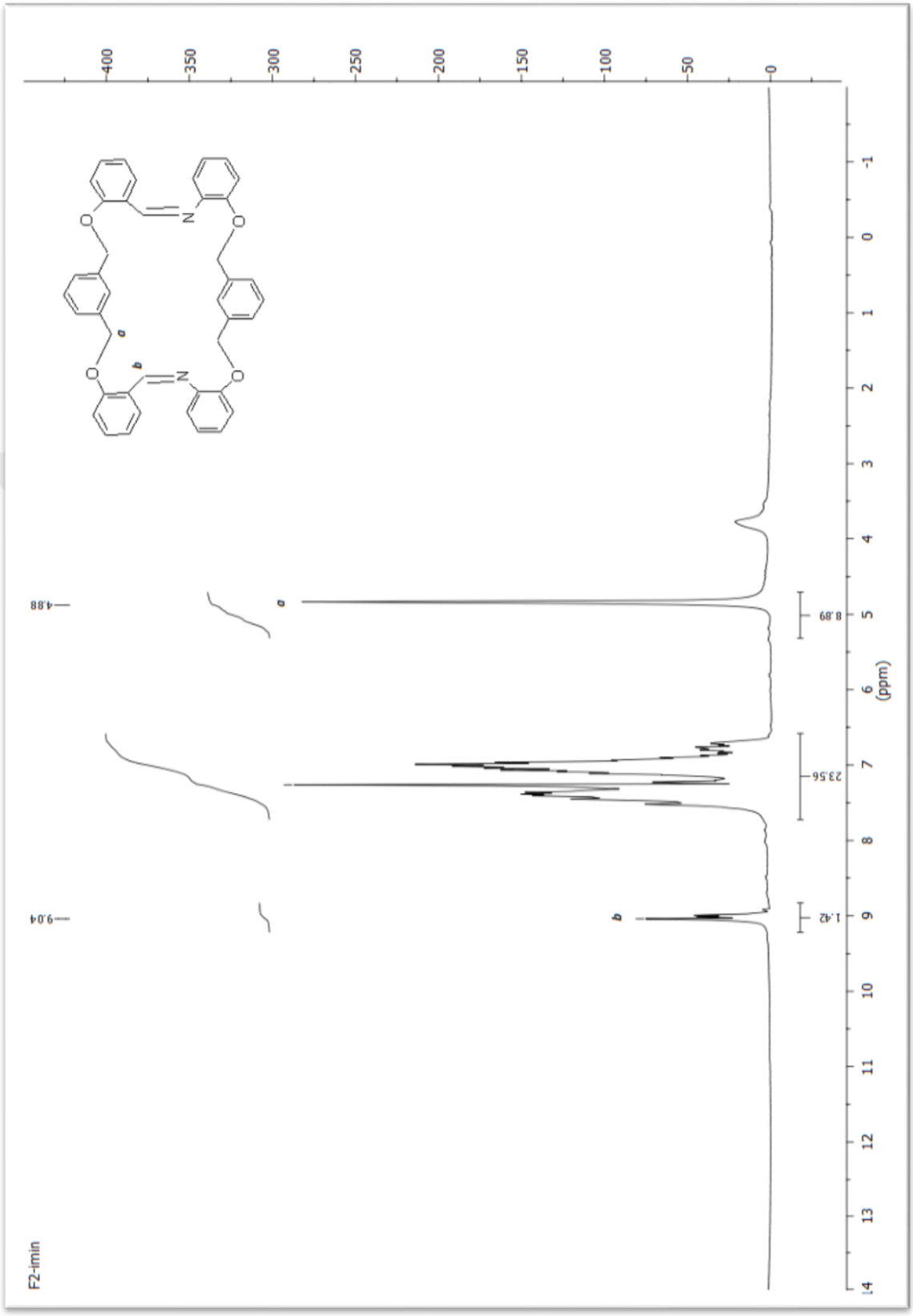
5.4. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan (L^I)'e ait sonuçlar

2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit **(6)** ile 2-(3-((2-aminofenoksi) metil)benziloksi)benzenamin **(4)**'ün reaksiyonundan elde edilen Schiff bazına ait IR spektrumuna bakıldığında 3040-2800 cm^{-1} arasında aromatik halkaya ait alifatik –C-H pikleri, 1643 $cm^{-1'}$ de imine ait keskin -CH=N piki ve 1596 cm^{-1} de aromatikliğe ait -C=C piki ve 1216 cm^{-1}'de -C-O piki görülmektedir. **(L^I)**'e ait ^{1}H NMR spektrumuna bakıldığında 9.04 ppm'de b ile gösterilen singlet pik imin pikidir. 4.88 ppm'de a ile gösterilen singlet pik oksijene bağlı $–CH_2$'ye ait hidrojen pikidir ve integrali 8'dir. 6.86-8.17 ppm arasındaki pikler aromatik halkalara ait multiplet piklerdir. **(L^I)**'e ait ait ^{13}C NMR spektrumuna bakıldığında 70.34 ppm'de a ile gösterilen pik oksijene bağlı $–CH_2$ karbonunu göstermektedir. Aromatik halkaya ait karbonları gösteren pikler b,c,d,e,f,r,g,h,ı,j,s,k,l,m,n,o ile gösterilmekte ve değerleri sırasıyla 113.10 ppm, 114.81 ppm, 117.13 ppm, 121.06 ppm, 125.54 ppm, 127.00 ppm, 127.76 ppm, 128.54 ppm, 129.49 ppm, 137.21 ppm, 137.58 ppm, 143.45 ppm, 146.00 ppm, 151.15 ppm, 157.33 ppm, 161.36 ppm'dir. 167.99 ppm'de p ile gösterilen pik imin grubuna ait karbonu göstermektedir. IR spektrumuna bakıldığında 1666 cm^{-1}deki **(6)**'ya ait aldehit pikinin kaybolduğu onun yerine 1643 cm^{-1} de karakteristik imin pikinin -CH=N oluştuğu ve 3475 ve 3378 cm^{-1} de bulunan 2-(3-((2-aminofenoksi) metil)benziloksi)benzenamin **(4)**'e ait -NH_2 piklerinin kaybolduğu görüldü.

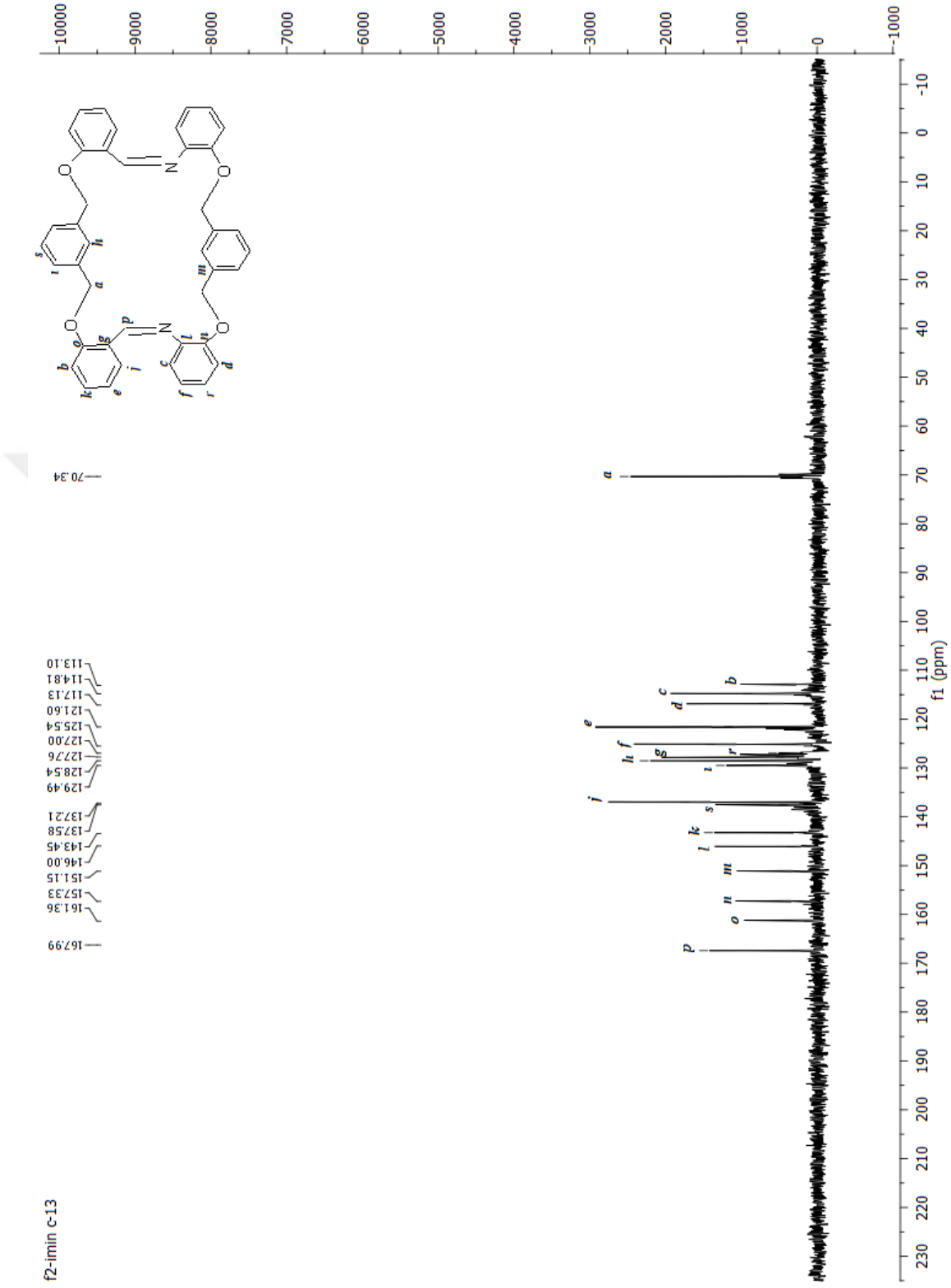
^{1}H NMR spektrumunda 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit **(6)** bileşiğine ait olan 10.54 ppm'deki aldehit pikinin kaybolduğu, 2-(3-((2-aminofenoksi) metil)benziloksi)benzenamin **(4)** bileşiğine ait olan 3.83 ppm'de bulunan -NH_2 pikinin kaybolduğu ve 9.04 ppm'de **(L^I)**'e ait imin pikinin oluştuğu görüldü. ^{13}C NMR spektrumunda **(6)**'ya ait 189.89 ppm'deki karbonil pikinin kaybolup 167.99 ppm'de **(L^I)**'e ait karbon pikinin oluşması ve toplamda 18 karbon pikinin görülmesi yapının elde edildiğini ispatlamaktadır. Q-TOF spektrumunda hesaplanan değer ile analiz sonucu elde edilen değerin $C_{42}H_{34}N_2O_4$, [(**L^I**+H)](631.1928) uyumlu olduğu görülmüştür. Bu da yapımızın elde edildiğini göstermektedir.



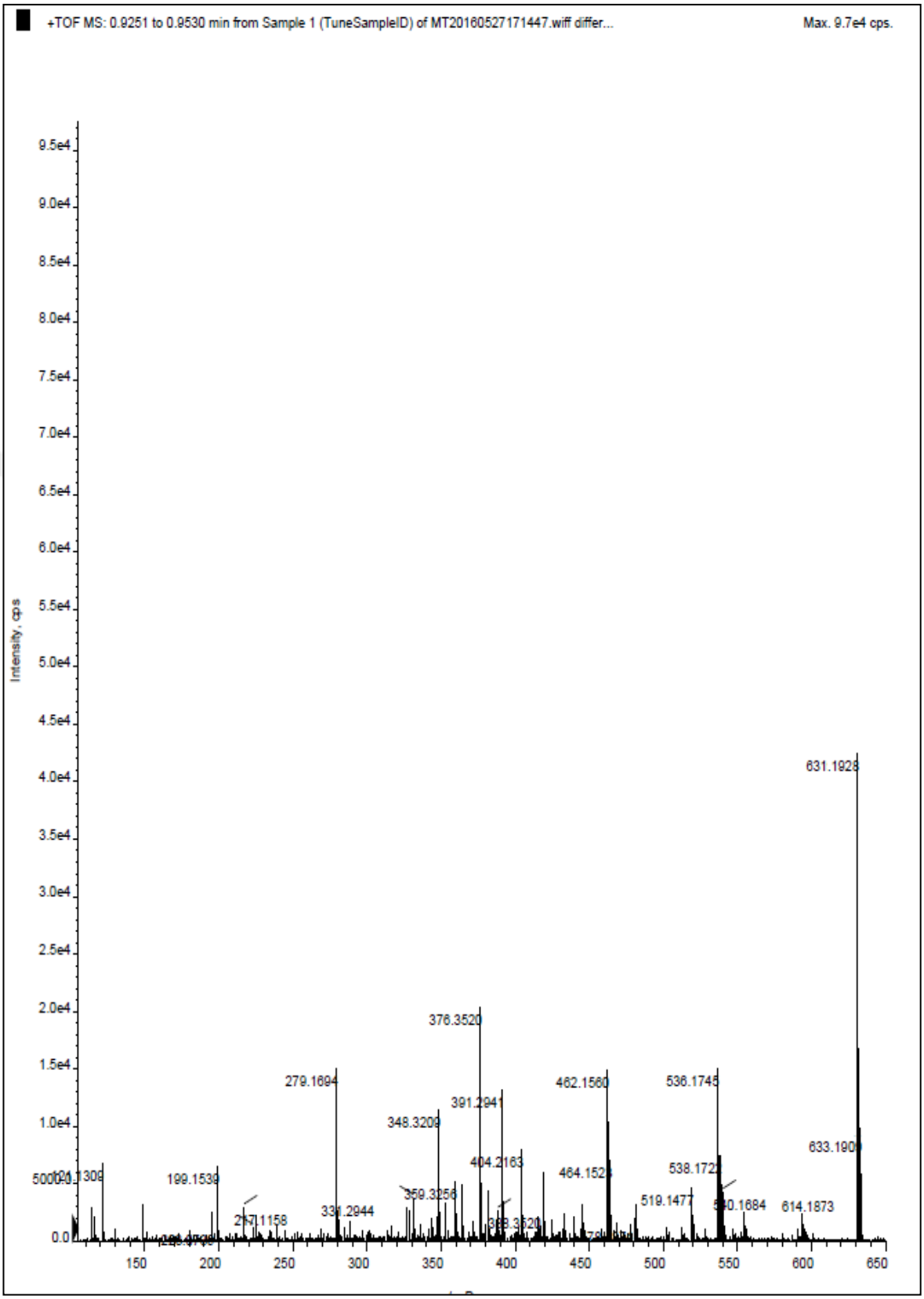
Şekil 5.14. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan IR Spektrumu



Şekil 5.15. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan ^{1}H-NMR Spektrumu



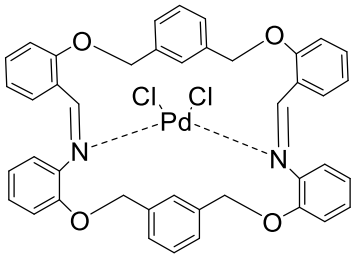
Şekil 5.16. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan ^{13}C-NMR Spektrumu



Şekil 5.17. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan Q-TOF Spektrumu

5.5. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan (L^I) adlı Schiff Bazı İçeren Bileşiğin Metal Kompleksleri

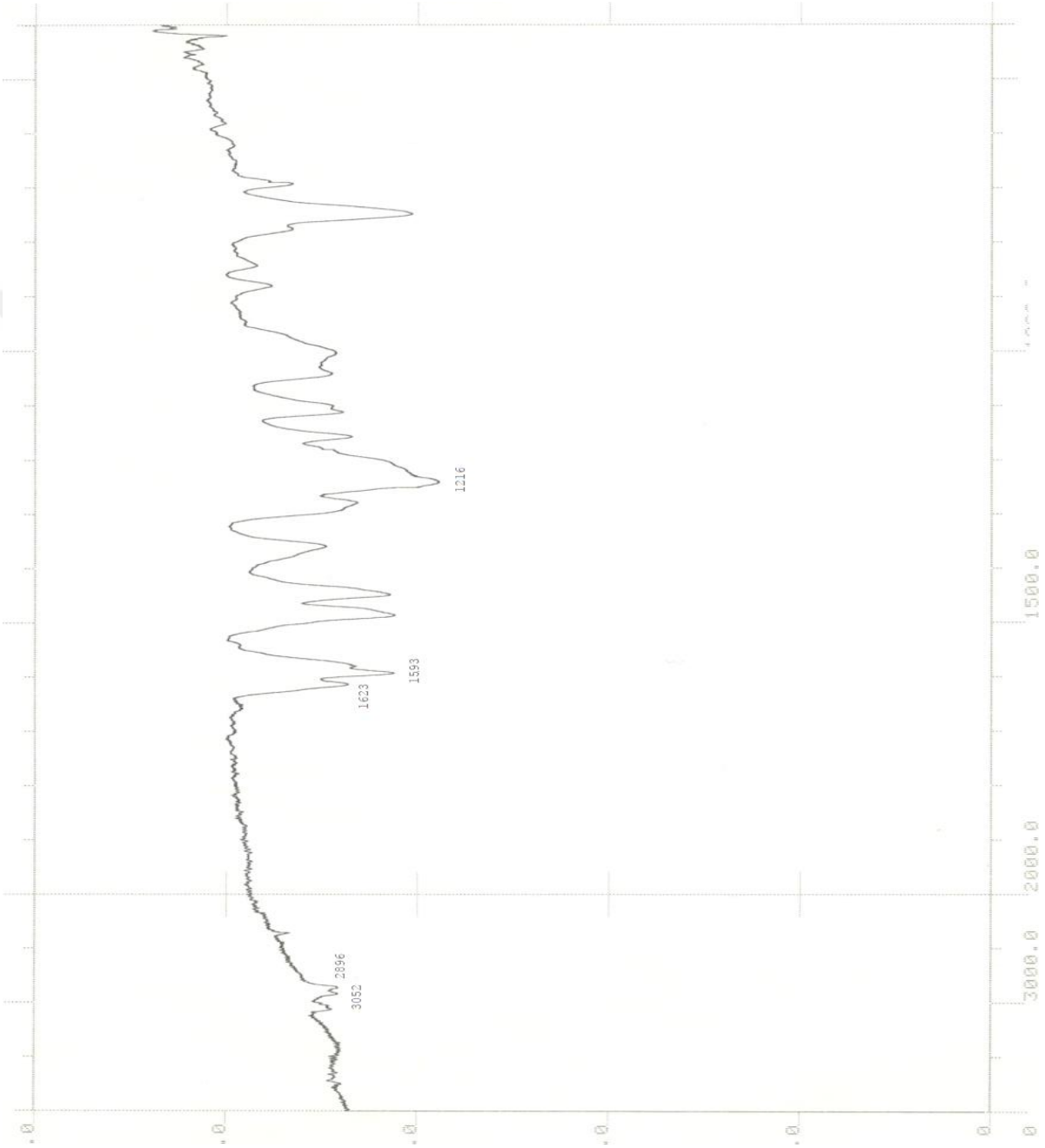
5.5.1 (L^I-Pd) Kompleksine ait sonuçlar



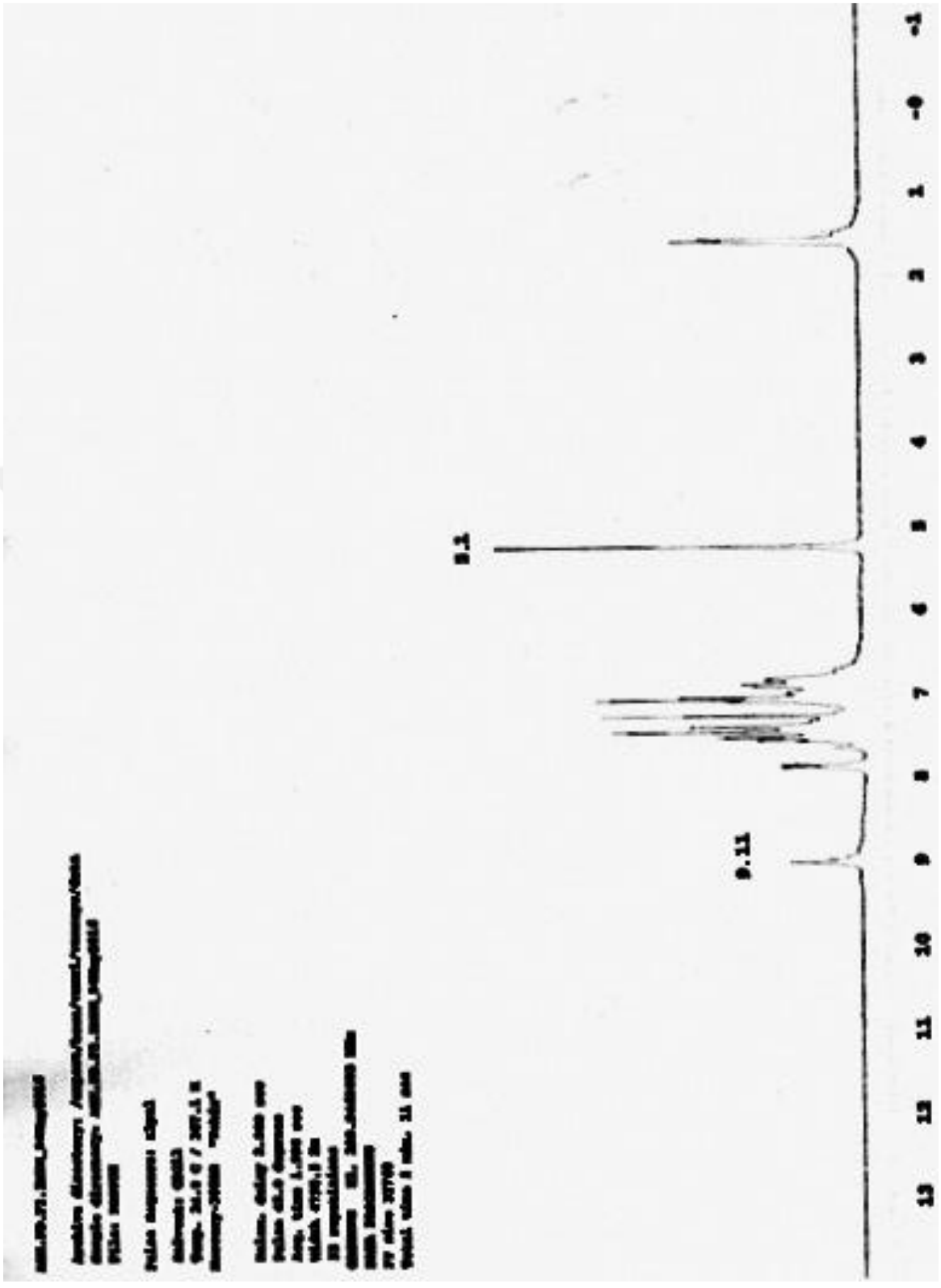
Şekil 5.18 (L^I-Pd) Kompleksinin yapısı

3052-2896 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait alifatik –CH pikleri, 1623 cm^{-1}'de imine ait -CH=N piki, 1593 cm^{-1}'de aromatikliğe ait -C=C piki ve 1216 cm^{-1}'de -C-O piki görülmüştür. Bileşik 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit **(6)**'e ait 10.54 ppm'de bulunan aldehitin hidrojenine ait singlet pikin kayboldugu, bileşik 2-(3-((2-aminofenoksi) metil)benziloksi)benzenamin **(4)**'e ait amin hidrojenini temsil eden, 3.83 ppm'de gösterilen, $–NH_2$ pikinin kaybolduğu ve 9.11 ppm'de **(L^I-Pd)** kompleksine ait imin pikinin oluştuğu görülmüştür. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan **(L^I)**'a ait ^{1}H-NMR spektrumunda 9.04 ppm'de gösterilen imin pikinin, 9.11 ppm'e kayması Pd'un yapıya iminden bağlandığını göstermektedir. Q-TOF spektrumunda hesaplanan değer ile analiz sonucu elde edilen değerin $C_{42}H_{34}N_2O_4PdCl_2$, [(**L^I-Pd**)+H](807.2789) uyumlu olduğu görülmüştür. Kompleksten yeterli miktarda krozeye konularak TG cihazıyla azot gazı altında yanması sağlanmıştır. Sıcaklık artışına karşı madde miktarındaki azalma miktarları verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi; başlangıçta bir nem kaybı olmamıştır. Daha sonra organik kısmın parçalanmaya devam ettiği böylelikle geriye %16.07 lik bir PdO'in kaldığı görülmüştür. Kompleksimiz için ölçülen manyetik moment değeri 0.13 BM'dur.Bu değere göre yapı diamanyetik özellikte olup, dsp^2 hibritleşmesi yapmış ve karedüzlemseldir (Gerloch, 1984). Kompleksimizin 10^{-3} M konsantrasyonlu DMSO çözeltisindeki molar iletkenlik değeri ölçülmüş ve 25.8 ºC sıcaklığında 7.7 µS/cm bulunmuştur. Bu değere bakıldığında elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerden çok düşük olduğu görülmüştür. Bu bileşiğin elektrolit özellikte

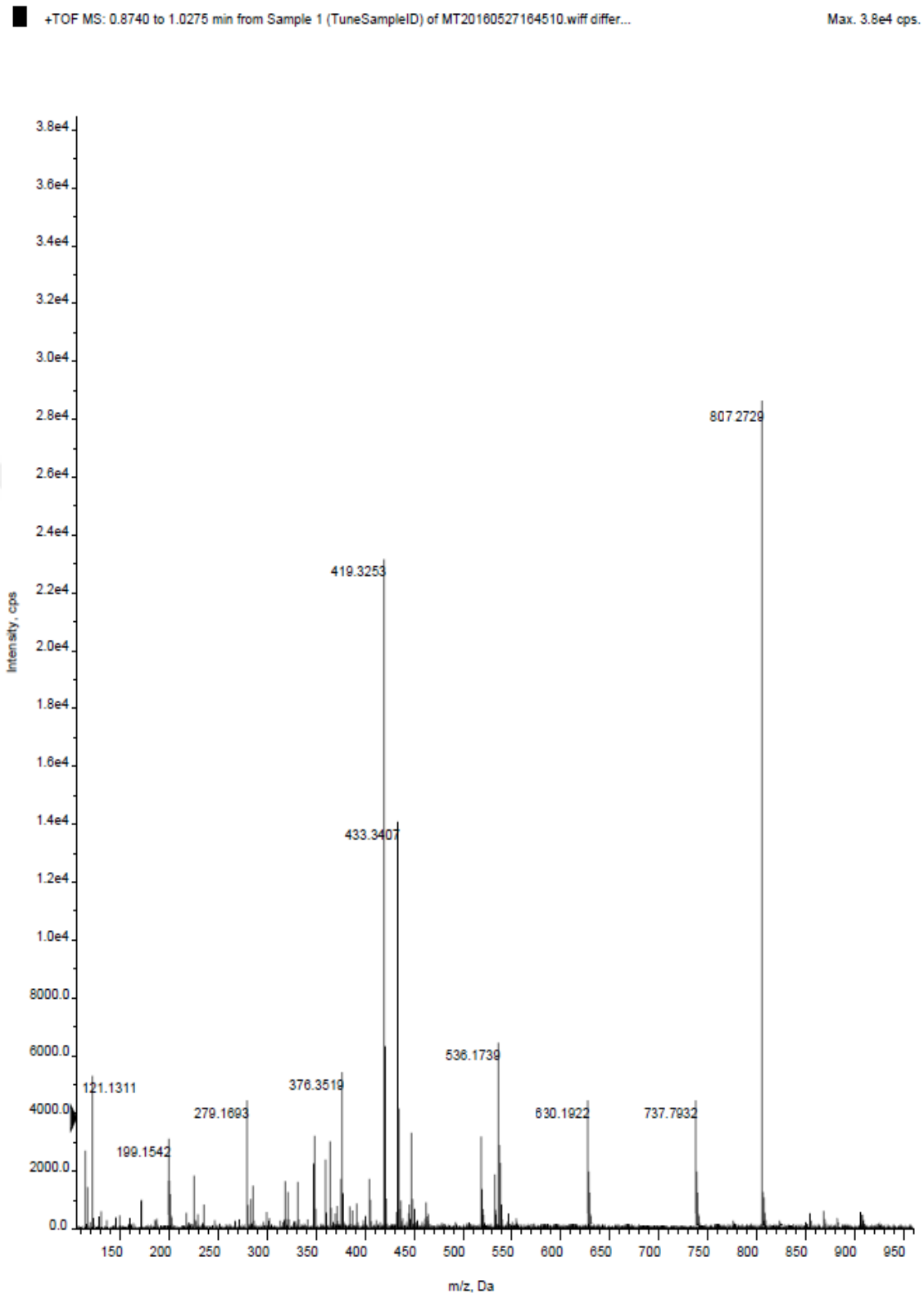
olmadığını gösterir. Kompleksin dış küresinde herhangi iyon bulunmamaktadır. (Geary 1971; Riyadh, Hasan, Enaam, & Dhuha, 2012). Yani oluşan komplekste 1:1 bağlanma söz konusudur. Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir.



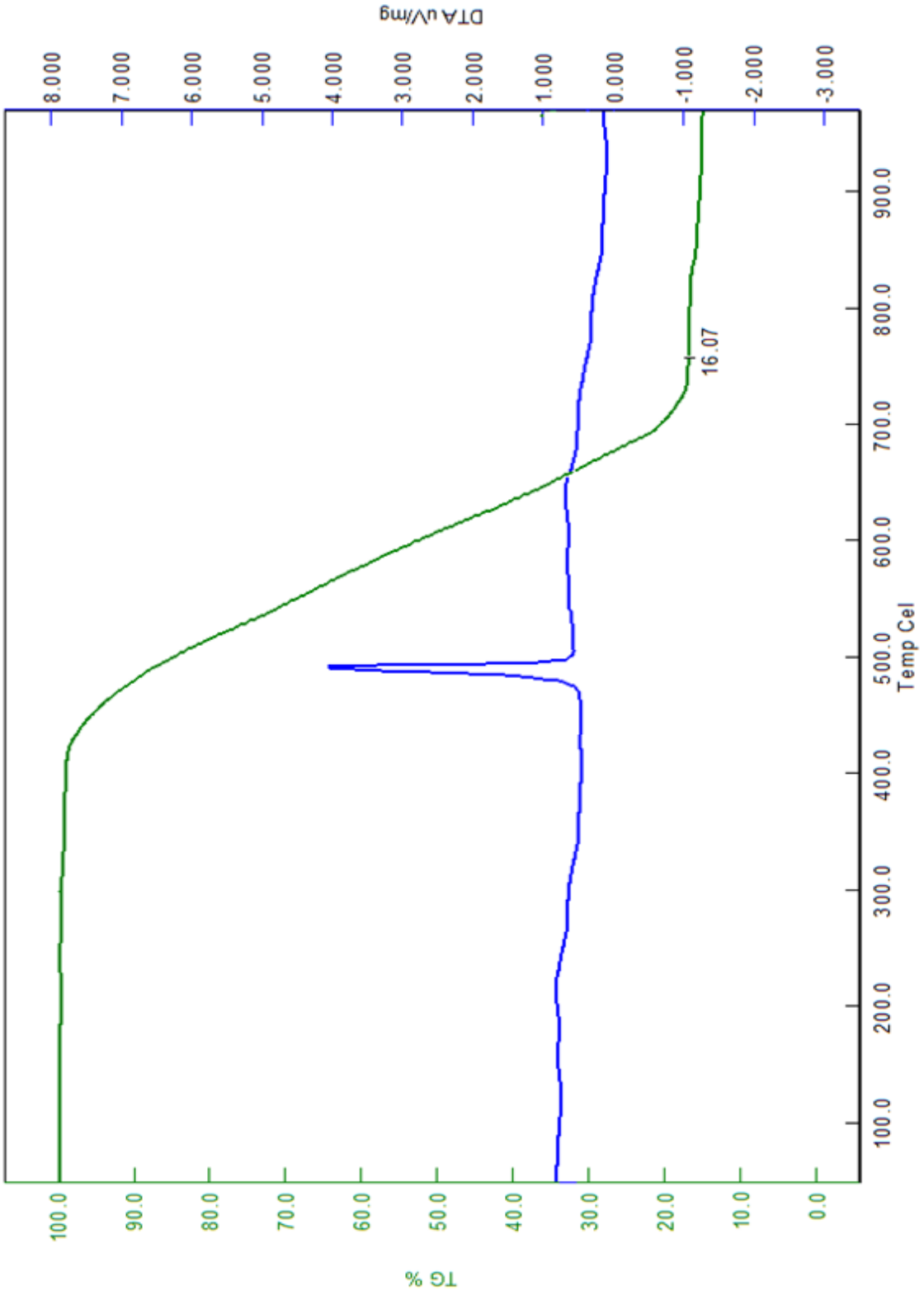
Şekil 5.19. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan'ın Pd bağlı kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 5.20. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan'ın Pd bağlı kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu

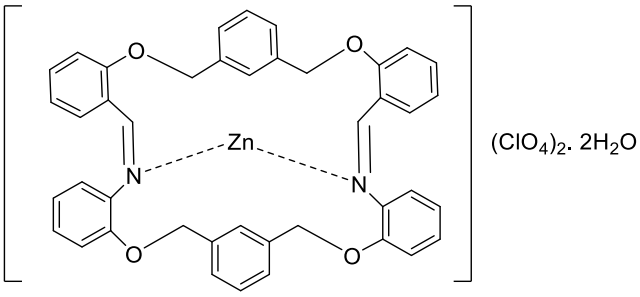


Şekil 5.21. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan'ın Pd bağlı kompkesinin Q-TOF Spektrumu



Şekil 5.22. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan'ın Pd bağlı kompkesinin TGA Spektrumu

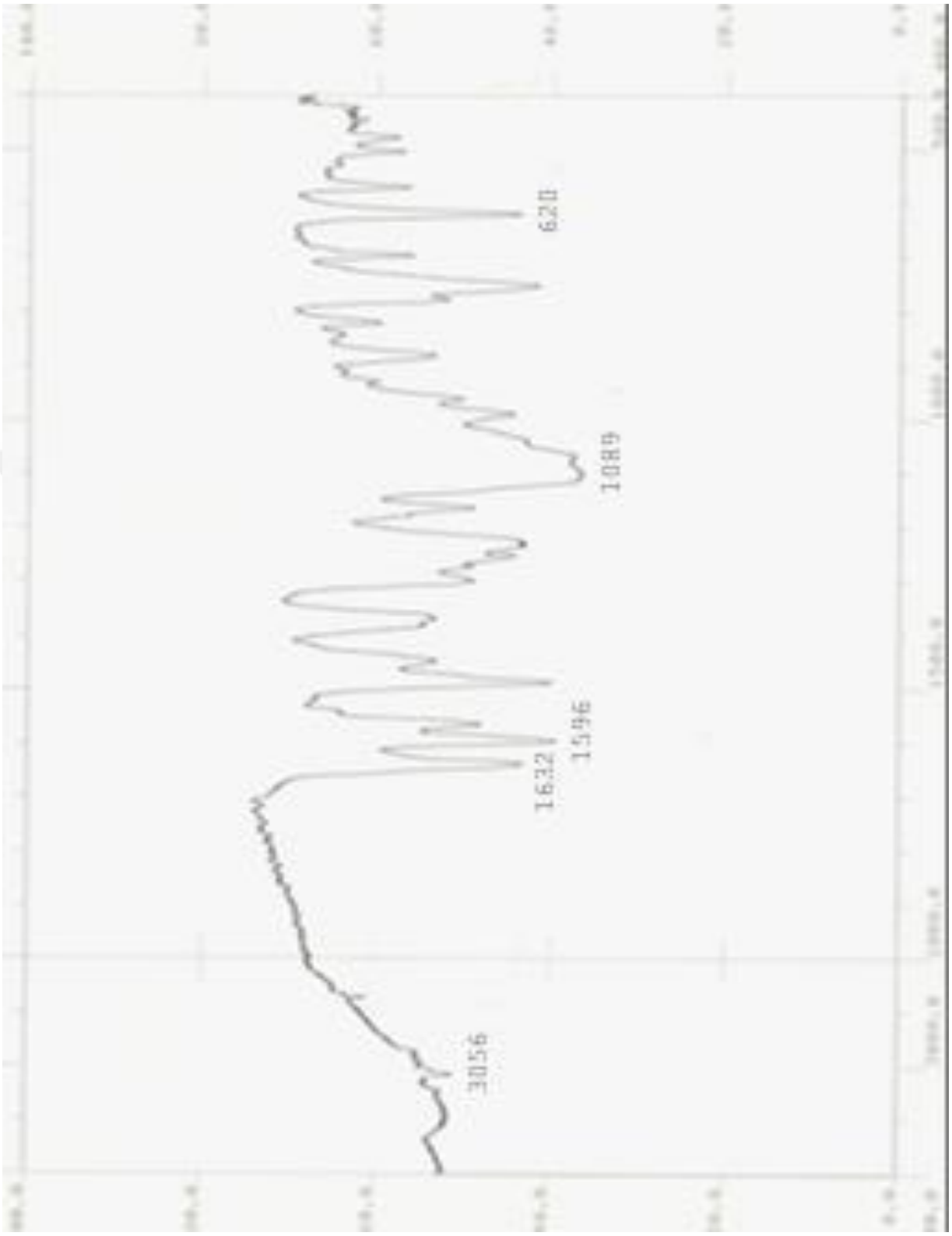
5.5.2. (L^I-Zn) Kompleksine ait sonuçlar



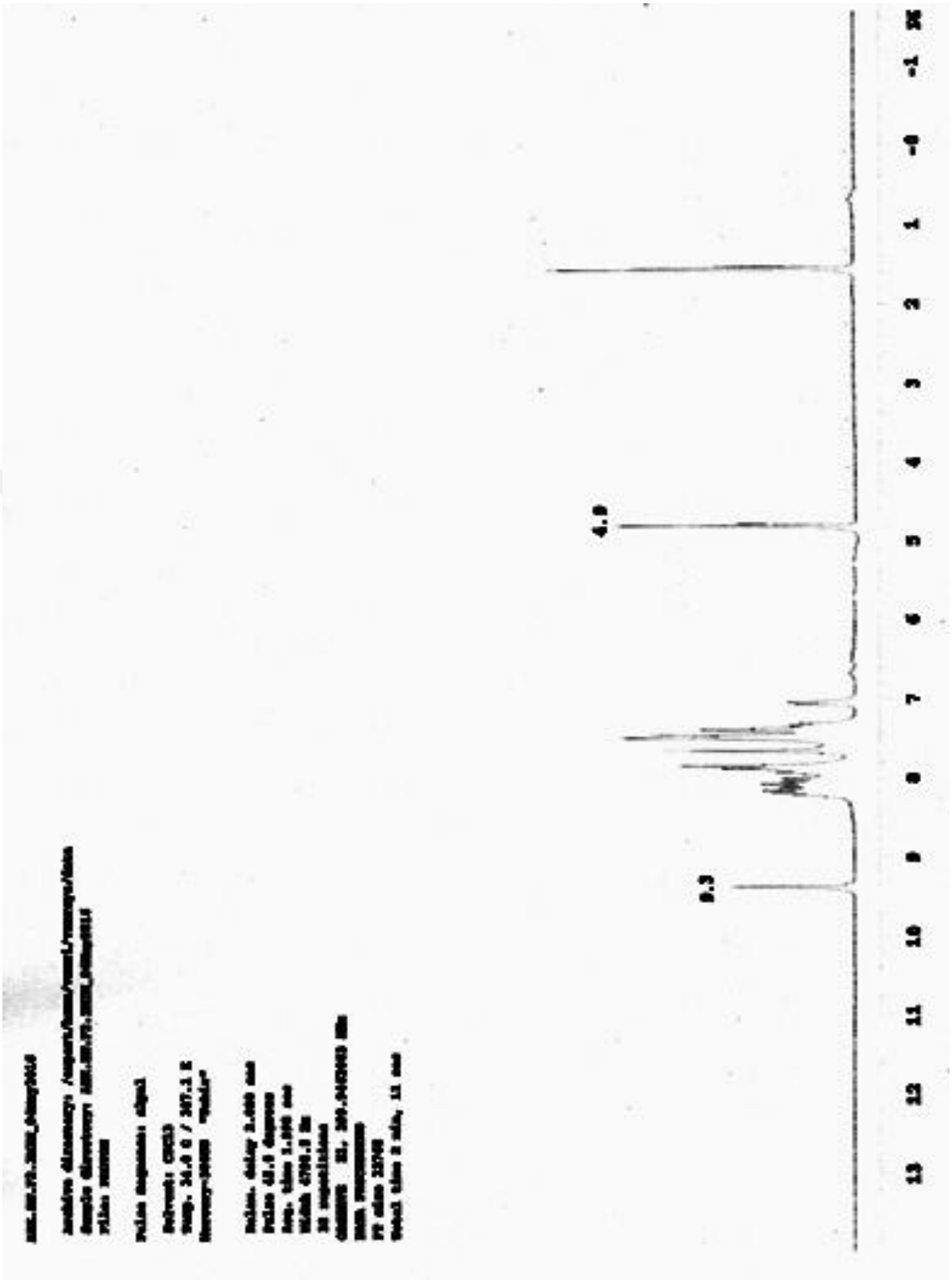
Şekil 5.23 (L^I-Zn) Kompleksinin yapısı

1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan **(L^I)** bileşiğinin Zn kompleksine ait IR spektrumuna bakıldığında, 3056-2800 cm^{-1} arasında aromatik halkaya ait alifatik -C-H pikleri, 1632 cm^{-1} de imine ait -CH=N piki, 1596 cm^{-1}' de aromatikliğe ait -C=C piki, 1216 cm^{-1}'de -C-O piki ve 1089, 620 cm^{-1}' de ise ClO_4^- pikleri görülmektedir. IR spektrumuna bakıldığında 1666 cm^{-1}deki 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen)) bis(oksi))dibenzaldehit **(6)**'e ait karbonil pikinin ve 3475 ve 3378 cm^{-1} de bulunan 2-(3-((2-aminofenoksi) metil)benziloksi)benzenamin **(4)**'e ait -NH_2 pikinin kaybolması, 1633 cm^{-1}'de **(L^I-Zn)** kompleksine ait karakteristik imin pikinin -CH=N ve 1089, 620 cm^{-1}'de ise ClO_4^- piklerinin oluşması kompleksin elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan **(L^I)**'a ait imin piki 1643cm^{-1}'de iken Çinko'nun bağlanması ile 1632 cm^{-1}'ye kaymıştır. ^{1}H NMR spektrumunda 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit **(6)**'e ait olan 10.54 ppm'deki aldehit yapısının hidrojenine ait singlet pikin kaybolduğu, 2-(3-((2-aminofenoksi) metil)benziloksi)benzenamin **(4)**'e ait olan 3.83 ppm'de bulunan NH_2 yapısına ait triplet pikin kaybolduğu ve 9.3 ppm'de **(L^I-Zn**)'ye ait imin pikinin oluştuğu görüldü. Ayrıca ^{1}H NMR spektrumuna bakıldığında 9.04 deki **(L^I)**'ya ait imin pikinin 9.3ppm'e kayması Zn'un iminden bağlandığı kanısını güçlendirmektedir. Kompleksten yeterli miktarda krozeye konularak TGA cihazıyla azot gazı altında yanması sağlanmıştır. Sıcaklık artışına karşı madde miktarındaki azalma miktarları verilmiştir. İlk olarak %2.2 'lik bir

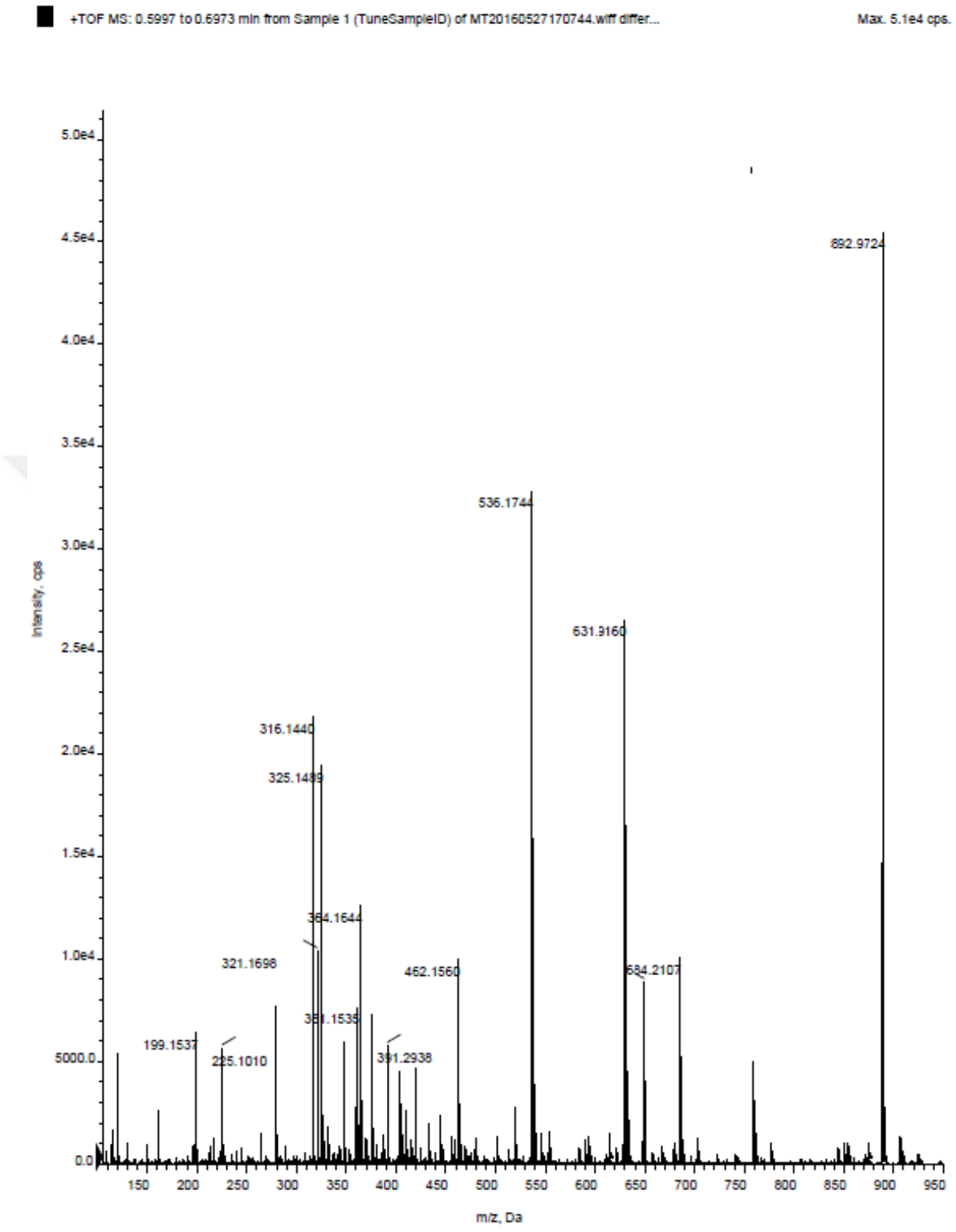
nem kaybı görülmüştür. Daha sonra organik kısmın parçalanmaya devam ettiği böylelikle geriye %10.80 lik ZnO'in kaldığı görülmüştür. Kompleksimizin 10^{-3} M konsantrasyonlu DMFA çözeltisindeki molar iletkenlik değeri ölçülmüş ve 25.8 ºC sıcaklığında 169.0 µS/cm bulunmuştur. Bu değere bakıldığında kompleksin 1:2 elektrolit olduğunu yani çözeltide üç iyonik tür bulunduğunu göstermektedir. Bu sonuç da önerdiğimiz yapıyı desteklemektedir (Geary 1971; Riyadh vd., 2012). Kompleksin alınan Q-TOF spektrumunda hesaplanan değerleri ile analiz sonucu elde edilen değerlerin [(**(L^I-Zn)**+H]$^+$; (892.9724) uyumlu olduğu görülmüştür. Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir.



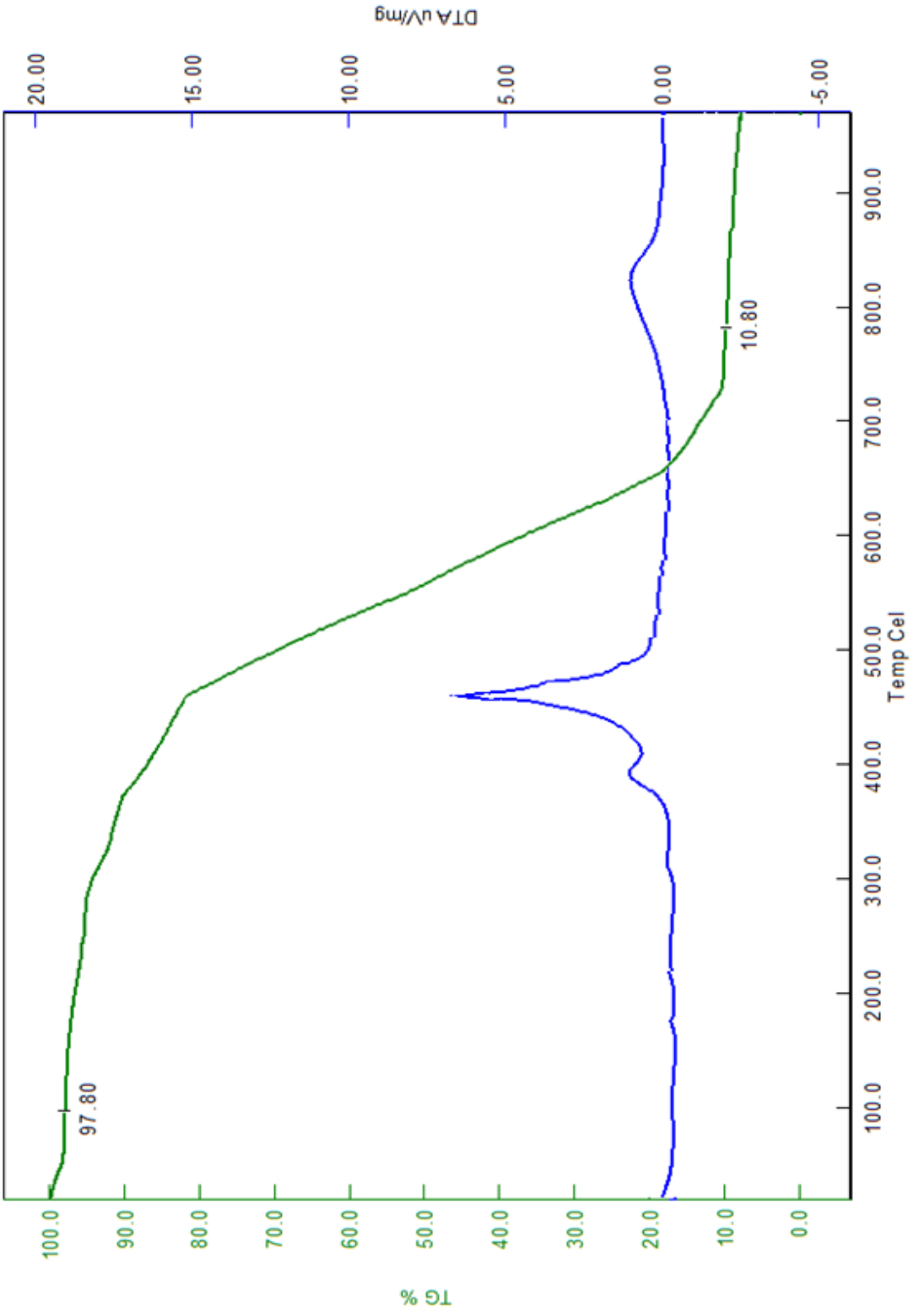
Şekil 5.24. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan'ın Zn bağlı kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 5.25. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan'ın Zn bağlı kompleksinin ^{1}H-NMR Spektrumu



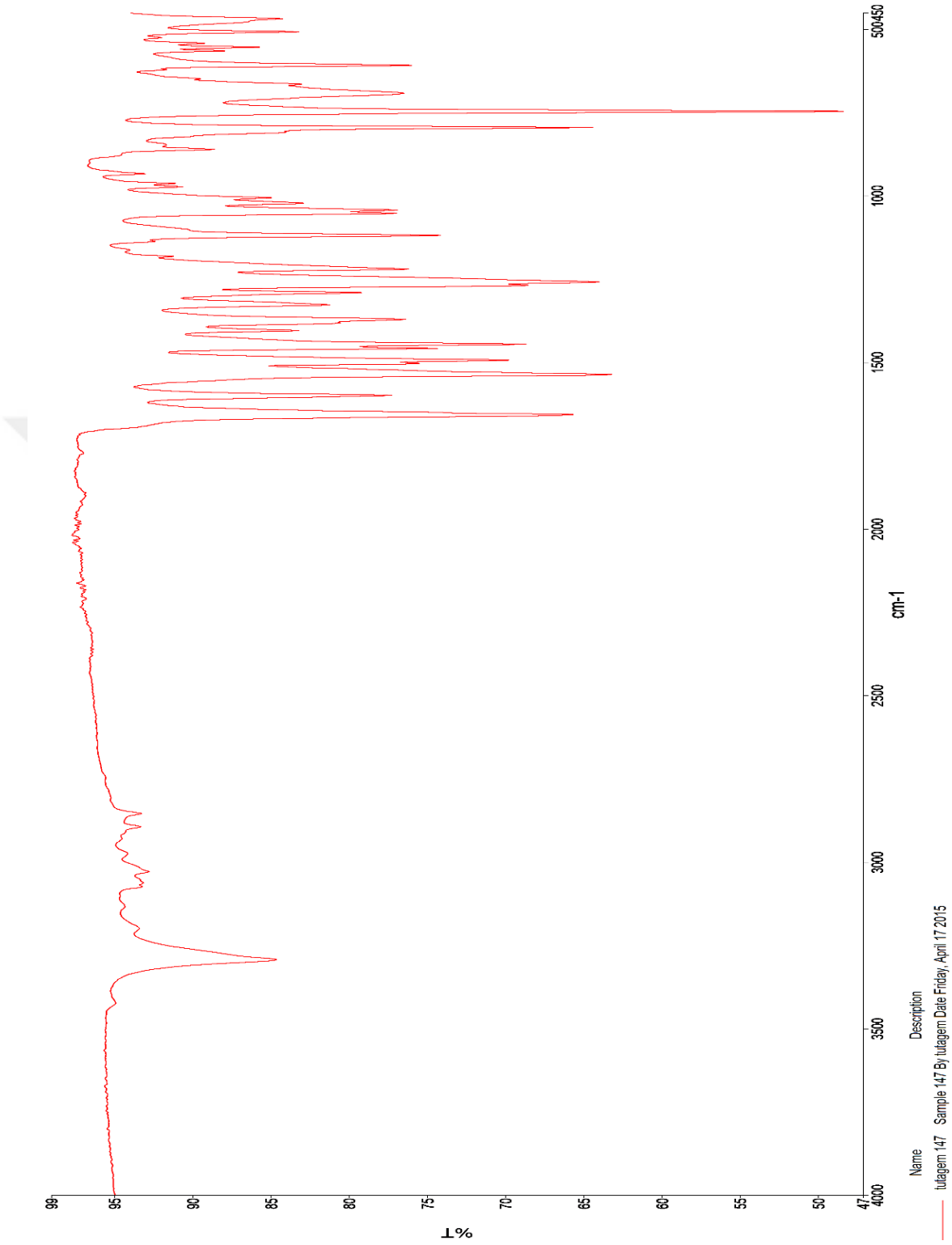
Şekil 5.26. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan'ın Zn Kompleksinin Q-TOF Spektrumu



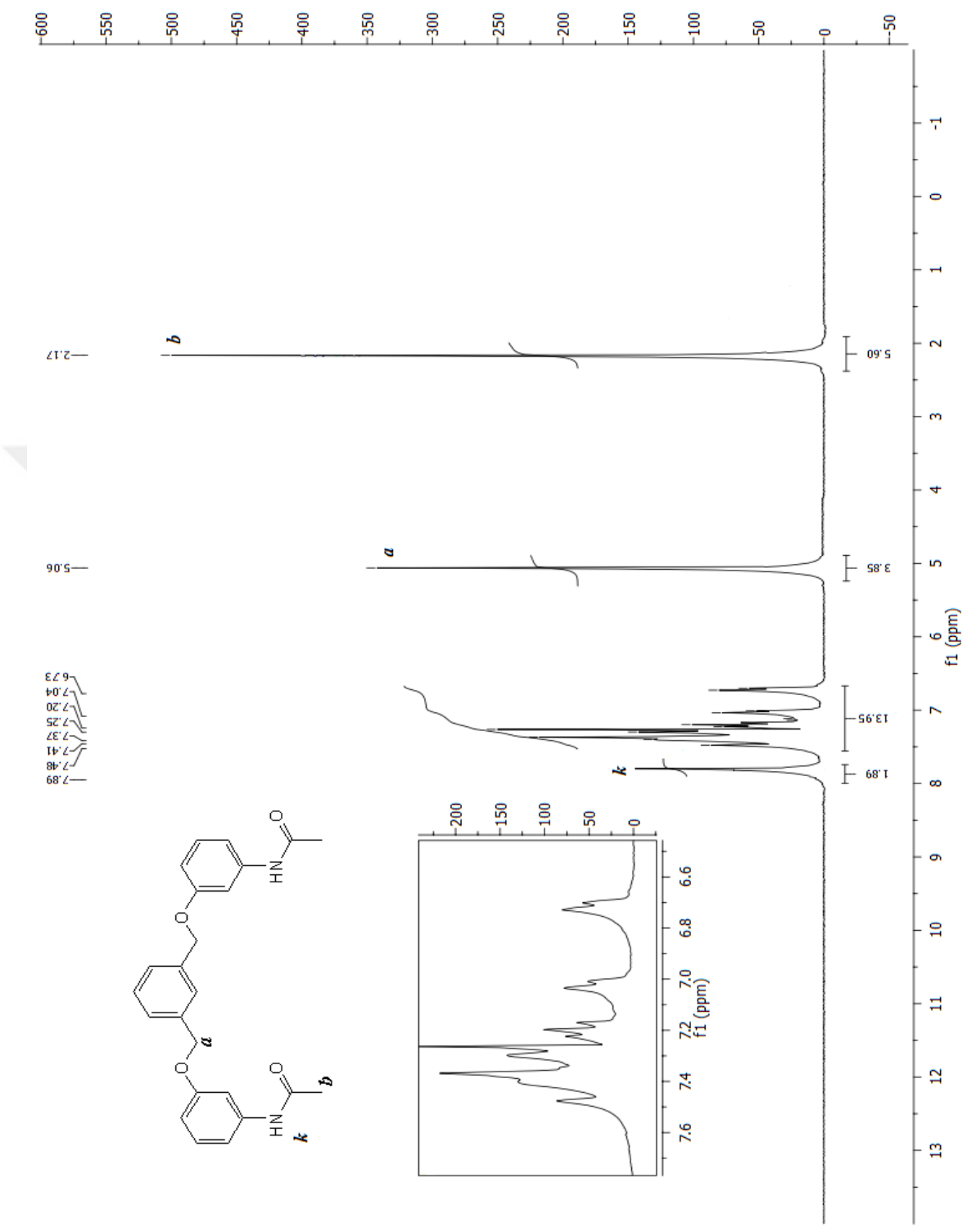
Şekil 5.27. 1,4,10,13(1,2)7,16(1,3) hekzabenzana-3,11 diaza-5,9,14,18-tetraoksa-2,11-diena siklookta dekafan'ın Zn Kompleksinin TGA Spektrumu

5.6. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(3,1-fenilen))diasetamid (8)'e ait sonuçlar

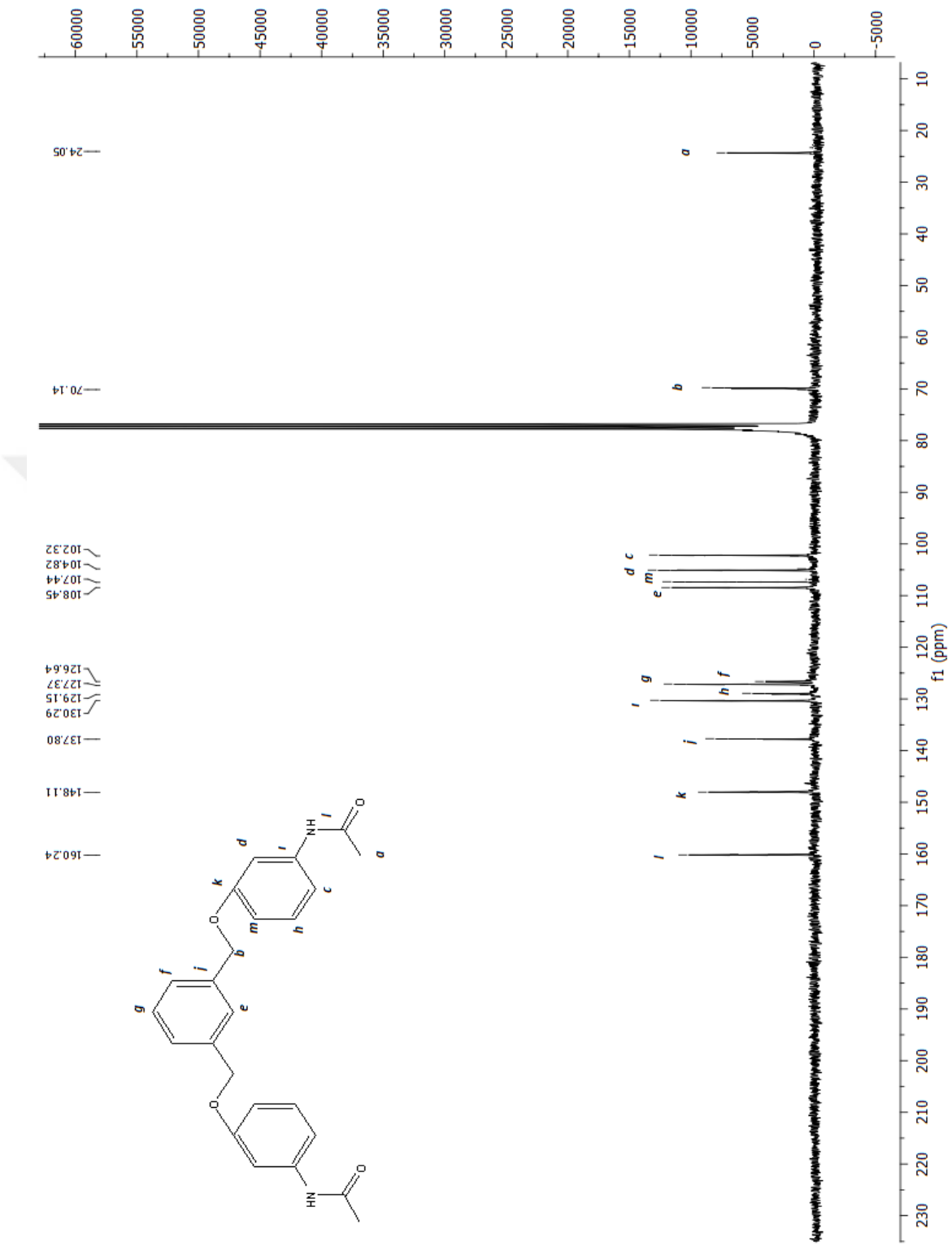
Bileşik N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen)) bis(oksi))bis(3,1-fenilen)) diasetamid **(8)**'e ait IR spektrumunda 3293cm^{-1}'de -NH yapısını temsil eden karekteristik pik, 3100-2800 cm^{-1}'de aromatik halkaya ait alifatik -C-H pikleri, 1656 cm^{-1}'de karbonil grubunun keskin -C=O piki, 1598 cm^{-1}'de aromatikliğe ait -C=C piki, 1257 cm^{-1}'de -C-O piki görülmüştür. Bileşik **(8)'**e ait ^{1}H-NMR spektrumunda 2.17 ppm'de b ile gösterilen singlet pik –CH_3'e ait hidrojen pikidir ve integrali 6'dır. 5.06 ppm'de a ile gösterilen singlet pik oksijene bağlı –CH_2'ye aittir ve integrali 4'tür. 6.73-7.48 ppm arasındaki pikler aromatik halkaya ait multiplet piklerdir ve integrali 12'dir. 7.89 ppm'de k ile gösterilen singlet pik –N-H pikidir ve integrali 2'dir. Bileşik N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(3,1-fenilen))diasetamid **(8)**'e ait ^{13}C-NMR spektrumunda 24.05 ppm'de a ile gösterilen pik karbonile bağlı -CH_3'e ait karbon pikidir. 70.14 ppm'de b ile gösterilen pik oksijene bağlı –CH_2'ye ait karbon pikidir. Aromatik halkaya ait karbonları gösteren pikler c,d,m,e,f,g,h,ı,j,k ile gösterilmekte ve değerleri sırasıyla 102.32 ppm, 104.82 ppm, 107.44 ppm, 108.45 ppm, 126.44 ppm, 127.37 ppm, 129.15 ppm, 130.29 ppm, 137.80 ppm, 148.11 ppm'dir. 160.24 ppm'de l ile gösterilen pik karbonil grubuna ait karbonun pikidir. Böylelikle toplamda yapımızda bulunması gereken 13 adet karbonun varlığı ispatlanmıştır. Q-TOF spektrumunda hesaplanan değer ile analiz sonucu elde edilen değerin $C_{24}H_{24}N_2O_4$, ([(**8**)+H]$^+$:405.1) birbirini doğruladığı görülmüştür. Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir. IR spektrumunda 3500 cm^{-1} civarındaki bileşik **(7)**'ye ait yayvan –OH pikinin kaybolması ve yerine 3293 cm^{-1}'de bulunan primer amine ait keskin pikin görülmesi, ^{1}H-NMR spektrumunda 1,3-bis(bromometil) benzen **(2)** bileşiğinde 4.5 ppm'de bulunan Brom'a bağlı –CH_2 protonlarının 5.06 ppm'e kayması ^{13}C-NMR spektrumunda toplam karbonun 13 görülmesi hedeflenen yapının elde edildiğini göstermektedir.



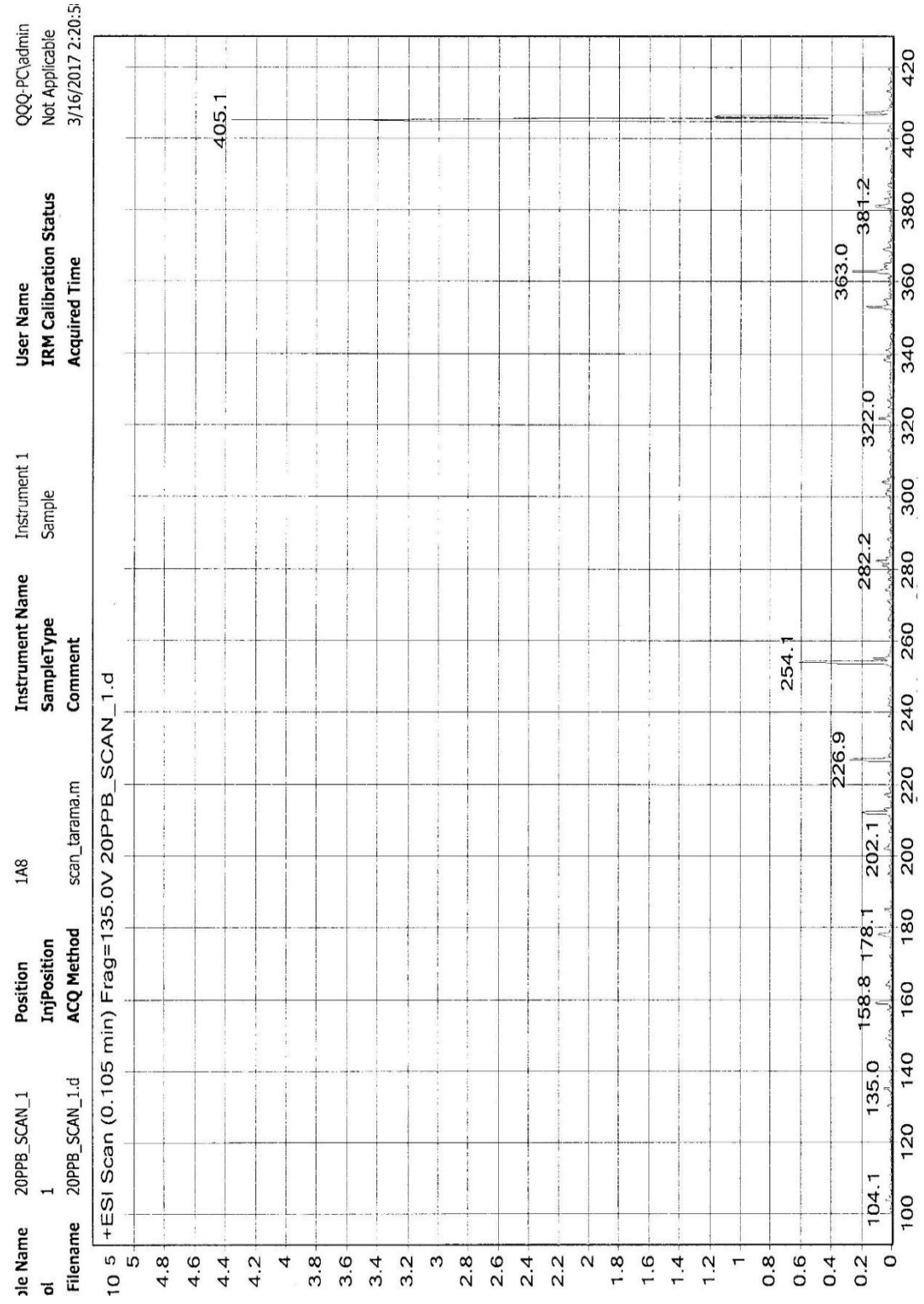
Şekil 5.28. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(3,1-fenilen))diasetamid IR Spektrumu



Şekil 5.29. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(3,1-fenilen))diasetamid ^{1}H-NMR Spektrumu



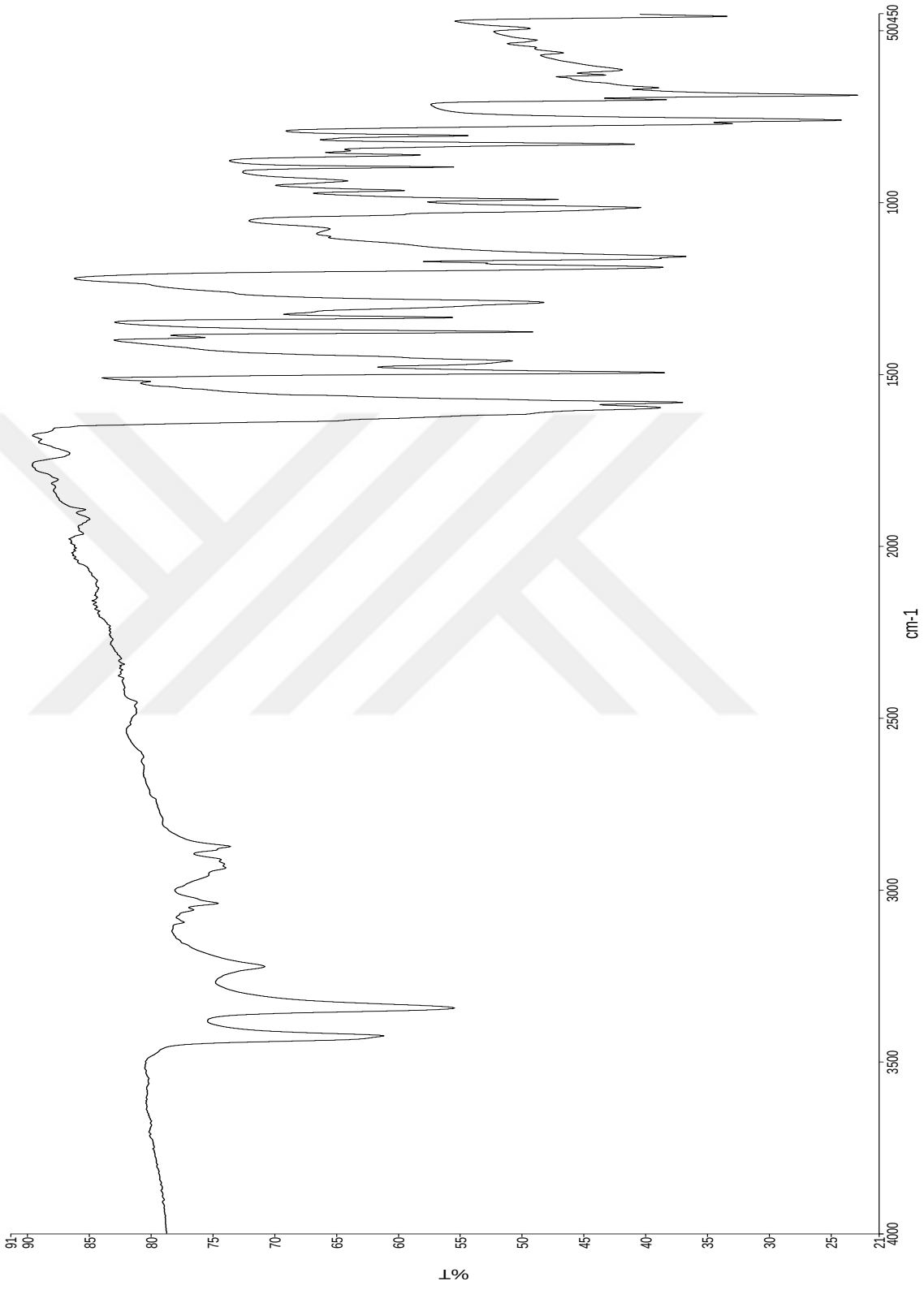
Şekil 5.30. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(3,1-fenilen))diasetamid ^{13}C-NMR Spektrumu



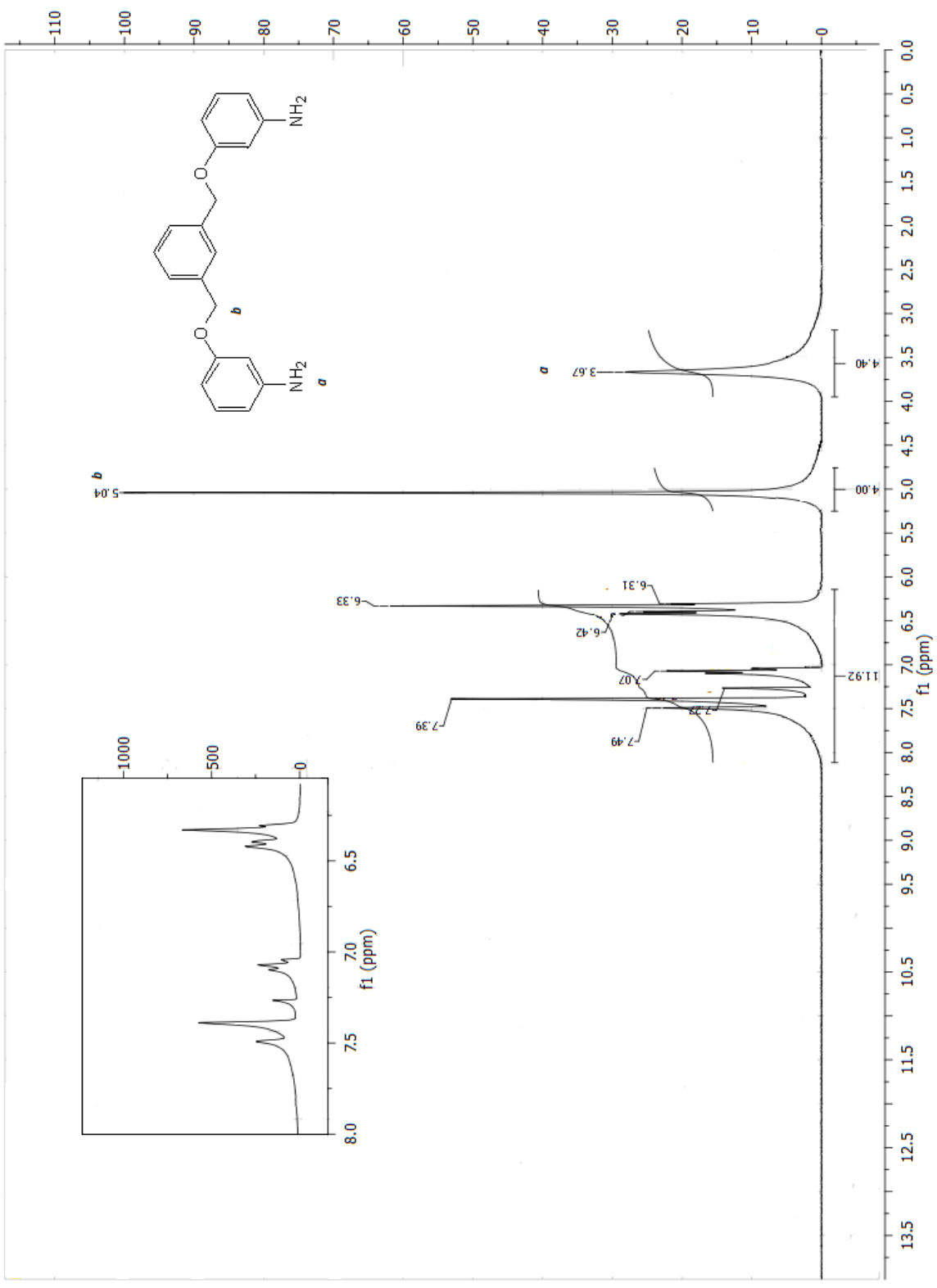
Şekil 5.31. N,N'-(((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))bis(3,1-fenilen))diasetamid LC-MSMS Spektrumu

5.7. 3,3'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dianilin (9)'e ait sonuçlar

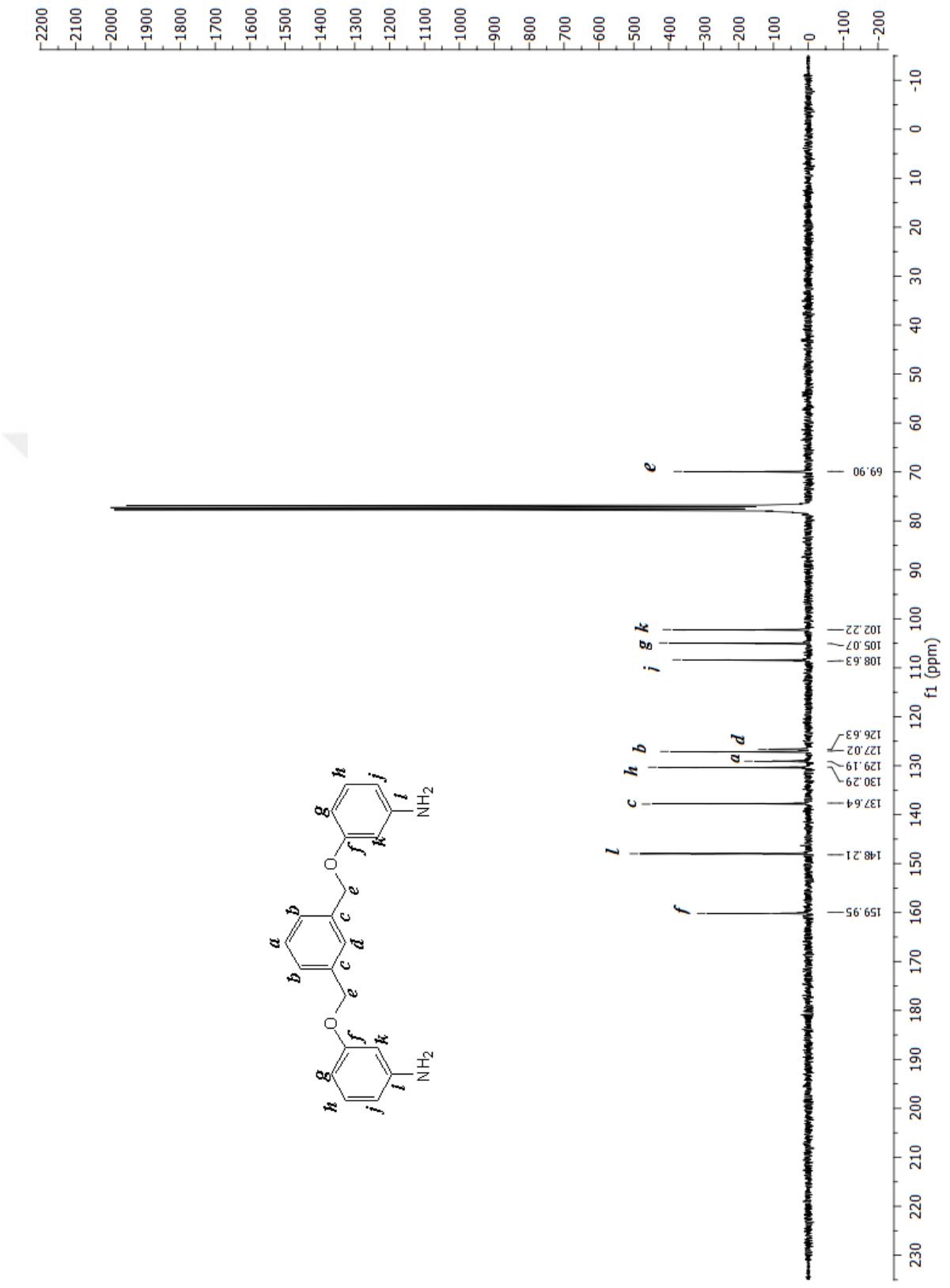
Bileşik 3,3'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dianilin **(9)**'e ait IR spektrumunda 3424 ve 3343 cm^{-1}'de sekonder amin -NH_2'e ait karekteristik 2 pik, 3200-2800 cm^{-1}'de aromatik halkaya ait alifatik C-H pikleri, 1635 cm^{-1}'de aromatikliğe ait C=C piki, 1231cm^{-1}' de C-O piki görülmüştür. Bileşik 3,3'-((1,3-fenilenbis(metilen)) bis(oksi))dianilin **(9)**'e ait ^{1}H-NMR spektrumuna bakıldığında 3.67 ppm'de a ile gösterilen singlet pik –NH_2'ye ait piktir ve integrali 4'tür. 5.04 ppm'de b ile gösterilen singlet pik oksijene bağlı –CH_2'ye aittir ve integrali 4'tür. 6.31-7.49 ppm aralığındaki pikler aromatik halkaya ait multiplet piklerdir ve integrali 12'dir. Bileşik 3,3'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dianilin **(9)**'e ait ^{13} C-NMR spektrumunda 69.90 ppm'de e ile gösterilen pik oksijene bağlı –CH_2 'ye ait karbon pikidir. Aromatik halkaya ait karbonları gösteren pikler k,g,j,d,b,a,h,c,l,f ile gösterilmekte ve değerleri sırasıyla 102.22 ppm, 105.07 ppm, 108.63 ppm, 126.63 ppm, 127.02 ppm, 129.19 ppm, 130.29 ppm, 137.64 ppm, 148.21 ppm ve 159.95 ppm'dir. Yapıda toplam 11 adet karbon piki görülmektedir. LC-MSMS spektrumunda hesaplanan değer ile analiz sonucu elde edilen değerin $C_{20}H_{20}N_2O_2$, ([(**9**)+H]$^{+}$:321.2) uyumlu olduğu görülmüştür. Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir. IR spektrumuna bakıldığında 3293 cm^{-1}' de –N-H pikinin kaybolması ve yerine 3424 ve 3343 cm^{-1}'de karakteristik -NH_2 pikinin oluşması, 1656 cm^{-1}'deki bileşik **(8)**'e ait karbonil pikinin kaybolması, ^{1}H NMR spektrumunda 2.17 ppm'de bileşik **(8)**' ait karbonile bağlı -CH_3 pikinin kaybolması ve 3.67 ppm'de singlet -NH_2 pikinin oluşması, ^{13}C NMR spektrumunda 160.24 ppm'de bileşik **(8)**'e ait karbonil karbonunu ve 24.05 ppm'deki karboksilli asidin -CH_3 yapısını gösteren piklerin kaybolması ve beklenilen yapıya paralel olarak toplam 11 tane karbon pikinin gözlenmesi yapımızın elde edildiğini göstermektedir.



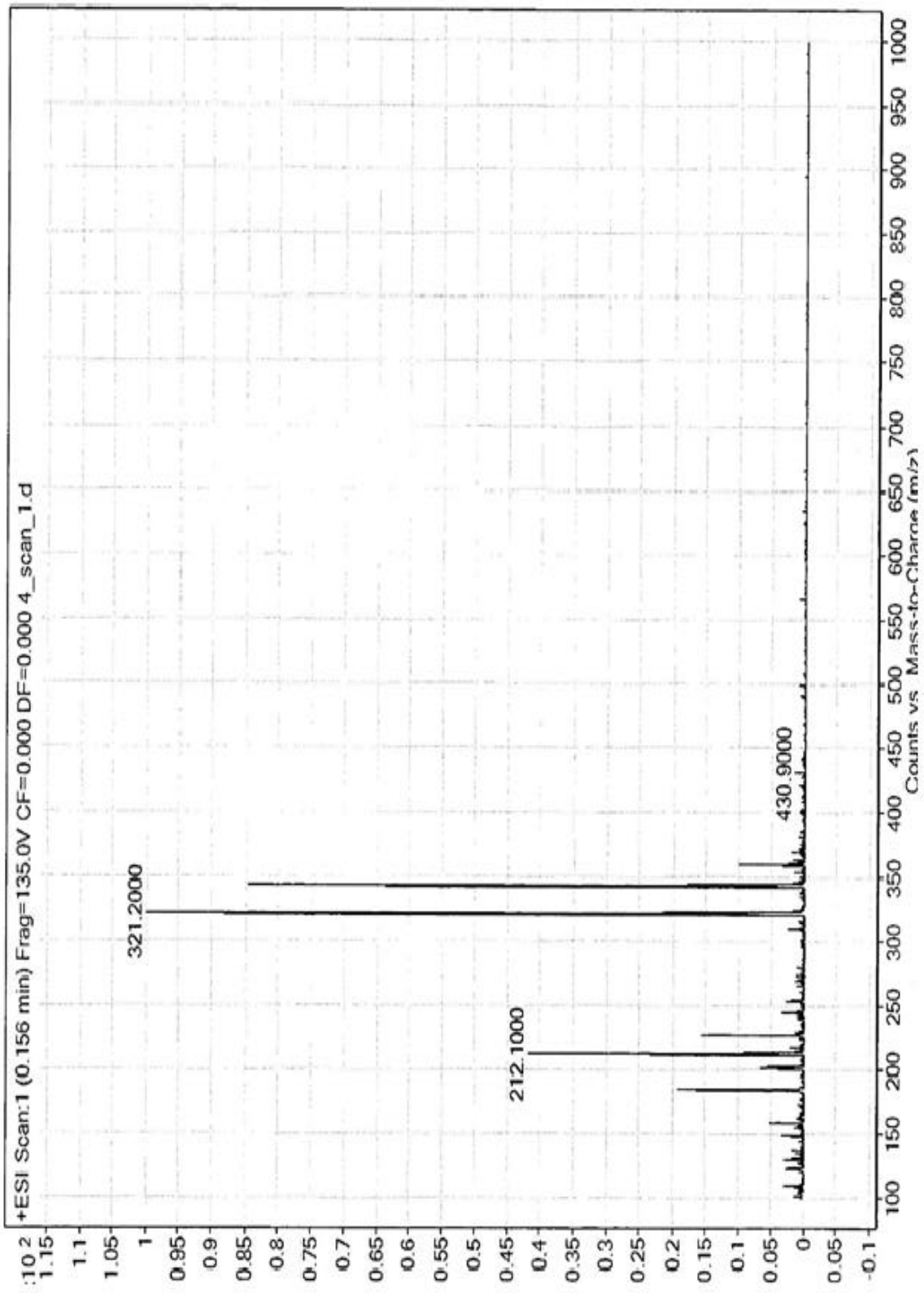
Şekil 5.32. 3,3'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dianilin IR Spektrumu



Şekil 5.33. 3,3'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dianilin ^{1}H-NMR Spektrumu



Şekil 5.34. 3,3'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dianilin ^{13}C-NMR Spektrumu

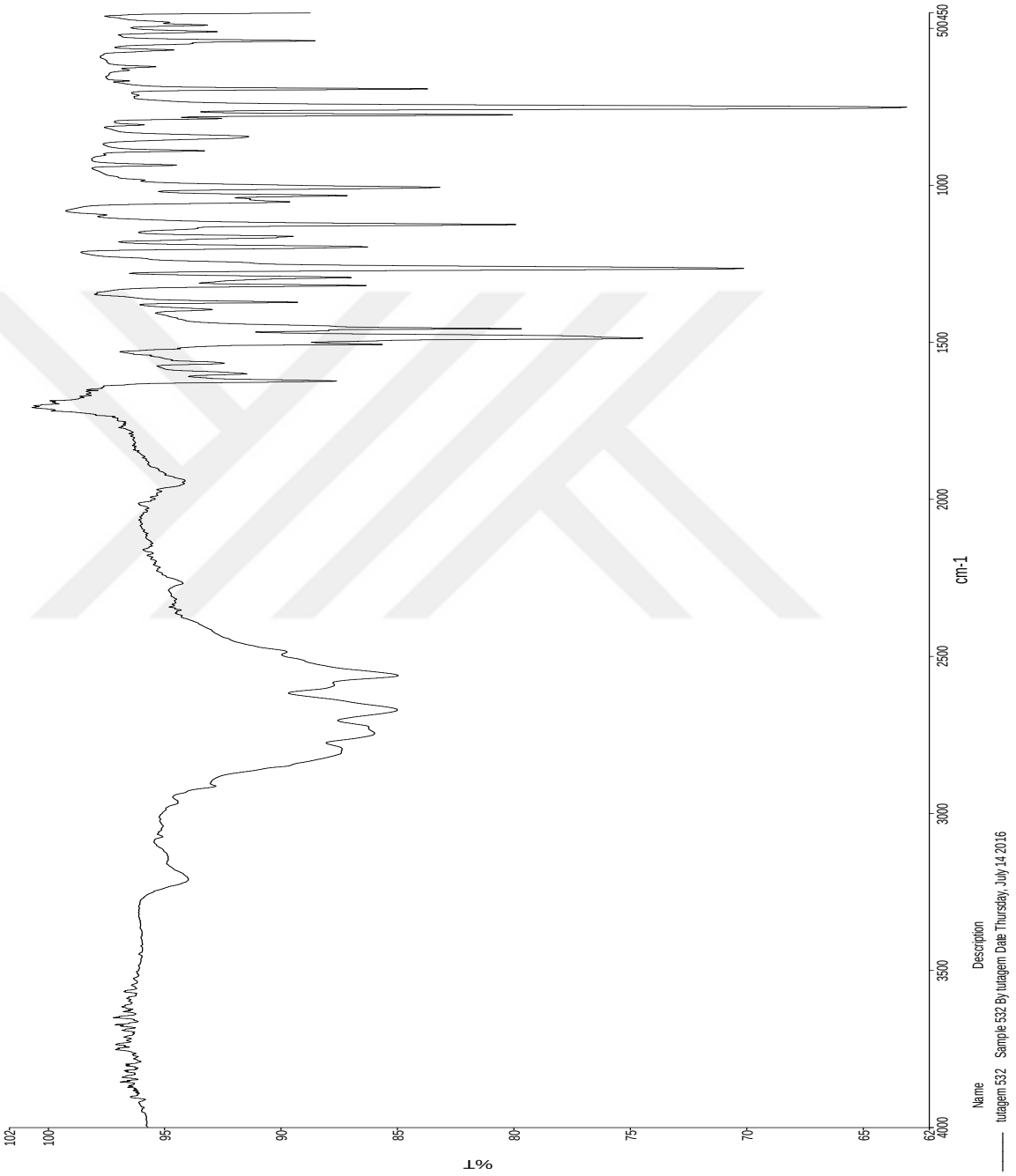


Şekil 5.35. 3,3'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dianilin LC-MSMS Spektrumu

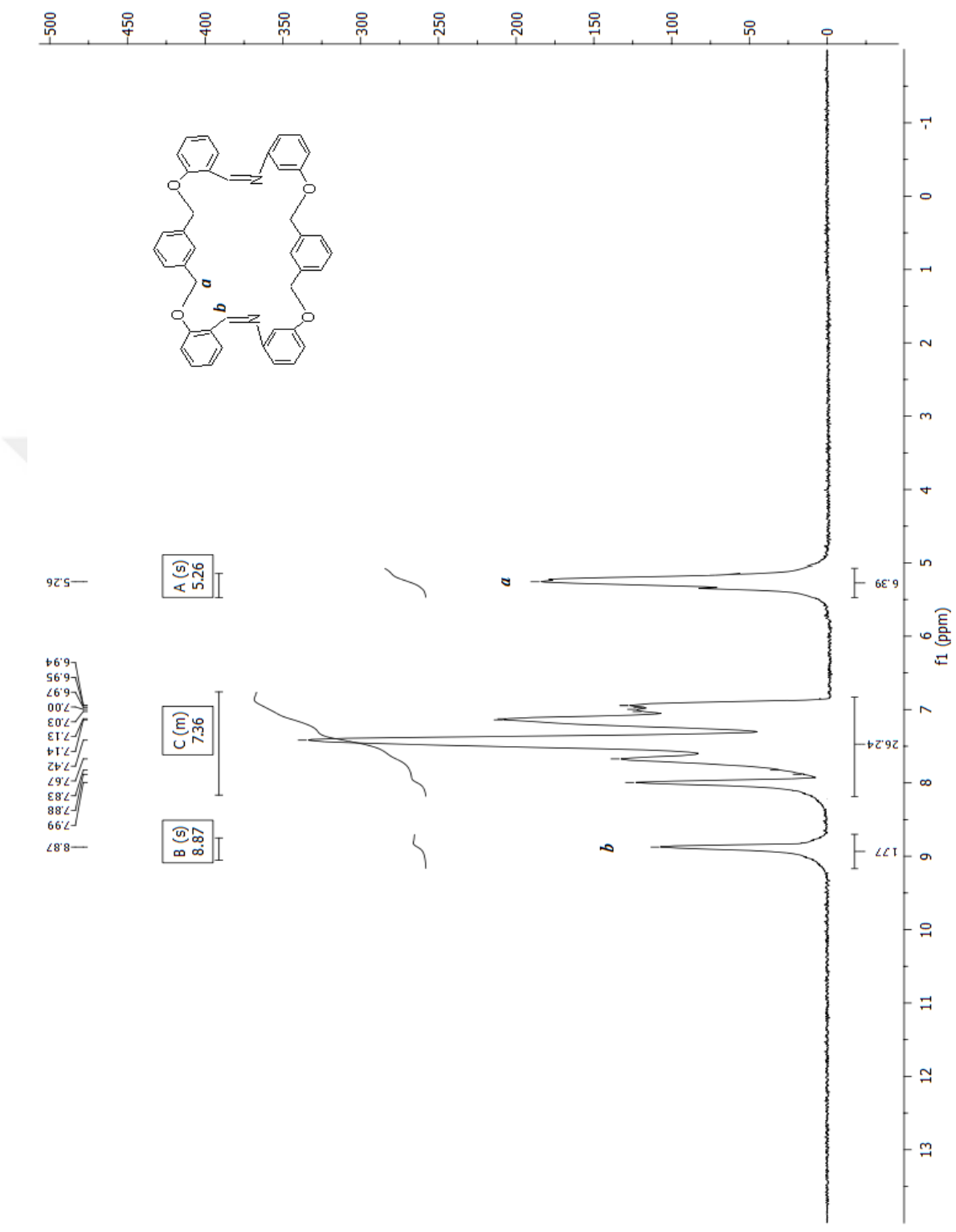
5.8.(2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien (L^{II})'e ait sonuçlar

2,2'-((1,3-fenilen bis(metilen)) bis(oksi)) dibenzaldehit **(6)** ile 3,3'-((1,3-fenilen bis(metilen)) bis(oksi)) dianilin **(9)** bileşiklerinin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlı bileşiğe ait IR spektrumuna bakıldığında 3000-2500 cm^{-1} arasında aromatik halkaya ait alifatik –CH pikleri, 1647 cm^{-1}'' de imine ait keskin -CH=N piki ve 1565 cm^{-1} de aromatikliğe ait -C=C piki ve 1218 cm^{-1}'de C-O piki görülmektedir. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien **(L^{II})**'e ait ^{1}H NMR spektrumuna bakıldığında 8.87 ppm'de b ile gösterilen singlet pik imin pikidir. 5.26 ppm'de a ile gösterilen singlet pik oksijene bağlı $–CH_2$'ye ait hidrojen pikidir ve integrali 8'dir. 6.94 ppm ve 7.99 ppm arasındaki pikler aromatik halkalara ait multiplet piklerdir. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien **(L^{II})** 'e ait ait ^{13}C NMR spektrumuna bakıldığında 69.96 ppm'de a ile gösterilen pik oksijene bağlı $–CH_2$ karbonunu göstermektedir. Aromatik halkaya ait karbonları gösteren pikler s,c,d,e,f,g,k,h,j,b,ı,l,m,n,o,p ile gösterilmekte ve değerleri sırasıyla 114.26 ppm, 116.01 ppm, 121.84 ppm, 122.97 ppm, 123.33 ppm, 125.29 ppm, 127.44 ppm, 128.07 ppm, 128.54 ppm, 129.19 ppm, 129.60 ppm, 133.19 ppm, 137.64 ppm, 145.67 ppm, 154.06ppm, 157.75 ppm'dir. 158.80 ppm'de r ile gösterilen pik imin grubuna ait karbonu göstermektedir. IR spektrumuna bakıldığında 1666 cm^{-1}deki bileşik **(6)**'ya ait aldehit pikinin kaybolduğu onun yerine 1622 cm^{-1} de karakteristik imin pikinin -CH=N oluştuğu ve 3424 ve 3343 cm^{-1}'de bulunan 3,3'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dianilin **(9)**'e ait $-NH_2$ piklerinin kaybolduğu görüldü. ^{1}H-NMR spektrumunda 2,2'-((1,3-fenilen bis(metilen)) bis(oksi))dibenzaldehit **(6)** bileşiğine ait olan 10.54 ppm'deki aldehit pikinin kaybolduğu, 3,3'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dianilin **(9)**'e bileşiğine ait olan 3.67 ppm'de bulunan $-NH_2$ pikinin kaybolduğu ve 8.87 ppm'de imin pikinin oluştuğu görüldü. ^{13}C-NMR spektrumunda 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit **(6)** 'e ait 189.89 ppm'deki karbonil pikinin kaybolup, 158.80 ppm'de yapımızdaki imine ait karbon pikinin oluşması ve toplamda 18 karbona ait pikin görülmesi yapının oluştuğunu ispat etmektedir. LC-MSMS spektrumunda hesaplanan değer ile analiz sonucu elde edilen değerin $C_{42}H_{34}N_2O_4$,

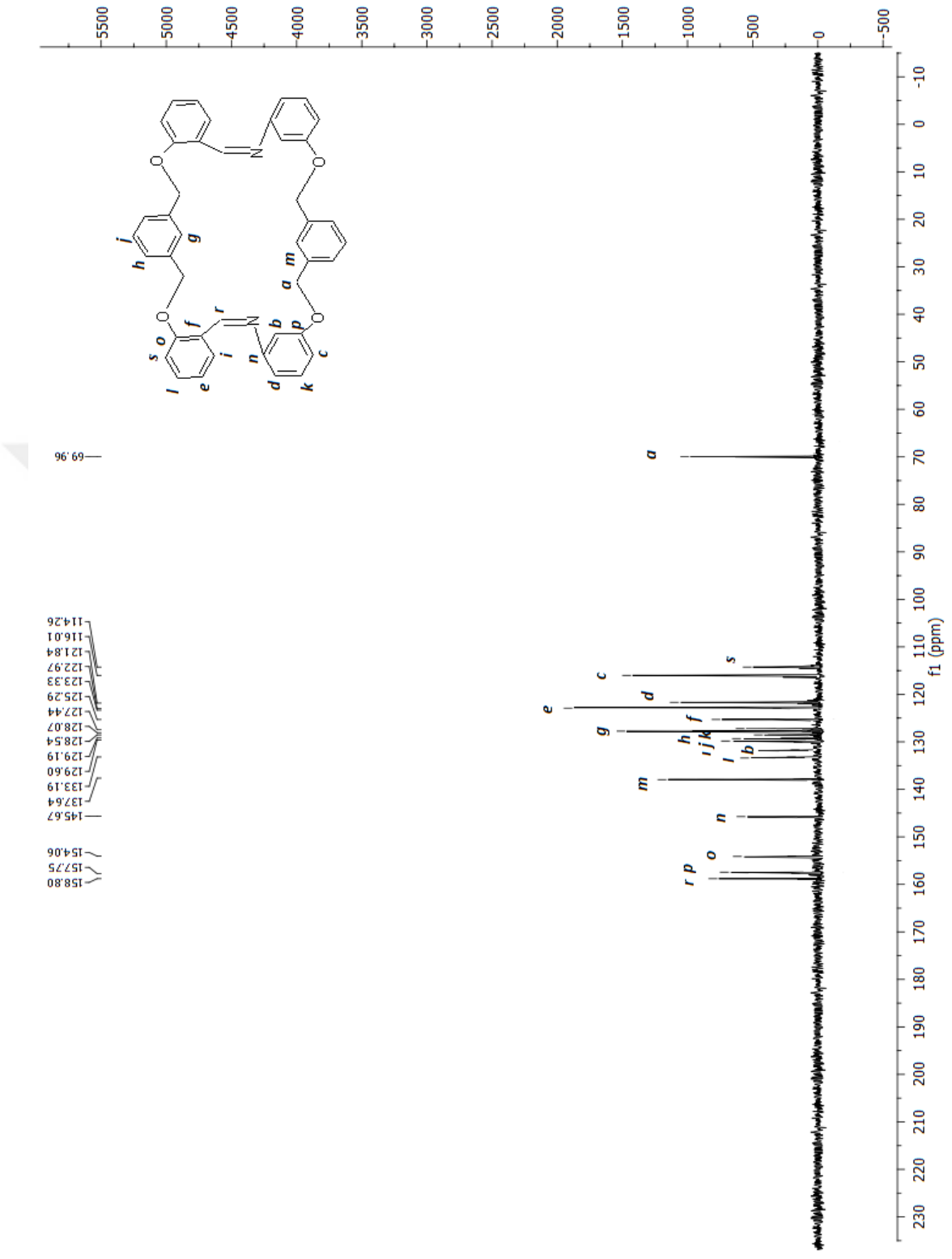
[($\mathbf{L^{II}}$)+H] (631.2) uyumlu olduğu görülmüştür. Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir.



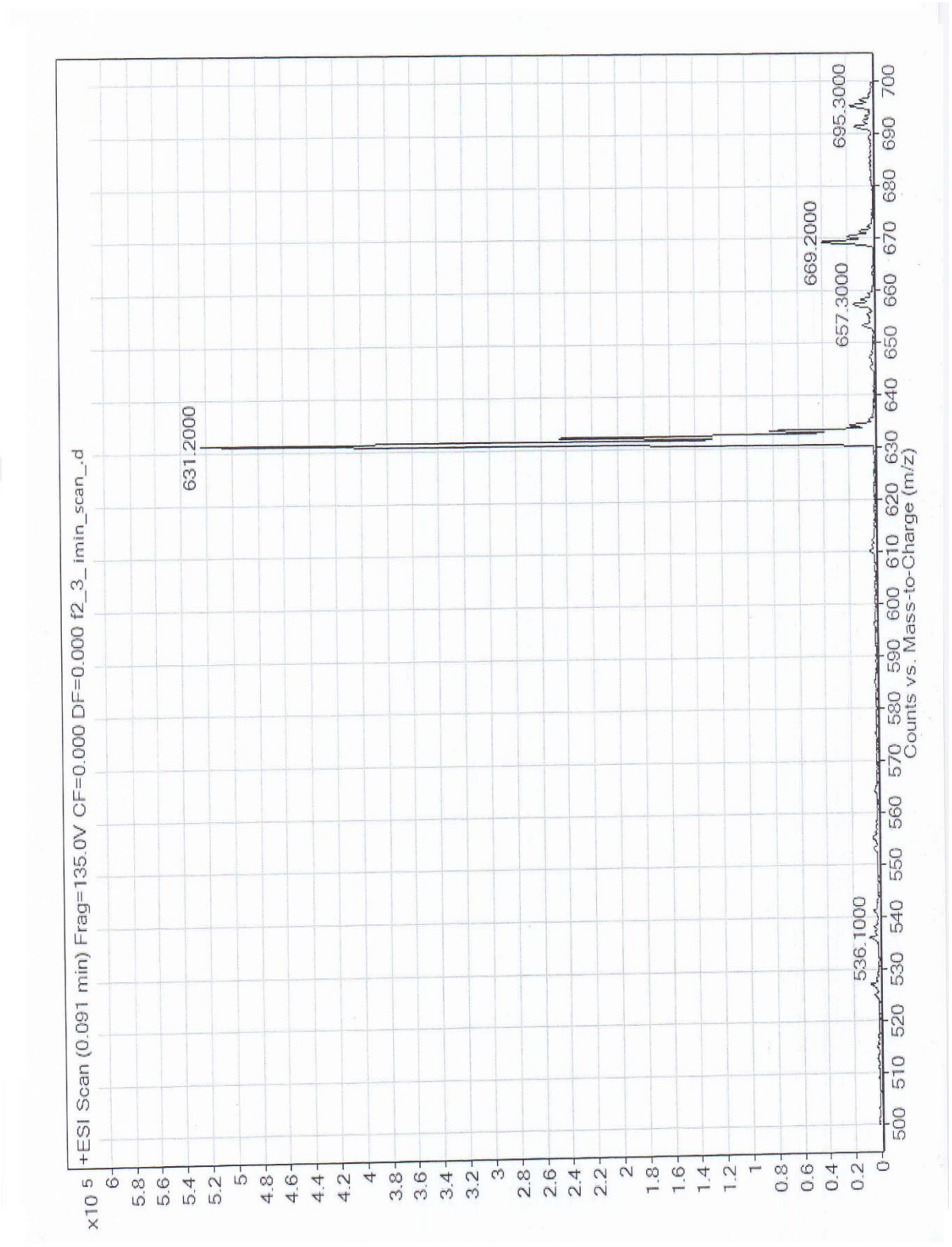
Şekil 5.36. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien IR Spektrumu



Şekil 5.37. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien ^{1}H-NMR Spektrumu



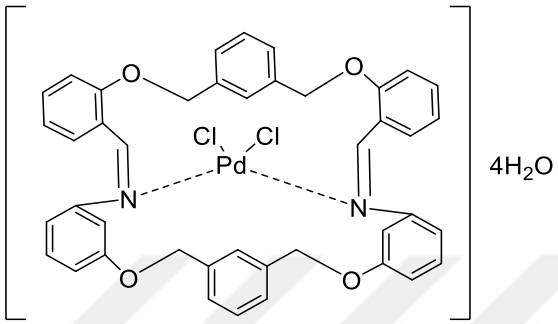
Şekil 5.38. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien ^{13}C-NMR Spektrumu



Şekil 5.39. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien LC-MSMS Spektrumu

5.9. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien (L^{II}) 'in Schiff Bazı İçeren Metal Kompleksleri

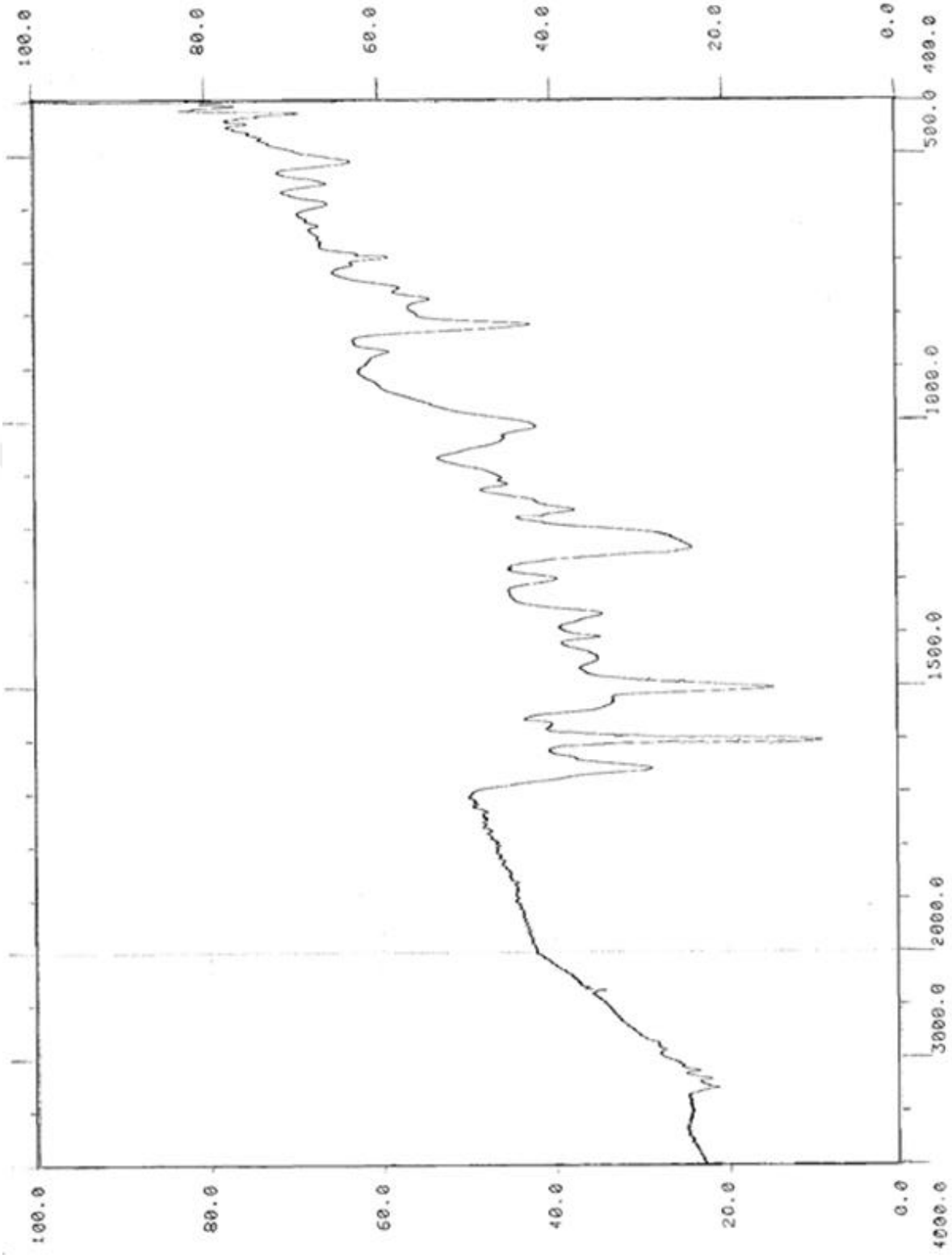
5.9.1. (L^{II}-Pd) Kompleksi



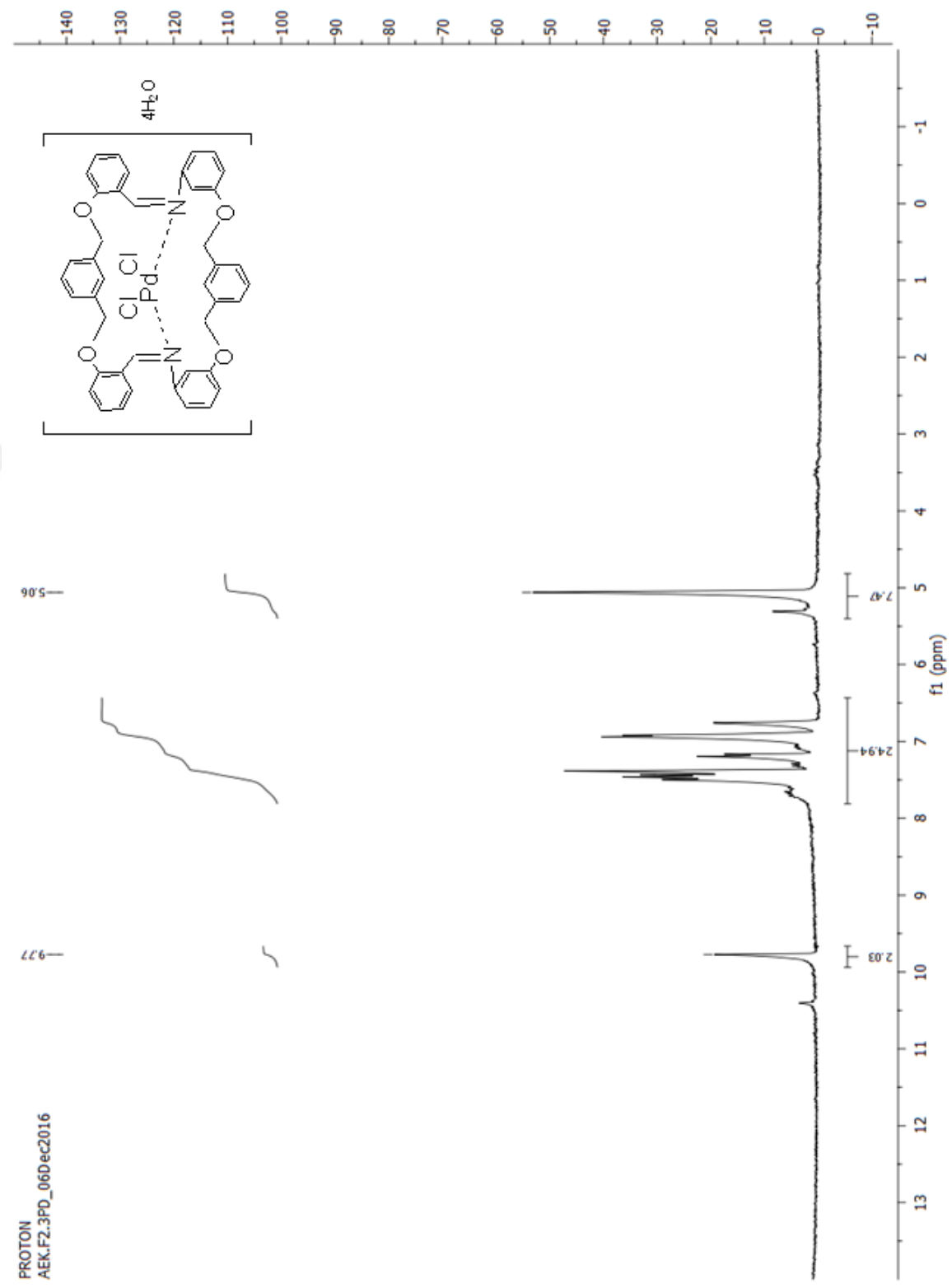
Şekil 5.40. (L^{II}-Pd) Komplesinin yapısı

3050-2850 cm^{-1}'de aromatik halkaya ait alifatik –CH pikleri, 1668 cm^{-1}'de imine ait -CH=N piki, 1547 cm^{-1} 'de aromatikliğe ait -C=C piki ve 1245 cm^{-1}'de -C-O piki görülmüştür. Bileşik **(6)**'ya ait 10.54 ppm'de bulunan singlet karbonil pikinin kaybolduğu, bileşik **(9)**'a ait 3.67 ppm'de gösterilen $–NH_2$ pikinin kaybolduğu ve 9.77 ppm'de yapımıza ait imin pikinin -CH=N oluştuğu görülmüştür. Bileşik (**L^{II})** 'ye ait ^{1}H-NMR spektrumunda imin yapısına ait 8.87 ppm'de gösterilen pikin, 9.77 ppm'e kayması Paladyum'un imin kısmından bağlandığını göstermektedir. Q-TOF spektrumunda hesaplanan değer ile analiz sonucu elde edilen değerin $C_{42}H_{34}N_2O_4PdCl_2$, [(**L^{II}-Pd**)+H](808.1) uyumlu olduğu görülmüştür. Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir. Kompleksten yeterli miktarda krozeye konularak TG cihazıyla azot gazı altında yanması sağlanmıştır. Sıcaklık artışına karşı madde miktarındaki azalma miktarları verilmiştir. İlk olarak %4 'lük bir nem kaybı görülmüştür Daha sonra organik kısmın parçalanmaya devam ettiği böylelikle geriye %15.42 lik PdO'in kaldığı görülmüştür. Kompleksimiz için ölçülen manyetik moment değeri 0.12 BM'dur.Bu değere göre yapı diamanyetik özellikte olup, dsp^2 hibritleşmesi yapmış ve karedüzlemseldir (Gerloch, 1984). Kompleksimizin 10^{-3} M konsantrasyonlu DMSO çözeltisindeki molar iletkenlik değeri ölçülmüş ve 25.6 ºC sıcaklığında 7.3 µS/cm

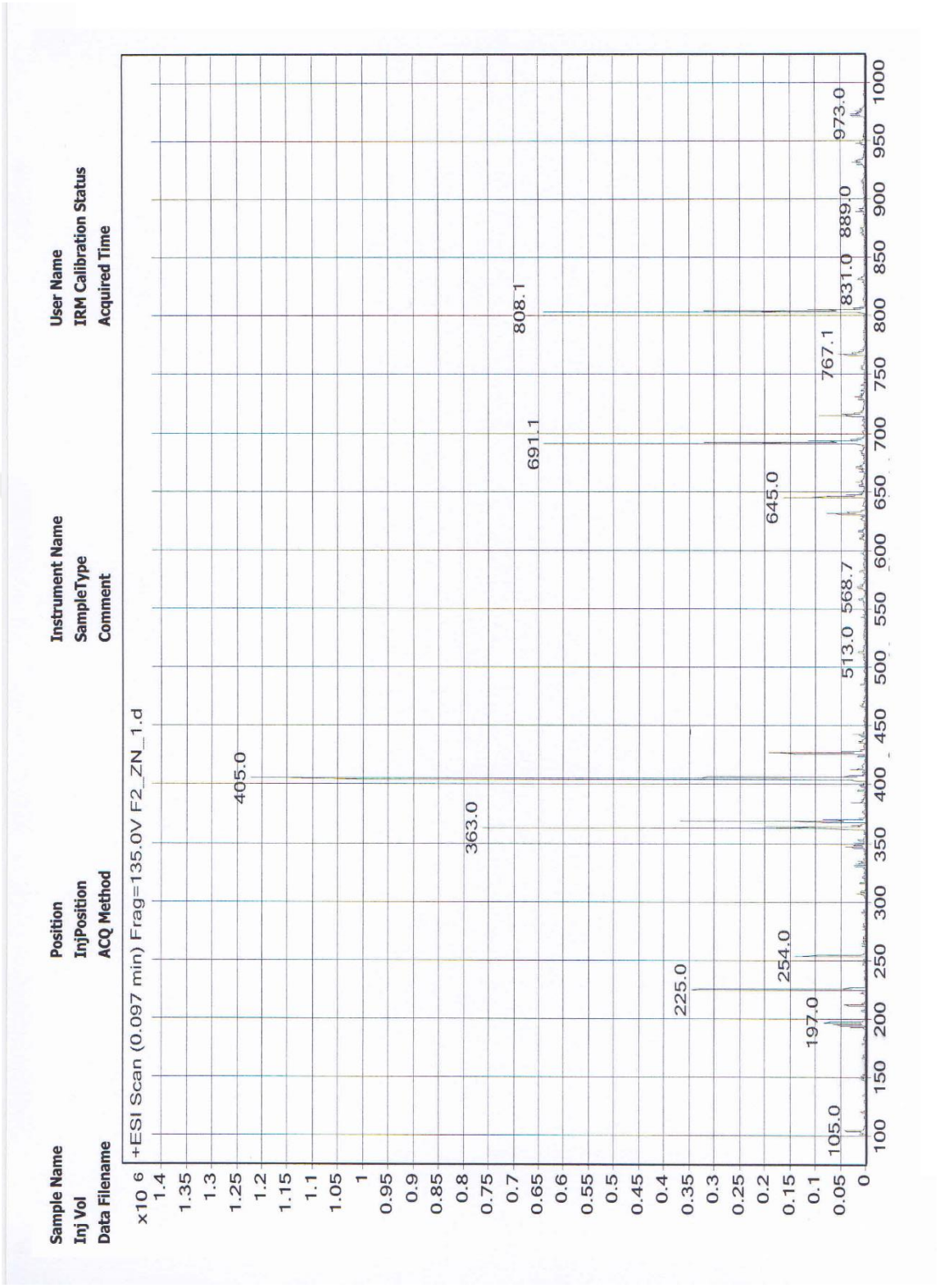
bulunmuştur. Bu değere bakıldığında elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerden çok düşük olduğu görülmüştür. Bu bileşiğin elektrolit özellikte olmadığını gösterir. Kompleksin dış küresinde herhangi iyon bulunmamaktadır. (Geary 1971; Riyadh vd., 2012). Yani oluşan komplekste 1:1 bağlanma söz konusudur. Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir.



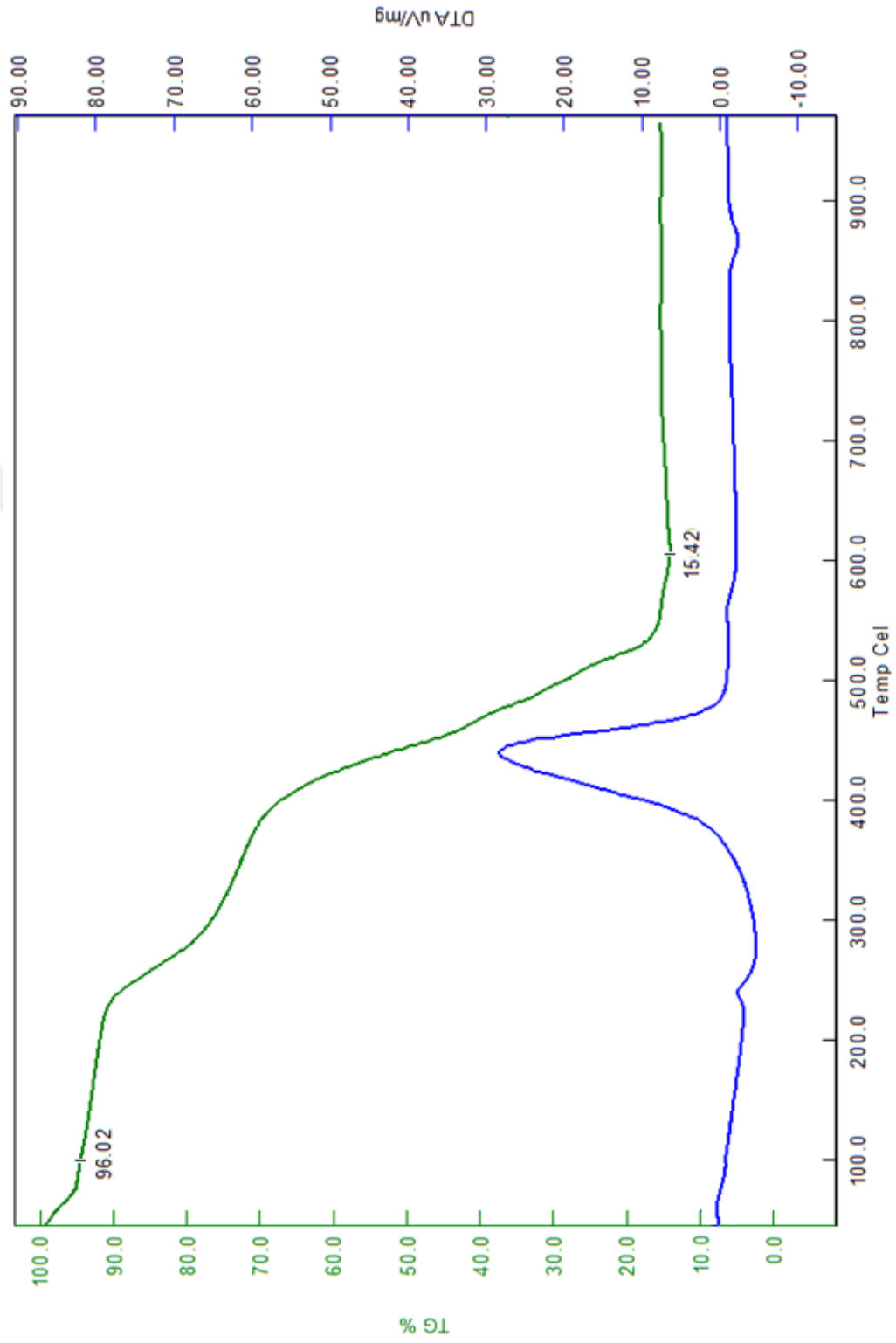
Şekil 5.41. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Pd bağlı kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 5.42. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Pd bağlı kompleksinin ^{1}H-NMR Spektrumu

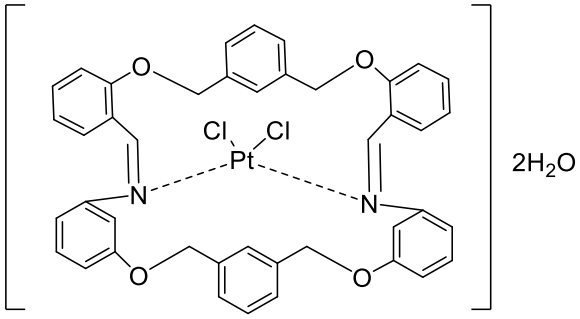


Şekil 5.43. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Pd bağlı kompleksinin Q-TOF Spektrumu



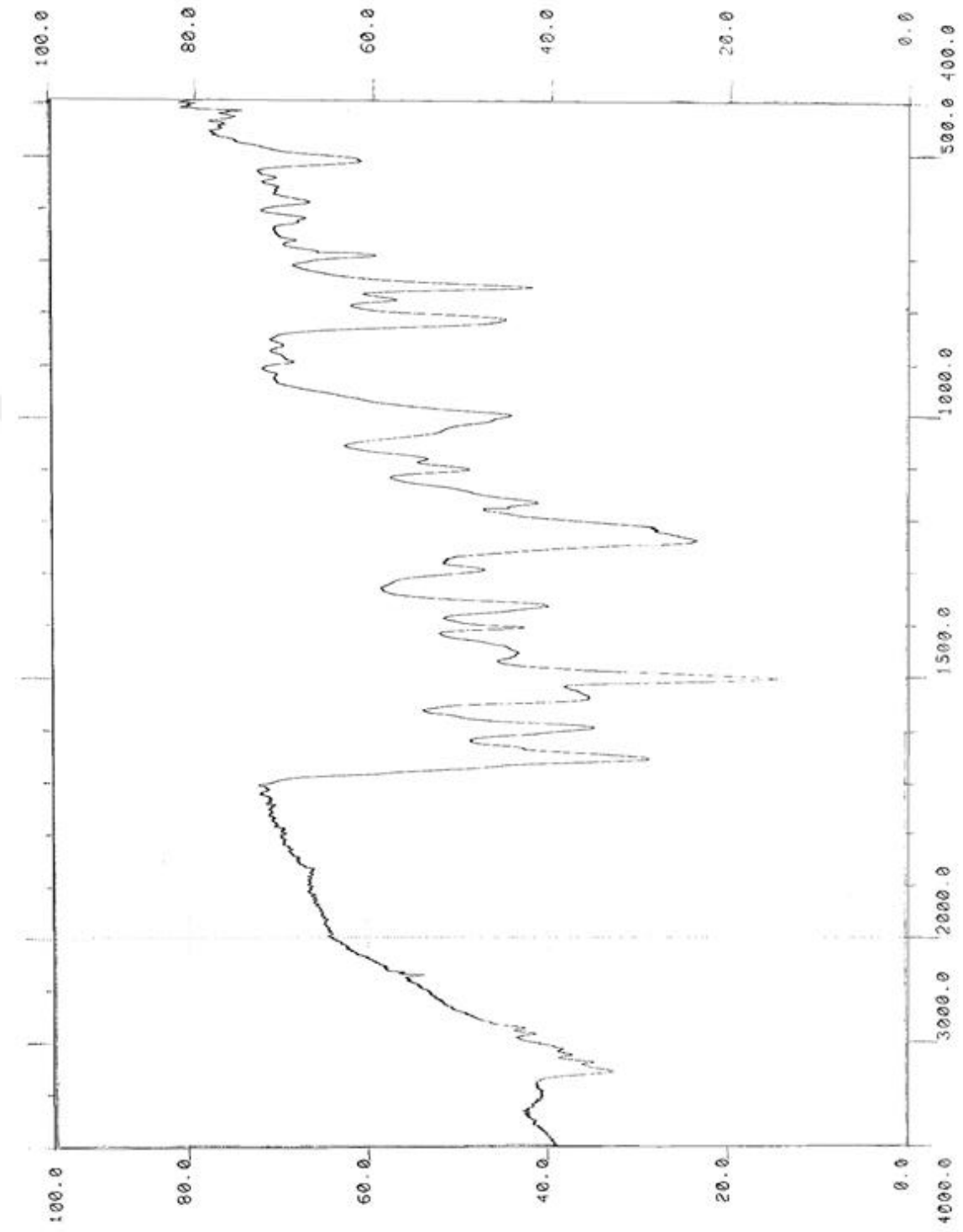
Şekil 5.44. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Pd bağlı kompleksinin TGA Spektrumu

5.9.2. (L^{II}-Pt) Kompleksi

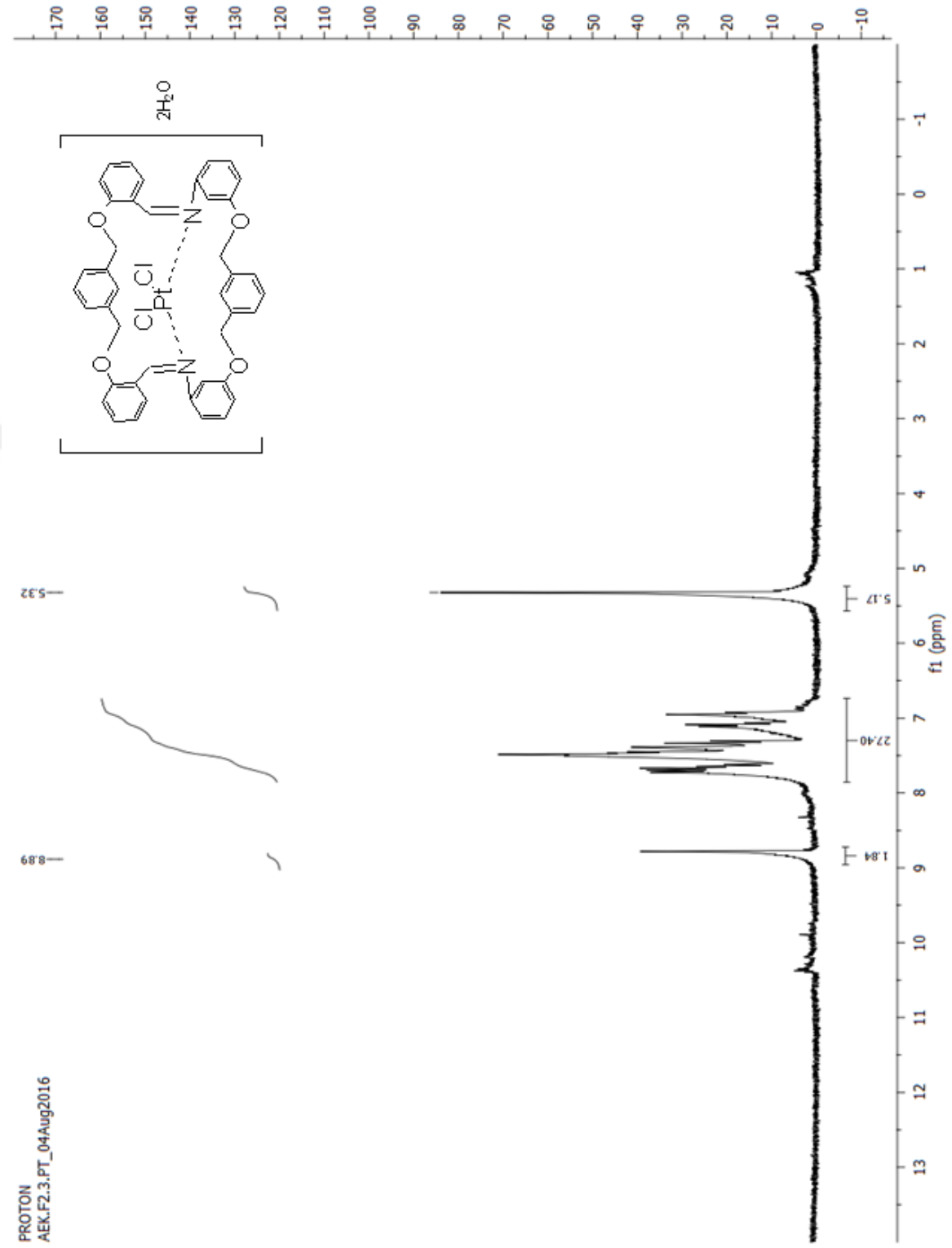


Şekil 5.45. (L^{II}-Pt) Komplesinin yapısı

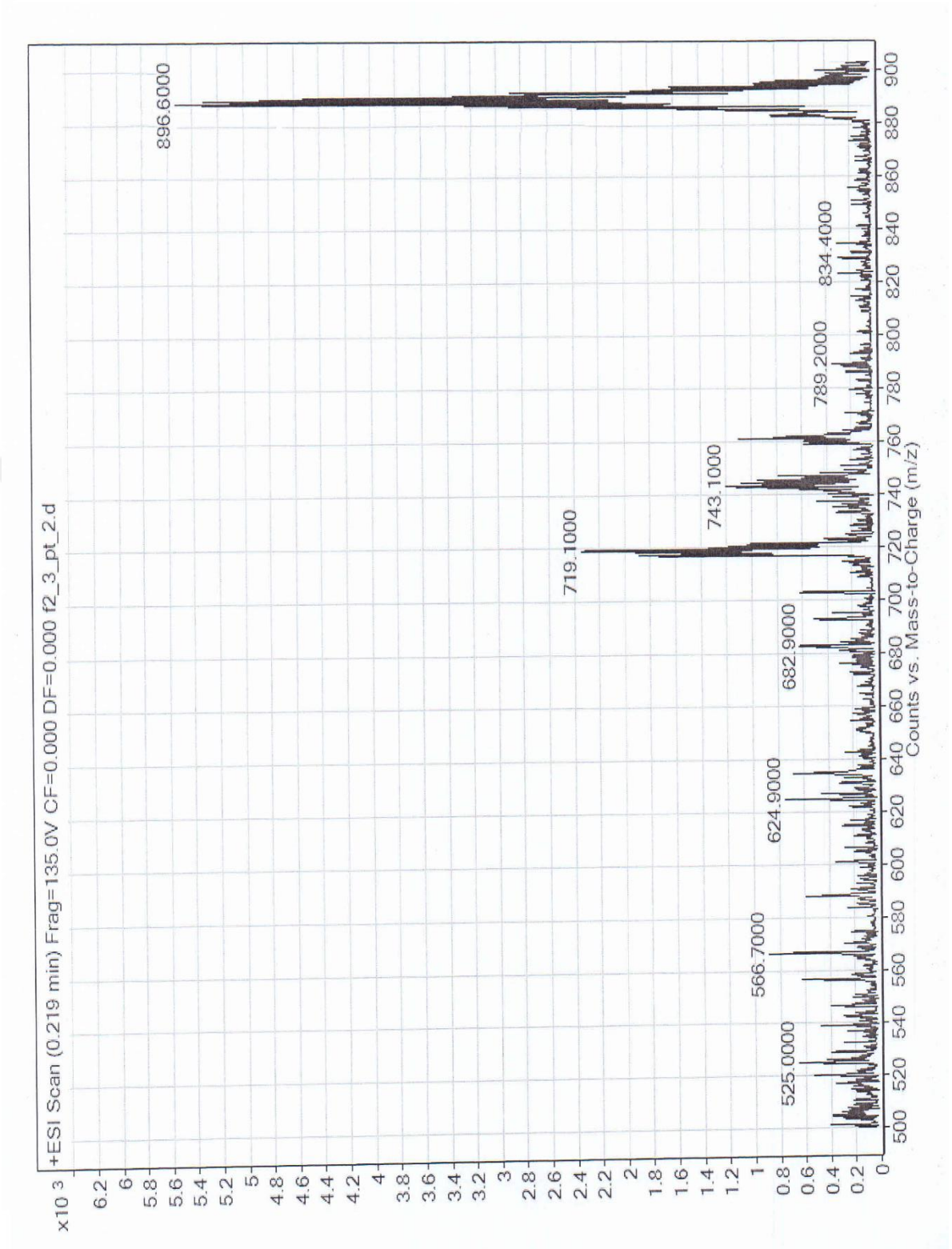
3040-2850 cm^{-1}'de aromatik halkaya ait alifatik –CH pikleri, 1678 cm^{-1}'de imine ait --CH=N piki, 1585 $cm^{-}1$'de aromatikliğe ait -C=C piki ve 1345 cm^{-1}'de -C-O piki görülmüştür. Bileşik **(6)**'ya ait 10.54 ppm'de bulunan singlet karbonil pikinin kaybolduğu, bileşik **(9)**'daki aminin 3.67 ppm'de gösterilen $–NH_2$ pikinin kaybolduğu ve 8.89 ppm'de yapımıza ait imin pikinin oluştuğu görülmüştür. Q-TOF spektrumunda hesaplanan değer ile analiz sonucu elde edilen değerin $C_{42}H_{34}N_2O_4PtCl_2$, [(**L^{II}-Pt**)+H](896.6) uyumlu olduğu görülmüştür. Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir. Kompleksten yeterli miktarda krozeye konularak TG cihazıyla azot gazı altında yanması sağlanmıştır. Sıcaklık artışına karşı madde miktarındaki azalma miktarları verilmiştir. İlk olarak %2 'lük bir nem kaybı görülmüştür Daha sonra organik kısmın parçalanmaya devam ettiği böylelikle geriye %22.02 lik PtO'in kaldığı görülmüştür. Kompleksimiz için ölçülen manyetik moment değeri 0.15 BM'dur.Bu değere göre yapı diamanyetik özellikte olup, dsp^2 hibritleşmesi yapmış ve karedüzlemseldir (Gerloch, 1984). Kompleksimizin 10^{-3} M konsantrasyonlu DMSO çözeltisindeki molar iletkenlik değeri ölçülmüş ve 25.1 ºC sıcaklığında 6.8 µS/cm bulunmuştur. Bu değere bakıldığında elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerden çok düşük olduğu görülmüştür. Bu bileşiğin elektrolit özellikte olmadığını gösterir. Kompleksin dış küresinde herhangi iyon bulunmamaktadır. (Geary 1971; Riyadh vd., 2012). Yani oluşan komplekste 1:1 bağlanma söz konusudur. Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir.



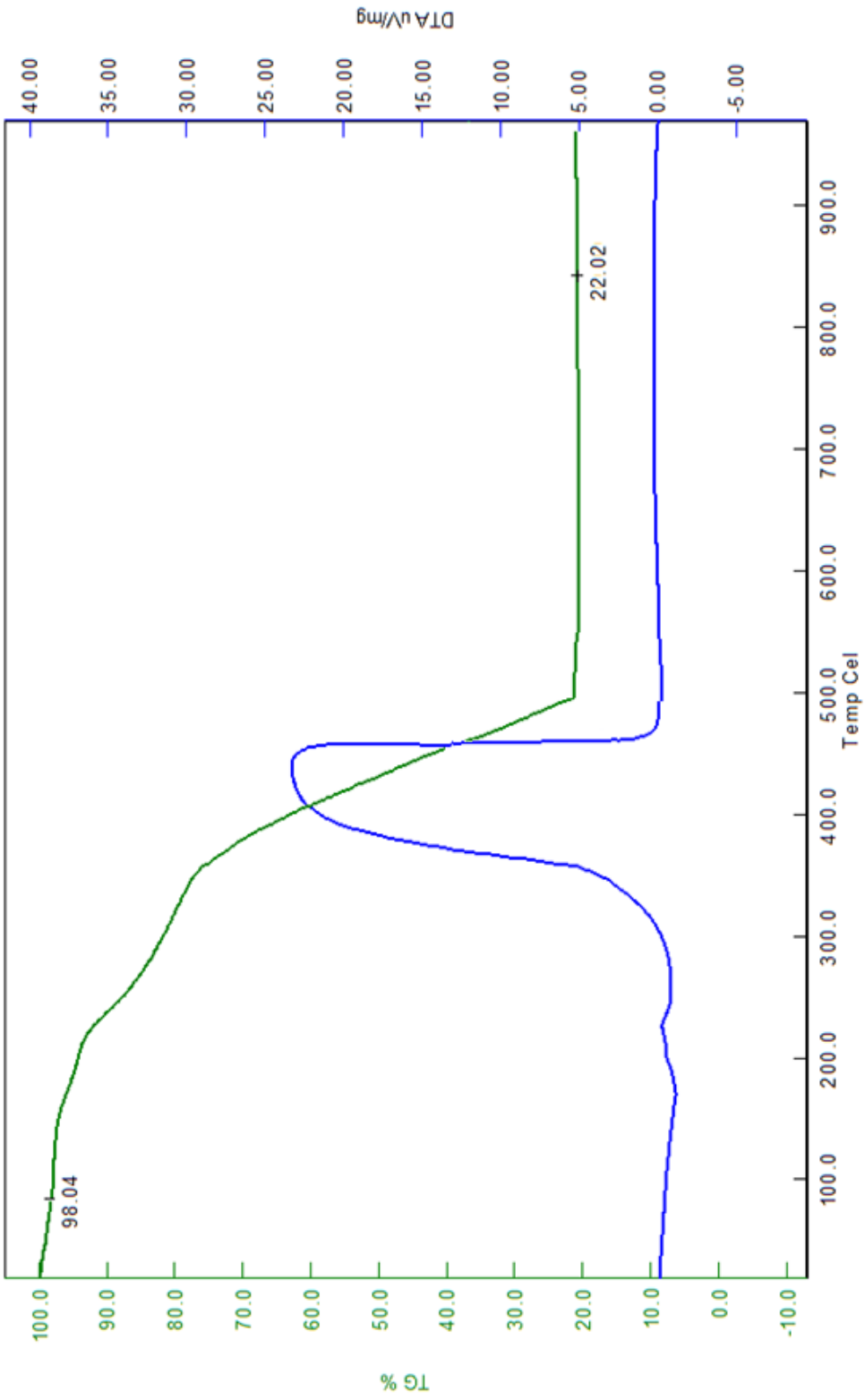
Şekil 5.46. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Pt bağlı kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 5.47. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Pt bağlı kompleksinin ^{1}H-NMR Spektrumu

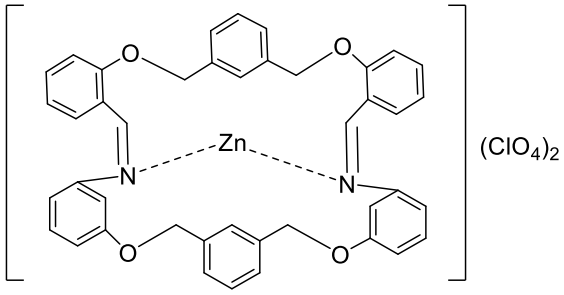


Şekil 5.48. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Pt bağlı kompleksinin LC-MSMS Spektrumu



Şekil 5.49. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Pt bağlı kompleksinin TGA Spektrumu

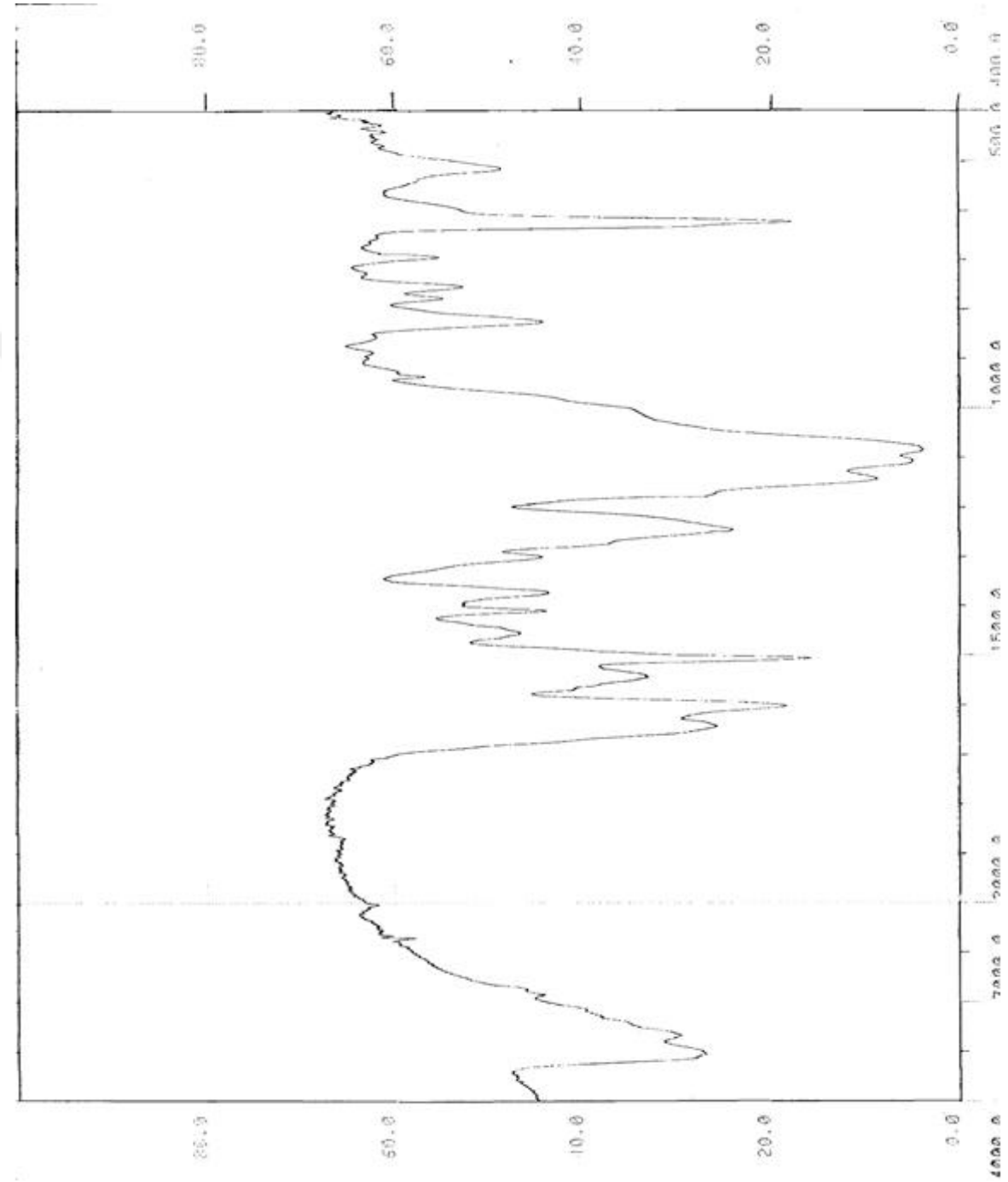
5.9.3. (L^{II}-Zn) Kompleksi



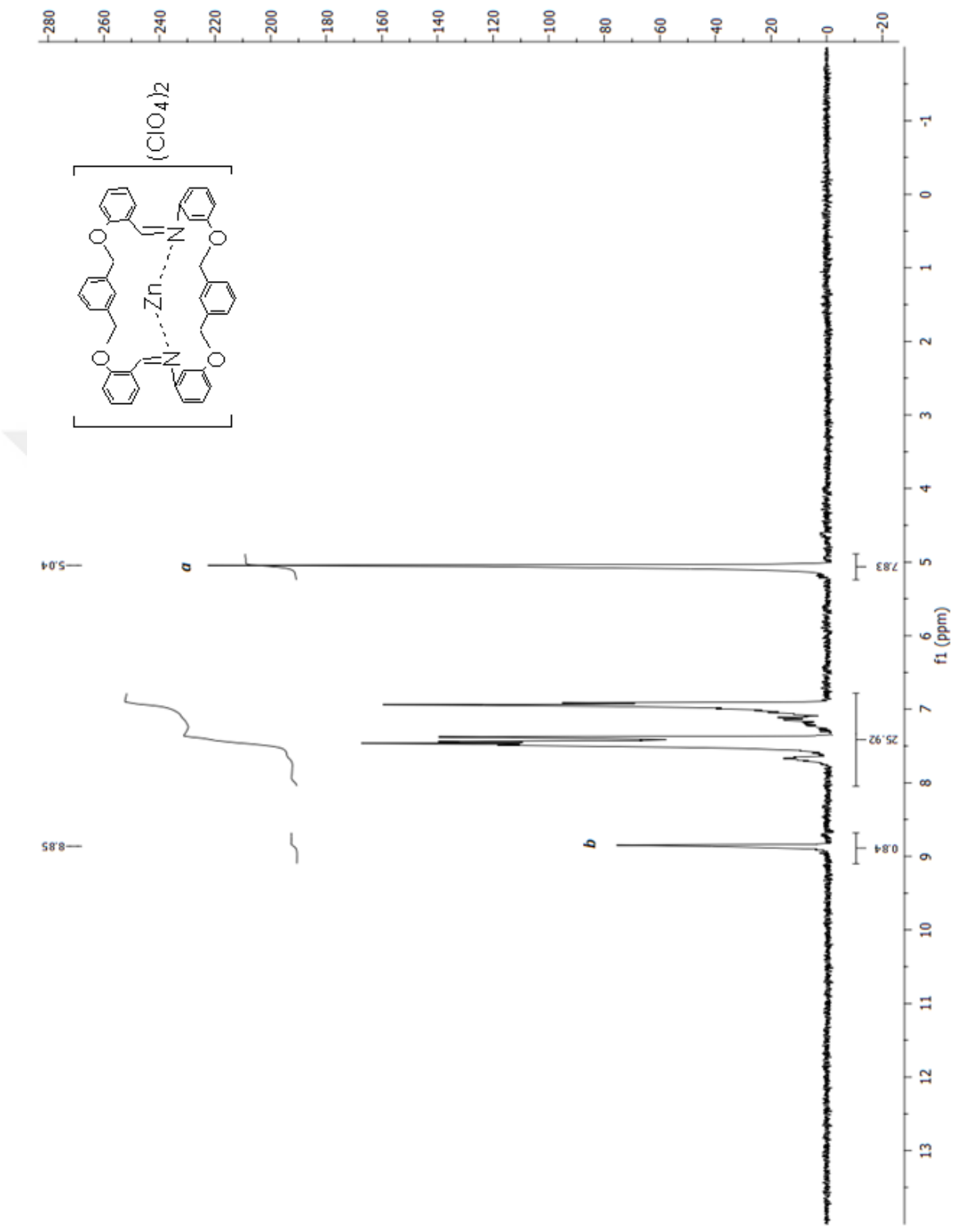
Şekil 5.50. (L^{II}-Zn) Komplesinin yapısı

(L^{II}-Zn) kompleksine ait IR spektrumuna bakıldığında 3056-2800 cm^{-1} arasında aromatik halkaya ait alifatik -C-H pikleri, 1665 cm^{-1}'de imine ait -CH=N piki, 1598 cm^{-1}'de aromatikliğe ait -C=C piki, 1226 cm^{-1}'de -C-O piki ve 1092, 669 cm^{-1}'de ise ClO_4^- pikleri görülmektedir. 1666 cm^{-1}deki bileşik **(6)**'ya ait karbonil pikinin ve 3424 ve 3343 cm^{-1}'de bulunan bileşik **(9)**'a ait -NH_2 pikinin kaybolması, 1645 cm^{-1}'de karakteristik imin pikinin -CH=N ve 1092, 669 cm^{-1}'de ise ClO_4^- pikleri oluşması kompleksin elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca **(L^{II})** 'ye ait 1622cm^{-1}'de bulunan imin piki -CH=N, Çinko bağlandığında 1645 cm^{-1}'e kaymıştır. ^{1}H NMR spektrumunda bileşik **(6)**'ya ait olan 10.54 ppm'deki karbonil pikinin kaybolduğu, bileşik **(9)**'a ait olan 3.67 ppm'de bulunan -NH_2 pikinin kaybolduğu ve 8.85 ppm'de imin -CH=N pikinin oluştuğu görüldü. Kompleksin alınan Q-TOF spektrumunda hesaplanan değerleri ile $C_{42}H_{34}N_2O_{12}ZnCl_4$ analiz sonucu elde edilen değerlerin [(**(L^{II}-Zn**)+H]$^+$; (893.6) uyumlu olduğu görülmüştür. Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir. Kompleksten yeterli miktarda krozeye konularak TGA cihazıyla azot gazı altında yanması sağlanmıştır. Sıcaklık artışına karşı madde miktarındaki azalma miktarları verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi; başlangıçta bir nem kaybı olmamıştır. Daha sonra organik kısmın parçalanmaya devam ettiği, böylelikle geriye %9.74 lük ZnO'in kaldığı görülmüştür. Kompleksimizin 10^{-3} M konsantrasyonlu DMFA çözeltisindeki molar iletkenlik değeri ölçülmüş ve 25.5 ºC sıcaklığında 158.0 µS/cm bulunmuştur. Bu değere bakıldığında kompleksin 1:2 elektrolit

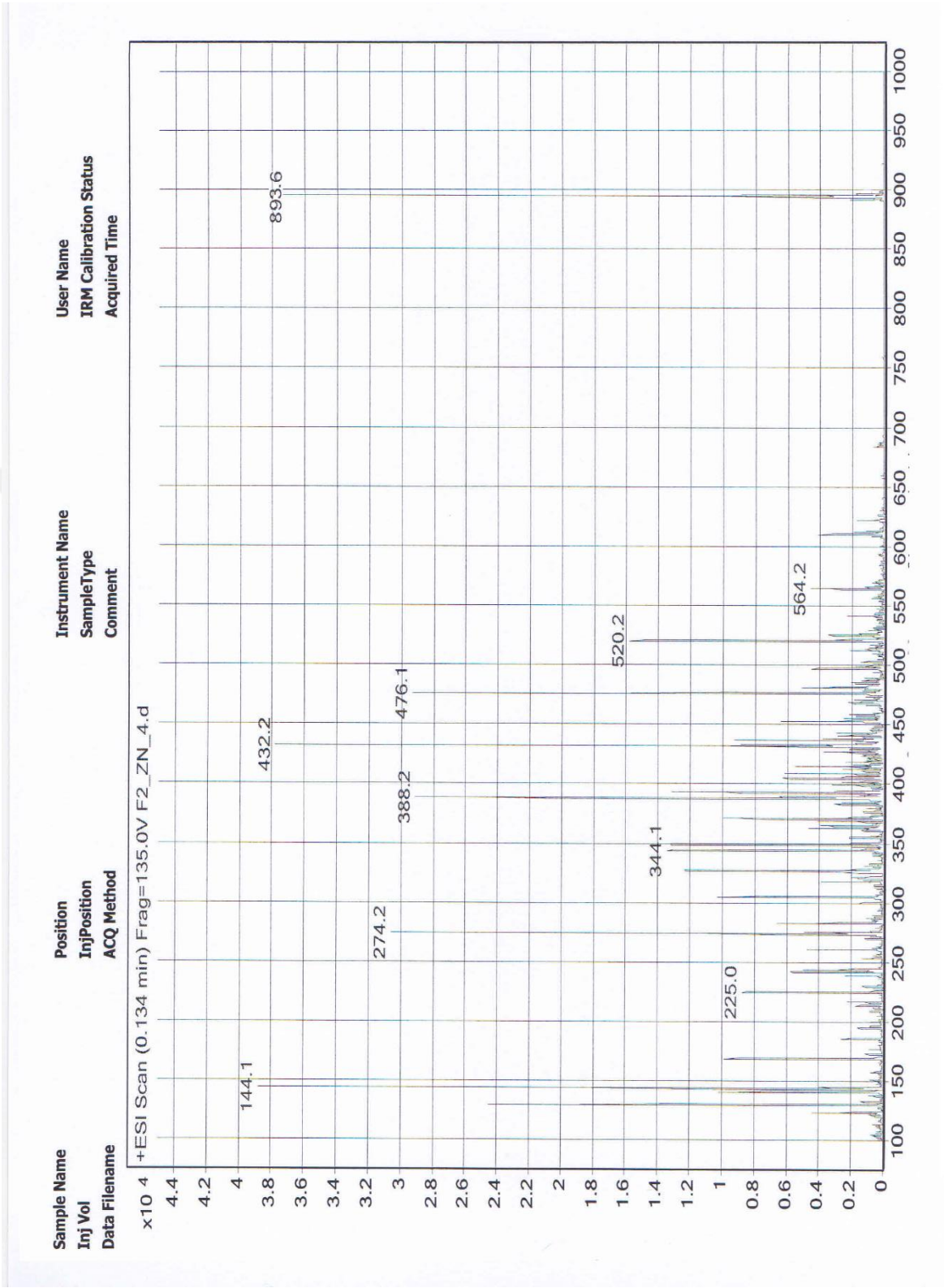
olduğunu yani çözeltide üç iyonik tür bulunduğunu göstermektedir. Bu sonuç da önerdiğimiz yapıyı desteklemektedir (Geary 1971; Riyadh vd., 2012).



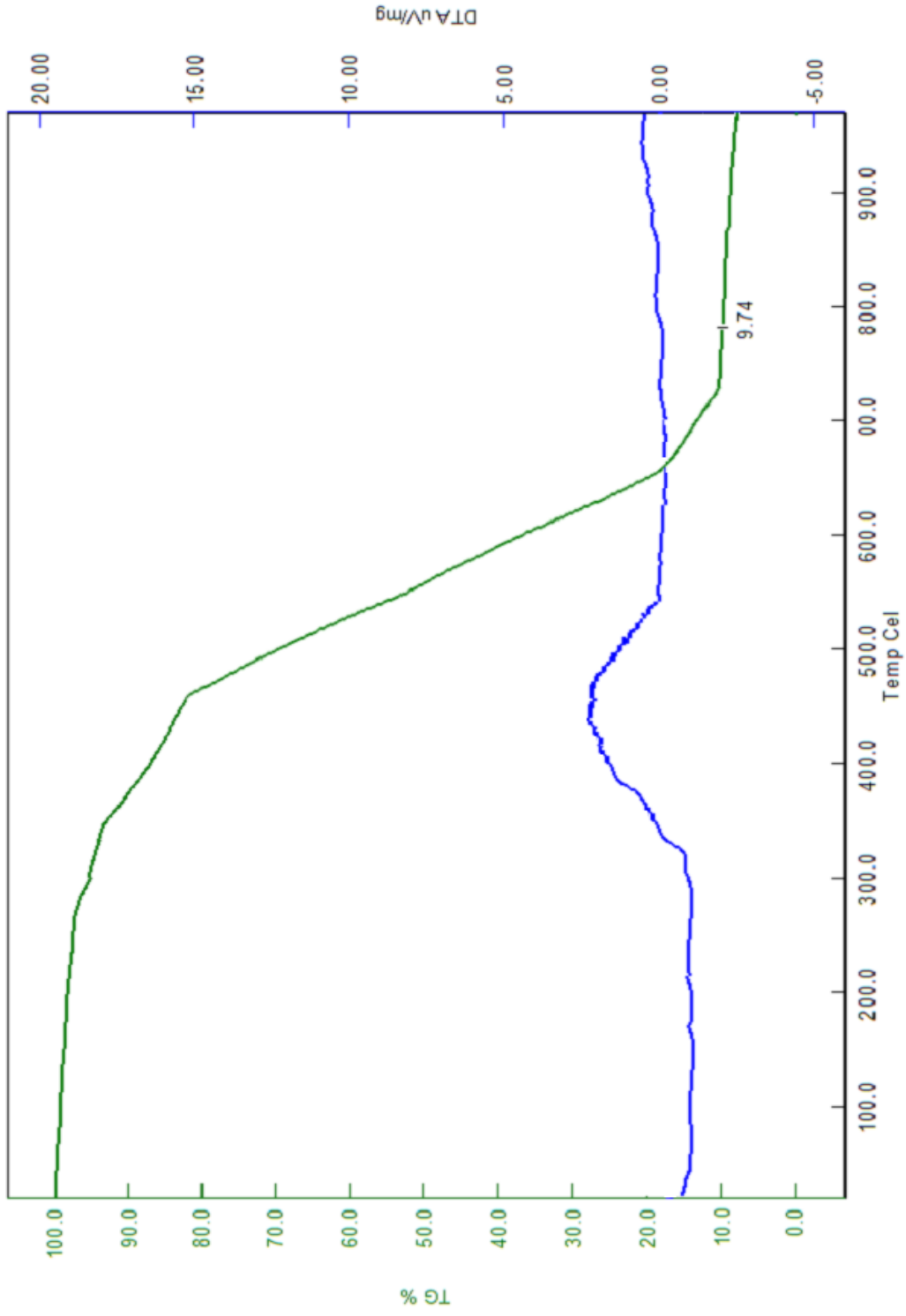
Şekil 5.51. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Zn bağlı kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 5.52. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Zn bağlı kompleksinin ^{1}H-NMR Spektrumu



Şekil 5.53. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Zn bağlı kompleksinin LC-MSMS Spektrumu



Şekil 5.54. (2,11)-5,9,14,18-tetraoksa-2,12-diaza-1,7,13,16(1,3),4,10(1,2)-hekzabenzen sikloktadekafan-2,11-dien'in Zn bağlı kompleksinin TGA Spektrumu

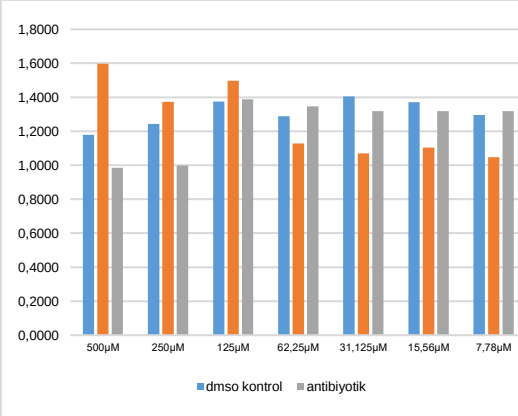
5.10. L^{I}, L^{II}, L^{I}-Zn, L^{II}-Zn Yapılarının Antimikrobiyal Aktivitelerinin İncelenmesi

5.10.1. Gram (+) Bacillus Cereus'a Karşı Antimikrobiyal Aktivite

(L^{I}) ve **(L^{I}-Zn)** 'nin Bacillus Cereus'a karşı antimikrobiyal aktivitesi incelendiğinde yüksek konsantrasyonda antibiyotikten daha fazla bir etki gösterdiği fakat konsantrasyon düştükçe bu etkinin azaldığı gözlemlenmiştir. **(L^{II})** bileşiği Bacillus Cereus'a karşı antimikrobiyal aktivite göstermemiştir. **(L^{II}-Zn)** bileşiği antibiyotik kadar fazla etki gösterememesine rağmen konsantrasyon düştükçe baskılama etkisi artmaya devam etmiştir.

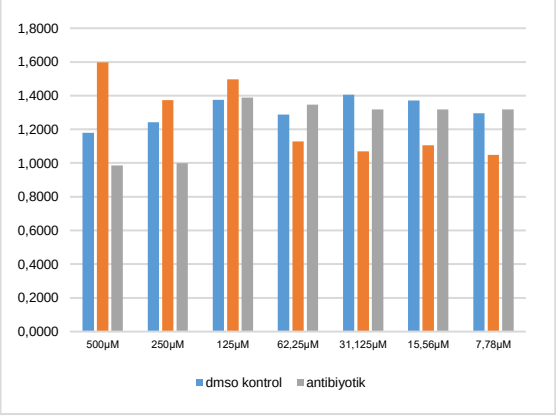
Çizelge 5.1. **(L^{I})** bileşiğinin Bacillus Cereus'a karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^{I}	Antibiyotik
500µM	1,1790	1,5965	0,9851
250µM	1,2425	1,3738	0,9983
125µM	1,3757	1,4970	1,3881
62,25µM	1,2885	1,1275	1,3474
31,125µM	1,4052	1,0691	1,3184
15,56µM	1,3715	1,1045	1,3184
7,78µM	1,2954	1,0475	1,3184



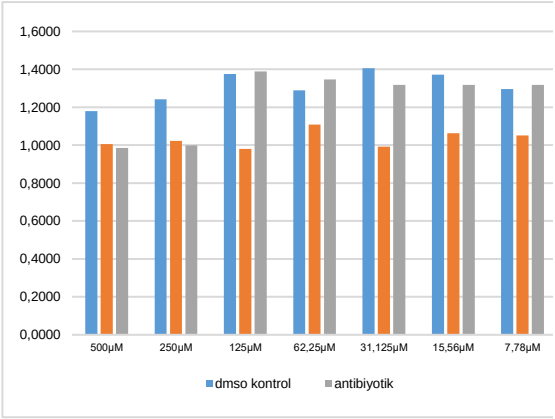
Çizelge 5.2. **(L^{I}-Zn)** bileşiğinin Bacillus Cereus'a karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^{I}-Zn	Antibiyotik
500µM	1,1790	0,4828	0,9851
250µM	1,2425	0,8776	0,9983
125µM	1,3757	1,0591	1,3881
62,25µM	1,2885	1,1189	1,3474
31,125µM	1,4052	1,1127	1,3184
15,56µM	1,3715	1,1336	1,3184
7,78µM	1,2954	1,2114	1,3184



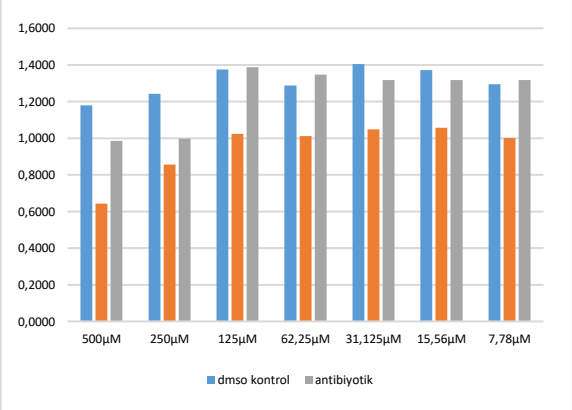
Çizelge 5.3. (L^{II}) bileşiğinin Bacillus Cereus'a karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^{II}	Antibiyotik
500µM	1,1790	1,0054	0,9851
250µM	1,2425	1,0232	0,9983
125µM	1,3757	0,9809	1,3881
62,25µM	1,2885	1,1082	1,3474
31,125µM	1,4052	0,9919	1,3184
15,56µM	1,3715	1,0626	1,3184
7,78µM	1,2954	1,0505	1,3184



Çizelge 5.4. (L^{II}-Zn) bileşiğinin Bacillus Cereus'a karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^{II}-Zn	Antibiyotik
500µM	1,1790	0,6437	0,9851
250µM	1,2425	0,8568	0,9983
125µM	1,3757	1,0239	1,3881
62,25µM	1,2885	1,0110	1,3474
31,125µM	1,4052	1,0477	1,3184
15,56µM	1,3715	1,0565	1,3184
7,78µM	1,2954	1,0012	1,3184

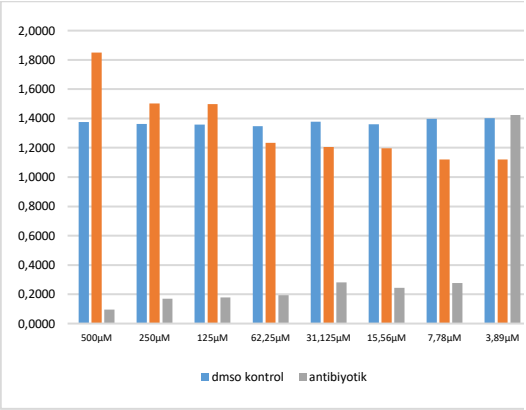


5.10.2. Gram (-) Escherichia Coli (ATCC 25922) 'e Karşı Antimikrobiyal Aktivite

(L^{I}) 'in Escherichia Coli (ATCC 25922) 'e karşı antimikrobiyal aktivitesi incelendiğinde yüksek konsantrasyonda antibiyotikten daha fazla bir etki gösterdiği fakat konsantrasyon düştükçe bu etkinin azaldığı gözlemlenmiştir. **(L^{I}-Zn)** bileşiği düşük konsantrasyonda antibiyotik kadar iyi olmamasına karşın Escherichia Coli (ATCC 25922)'yi baskılamada giderek artan bir grafik izlemiştir. **(L^{II})** ve **(L^{II}-Zn)** bileşikleri konsantrasyon değişimine karşılık artan veya azalan bir etki göstermemiştir.

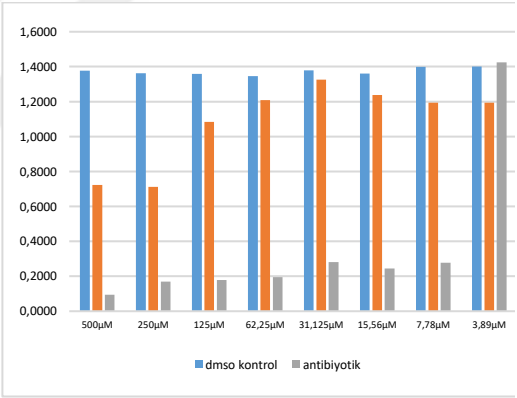
Çizelge 5.5. (L^I) Bileşiğinin Escherichia Coli (ATCC 25922) ‘e karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^I	Antibiyotik
500µM	1,3763	1,8500	0,0953
250µM	1,3618	1,5024	0,1690
125µM	1,3590	1,4983	0,1793
62,25µM	1,3465	1,2346	0,1948
31,125µM	1,3786	1,2048	0,2810
15,56µM	1,3602	1,1965	0,2438
7,78µM	1,3987	1,1199	0,2778



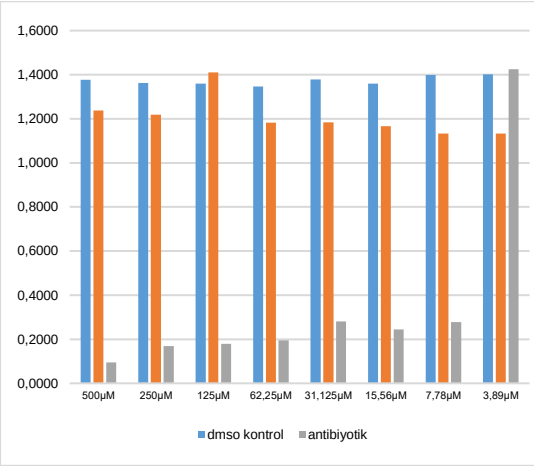
Çizelge 5.6. (L^I-Zn) bileşiğinin Escherichia Coli (ATCC 25922)’e karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^I-Zn	Antibiyotik
500µM	1,3763	0,7230	0,0953
250µM	1,3618	0,7113	0,1690
125µM	1,3590	1,0845	0,1793
62,25µM	1,3465	1,2091	0,1948
31,125µM	1,3786	1,3262	0,2810
15,56µM	1,3602	1,2373	0,2438
7,78µM	1,3987	1,1939	0,2778



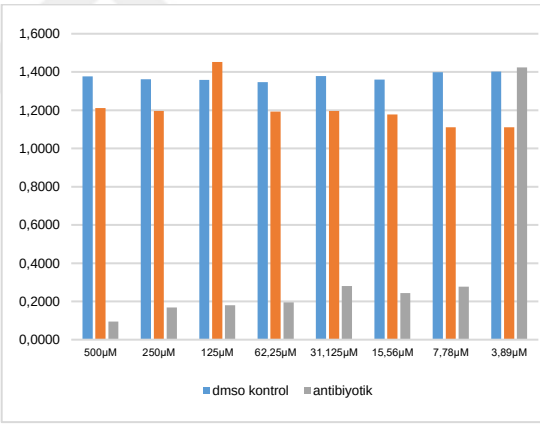
Çizelge 5.7. (L^{II}) bileşiğinin Escherichia Coli (ATCC 25922)'e karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^{II}	Antibiyotik
500µM	1,3763	1,2375	0,0953
250µM	1,3618	1,2194	0,1690
125µM	1,3590	1,4104	0,1793
62,25µM	1,3465	1,1828	0,1948
31,125µM	1,3786	1,1834	0,2810
15,56µM	1,3602	1,1666	0,2438
7,78µM	1,3987	1,1329	0,2778
3,89µM	1,4017	1,1329	1,4244



Çizelge 5.8. (L^{II}-Zn) bileşiğinin Escherichia Coli (ATCC 25922)'e karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^{II}-Zn	Antibiyotik
500µM	1,3763	1,2112	0,0953
250µM	1,3618	1,1970	0,1690
125µM	1,3590	1,4525	0,1793
62,25µM	1,3465	1,1937	0,1948
31,125µM	1,3786	1,1957	0,2810
15,56µM	1,3602	1,1772	0,2438
7,78µM	1,3987	1,1113	0,2778

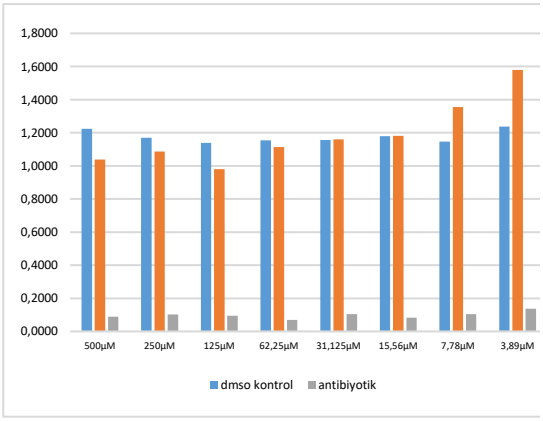


5.10.3. Gram (+) Listeria Monocytogenes'a Karşı Antimikrobiyal Aktivite

(L^{I})'in Listeria Monocytogenes'a karşı antimikrobiyal aktivitesi incelendiğinde düşük konsantrasyonlarda da Listeria Monocytogenes'i baskılamada antibiyotikten daha etkili sonuçlar gösterdiği görülmüştür. (**L^{I}-Zn**) bileşiği Listeria Monocytogenes'i antibiyotikten daha iyi şekilde baskılamıştır. (**L^{II}**) ve **(L^{II}-Zn)** bileşiklerinin Listeria Monocytogenes'a karşı antimikrobiyal aktivitesi incelendiğinde (**L^{II}**)'nin konsantrasyon düştükçe daha etkili sonuçlar verdiği görülmüştür. **(L^{II}-Zn)**'nin konsantrasyon düştükçe etkisinde genellikle bir değişim olmadığı ancak antibiyotikten daha verimli sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir

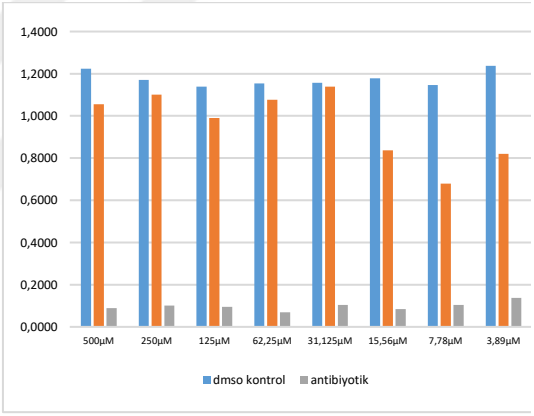
Çizelge 5.9. (L^I) bileşiğinin Listeria Monocytogenes'a karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^I	Antibiyotik
500µM	1,2234	1,0374	0,0882
250µM	1,1703	1,0873	0,1015
125µM	1,1388	0,9802	0,0952
62,25µM	1,1536	1,1138	0,0694
31,125µM	1,1567	1,1605	0,1048
15,56µM	1,1789	1,1820	0,0837
7,78µM	1,1458	1,3561	0,1038



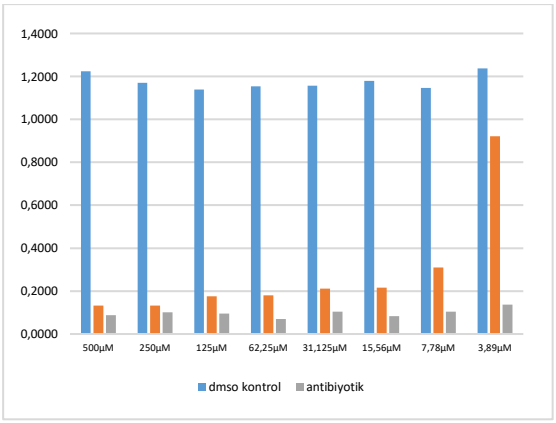
Çizelge 5.10. (**L^I-Zn**) bileşiğinin Listeria Monocytogenes'a karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^I-Zn	Antibiyotik
500µM	1,2234	1,0559	0,0882
250µM	1,1703	1,1010	0,1015
125µM	1,1388	0,9903	0,0952
62,25µM	1,1536	1,0760	0,0694
31,125µM	1,1567	1,1381	0,1048
15,56µM	1,1789	0,8373	0,0837
7,78µM	1,1458	0,6789	0,1038



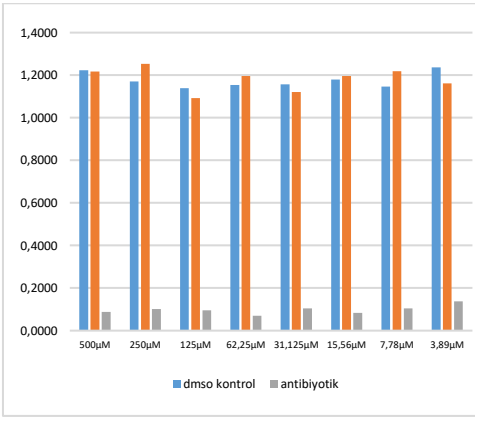
Çizelge 5.11. (L^{II}) bileşiğinin Listeria Monocytogenes'a karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^{II}	Antibiyotik
500µM	1,2234	0,1329	0,0882
250µM	1,1703	0,1318	0,1015
125µM	1,1388	0,1756	0,0952
62,25µM	1,1536	0,1798	0,0694
31,125µM	1,1567	0,2111	0,1048
15,56µM	1,1789	0,2161	0,0837
7,78µM	1,1458	0,3100	0,1038



Çizelge 5.12. (**L^{II}-Zn**) bileşiğinin Listeria Monocytogenes'a karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^{II}-Zn	Antibiyotik
500µM	1,2234	1,2166	0,0882
250µM	1,1703	1,2526	0,1015
125µM	1,1388	1,0925	0,0952
62,25µM	1,1536	1,1956	0,0694
31,125µM	1,1567	1,1216	0,1048
15,56µM	1,1789	1,1958	0,0837
7,78µM	1,1458	1,2192	0,1038

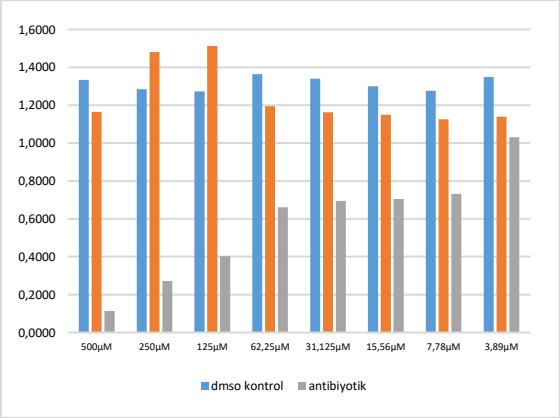


5.10.4. Gram (-) Salmonella Thphimurium'a Karşı Antimikrobiyal Aktivite

(L^{I})'in Salmonella Thphimurium'a karşı antimikrobiyal aktivitesi incelendiğinde Salmonella Thphimurium'u baskılamada antibiyotikten daha etkili sonuçlar gösterdiği gözlemlenmiştir. **(L^{I}-Zn)** tüm konsantrasyonlarda antibiyotikten daha etikli sonuçlar göstererek Salmonella Thphimurium'u baskılamıştır. **(L^{II})** azalan konsantrasyonlarda daha etkili sonuç vermiş fakat antibiyotik kadar etkili olamamıştır. **(L^{II}-Zn)** bileşiğinde Salmonella Thphimurium'u baskılamada antibiyotikten daha verimli sonuçlar elde edilmiştir.

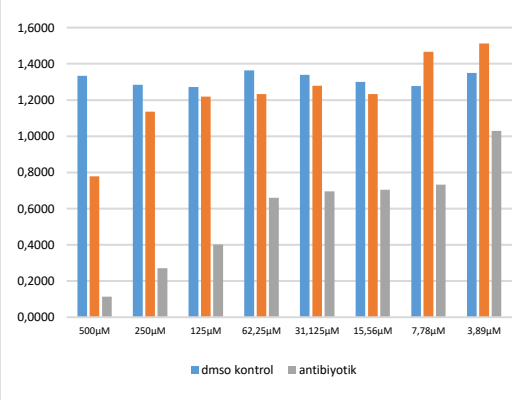
Çizelge 5.13. **(L^{I})** bileşiğinin Salmonella Thphimurium'a karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^{I}	Antibiyotik
500µM	1,3341	1,1650	0,1137
250µM	1,2839	1,4800	0,2716
125µM	1,2719	1,5133	0,4016
62,25µM	1,3631	1,1945	0,6606
31,125µM	1,3397	1,1622	0,6947
15,56µM	1,2992	1,1497	0,7050
7,78µM	1,2765	1,1264	0,7327



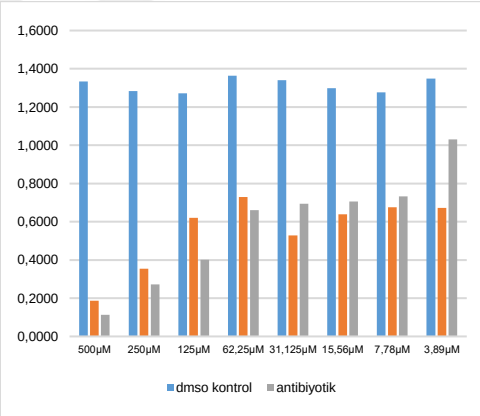
Çizelge 5.14. (L^{I}-Zn) bileşiğinin Salmonella Thphimurium'a karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^{I}-Zn	Antibiyotik
500µM	1,3341	0,7785	0,1137
250µM	1,2839	1,1349	0,2716
125µM	1,2719	1,2186	0,4016
62,25µM	1,3631	1,2337	0,6606
31,125µM	1,3397	1,2792	0,6947
15,56µM	1,2992	1,2324	0,7050
7,78µM	1,2765	1,4666	0,7327



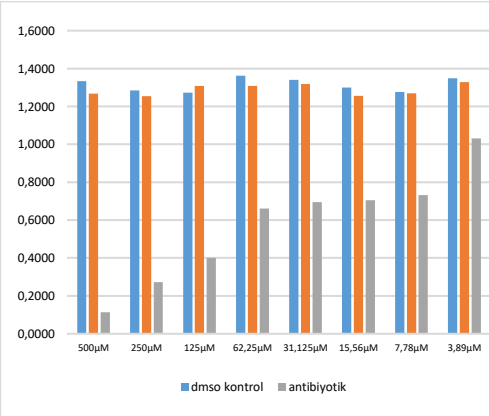
Çizelge 5.15. (L^{II}) bileşiğinin Salmonella Thphimurium'a karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^{II}	Antibiyotik
500µM	1,3341	0,1866	0,1137
250µM	1,2839	0,3547	0,2716
125µM	1,2719	0,6204	0,4016
62,25µM	1,3631	0,7288	0,6606
31,125µM	1,3397	0,5287	0,6947
15,56µM	1,2992	0,6387	0,7050
7,78µM	1,2765	0,6755	0,7327



Çizelge 5.16. (L^{II}-Zn) bileşiğinin Salmonella Thphimurium'a karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^{II}-Zn	Antibiyotik
500µM	1,3341	1,2674	0,1137
250µM	1,2839	1,2539	0,2716
125µM	1,2719	1,3076	0,4016
62,25µM	1,3631	1,3081	0,6606
31,125µM	1,3397	1,3176	0,6947
15,56µM	1,2992	1,2564	0,7050
7,78µM	1,2765	1,2686	0,7327

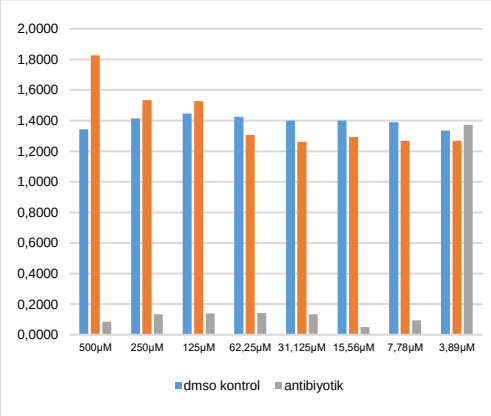


5.10.5. Gram (-) Escherichia Coli (0157:H7)'e Karşı Antimikrobiyal Aktivite

(L^I)'in Escherichia Coli (0157:H7)'e karşı antimikrobiyal aktivitesi incelendiğinde yüksek konsantrasyonda Escherichia Coli (0157:H7)'i baskılayabildiği fakat konsantrasyon düştükçe bu etkinin azaldığı gözlenlenmiştir. **(L^I-Zn)**, **(L^{II})**, **(L^{II}-Zn)** bileşikleri Escherichia Coli (0157:H7)'e karşı bir etki göstermemiştir.

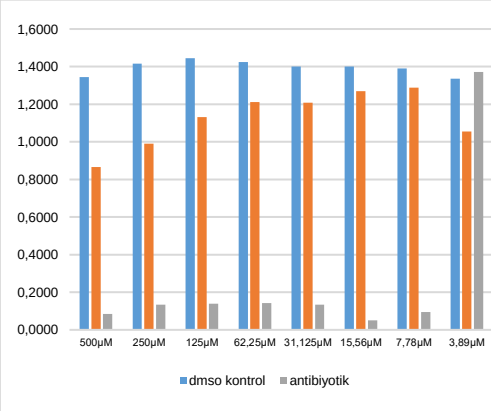
Çizelge 5.17. (L^I) bileşiğinin Escherichia Coli (0157:H7)'e karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^I	Antibiyotik
500µM	1,3439	1,8273	0,0849
250µM	1,4153	1,5337	0,1341
125µM	1,4454	1,5269	0,1394
62,25µM	1,4244	1,3066	0,1419
31,125µM	1,4009	1,2626	0,1344
15,56µM	1,4009	1,2937	0,0506
7,78µM	1,3903	1,2678	0,0951



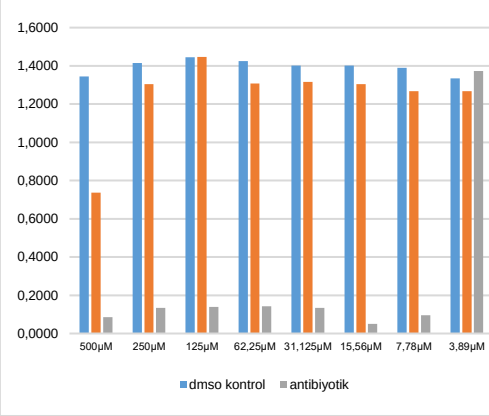
Çizelge 5.18. (L^I-Zn) bileşiğinin Escherichia Coli (0157:H7)'e karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^I-Zn	Antibiyotik
500µM	1,3439	0,8658	0,0849
250µM	1,4153	0,9895	0,1341
125µM	1,4454	1,1316	0,1394
62,25µM	1,4244	1,2111	0,1419
31,125µM	1,4009	1,2083	0,1344
15,56µM	1,4009	1,2688	0,0506
7,78µM	1,3903	1,2878	0,0951



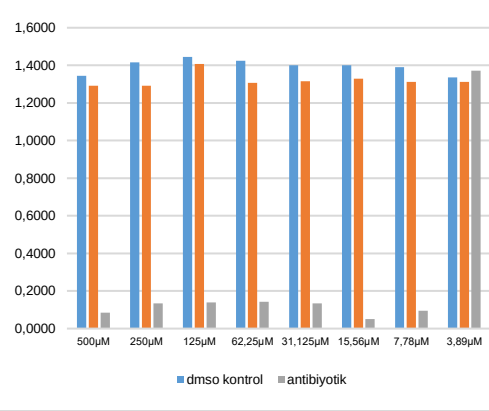
Çizelge 5.19. (L^{II}) bileşiğinin Escherichia Coli (0157:H7)'e karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^{II}	Antibiyotik
500µM	1,3439	0,7376	0,0849
250µM	1,4153	1,3042	0,1341
125µM	1,4454	1,4460	0,1394
62,25µM	1,4244	1,3085	0,1419
31,125µM	1,4009	1,3161	0,1344
15,56µM	1,4009	1,3040	0,0506
7,78µM	1,3903	1,2681	0,0951



Çizelge 5.20. (L^{II}-Zn) bileşiğinin Escherichia Coli (0157:H7)'e karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^{II}-Zn	Antibiyotik
500µM	1,3439	1,2910	0,0849
250µM	1,4153	1,2920	0,1341
125µM	1,4454	1,4075	0,1394
62,25µM	1,4244	1,3068	0,1419
31,125µM	1,4009	1,3146	0,1344
15,56µM	1,4009	1,3286	0,0506
7,78µM	1,3903	1,3127	0,0951

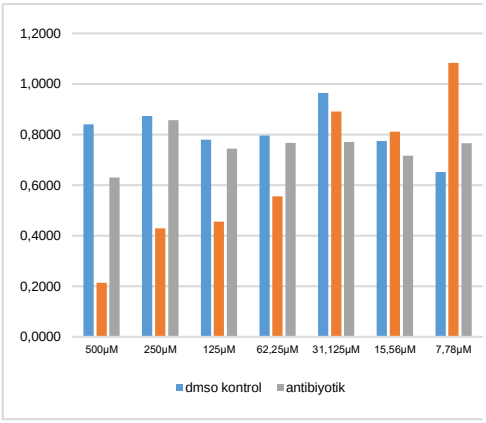


5.10.6. Mantar Candida Albicans'a Karşı Antimikrobiyal Aktivite

(L^{I}) , **(L^{I}-Zn)**, **(L^{II})**, **(L^{II}-Zn)** bileşiklerinin Mantar Candida Albicans'a karşı antimikrobiyal aktivitesi incelendiğinde düşük konsantrasyonlarda da baskılama yapabildikleri ve **(L^{I}-Zn)** dışında hepsinin antibiyotikten daha etkili oldukları gözlemlenmiştir.

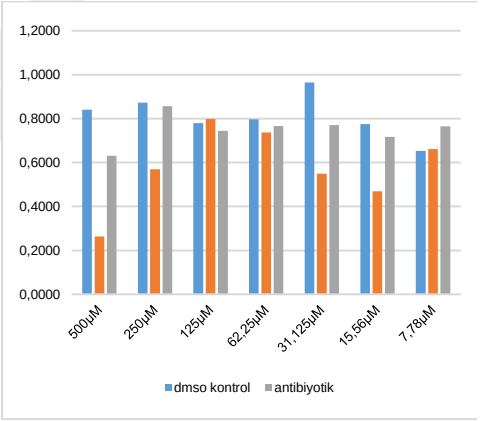
Çizelge 5.21. (L^I) bileşiğinin Mantar Candida Albicans'a karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^I	Antibiyotik
500µM	0,8408	0,2133	0,6303
250µM	0,8731	0,4283	0,8563
125µM	0,7798	0,4560	0,7443
62,25µM	0,7964	0,5556	0,7668
31,125µM	0,9642	0,8906	0,7705
15,56µM	0,7748	0,8106	0,7164
7,78µM	0,6519	1,0837	0,7651



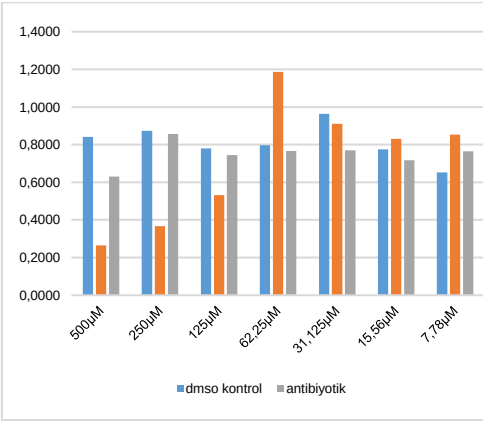
Çizelge 5.22. (L^I-Zn) bileşiğinin Mantar Candida Albicans'a karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^{II}-Zn	Antibiyotik
500µM	0,8408	0,2628	0,6303
250µM	0,8731	0,5691	0,8563
125µM	0,7798	0,7976	0,7443
62,25µM	0,7964	0,7366	0,7668
31,125µM	0,9642	0,5492	0,7705
15,56µM	0,7748	0,4692	0,7164
7,78µM	0,6519	0,6607	0,7651



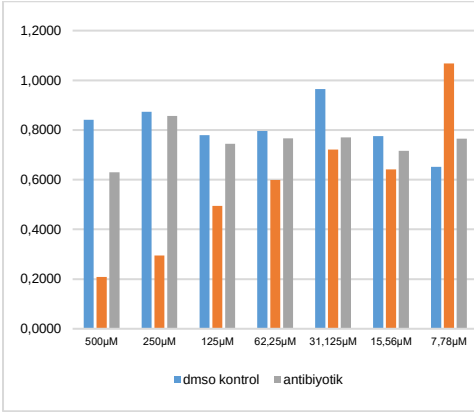
Çizelge 5.23. (L^{II}) bileşiğinin Mantar Candida Albicans'a karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^{II}	Antibiyotik
500µM	0,8408	0,2644	0,6303
250µM	0,8731	0,3668	0,8563
125µM	0,7798	0,5309	0,7443
62,25µM	0,7964	1,1860	0,7668
31,125µM	0,9642	0,9111	0,7705
15,56µM	0,7748	0,8311	0,7164
7,78µM	0,6519	0,8529	0,7651



Çizelge 5.24. (L^{II}-Zn) bileşiğinin Mantar Candida Albicans'a karşı antimikrobiyal aktivitesi

MIC	DMSO	L^{II}-Zn	Antibiyotik
500µM	0,8408	0,2092	0,6303
250µM	0,8731	0,2946	0,8563
125µM	0,7798	0,4942	0,7443
62,25µM	0,7964	0,5993	0,7668
31,125µM	0,9642	0,7208	0,7705
15,56µM	0,7748	0,6408	0,7164
7,78µM	0,6519	1,0683	0,7651



5.11. Tartışma

Bu tez çalışmasında, 2-(3-((2-aminofenoksi)metil)benziloksi) benzenamin **(4)** ve 3,3'-((1,3-fenilen bis(metilen)) bis(oksi)) dianilin **(9)**'in 2,2'-((1,3-fenilen bis(metilen)) bisoksi)) dibenzaldehit **(6)** ile reaksiyonları sonucu 2 farklı Schiff bazı içeren makrosiklik **(L^{I}** ve **L^{II})** yapı sentezlenmiştir. **(L^{I})** ligandının Çinko ve Paladyum kompleksleri elde edilmiş, **(L^{II})** bileşiğinin Çinko, Paladyum ve Platin kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları açıklanarak, ligand ve komplekslerin antibakteriyal ve antifungal aktiviteleri incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda 2 farklı makrosilik ligand ve bu ligandlardan 5 adet kompleks bileşik elde edilmiştir. Diamin ve dialdehit içeren bileşikler metallerle template (kalıp) metodu ile doğrudan sentezlenmiştir. Tüm sentezlenen yapıların IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, LC-Q-TOF spektroskopisi, termogravimetrik analiz (TGA) ile kimyasal yapıları aydınlatılarak, mikro broth dilüsyon metodu ile ligandlar ve Zn içeren komplekslerinin antimikrobiyal ve antifungal özellikleri incelenmiştir. 2-asetamidofenol **(1)** ile 1,3-bis(bromometil)benzen **(2)** ve 3-asetamidofenol **(7)** ile 1,3-bis(bromometil)benzen **(2)** 2:1 oranında reaksiyona sokularak sırasıyla N,N'-(((1,3-fenilen bis(metilen)) bis(oksi)) bis(2,1 fenilen)) diasetamid**(3)** ve N,N'(((1,3fenilen bis(metilen)) bis(oksi))bis(3,1fenilen)) diasetamid **(8)** elde edilmiştir. Daha sonra **(3)** ve **(8)** nolu bileşilerin asetamid ($–NHCOCH_3$) kısımları NaOH kullanılarak, amin ($-NH_2$) yapısına indirgenmiştir. Literatürde hidrojen koparmak için çok farklı bazlar kullanıldığı ve çözücü seçimlerinin de önemli olduğu görülmüştür

(Deligeorgiev, Kaloyanova, Lesev & Vaquero, 2011.); (Earle, Mccormac, & Seddon, 1998). Yapılan deneylerde KOH ve etanol kullanıldığında verimin daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. **(3)** ve **(8)** nolu bileşiklerin indirgenmesiyle elde edilen bileşikler sırasıyla 2-(3-((2-aminofenoksi)metil)benziloksi) benzenamin **(4)** ve 3,3'-((1,3-fenilen bis(metilen)) bis(oksi)) dianilin **(9)**'dur. 2-hidroksibenzaldehit **(5)** ve 1,3-bis(bromometil)benzen **(2)**'in KOH ve etanol içeren ortamda reaksiyona sokulmasıyla 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bisoksi))dibenzaldehit **(6)** elde edilmiştir. **(3)** ve **(8)** nolu başlangıç bileşiklerinin yapısı IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, LC-Q-TOF spektroskopisiyle açıklanmış –OH gruplarının kaybolduğu **(2)** nolu bileşiğin $–CH_2$ gruplarında kaymalar olduğu görülmüştür. ^{13}C-NMR spektrumunda beklenilen sayıda karbon pikinin görülmesi ve IR spektrumunda **(3)** ve **(8)** nolu bileşiklerin asetamid ($–NHCOCH_3$) kısımlarının 3100-2800 cm^{-1} 'de görülen tek ve keskin pikleri yerine bileşik **(4)** ve **(9)**'un amin ($–NH_2$) kısmının 3100-2800 cm^{-1} 'de görülen iki keskin pikinin oluşması istenilen yapıların elde edildiğini desteklemektedir. Makrosiklik ligandların yapıları IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, LC-Q-TOF spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. IR spektrumuna bakıldığında aldehit (-COOH) grubu içeren bileşik **(6)** ve amin ($-NH_2$) grubu içeren bileşik **(4)** ve **(9)**'un aldehit ve amin gruplarını temsil eden 3100-2800 cm^{-1} 'de görülen, keskin piklerinin kaybolduğu ve yerine 1610-1630 cm^{-1} arasında spesifik imin piklerinin oluştuğu görülmüştür. ^{1}H-NMR spektrumunda 8-9 ppm civarında imin piklerinin oluştuğu görülmüş ve ^{13}C-NMR spektrumunda ligandların karbon sayılarının beklendiği gibi sonuçlandığı anlaşılmıştır. LC-Q-TOF spektroskopisinde hesaplanan kütle değeri ile ligandların kütle değerlerinin birbiriyle uyumlu çıkması yapılarımızın elde edildiğini kanıtlamaktadır. Tüm kompleks bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında IR, ^{1}H-NMR, LC-Q-TOF ve TGA spektrumları kullanılmıştır. **(L^{I})** ve **(L^{II})** ligandlarının metal komplekslerinin IR spektrumunda karbonil ve amin gruplarına ait piklerin kaybolması ve 1610 ve 1640 cm^{-1} civarında imin piklerinin oluşması yapıların elde edildiğini destekler sonuçlar vermiştir. ^{1}H-NMR spektrumunda metal bağlanmasıyla imin piklerinde kaymalar olması da oluşması beklenen komplekslerin sonuçlarını destekler niteliktedir. Iletkenlik değerine bakıldığında Pd bağlanan komplekslerin **$[PdL^{I}Cl_2]$, $[PdL^{II}Cl_2]$, $[PtL^{II}Cl_2]$** iletkenlikleri çok düşük çıkmış ve elektrolit özellik göstermediği anlaşılmıştır. Zn bağlanan komplekslerin **$[ZnL^{I}](ClO_4)_2$** ve **$[ZnL^{II}](ClO_4)_2$** için ise tam tersi yüksek iletkenlik değerleri elde edilmiş ve kürenin dış tarafında bulunan iyonların 1:2 oranında

bulunduğuna karar verilmiştir. Manyetik süsebtibilite analizleri sonucu **$[PdL^{I}Cl_2]$, $[PdL^{II}Cl_2]$, $[PtL^{II}Cl_2]$** komplekslerinin diamanyetik özellik göstermesi, dsp^2 hibritleşmesi yapması, kare düzlemsel yapıda olduklarını göstermektedir. **$[ZnL^{I}](ClO_4)_2$** ve **$[ZnL^{II}](ClO_4)_2$** komplekslerinin 1.79-1.88 BM arasında değerler alması bu yapıların paramanyetik özellikte olduğunu dsp^2 hibritleşmesi yaptığını ve kare düzlemsel yapıda olduğunu göstermektedir. Q-TOF spektroskopisi sonuçlarıyla metal bağlı komplekslerin hesaplanan kütle değerlerinin uyumlu olduğunun görülmesi metallerin yapıya bağlandığını ve sentezlenmek istenen komplekslerin elde edildiğini kanıtlamaktadır. Sentezlenen ligandların ve Çinko komplekslerinin antimikrobiyal ve antifungal özelliklerine bakıldığında Listeria Monocytogenes'e karşı sentezlenen tüm ligand ve Çinko komplekslerinin antibiyotikten daha etkili sonuç gösterdiği gözlemlenmiştir. Sentezlenen ligand ve Zn bağlı kompleksleri mantar Candida Albicans'a karşı etkili sonuç göstermiş, özellikle **(L^{I})** ve **$[ZnL^{II}](ClO_4)_2$** yapıları mantar Candida Albicans'ı baskılamada antibiyotikten daha verimli sonuçlar vermiştir. Sonuçları incelenen bileşiklerden hiçbiri Escherichia Coli (O157:H7)'ye karşı etkili sonuç göstermemiştir. Bakteri türleri bir çok ilaca karşı değişik mekanizmalarla direnç geliştirebilmektedir. Bu yüzden direnç gelişiminin önemli bir sorun olduğu günümüzde yeni ilaçların bulunması zorunluluktur. Özellikle bu tezde sentezlenen ve aktivite gösteren bileşiklerin daha fazla bakteri türü üzerinde denenmesi uygun olacaktır.

KAYNAKLAR

Ahmadi, S., Abdolmaleki, A. (2011). Synthesis and characterization of new azo containing Schiff base macrocycle. *Chinese Chemical Letters*, *22*, 439-442.

Benecky, M. J., Copeland, R. A., Hays, T. R., Lobenstine, E. W., Rava, R. P., Pascal, R. A., & Spiro, T. G. (1985). Resonance Raman Spectroscopy of Pyridoxal Schiff Bases. *Journal of Biological Chemistry, 260*(21), 11663-11670.

Busch, D. H. (1971). Metallionen-Kontrolle Von Chemischen Reaktionen. *Chemischer Informationsdienst. Organische Chemie, 2*(20), 45.

Chang, F., Hu, Y., Zhang, K., Chen, H., Huang, W. (2016). A series of (2+2) Schiff base macrocyclic dinuclear Zn (II) complexes with rigid 1,2-diamine and flexible 1,8-diamine components. *European Journal of Inorganic Chemistry, 2017*(3), 540-546.

Deligeorgiev, G. T., Kaloyanova, S. S., Lesev, N. Y., Vaquero, J. J. (2011). An environmentally benign procedure for the synthesis of substituted 2-thiobenzothiazoles, 2-thiobenzoxazoles, 2-thiobenzimidazoles, and 1,3-oxazolopyridine-2-thiols. *Monatshefte für Chemie*, *142*(9), 895-899.

Earle, M. J., Mccormac, P. B., Seddon, K. R. (1998). Regioselective alkylation in ionic liquids. *Chemical Communications*, *20*, 2245–2246.

Erturan, S., Yalçın, M., Cankurtaran, H., Kunt, G. (1997). *XI Kimya Kongresi 16-20 Haziran 1997 Kongre özetleri Kitabı*. Van: 100.yıl Üniversitesi.

Fessenden, R. J., Fessenden, J. S. (1992). *Organik Kimya*. Tahsin Uyar (Çev.).Ankara: Güneş.

Fitzpatrick, D. W., Ulrich, H. J. (2010). *Macrocyclic Chemistry: New Research Developments*. New York, NY: Nova.

Freedman, H. H. (1961). Intramolecular H-Bonds. I. A Spectroscopic Study of the Hydrogen Bond between Hydroxyl and Nitrogen. *Journal of the American Chemical Society*, *83*(13), 2900-2905.

Garcia, M. I. F., Fondo, M., Deibe, A. M. G., Fernandez, M. B. F., Gonzales, A. M. (2000). Copper (II) Complexes with Asymmetrical Schiff Base Ligands Derived 2-Acetylpyrazine. *Zeitschfrit für Anorgischce Allgemeine Chemie, 626*(9), 1985-1991.

Garnovskii, A. D., Nivorozhkin, A. L., Minkin, V. I. (1993). Ligand environment and the structure of Schiff base adducts and tetracoordinated metal-chelates. *Coordination Chemistry Reviews, 126*, 1-69.

Gavranic, M., Kaitner, B., Mestrovic, E. (1996). Intramolecular N-H…O hydrogen bonding, quinoid effect, and partial π-electron delocalization in N-aryl Schiff bases of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde: the crystal structures of planar N-(α-naphthyl)- and N-(β-naphthyl)-2-oxy-1-naphthaldimine. *Journal of Chemical Crystallography*, *26*(1), 23-28.

Geary, W. J. (1971). The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews, 7*(1), 81-122.

Gerhard, C., Laurent, A., (1850). Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Platinsalmiak. *Annalen Der Chemie Und Pharmacie, 73*(2), 223-225.

Greenwood, N. N., Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements* (2. Baskı). Oxford, ENG: Butterworth-Heinemann.

Helmut, S. (1976). *Metal Ions in Biological Systems*. Basel, SWZ: Marcel Dekker.

Ilhan, S. (2010). Synthesis, Characterization and Mass Spectral Studies on acrocyclic Schiff Base Complexes of Pb (II), Zn (II), and La (III), *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, *55*(4), 583-593.

Ilhan, S., Temel, H. (2008). Synthesis and spectral studies of macrocyclic Cu (II), Ni (II) and Co (II) complexes by template reaction of 1,4-bis(3-aminopropoxy)butane with metal(II) nitrate and salicylaldehyde derivatives. *Journal of Molecular Structure, 891*, 157-166.

Keypour, H., Rezaeivala, M., Valencia, L., Lourido, P., Khavasi, H. (2009). Syhentesis and characterization of some new Co (II) and Cd (II) macrocyclic Schiff base complexes containing piperazine moiety. *Polyhedron, 28*(17), 3755-3758.

Kirk, R. E., Othmer, D. F. **(**1954). *Encyclopedia of Chemical Technology*. New York, NY: Interscience Publishers.

Klanberg, F., Muetterties, E. L., Guggenberger, L. J. (1968). Metalloboranes. I. Metal complexes of B3, B9, B9S, B10, and B11 borane anions. *Inorganic Chemistry*, *7*(11), 2272-2278.

Lindoy, L. F. (1989). *The Chemistry of Macrocyclic Ligands Complexes*. Cambridge, ENG: Cambridge University.

March, J., Smith, M. B. **(**2007). *March's Advanced Organic Chemistry*. New York, NY: John Wiley & Sons.

Metzler, C. M., Cahill, A., Metzler, D. E. (1980). Equilibriums and absorption spectra of Schiff bases *Journal of American Chemical Society*, *102*(19), 6075-6082.

Naeimi, H., Rabiei, K., Salimi, F. (2009). Template synthesis of some double Schiff base metal (II) complexes through one pot four component reactions under mild and convenient conditions. *Journal of Coordination Chemistry*, *62*(7), 1199-1205.

Odabaşoğlu, M. **(**2005). *Organik Kimya Aromatik Bileşikler*. Samsun: Omü.

Pedersen, C. J. (1967). Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *Journal of the American Chemical Society*, *89*(26), 7017–7036.

Reinhoudt, D. N., Gray, R. T., Smit, C. J., Veenstra, I. (1976). Chemistry of crown eters Synthesis of crown ethers based on α,β-bis(halomethyl)- or α,β -bis(hydroxymethyl)-substitued aromatics. *Tetrahedron*, *32*(10), 1161-1169.

Riyadh, M. A., Hasan, H. A., Enaam, I. Y., Dhuha, F. H. (2012). Synthesis, characterize and biological studies of (Cr(III), Mn(II), Zn(II) and Cd(II)) complex with Schiff base ligand. *Diyala journal of pure sciences, 8*(3), 82-100.

Sarıgül, S. (1990). *Yeni Ftalosiyanin Sentezleri ve Özelliklerinin İncelenmesi*. (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Schiff, H. **(**1868). Aldehydderivate einiger Amide. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, *148*(3), 330-338.

Schiff, H. **(**1864). *Untersuchungen über Metallhaltige Anilinderivate und uber die Bildung des Anilinroths*. Berlin: Nabu.

Scovill, J. P., Klayman, D., Franchino, F., (1979). 2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 4. Complexes with transition metals as antimalarial and antileukemic agents. *Journal of Medicinal Chemistry*, *25*(10), 1261-1264.

Sharma, L., Sabharwal, K., Angelo, A. (2015). Synthesis and characterization of (16)-membred dioxa diaza napthaldehyde based macrocyclic ligand and its complexes of Co (III), Ni (II) and Cu(II) perchlorate ions. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 6*(11), 4895-4903.

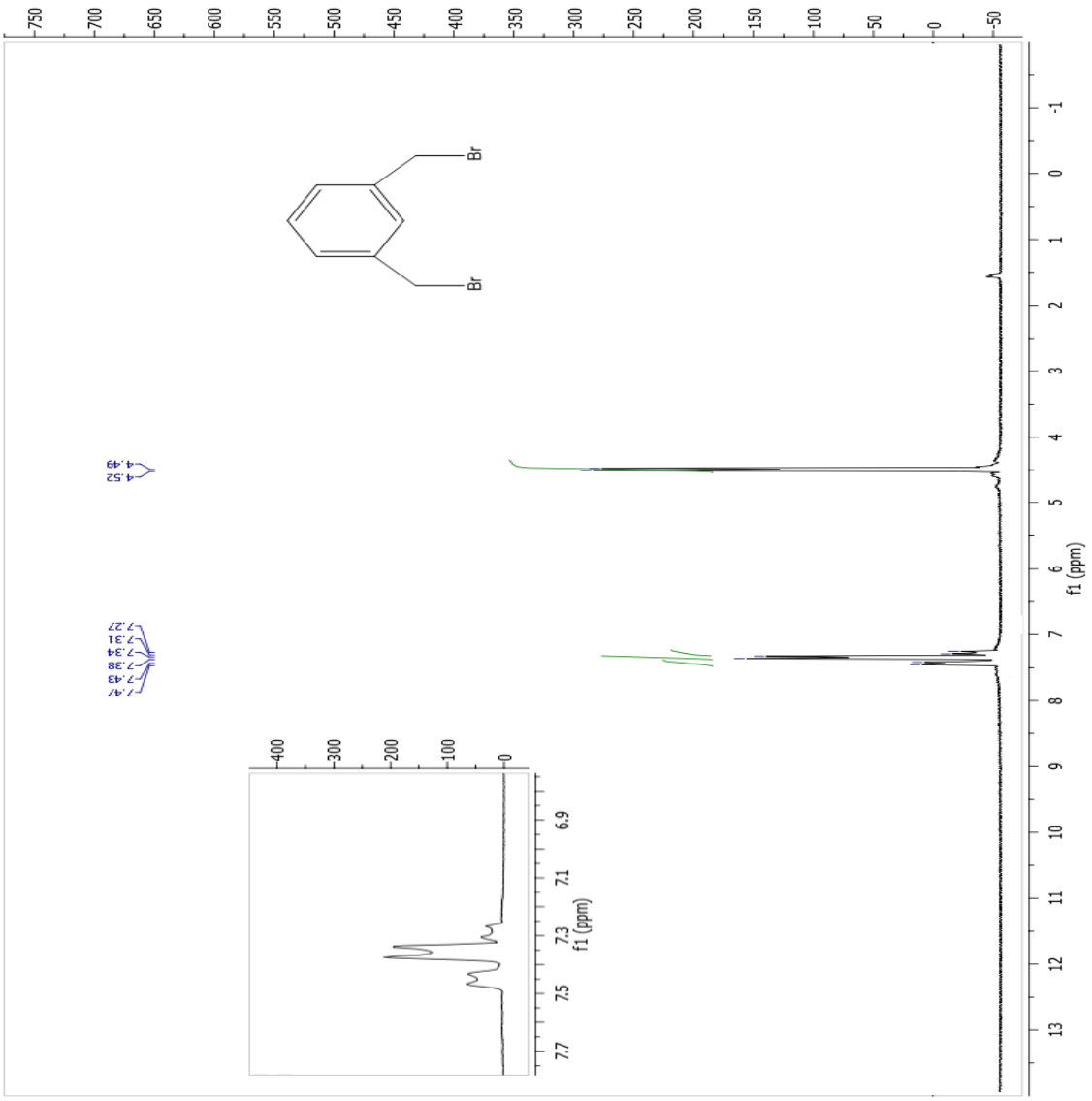
Solomons, T. W. G., Fryhle, C. B. (2002). *Organik Kimya*. Prof. Dr. Cavit Uyanık (Çev.). İstanbul: Literatür.

Sonmez, M., Sekerci, M. (2007). The template synthesis, spectral characterization and thermal behavior of new binuclear Schiff base complexes derived from N-aminopyrimidine with 2,3-butandion, *Journal of Serbian Chemical Society, 72*(3), 259-264.

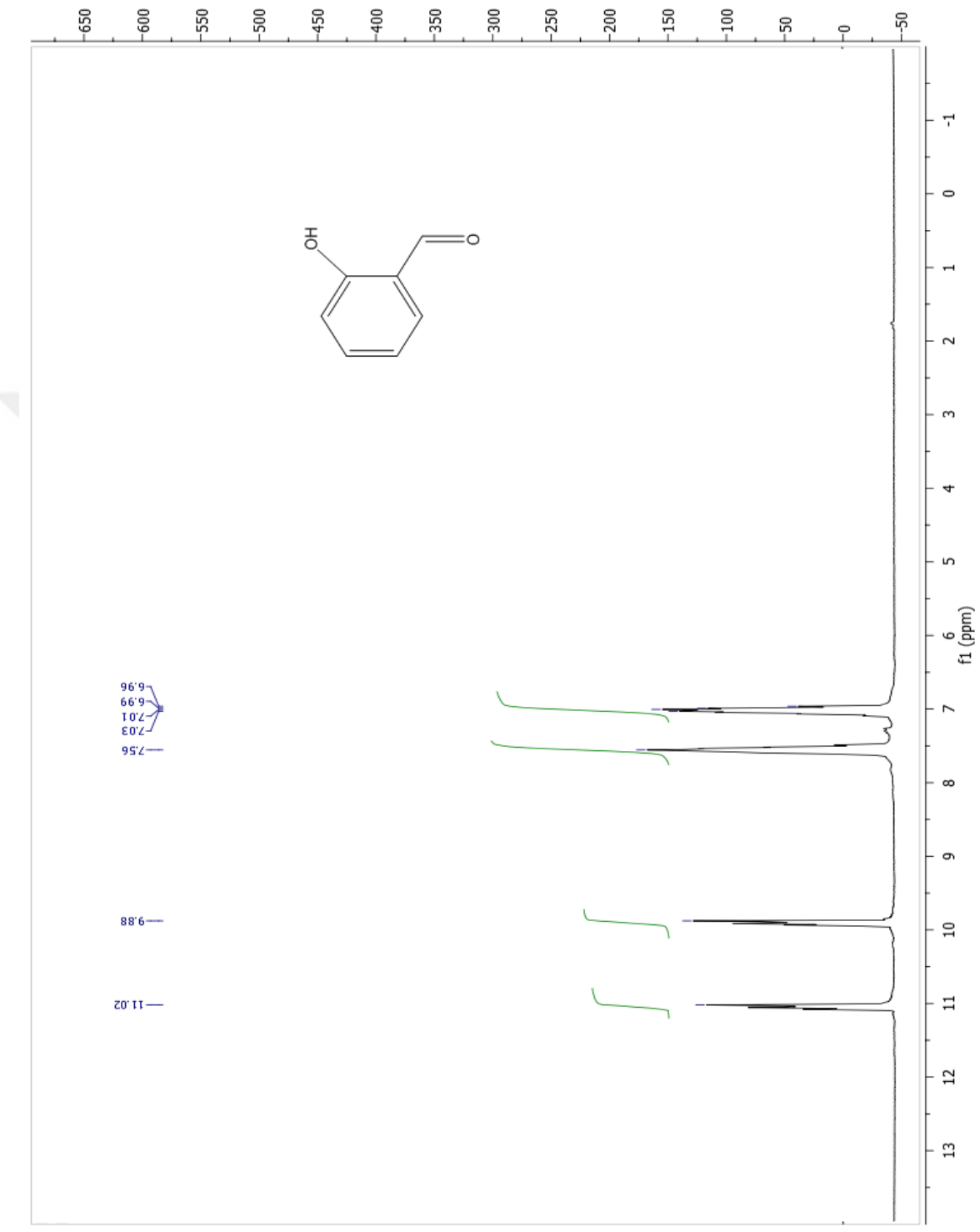
Tunalı, N. K., Özkar, S. (1993). *Anorganik Kimya*. Ankara: Gazi.

Wasiak, W., Urbaniak, W. (1997). Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography V. Silica chemically modified by Cu (II) complexes via amino groups. *Journal of Chromotography A, 757,* 137-143.

EK-A



EK.1. 1,3-bis(bromometil)benzen ^{1}H-NMR Spektrumu



EK.2. 2-asetamidofenol ^{1}H-NMR Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Edirne'de doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Babaeski Cumhuriyet İlk Öğretim Okulunda, lise öğrenimimi Hayrabolu Anadolu Lisesinde tamamladım. 2010 yılında Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümüne (İ.Ö) başladım ve 2014 yılında bu bölümden mezun oldum. 2014 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim dalında yüksek lisans eğitimime başladım.