

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**1,2-BİS(*p*-AMİNO FENOKSİ)ETAN'IN ÇEŞİTLİ ALDEHİTLERLE
SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ VE BAZI GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Salih İLHAN

106518

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
(KİMYA ANABİLİM DALI)**

DİYARBAKIR-2001

106518

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
Fen bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne
DİYARBAKIR

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI

Üye : Prof.Dr. Halil HOŞGÖREN

Üye : Yrd.Doç.Dr. Hamdi TEMEL (Danışman)

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ



Prof.Dr. H. İlhan TUTALAR
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren, çalışmalarım sırasında çok yakın ilgi ve desteğini gördüğüm hocam Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın y.Doç.Dr. Hamdi TEMEL' e teşekkürlerimi sunarım.

FTIR spektrumlarının çekilmesinde yardımcı olan Sayın Murat SÜNKÜR'e, UV spektrumlarının çekilmesinde yardımlarını gördüğüm Analitik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın y.Doç.Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI'na ve Magnetik süsseptibilite ölçümlerinde yardımcı olan Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Doç.Dr. Memet ŞEKERCİ'ye teşekkür ederim.

Ayrıca $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarının yorumlanması sırasında yardımlarını gördüğüm Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın y.Doç.Dr. Giray TOPAL'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar.....	vii
SPEKTRUMLAR.....	viii
AMAÇ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM I: GİRİŞ.....	1
BÖLÜM II: KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	12
2.1. Schiff Bazları.....	12
2.2. Schiff Bazlarında Gözlenen Özellikler.....	13
2.2.1. Tautomerleşme.....	13
2.2.2. Hidrojen Bağı.....	17
2.2.3. Schiff Bazlarının Stereokimyası.....	18
2.3. Dörtlü Koordine Metal-Şelat Kompleksleri.....	19
2.3.1. Metal-Şelat Komplekslerinin Sentezi.....	19
2.3.2. Metal-Şelat Komplekslerinin Stereokimyası.....	19
2.4. Schiff Bazlarının Zn(II) Kompleksleri.....	19
2.5. Schiff Bazlarının Cu(II) Kompleksleri.....	23
2.6. Schiff Bazlarının Ni(II) Kompleksleri.....	27
2.7. Schiff Bazlarının Mn(II) kompleksleri.....	31
2.8. Schiff Bazlarının Co(II) ve Co(III) kompleksleri.....	33
2.9. Manyetik Susseptibilite Ölçümleri.....	38
BÖLÜM III : MATERYAL VE METOT.....	40
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	40
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	40
3.3. Metot.....	41
3.3.1. <i>p</i> -Nitro Sodyum Fenoksitin Sentezi.....	41
3.3.2. 1,2-Bis(<i>p</i> -nitro fenoksi)etanın sentezi.....	41
3.3.3. 1,2-Bis(<i>p</i> -amino fenoksi)etanın sentezi.....	41
3.3.4. N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etanın sentezi.....	42

3.3.5. N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etanın sentezi.....	42
3.3.6. N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etanın sentezi..	43
3.3.7. N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etanın Metal komplekslerinin sentezi.....	44
3.3.8. N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etanın Metal komplekslerinin sentezi.....	45
3.3.9. N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etanın Metal komplekslerinin sentezi.....	46
BÖLÜM IV: DENEYSEL KISIM.....	48
4.1.1. <i>p</i> -nitro sodyum fenoksitin eldesi.....	48
4.1.2. 1,2-Bis(<i>p</i> -nitro fenoksi)etanın eldesi.....	48
4.1.3. 1,2-Bis(<i>p</i> -amino fenoksi)etanın eldesi.....	48
4.2. Schiff Bazlarının Sentezi.....	49
4.2.1. N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etanın sentezi.....	49
4.2.2. N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etanın sentezi.....	49
4.2.3. N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etanın sentezi..	49
4.3. Schiff Bazlarının Nikel(II) Komplekslerinin Sentezi.....	49
4.3.1. Di[N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan-hidroks] Nikel(II) Kompleksi.....	49
4.3.2. Di[N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan-hidroks] Nikel(II) Kompleksi.....	50
4.3.3. N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan Nikel(II) Hidrat Kompleksi.....	50
4.4. Schiff Bazlarının Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi.....	50
4.4.1. Di[N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan-hidroks] Bakır(II) Kompleksi.....	50
4.4.2. Di[N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan-hidroks] Bakır(II) Kompleksi.....	51
4.4.3. N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan Bakır(II) Hidrat Kompleksi.....	51
4.5. Schiff Bazlarının Mangan(II) Komplekslerinin Sentezi.....	51
4.5.1. Di[N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan] Mangan(II) Kompleksi.....	51
4.6. Schiff Bazlarının Çinko(II) Komplekslerinin Sentezi.....	52

4.6.1. Di[N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan-hidroks]	
Çinko(II) Kompleksi.....	52
4.6.2. Di[N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan] Çinko(II)	
Kompleksi.....	52
4.6.3. N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan Çinko(II)	
Hidrat Kompleksi.....	52
4.7. Schiff Bazlarının Kobalt(III) Komplekslerinin Sentezi.....	53
4.7.1. Di[N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan]	
Kobalt(III) Asetat Kompleksi.....	53
4.7.2. N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan-hidroks-	
akua Kobalt(III)Hidrat Kompleksi.....	53
BÖLÜM V: SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	54
5.1. Elementel Analiz Sonuçları.....	54
5.2. FTIR Spektrumları Yorumları.....	55
5.2.1. Bileşik (1), (2) ve (3)'ün IR Spektrumu.....	55
5.2.2. N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etanın Metal	
Komplekslerinin IR Spektrumları.....	56
5.2.3. N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etanın Metal	
Komplekslerinin IR Spektrumları.....	57
5.2.4. N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etanın	
Metal Komplekslerinin IR Spektrumları.....	57
5.3. ¹ H-NMR Spektrumları.....	58
5.3.1. Bileşik (1)'in ¹ H-NMR Spektrumu.....	58
5.3.2. Bileşik (1a)'nın ¹ H-NMR Spektrumu.....	59
5.3.3. Bileşik (1d)'nin ¹ H-NMR Spektrumu.....	60
5.3.4. Bileşik (2)'nin ¹ H-NMR Spektrumu.....	63
5.3.5. Bileşik (2a)'nın ¹ H-NMR Spektrumu.....	64
5.3.6. Bileşik (3)'ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	64
5.3.7. Bileşik (3a)'nın ¹ H-NMR Spektrumu.....	65
5.3.8. Bileşik (3b)'nin ¹ H-NMR Spektrumu.....	65
5.4. ¹³ C-NMR Spektrumları.....	66
5.4.1. Bileşik (2)'nin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	66
5.4.2. Bileşik (3)'ün ¹³ C-NMR Spektrumu.....	66

5.4.3. Bileşik (3a)'nın ^{13}C -NMR Spektrumu.....	66
5.5. Manyetik Süseptibilite ve İletkenlik Ölçümleri.....	67
5.5.1. Bileşik (1)'in Komplekslerinin Manyetik Süseptibilite ve İletkenlik Ölçümleri.....	67
5.5.2. Bileşik (2)'nin Komplekslerinin Manyetik Süseptibilite ve İletkenlik Ölçümleri.....	67
5.5.3. Bileşik (3)'ün Komplekslerinin Manyetik Süseptibilite ve İletkenlik Ölçümleri.....	68
5.6. UV-vis Spektrumları.....	68
5.6.1. Bileşik (1) ve Bileşik (1)'in Kompleksleri.....	68
5.6.2. Bileşik (2) ve Bileşik (2)'nin Kompleksleri.....	69
5.6.3. Bileşik (3) ve Bileşik (3)'ün Kompleksleri.....	69
KAYNAKLAR.....	71
SPEKTRUMLAR.....	74



TABLOLAR

Sayfa

Tablo 1.1. Bileşiklerin Adı.....	4
Tablo 2.1. Çeşitli çözeltilerdeki 2-hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik aminlerden hazırlanan Schiff bazlarının çeşitli çözücülerdeki % amid ve $J_{CH=CH}$ değerleri.....	14
Tablo 2.2. Çeşitli çözücülerdeki para metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan Schiff bazının keto-fenol tautomerleşmesi.....	15
Tablo 2.3. Çeşitli çözücülerdeki para metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan Schiff bazının ^{13}C kayma değerleri.....	16
Tablo 5.1.1. Bileşik 1,2 ve 3 ün elementel analiz sonuçları.....	54
Tablo 5.1.2. Bileşik 1a,1b, 1c ve 1d nin element analiz sonuçları.....	54
Tablo 5.1.3. Bileşik 2a, 2b, 2c ve 2d nin element analiz sonuçları.....	55
Tablo 5.1.4. Bileşik 3a, 3b, 3c ve 3d nin element analiz sonuçları.....	55
Tablo 5.2.1. Bileşik 1,2 ve 3 ün IR Spektrumları.....	56
Tablo 5.6.1. Bileşik (1) ve Bileşik (1) in Komplekslerinin λ_{max} ve ϵ_o değerleri	68
Tablo 5.6.2. Bileşik (2) ve Bileşik (2) nin Komplekslerinin λ_{max} ve ϵ_o değerleri	68
Tablo 5.6.3. Bileşik (2) ve Bileşik (2) nin Komplekslerinin λ_{max} ve ϵ_o değerleri	68

SPEKTRUMLAR

	<u>Sayfa</u>
Bileşik (1) in FTIR spektrumu.....	75
Bileşik (2) in FTIR spektrumu.....	76
Bileşik (3) in FTIR spektrumu.....	77
Bileşik (1a) nın FTIR spektrumu.....	78
Bileşik (1b) nin FTIR spektrumu.....	79
Bileşik (1c) nin FTIR spektrumu.....	80
Bileşik (1d) nin FTIR spektrumu.....	81
Bileşik (2a) nın FTIR spektrumu.....	82
Bileşik (2b) nin FTIR spektrumu.....	83
Bileşik (2c) nin FTIR spektrumu.....	84
Bileşik (2d) nin FTIR spektrumu.....	85
Bileşik (3a) nın FTIR spektrumu.....	86
Bileşik (3b) nin FTIR spektrumu.....	87
Bileşik (3c) nin FTIR spektrumu.....	88
Bileşik (3d) nin FTIR spektrumu.....	89
Bileşik (1) in ¹ H-NMR spektrumu.....	90
Bileşik (2) nin ¹ H-NMR spektrumu.....	91
Bileşik (2) nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	92
Bileşik (3) ün ¹ H-NMR spektrumu.....	93
Bileşik (3) ün ¹³ C-NMR spektrumu.....	94
Bileşik (1a) ün ¹ H-NMR spektrumu.....	95
Bileşik (1d) nin ¹ H-NMR spektrumu.....	96
Bileşik (2a) nın ¹ H-NMR spektrumu.....	97
Bileşik (3a) nın ¹ H-NMR spektrumu.....	98
Bileşik (3a) nın ¹³ C-NMR spektrumu.....	99
Bileşik (3b) nın ¹ H-NMR spektrumu.....	100
Bileşik (1) in UV spektrumu.....	101
Bileşik (2) nin UV spektrumu.....	102
Bileşik (3) ün UV spektrumu.....	103
Bileşik (1a) nın UV spektrumu.....	104

Bileşik (1b) nin UV spektrumu.....	105
Bileşik (1c) nin UV spektrumu.....	106
Bileşik (2a) nın UV spektrumu.....	107
Bileşik (2b) nin UV spektrumu.....	108
Bileşik (2c) nin UV spektrumu.....	109
Bileşik (3a) nın UV spektrumu.....	110
Bileşik (3b) nin UV spektrumu.....	111
Bileşik (3c) nin UV spektrumu.....	112



AMAÇ

1869 yılında H. Schiff tarafından sentezlenen ilk Schiff bazından bu yana, Schiff bazları ve kompleksleri organik ve anorganik kimyada önemi gittikçe artan bir bileşik sınıfını oluşturmaktadır. Schiff bazlarının ve komplekslerinin bu denli önemli bir sınıf teşkil etmesi biyolojik aktivitelerinin olması, bazı endüstriyel ve biyokimyasal reaksiyonlarda katalitik etki göstermesi, oksijen ayrılması ve taşınması reaksiyonlarında rol oynaması gibi işlevlere sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Ayrıca Endüstride farmasötik amaçlı bazı kimyasal maddelerin, boyar maddelerin, plastiklerin ve insektisidlerin üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılan Schiff bazları, bir çok enzimatik reaksiyonda da ara ürün olarak meydana gelmesi bakımından organik kimyada önemli bir sınıfı oluşturmaktadır. Özellikle son yıllarda bu tür bileşikler potansiyel antikanser reaktifleri ve AIDS virüsüne karşı etkin madde olarak denenmekte olan hetero halkalı konjüge sistemler arasında yer almaktadır.

Bu çalışmada amacımız birkaç yeni Schiff bazı sentezleyip, bunların metal komplekslerini hazırlayıp literatüre katkıda bulunmaktır.

Sentezlediğimiz bu komplekslerin yukarıda da değinildiği gibi bir çok uygulamaya hizmet edebileceği açıktır.

ÖZET

Bu çalışmada, 1,2-bis(*p*-amino fenoksi)etanın mutlak etanol ortamında çeşitli aromatik aldehitlerle etkileştirilmesi sonucu N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etan (1), N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etan (2), N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etan (3) Schiff bazları sentezlendi. Sentezlenen bu Schiff bazı ligandlarının DMF ortamında Cu(II), Zn(II), Mn(II), Ni(II), Co(III) kompleksleri hazırlandı. Ligandların ve komplekslerin yapıları FTIR, elementel analizi, manyetik süsseptibilite, UV-vis, iletkenlik ölçümleri, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR verilerinden faydalanılarak aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: 1,2-Bis(*p*-aminofenoksi)etan, Schiff bazları, Schiff bazı kompleksleri.

NOT : Bu çalışma TÜBİTAK-Araştırma Alt yapısını destekleme Programı tarafından TBAG-AY/217(100T080) nolu proje ile desteklenmiştir.

SUMMARY

In this study, *N,N'*-bis(4-methoxybenzylidene)-1,2-bis(*p*-aminophenoxy)ethane (1), *N,N'*-bis(cinnemaldehyde)-1,2-bis(*p*-aminophenoxy)ethane (2) and *N,N'*-bis(2-hydroxynaphthalin-1-carbardehydene)-1,2-bis(*p*-aminophenoxy)ethane (3) Schiff bases were synthesized by reaction 1,2-bis(*p*-aminophenoxy)ethane with various aromatic aldehydes in ethanol. Cu(II), Zn(II), Mn(II) and Co(III) complexes with Schiff bases were prepared in DMF. The structure of the ligands and their complexes were determined by elemental analyses, magnetic susceptibility, FTIR, UV-vis, conductance measurements ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectral data.

Key words : 1,2-bis(*p*-aminophenoxy)ethane, Schiff bases, Schiff base complexes

NOTE : This study was supported with TÜBİTAK TBAG-AY/217(100T080)

BÖLÜM I

GİRİŞ

Schiff bazları karbonil bileşiklerinin primer aminlerle reaksiyonundan elde edilen kondensasyon ürünleridir. Reaksiyon sonunda oluşan C=N çift bağına, azometin bağı denir.

Schiff bazları ilk defa 1869 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiş [1] ve Pfeiffer tarafından ilk defa ligand olarak kullanılmıştır [2]. Bu tarihe kadar ligand olarak sadece küçük moleküller (CN^{-1} , $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$, H_2O , NH_3 v. b.) bilindiği için böylesine büyük moleküllerin ligand olarak kullanılması önemli bir çalışma olarak kabul edilmiş ve pek çok metalle Schiff bazı kompleksleri yapılmıştır. Schiff bazları ligandları, yapısında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli (polidentant) ligand olarak hareket edebilirler [3-5].

Schiff bazlarının bilim çevrelerinde gördüğü ilgi ve pratik hayatımız açısından önemi günden güne artmaktadır. Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok Schiff bazı bulunmuştur [6,7]. Özellikle son on yılda N_2O_2 dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanlarından dolayı artmıştır [8]. Bunun sebebi Schiff bazı metal şelatlarının molekül yapılarıdır. Bundan başka elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin anti bakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi süstitüe Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur [9]. Ayrıca bazı Schiff bazı kompleksleri değişik uygulama alanları bulmaktadır. Örneğin platin komplekslerinin anti tümör aktivite göstermesi [10], kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması ve taşınması reaksiyonları için, oksijen taşıyıcı model olarak kullanılması [11-13], fenollerin [14] ve olefinlerin [15] oksidasyonu gibi katalitik reaksiyonlarda kullanılması, Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği [16], demir komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir [8]. Schiff bazı komplekslerinin geçiş metal iyonlarıyla yaptıkları komplekslerin bazı endüstriyel ve biyokimyasal olaylarda göstermiş oldukları katalitik aktivite de oldukça ilgi uyandırmıştır [17,18]. Geçmişte hazırlanan bazı Schiff bazlarının lantanit komplekslerinin polimerizasyon reaksiyonlarında katalitik etki gösterdiği gözlenmiştir [17,19]. Schiff bazlarının homo veya hetero nükleer

metal kompleksleri stereo kimyada da uygulanmaktadır [20-25]

Son yıllarda yapılan çalışmalarda ise ; Brunner ve arkadaşları cis-platin, cis-(NH₃)₂PtCl₂, kompleksini sentezleyerek IR ve NMR ile yapısını aydınlatmış ve antitümör etkiye sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Kompleksin antitümör etkiye sahip olabilmesi için alkil grubunda primer aminin olması gerektiği vurgulanmıştır [26].

Bipin ve Debendra ONNO Tetradentate N,N'-bis(aseto asetanilid)-1,3-diaminopropanı sentezleyerek Co(II), Cu(II); ve Zn(II) ile polimetalik kompleksler elde etmiş ve komplekslerin yapılarını iletkenlik, elementel analiz, manyetik süseptibilite, elektronik spektrum ölçümleri ile aydınlatmıştır [27].

Poel ve arkadaşları koordinasyon sayısı 5 olan platin (II)-olefin komplekslerini sentezlediler. Burada olefin ligandı olarak iki dişli RN=CHCR'=NR (α -diimine) ya da RN (H) CH₂CH₂N (H) R (N,N'-disübstitüe 1,2-diaminoetan) kullandılar. Bunların kristal yapıları X-ışınlarıyla tayin edilmiş ve Pt⁺² kompleksinin koordinasyon sayısının 5 olduğunu tespit etmişlerdir [28].

McKee ve arkadaşları [CoCl(ibin)(L)]ZnCl₄ [ibn=NH₂CH₂C(CH₃)₂-NH₂ L=NH₂CH₂C(CH₃)₂N=CHC(CH₃)₂NH₂] komplekslerini elde ederek yapısını X-ışınlarıyla tayin etmişlerdir. Komplekslerin 3-meridyenal bölgelerinin dinitrat (trihidrat)tuzu tarafından tutulduğu, geriye kalan 3-oktahedral bölgenin asimetric pozisyonunda ligandların bulunduğunu belirlemişlerdir [29].

Calvin ve arkadaşları tarafından NN'-etilenbis(salisildenimin) Schiff bazının kobalt(II) ile verdiği kompleksin oksijen taşıyıcı olarak özellikleri belirlenmiştir [30,31]. Cosalen adı verilen bu kompleks, katı halde havadaki oksijeni 1:1 oranında bağlamakta ve ısıtıldığı zaman oksijeni geri vermektedir. Bu reversibil oksijen alış-verişinden istifade ederek II. Dünya Savaşı sırasında havadan saf oksijen elde edilmiştir [32].

Zhang Li ve Xu Xuexiang *o*-vanilin ve 2-naftil amin(L¹), *o*-vanilin ve 1-naftil amin(L²), vanilin ve 1-naftil amin(L³)'den Schiff bazları elde ettiler ve elde ettikleri bu Schiff bazlarıyla nadir toprak elementleri komplekslerini hazırladılar. Elementel analiz ölçümlerinden yararlanarak komplekslerin yapılarının Ln(L¹)₂Cl₃.2H₂O, Ln(L²)₂Cl₃.2H₂O, Ln(L³)₂Cl₃.3H₂O şekilde olduğunu buldular (Ln: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Lu). Kompleksleri elementel analiz, IR, UV ve TGA ile karakterize ettiler [33].

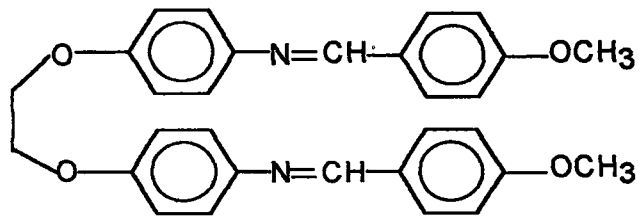
V.K. Patel ve çalışma arkadaşları 7-formil-8-hidroksikinolin ve 2-hidroksi-4-metoksibenzofenon, 2-hidroksi-4-metoksiasetofenon ve 1-hidroksi-2-asetofenon ile etilendiaminden Schiff bazlarını hazırladılar ve elde ettikleri bu ligandların Cu(II), Ni(II) komplekslerini sentezlediler. Komplekslerin yapılarını manyetik süseptibilite, elementel

analiz, UV, IR ve iletkenlik ölçümlerinden yararlanarak karakterize ettiler. Ayrıca bu kompleksleri *Alternaria triticinia* (patateste), *Puccinia recondita* (buğday ve mısırdaki) bakterileri üzerinde denediler ve etkin olduğunu yani antifungal etki gösterdiğini gözlediler [34].

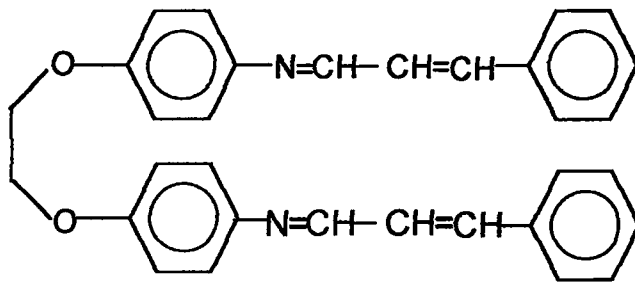
H.L. Singh ve arkadaşları 2-acetilfuran ve 2-acetiltiyofen (hetero siklik ketonlar) ile glisin, β -alanin, α -valin, α -izolösin ve α -triptofan amino asitlerinden çeşitli Schiff bazlarını türettiler. Elde ettikleri bu Schiff bazlarının kalay(IV) komplekslerini sentezlediler. Komplekslerin yapılarını elementel analiz, molar iletkenlik, moleküler ağırlık ölçümü, IR ve NMR (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn) ile tayin ettiler. Tüm kompleksler için bipiramit geometrisini önerdiler. Ayrıca sentezledikleri ligand ve kompleksleri gram pozitif (*S.aureus* ve *B.subtilis*) ve gram negatif (*E.coli* ve *P.syringae*) bakterileri üzerinde denediler. Tüm bileşiklerin anti bakteriyel aktivite gösterdiğini, kalay(IV) komplekslerinin daha fazla anti bakteriyel aktivite gösterdiğini gözlediler [35].

D. U. Warad ve arkadaşları karbohidrazid($\text{H}_2\text{N-NH-CX-NH-NH}_2$)[$\text{X}=\text{O,S}$] ile çeşitli aldehytlerin kondensasyonundan Schiff bazları elde ettiler ve elde ettikleri bu ligandların Zr(IV), V(IV), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerini sentezlediler. Sentezlenen komplekslerin yapılarını elementel analiz, UV, IR, NMR, iletkenlik ve manyetik ölçümlerle belirlediler. Komplekslerin $\text{M}(\text{acac})_x \text{L}$ [$\text{M}=\text{Zr(IV), VO(IV), Co(II), Ni(II) ve Cu(II)}$; $x=2,4$] yapısında olduğu ve geometrilerinin kare anti prizma, kare pramit ve kare düzlem yapıda olduğunu belirlediler. Sentezlenen ligand ve komplekslerin *E. coli*, *S. aureus*, *A. niger* ve *C. albicans* gibi organizmalar üzerinde biyolojik aktiviteleri incelenmiştir [36].

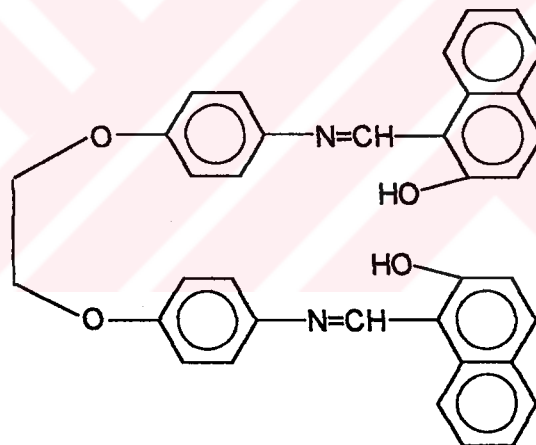
Bileşik No	Bileşiğın Adı
1	N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan
2	N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan
3	N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan
1a	Di[N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan-hidroks]Çinko(II)
1b	Di[N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan-hidroks]Nikel(II)
1c	Di[N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan-hidroks]Bakır(II)
1d	Di[N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan-hidroks]Kobalt(III) Asetat
2a	Di[N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan-hidroks]Çinko(II)
2b	Di[N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan-hidroks]Nikel(II)
2c	Di[N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan-hidroks]Bakır(II)
2d	Di[N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan-hidroks]Mangan(II)
3a	[N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan]Çinko(II) Hidrat
3b	[N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan]Nikel(II) Hidrat
3c	[N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan]Bakır(II) Hidrat
3d	[N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,2-bis(<i>p</i> -aminofenoksi)etan-hidroks-akua] Kobalt(III) Hidrat

Ligandlar

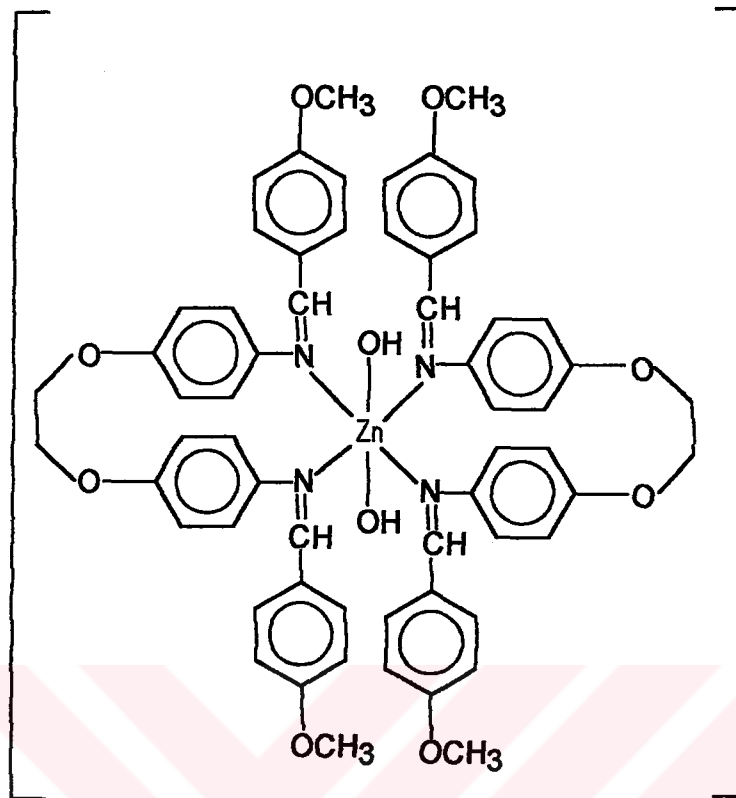
1



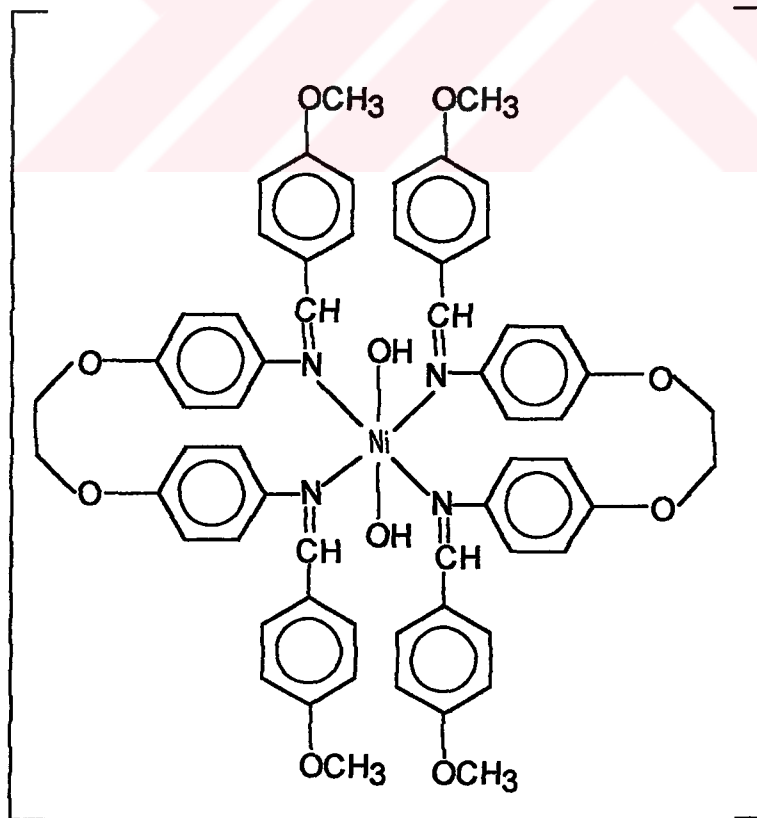
2



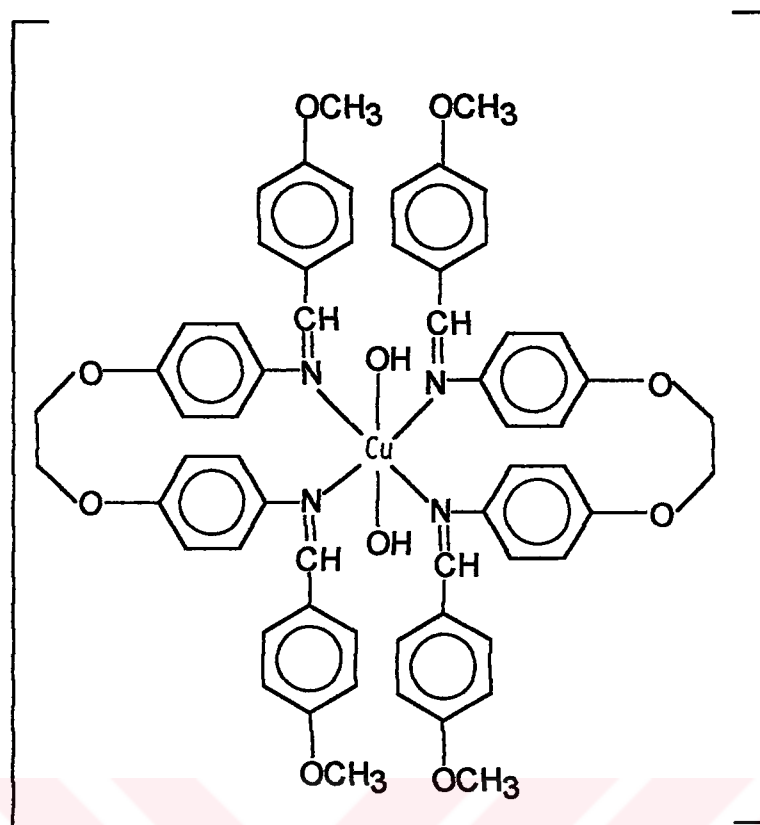
3

Bileşik (1) in Kompleksleri

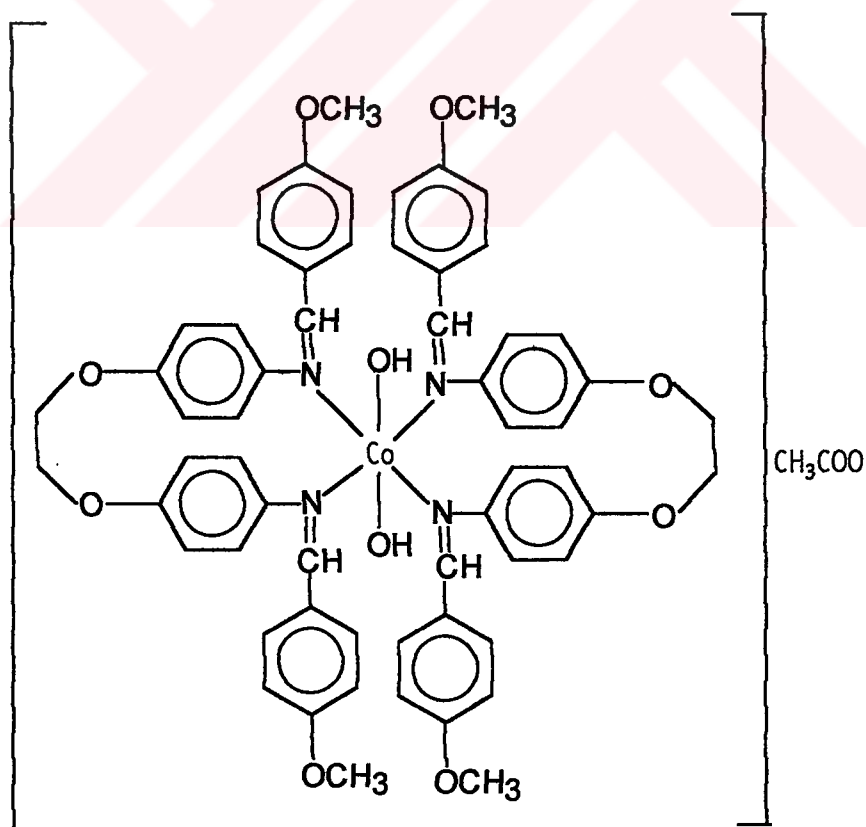
1a



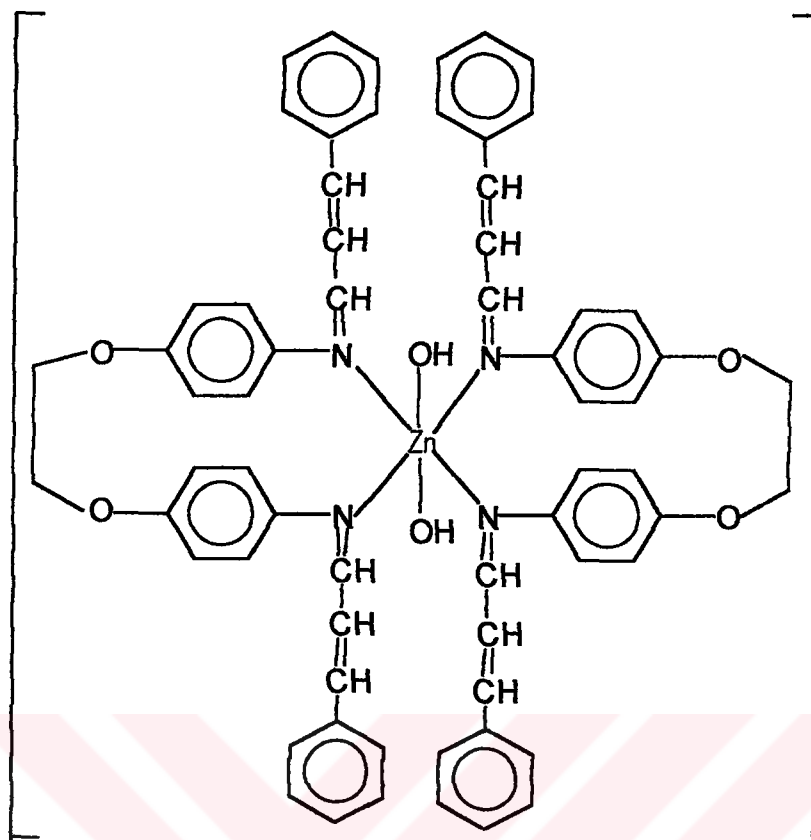
1b



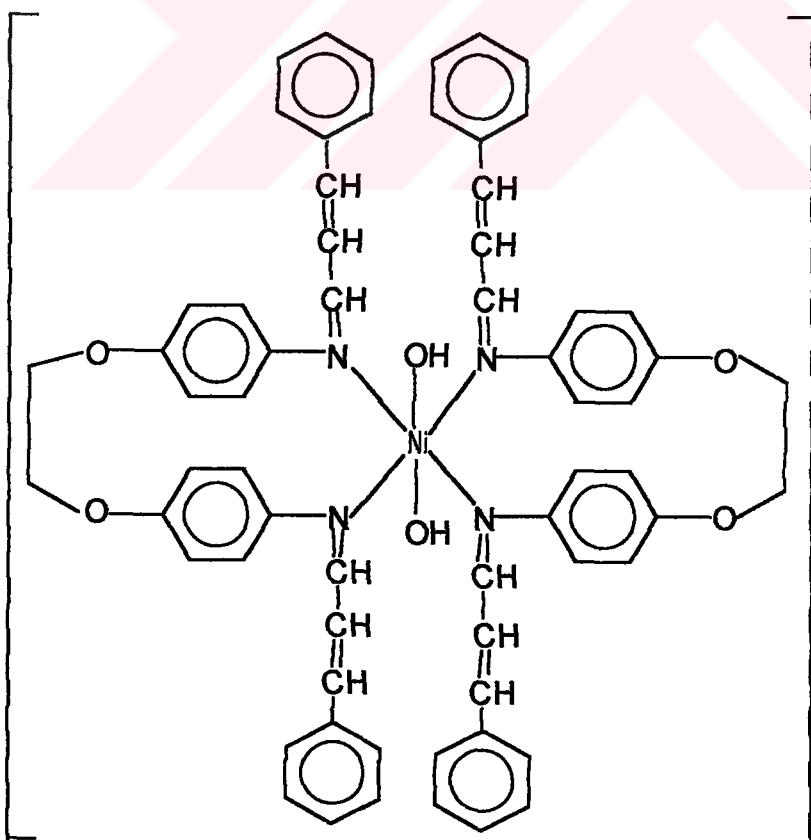
1c



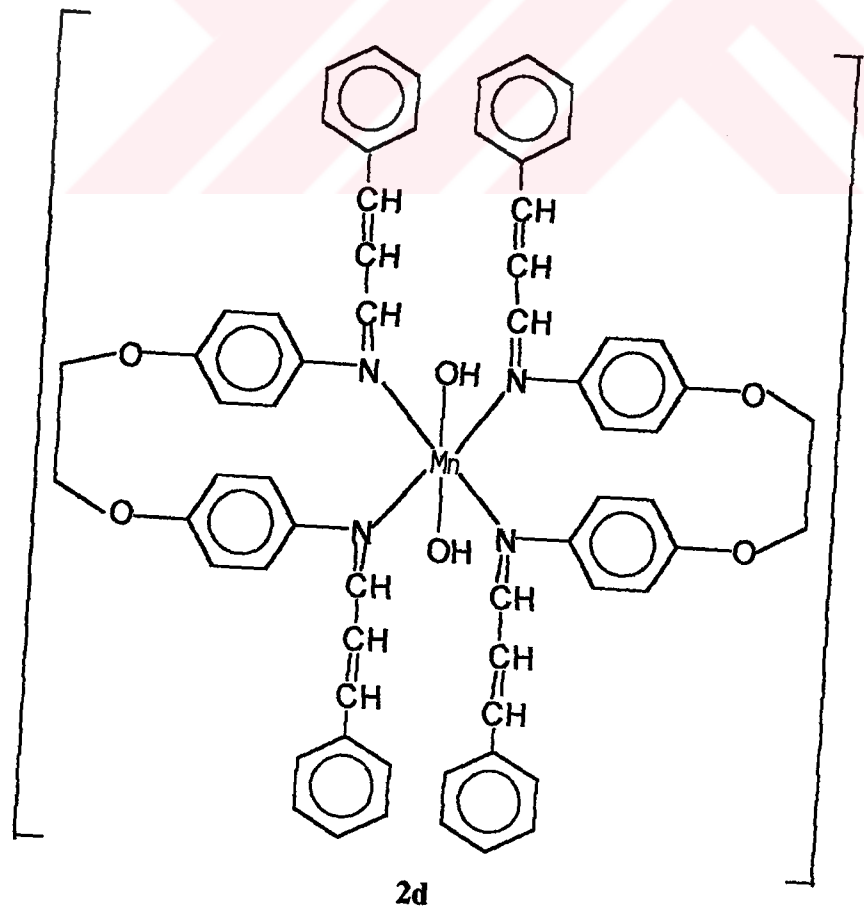
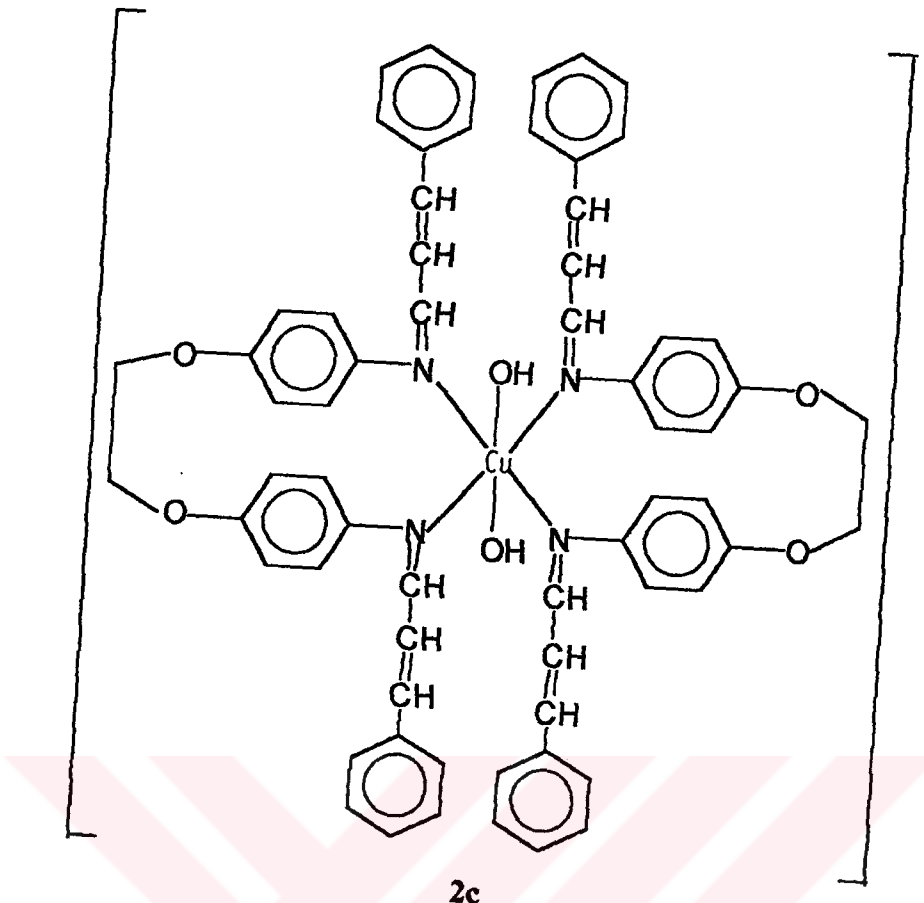
1d

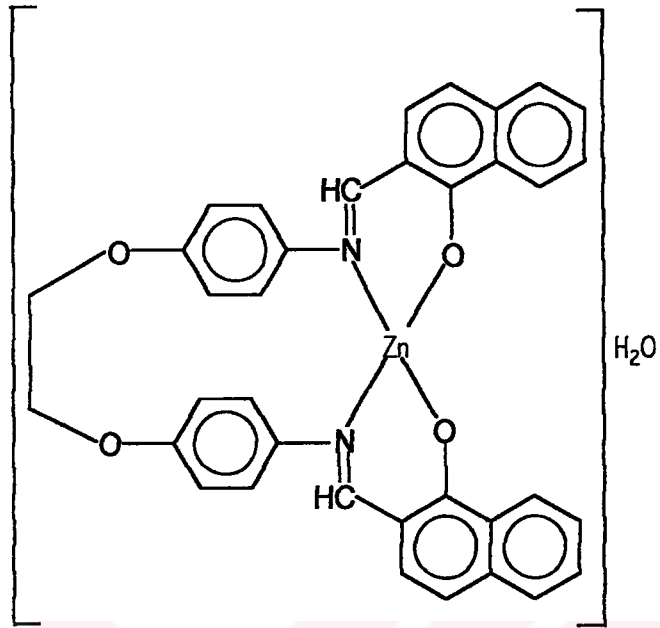
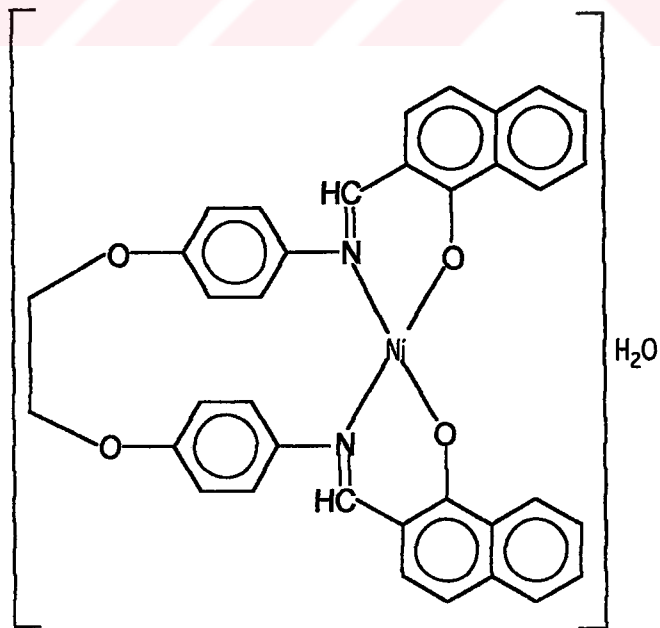
Bileşik (2) nin Kompleksleri

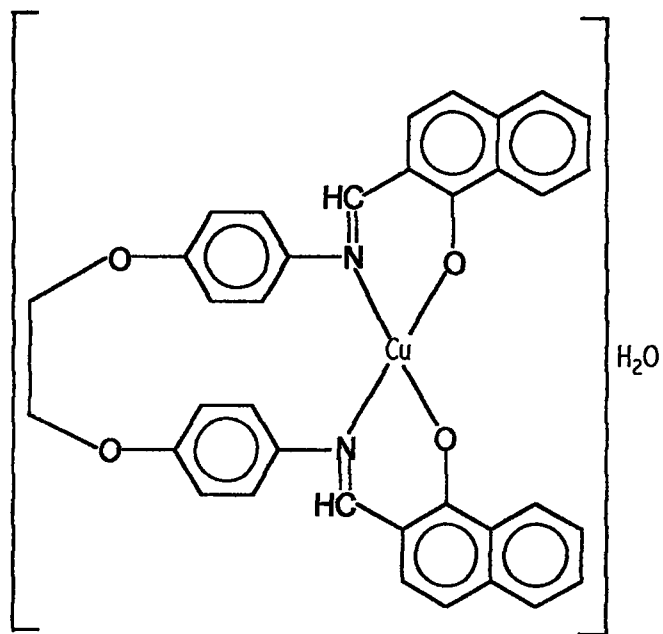
2a



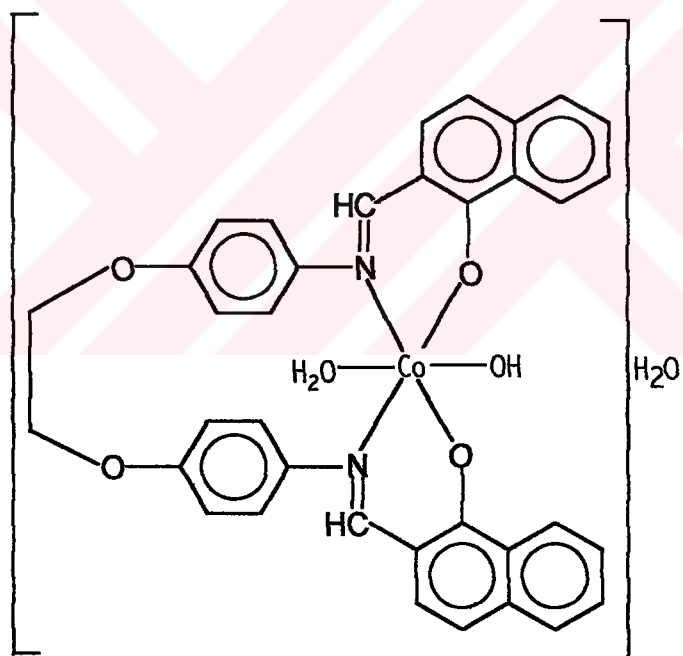
2b



Bileşik (3) ün Kompleksleri**3a****3b**



3c



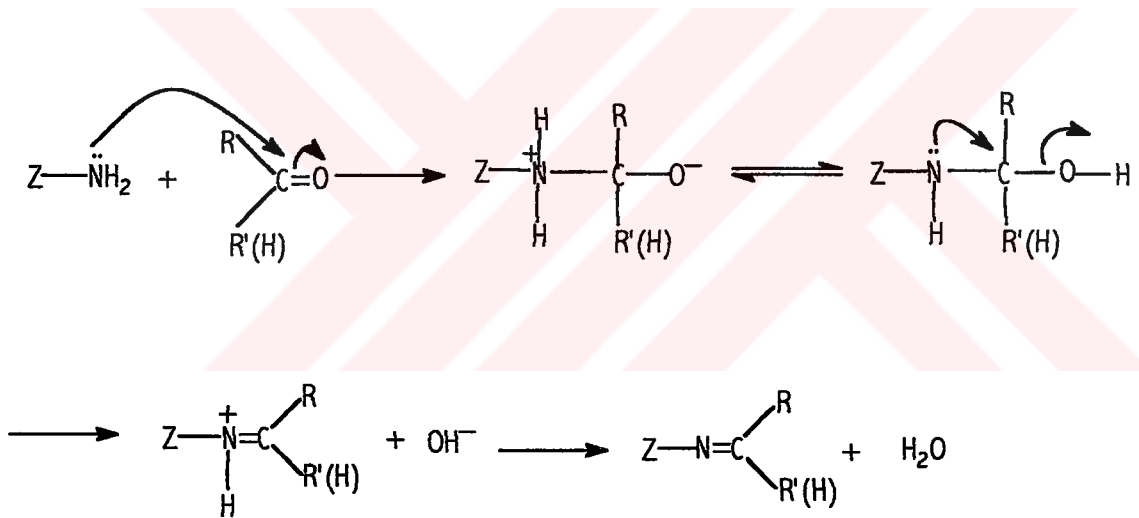
3d

BÖLÜM II

KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Schiff Bazları

Karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondensasyonu sonucu yapısında imin grubu oluşan maddeler Schiff bazı olarak bilinir. Schiff bazlarının oluşum mekanizması denklem 2.1. de verilmiştir.



(Denklem 2.1)

Bu mekanizmaya göre, reaksiyon sonucu bir mol su oluşmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle, ortamın susuz olması gerekmektedir.

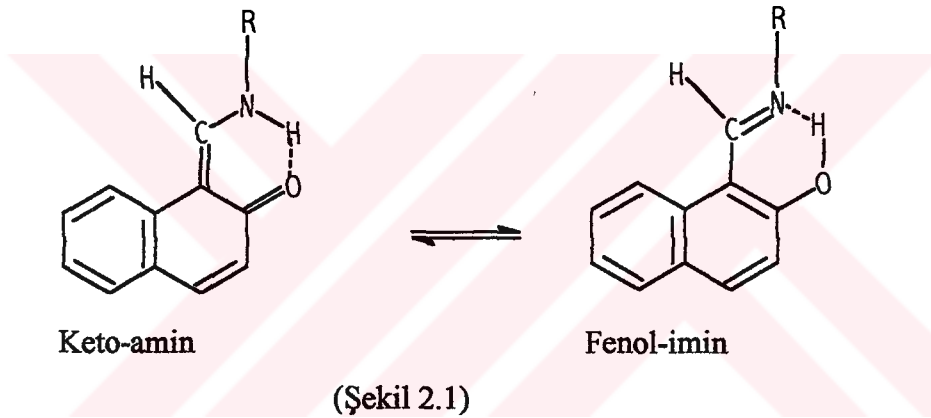
Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılırlar. Merkez atomuna yapısında bulunan donör atomları ile bağlanırlar. Yapılarında bulunan donör atomlarının

sayısına bağılı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler. Ligandın yapısında azometin bağına komşu orto pozisyonunda OH, SH gibi gruplar varsa bunlar metalle birlikte altılı halka oluşturdukları için dayanıklı kompleksler meydana gelir [7].

2.2. Schiff Bazlarında gözlenen Genel Özellikler

2.2.1. Tautomerleşme

Orto hidroksi grup içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tür tautomerik form mevcuttur (Şekil 2.1.). Bu iki tautomerik formun varlığı ^{13}C -NMR [12,37], ^1H -NMR [38], UV [39] spektroskopik yöntemleri ve X-ışınları kristallografisi yöntemi ile [40] belirlenmiştir.

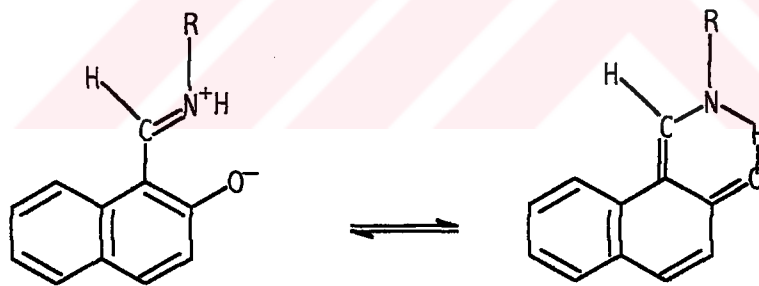


Bu bileşiklerde tautomerleşme ilk defa Dudek ve Holm tarafından 1961 yılında 1-hidroksi naftaldimin bileşiklerinde gösterildi [41]. Daha sonraki 2-hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik (a: R= amonyak, b: R= metil amin, c: R= fenil amin) aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında yapılan çalışmalarda bu tautomerleşmenin baskın formunun kloroform gibi polar çözücülerde keto, apolar çözücülerde ise fenol formunun olduğu UV ve ^1H -NMR spektroskopik yöntemleri ile bulundu [38, 42, 43]. Bileşiklerin bulunan % keto formları Tablo 2.1. de verilmiştir. Keto formunun polar çözücülerde baskın form olduğu, polar çözücüde alınan UV spektrumunda 400 nm den büyük dalda boylarında yeni bir absorpsiyon bandının oluşması ile gözlenmiştir [39, 43]. 1-(N-fenilformimidol)-2-naftol bileşiğinin mutlak alkolde alınan UV spektrumunda 430-480 nm arasında absorpsiyon bandı gözlenmiş, sikloheksanda alınan UV spektrumunda ise 430-480 nm arasındaki bandın kaybolduğu ve 350-400 nm arasında yeni bir absorpsiyon bandının oluştuğu gözlenmiştir [43].

Tablo 2.1. 2-Hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik aminlerden hazırlanan (a: R= amonyak, b: R= metil amin, c: R= fenil amin) Schiff bazlarının çeşitli çözücülerdeki %Amid ve $J_{CH=CH}$ değerleri

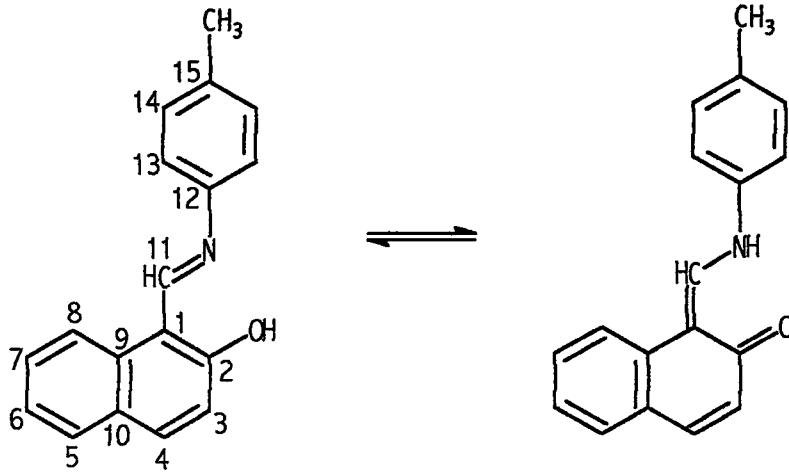
Bileşik	Çözücü	%Keto	$J_{CH=CH}$
a	C_5D_5N	96	9.7
b	$CDCl_3$	73	9.55
	C_5D_5N	66	9.45
	CCl_4	22	9.25
c	$CDCl_3$	38	9.3
	CCl_4	14	9.25

Tautomerleşme sonucu, naftalin halkasından birisinin aromatikliğini kaybetmesi, rezonans enerjisini 80-90 kJ/mol kadar azaltır (Şekil 2.2.) [12].



Şekil 2.2

Keto-amin, fenol-imin tautomerleşmesine çözücünün ve sıcaklığın etkisi, para metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan Schiff bazında (Şekil 2.3.) UV ve 1H -NMR yöntemleri ile bulunan oranları, Tablo 2.2. de, ^{13}C -NMR kimyasal kaymaları ise Tablo 2.3. de verilmiştir [12].



Şekil 2.3. Para metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan Schiff bazının keto-fenol tautomerleşmesi

Tablo 2.2. Çeşitli çözücülerdeki Para metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan schiff bazının $^1J_{\text{NH}}$ ve $^3J_{\text{CH-NH(H}_2)}$ değerleri. (298 K) [12].

Çözücü	$^1J_{\text{NH}}$	$^3J_{\text{CH-NH(H}_2)}$	% Keto-amin	
			NMR ile	UV ile
DMSO-d ₆	-	-	-	-
CDCl ₃	35.5	4.49	39	39
CD ₃ CN	27.3	3.50	30	32
Aseton-d ₆	22.6	2.70	23	-
Benzen-d ₆	16.9	1.65	14	17
Sikloheksan	-	-	-	6

Tablo 2.3. Değişik çözeltilerdeki Para metil anilin ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin reaksiyonundan oluşan schiff bazının ^{13}C Kimyasal kaymaları

	CDCl_3	DMSO-d_6	CDCl_3	Aseton-d_6	Benzen-d_6
C1	108.6	108.5	109.7	109.9	109.6
C2	170.8	170.9	170.2	198.9	167.3
C3	118.7	120.4	120.7	120.7	119.6
C4	136.5	136.8	137.1	136.7	135.7
C5	127.9	128.1	128.9	128.8	127.8
C6	123.3	123.5	124.4	124.2	123.4
C7	129.3	129.1	130.0	129.9	129.5
C8	122.5	122.4	122.7	122.1	121.4
C9	133.2	133.3	134.3	134.3	133.6
C10	127.1	126.7	128.0	128.3	127.9
C11	153.3	154.7	156.6	156.8	156.0
C12	142.2	141.2	143.7	144.4	144.8
C13	119.9	120.4	121.4	121.4	120.9
C14	130.2	130.2	131.0	130.9	130.2
C15	136.4	136.1	137.7	137.3	136.3
Me	20.9	20.7	21.0	21.0	20.9

Ekstrapole edilmiş kimyasal kaymalar (ppm).

	C2	C11	C12
Keto-amin	174.5	149.9	136.6
Fenol-imin	167.3	168.1	146.4

^{13}C -NMR spektrum verilerindeki özellikle C2, C11 ve C12 deki 7.2, 18.3 ve 9.8 ppm lik kaymalar tautomerleşmeden kaynaklanmaktadır. İki tautomerik form arasındaki enerji farkı oldukça az bulunmuştur. Keto-amin ve fenol-imin tautomerleşmesi sıcaklığa da bağlıdır. 213 K ile 273 K arasında CDCl_3 çözeltilisinde yapılan ^1H -NMR çalışmasında iki form arasındaki $\Delta H^0 = -12.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ bulunmuştur ve keto-amin formu daha karardır.

$^3J_{CH-NH}$ değeri keto-amin formu için ekstrapole edildiğinde 11.6 Hz ölçülmüş ve kuvvetli hidrojen bağının etkisi ile iki protonun trans pozisyonunda olduğu anlaşılmıştır [12].

2.2.2. Hidrojen Bağı

Orto pozisyonunda OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H...N veya O.....H-N) oluşmaktadır. Hidrojen bağının tipi molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı, süstitüe gruba bağlı değildir. Yalnızca kullanılan aldehitin türüne bağlıdır [44].

Salisilaldimin komplekslerinin X-ışınları kristallografisi ile yapılarının aydınlatılması konusunda pek çok çalışma yapılmasına rağmen serbest ligandları oldukça az çalışılmıştır. Benzer bileşik olan 2-hidroksi-1-naftaldimin bileşiklerinde yapılan çalışmalarda [44,45] çok kuvvetli O...H-N şeklinde (Bağ uzunluğu 1.936 Å) hidrojen bağının olduğu bulunmuştur. Bu tür hidrojen bağının sonucu olarak bileşik keto formuna kaymaktadır. Enol-imin formunda C-O bağının uzunluğu 1.362 Å iken keto-amin formunda C=O bağının uzunluğu 1.222 Å bulunmuştur. Ayrıca bu etkiden dolayı oksijenin bağlı olduğu karbona komşu C=C bağının da kısaldığı görülmüştür [44].

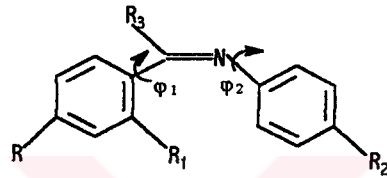
Hidrojen bağının varlığı IR, 1H -NMR spektroskopik yöntemleri ile de bulunmuştur. IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm^{-1} de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde 2300-3300 cm^{-1} arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir [46].

Schiff bazlarındaki O-H...N hidrojen bağının varlığı, orto süstitüe OH grubu bulunduran ve bulundurmayan bir seri Schiff bazı ligandlarının potansiyometrik titrasyonu ile baziklikleri karşılaştırılarak bulunmuştur [47]. Bu seride orto hidroksi aromatik aldehit ve orto hidroksi aromatik aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında hidrojen bağının iki OH grubu arasında O-H...O şeklinde olduğu ve OH grubu bulundurmayan Schiff bazları ile aynı veya yakın bazik özelliğe sahip olduğu görülmüştür. O-H...N hidrojen bağı oluşturan tek OH grubuna sahip Schiff bazlarında ise yarı nötralizasyon potansiyel değerinin büyüdüğü yani iki OH grubu bulunduran ve hiç bulundurmayan Schiff bazlarına göre bazlık kuvvetinin azaldığı gözlenmiştir.

Molekül içi hidrojen bağının oluşmasıyla beşli ya da altılı yalancı (pseudo) halka oluşmaktadır. Altılı halkanın, beşli olana göre daha kuvvetli olduğu sonucu spektroskopik olarak bulunmuştur [48].

2.2.3. Schiff Bazlarının Stereokimyası

Schiff bazlarının enerjetik olarak tercih edilen konformasyonu nonplanar konformasyondur. Şekil 2.4 de gösterildiği gibi N-Ar süstitüe olanlar genellikle C=N düzlemi ile φ_2 açısı ile döndürülmüş iken, aldehit aromatik halkalı azometin grubu ile aynı konumdadır ($\varphi_1=0^\circ$). Bu konformasyon kuantum mekaniği hesaplamaları ile de doğrulanmıştır [48].



Şekil 2.4

Schiff bazlarının nonplanar yapıları sterik ve elektronik etkilerinin toplamı ile hesaplanabilmektedir. Örneğin amin tarafındaki R^2 grubu (Şekil 2.4.) elektron çekici bir grup ise φ_2 açısı büyümekte, elektron verici ise φ_2 açısı küçülmektedir. Orto hidroksi süstitüe olanlarda OH grubu molekülün konformasyonuna az bir etki etmektedir. Örneğin N-fenilbenzaldiminde ($R=R^1=R^2=R^3=H$) φ_2 açısı 55.2° iken, N-fenilsalisilaldiminde ($R=R^2=R^3=H$, $R^1=OH$) açı 49° bulunmuştur [48]. Bu açı katı halde ve çözeltide pek değişmemektedir. N-fenil-2-Hidroksi-1-Naftaldimin için kristalde 41.3° iken, dioksan çözeltisinde 48° olarak ölçülmüştür [48]. Schiff bazlarının yapılarını tautomerik transformasyonlar ve farklı tiplerde oluşan hidrojen bağları belirlemektedir.

2.3. Dörtlü koordine metal-şelat kompleksleri

2.3.1. Sentezi

MN_2O_2 veya MN_4 koordinasyon küresini içeren metal-şelat komplekslerinin sentezinde üç yöntem kullanılabilir. Bunlar (i) metal tuzu ile Schiff bazının direkt etkileşmesi (ii) aldehit, amin ve metal tuzunun template kondensasyonu (iii) aldehito komplekslerinin aminlerle kondensasyonu şeklinde ifade edilebilir. Ayrıca, metallerin susuz ortamda anodik yükseltgenme temeline dayanan elektrokimyasal yöntemle de kompleksler sentezlenebilmektedir. Bu yöntemle bir çok Salisilaldiminato bis-şelat kompleksleri hazırlanmıştır [48]. Metal asetatlar, alkoldeki çözünürlüklerinden ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturduklarından dolayı en uygun reaktantlardır. Metal nitrat ve klorürlerin kullanımı, ligand çözeltisi önce NaOH veya KOH ile muamele edildikten sonra mümkün olmaktadır.

Schiff bazlarının sentezinde çözücü olarak, mutlak alkol, aseton, asetonitril, eterler, dimetilformamid, tetrahidrofuran ve çözücü karışımları kullanılır.

2.3.2 Stereokimyası

Dörtlü metal şelatları düzlemsel (cis veya trans) ve tetrahedral yapı oluştururlar. Yapının hangi geometri de olduğu büyük ölçüde azota bağlı olan R grubuna bağlıdır. Eğer R grubu geniş hacimli ise düzlemsel geometrinin kararlılığı azalır. Schiff bazı komplekslerinin tetrahedral yapı oluşturma dereceleri, aynı sterik çevreye sahip ligandlarda, $Be > Cd > Zn > Fe > Co > Ni = Cu > Cr > Pd$ şeklindedir.

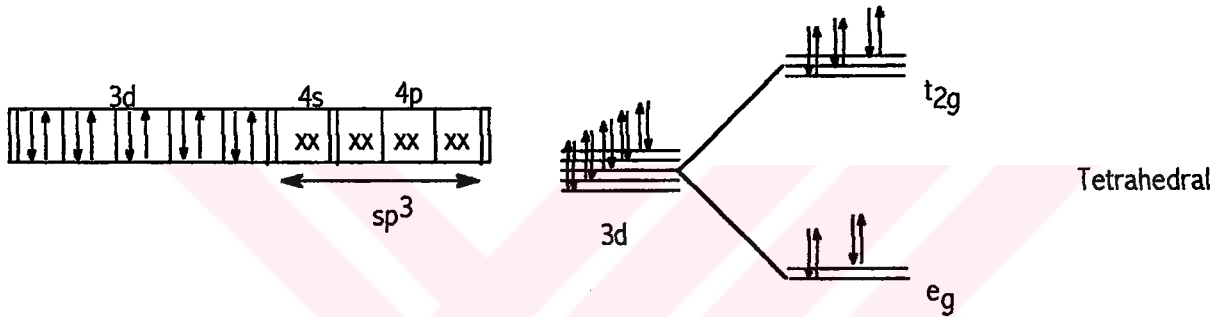
Özellikle Ni(II) ve Co(II) gibi bazı geçiş metali komplekslerinin çözeltide, düzlemsel ve tetrahedral yapı arasındaki enerji farkı düşük olduğundan düzlemsel=tetrahedral dengesi mevcuttur. Katı halde ise bozuk düzlemsel (distorted planar) veya yalancı tetrahedral (pseudo-tetrahedral) yapıdadır. Kuantum mekaniği hesaplamalarında, düzlemsel yapı ile tetrahedral yapı arasındaki enerji farkı, elektronegativitesi düşük metallerle ve elektronegativitesi yüksek donör atomlardan hazırlanan komplekslerde azalmaktadır.

2.4. Schiff Bazlarının Zn(II) Kompleksleri

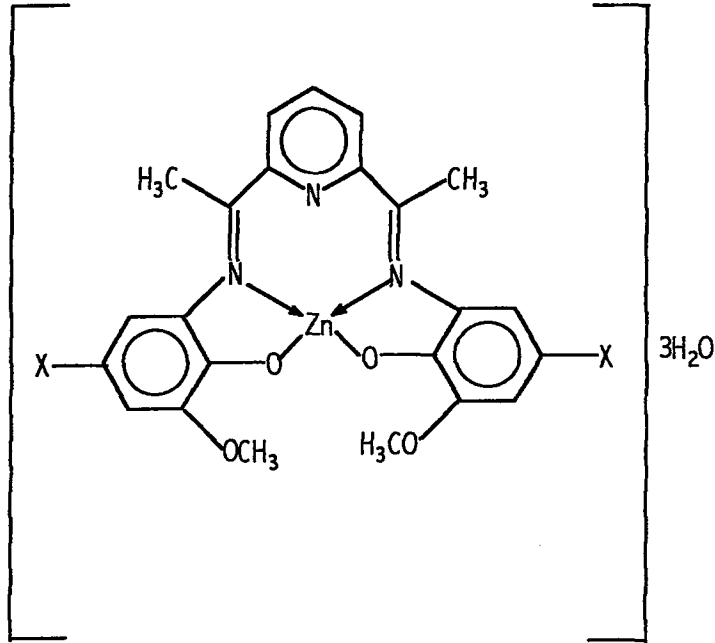
Schiff Bazlarının Zn(II) Kompleksleri antibakteriel aktivite gösterdiklerinden dolayı bu komplekslerle ilgili araştırmalar artmaktadır [49]. Zn^{+2} iyonu bir çok biyolojik proseste çok önemli rol oynar. Bilinen yaklaşık yirmi tane çinko enzimi vardır. Bunların büyük bir

kısmı hidroliz reaksiyonlarında yer alırlar. Bu sistemlerde Zn(II) iyonları donör atomlarla (N ve O gibi) dörtlü koordine olur ve koordinasyon geometrileri yalancı tetrahedral (pseudo tetrahedral) yapıdadır [50].

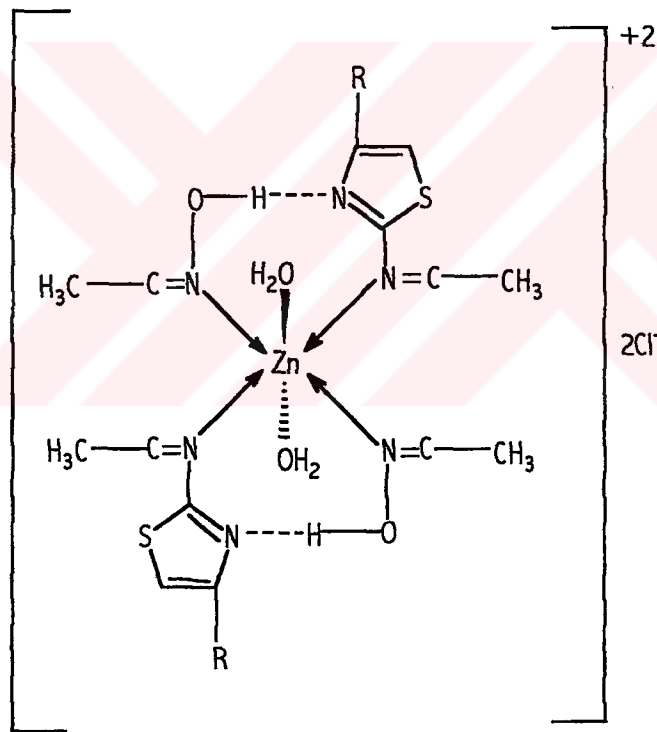
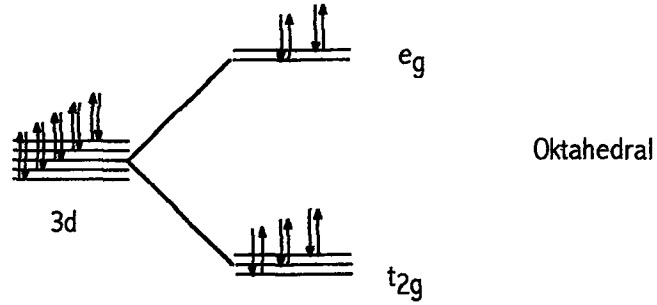
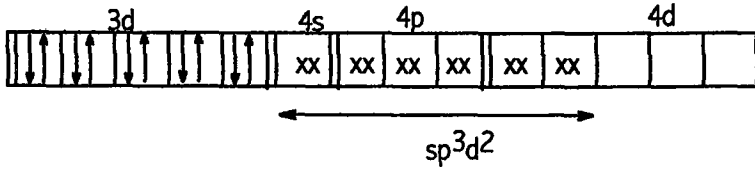
Zn(II) iyonları d^{10} sisteminde olduğu için sp^3 hibritleşmesi yaparak tetrahedral yapıda ve sp^3d^2 hibritleşmesi yaparak oktahedral yapıda kompleksler verirler. Hibritleşme türü ve kristal alan yarılımları aşağıda verilmiştir.



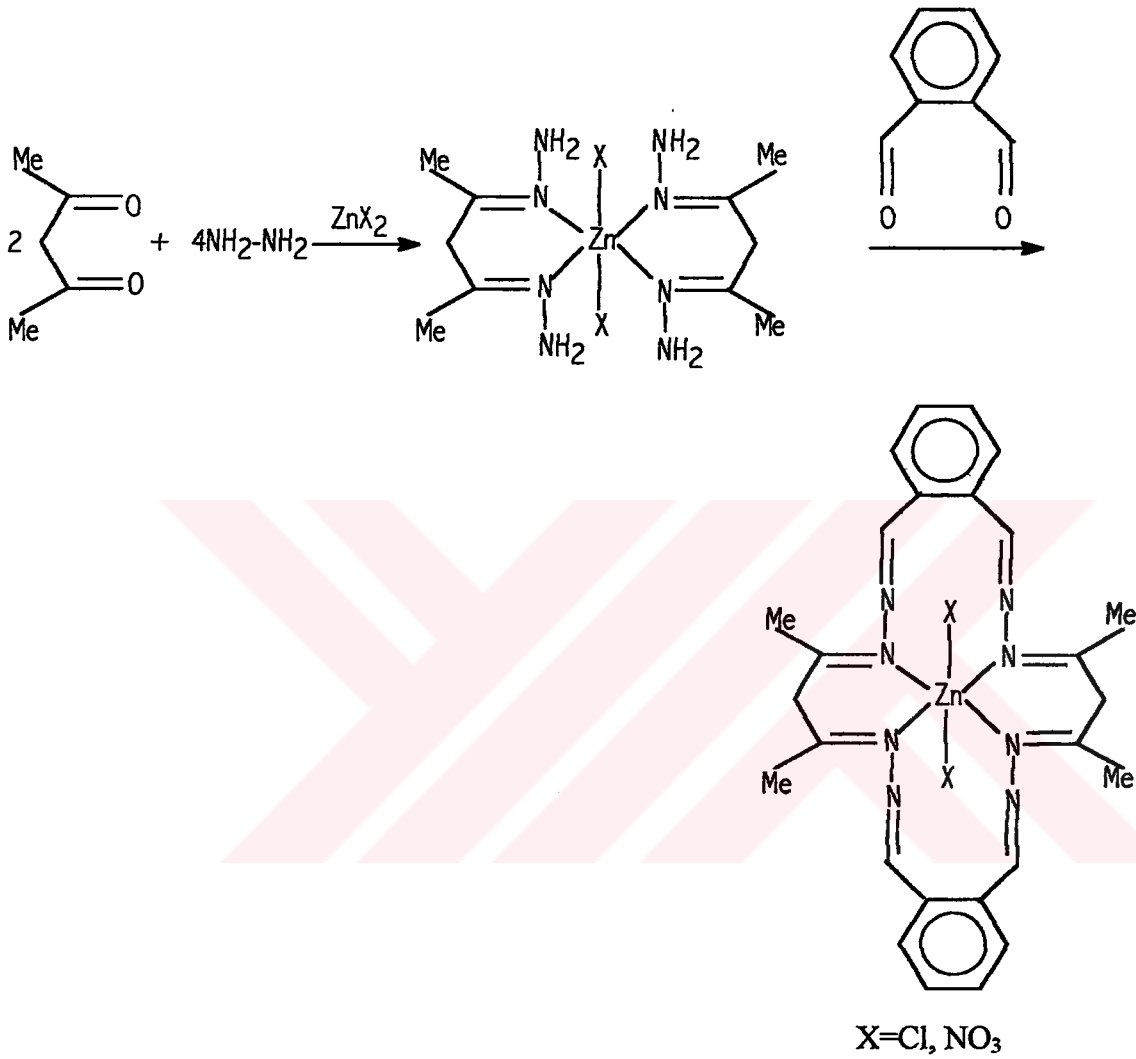
Mehmet TÜMER N-(*p*-Toludin)-2-hidroksi-3-metoksi-5-aminobenzilamin ile 2,6-diasetilpridin'i, etanol ve kloroform (1:1) ortamında etkileştirerek N,N'-bis[2-hidroksi-3-metoksi-N-(*p*-metilfenil)benzilamin]-2,6-diasetilpridinimin Schiff bazını elde etmiştir. Daha sonra elde ettiği bu Schiff bazını $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ile etkileştirerek elde ettiği kompleksi FTIR, elementel analiz, manyetik süseptibilite, elektronik spektrum, 1H ve ^{13}C NMR, molar iletkenlik, kütle spektrumu verilerinden yararlanarak karakterize etmiş ve yapısını aşağıdaki gibi tetrahedral olarak önermiştir [51].



P. P. Hankare ve arkadaşları 2-aminotiyazol ile diasetilmono oksimi mutlak etanol ortamında reflux ederek 2-hidroksiimino-3-(2-imino-4-feniltiyazolil)-bütan Schiff bazını elde etmişler ve elde ettikleri bu ligandın çinko kompleksini hazırlayarak yapısını, elementel analiz, manyetik süsseptibilite, molar iletkenlik, FTIR, UV, X-ray, TGA ile aydınlatmışlardır ve kompleksin geometrisinin oktahedral olduğunu bulmuşlardır [52]. Kompleksin yapısı ve kristal alan yarılma diyagramı aşağıda verilmiştir.



Tahir Ali Khan ve arkadaşları $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ile ftalaldehit ile hidrazin hidrat ve 2,4-pentadion'u metanol ortamında template reaksiyonundan elde ettikleri kompleksin yapısını IR, 1H NMR, EPR, UV-vis, manyetik süsseptibiliti ve iletkenlik ölçümlerinden yararlanarak aydınlatmışlar ve geometrisinin aşağıda gösterildiği gibi oktahedral olduğunu bulmuşlardır [53].



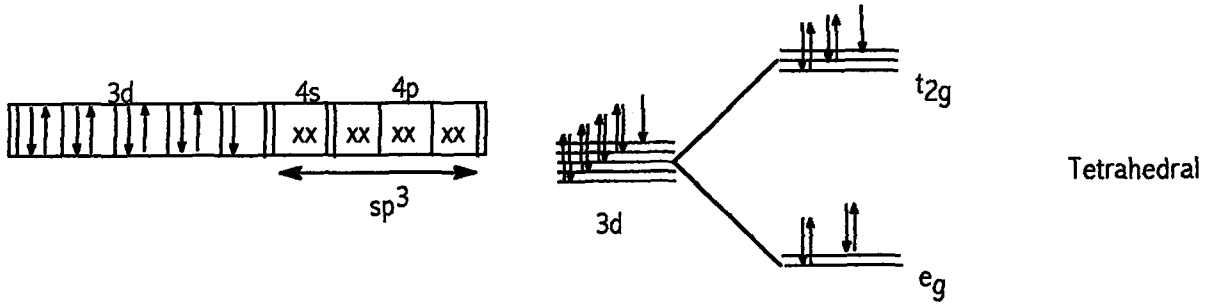
2.5. Schiff Bazlarının Cu(II) Kompleksleri

Schiff bazlarının Cu(II) kompleksleri ile ilgili çalışmalar 1930 lu yıllarda başlamıştır. Bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite göstermelerinden dolayı çalışmalar artan bir şekilde devam etmektedir [54].

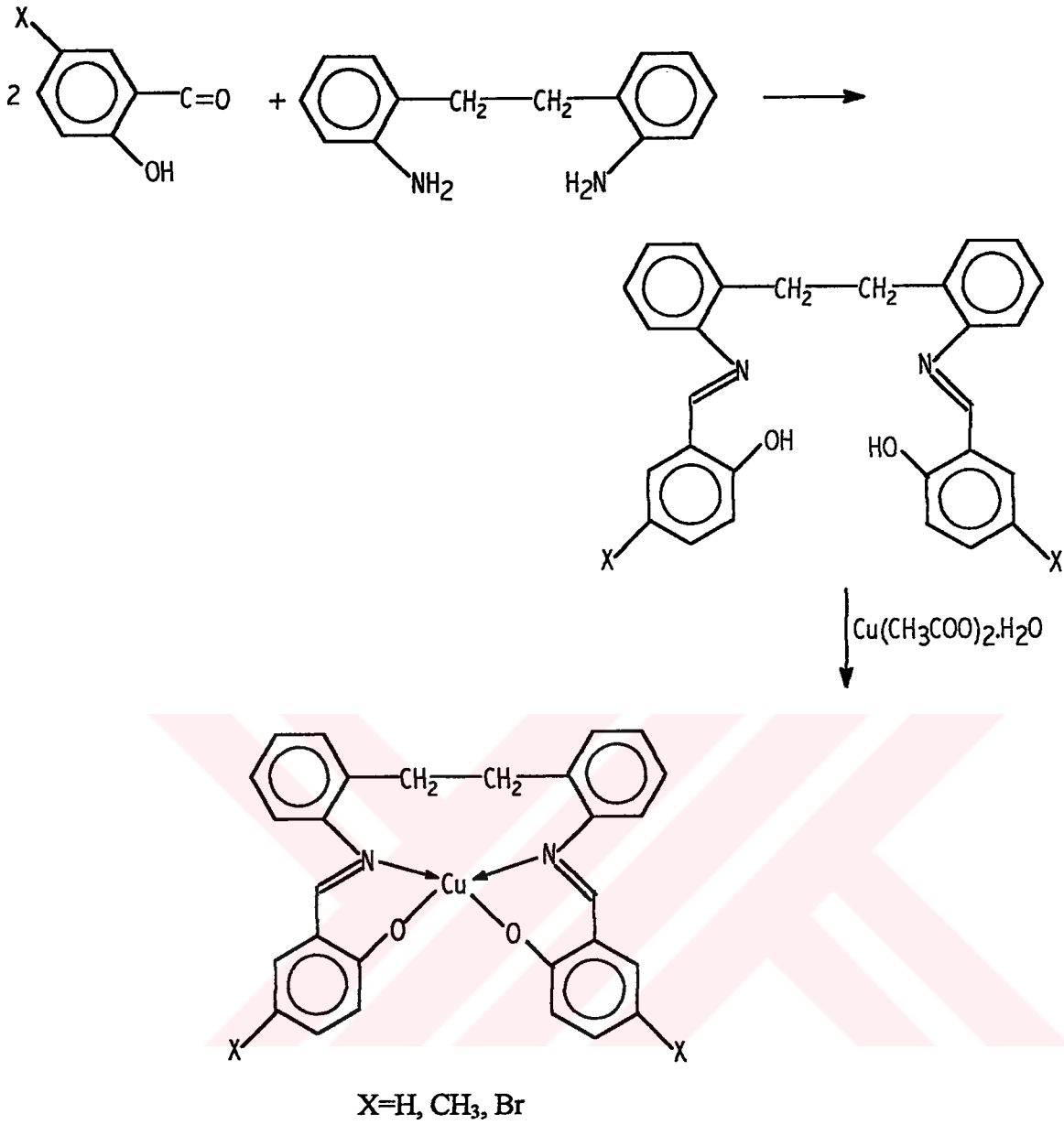
Cu(II) kare düzlem, tetrahedral ve oktahedral yapıda kompleksler verebilir. Koordinasyon sayısı dört olan metal komplekslerinde, kare düzlem veya tetrahedral yapının olup olmadığı manyetik süsseptibilite ölçümlerinden büyük ölçüde anlaşılır. Fakat Cu(II) d⁹

sisteminde olduğundan, kompleks her iki halde de paramanyetiktir. Bundan dolayı manyetik süsseptibilite ölçümleri bir yarar sağlamaz. Literatürde kare düzlem trans N_2O_2 tipinde olduğu ve çözeltide yalnızca tetrahedral komplekslerin oluştuğu gösterilmiştir [55].

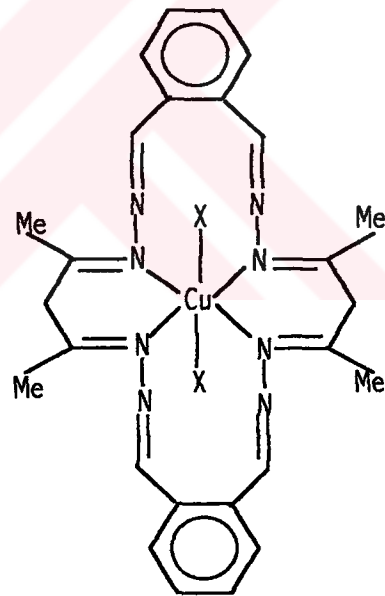
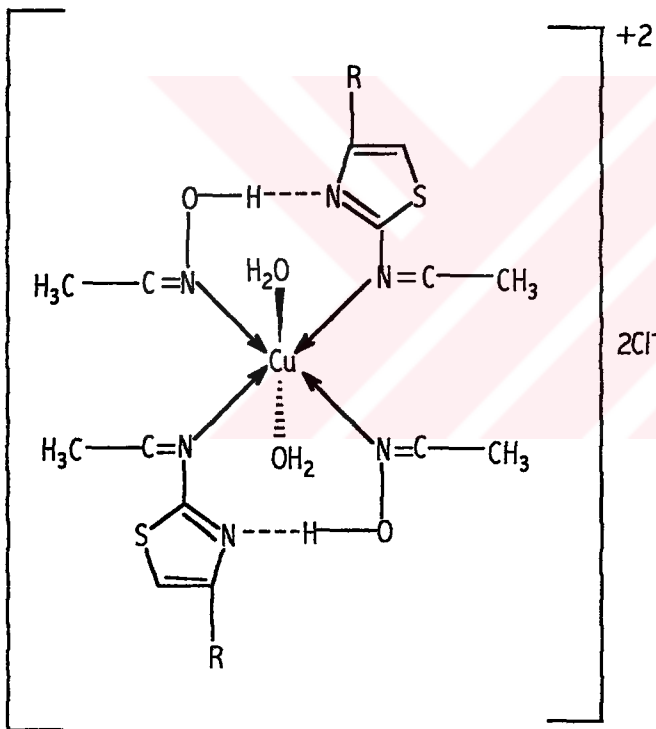
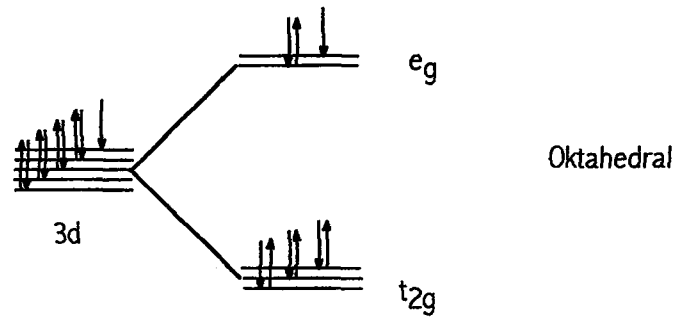
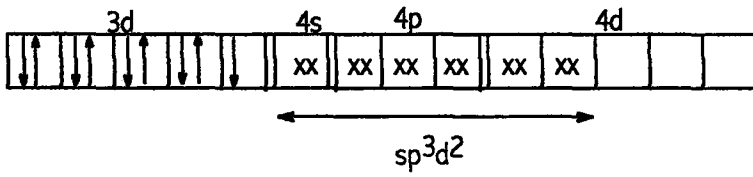
Tetrahedral geometri, Cu(II)'nin büyük hacimli ligandlarla yapmış olduğu katı haldeki komplekslerinde görülmektedir [48]. Hibritleşme türleri ve kristal alan yarılımları aşağıda gösterilmiştir.



N. V. Thakkar ve R.M. Patil salisilaldehit türevlerini 2,2-diaminodibenzil'i mutlak etanol ortamında etkileştirerek N,N'-bis-[5-X-salisilaldin]-2,2-diaminodibenzil (X = H, CH₃, Br) Schiff bazını elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu ligandları Cu(CH₃COO)₂.4H₂O ile reaksiyona sokarak bu ligandın bakır kompleksini elde etmişlerdir. Kompleksin yapısını elementel analiz, elektriksel iletkenlik, manyetik süsseptibilite, IR, UV, TGA ile aydınlatmışlar ve geometrisinin aşağıda gösterildiği gibi tetrahedral olduğunu bulmuşlardır [56].

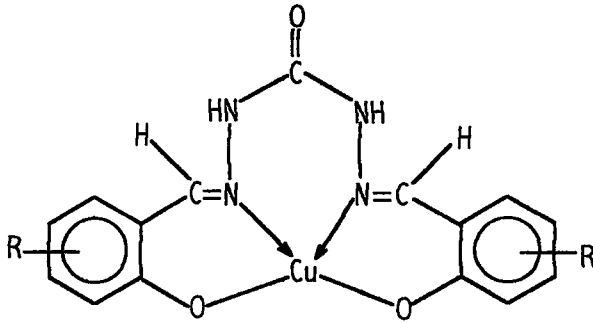
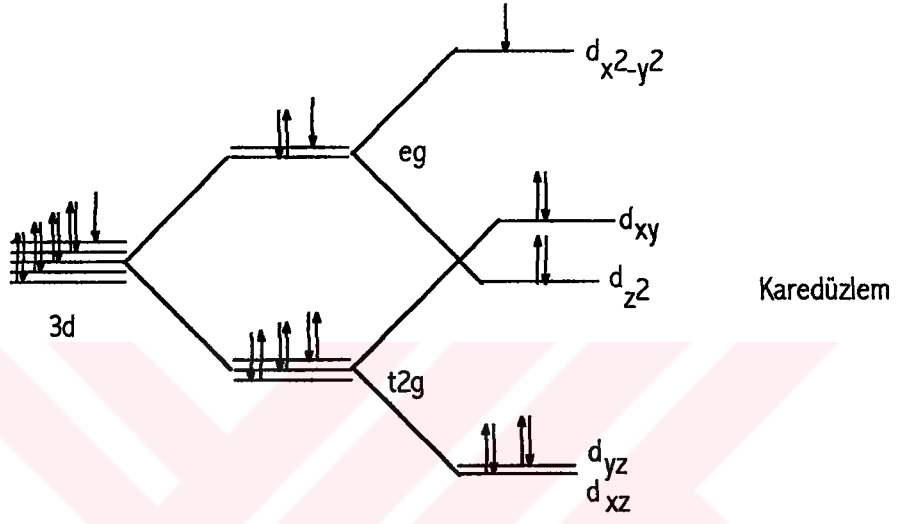
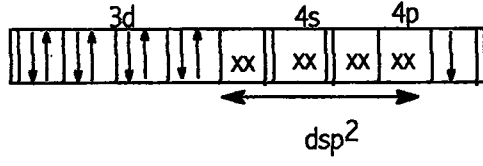


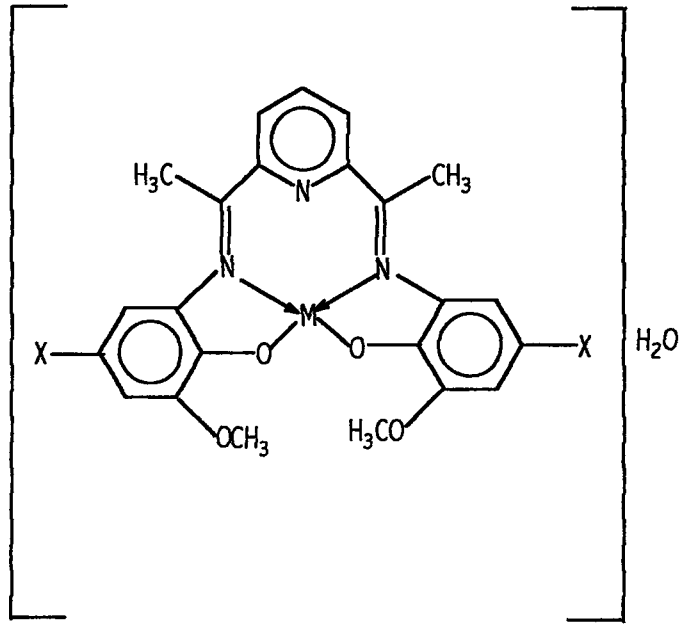
P. P. Hankare ve arkadaşları ile Tahir Ali Khan ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu ligandların bakır kompleksleri, Oktahedral bakır kompleksine örnek olarak verilebilir [52,53]. Komplekslerin yapısı ve kristal alan yarılmaya diyagramı aşağıda gösterilmiştir.



X=Cl veyā NO₃

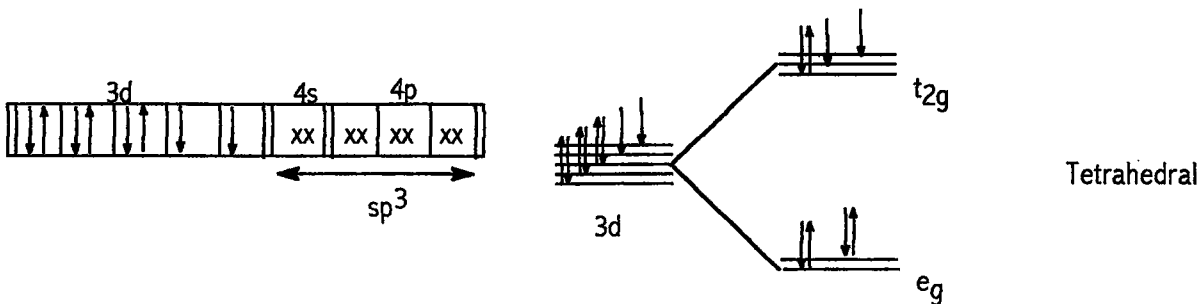
D.U. Warad ve arkadaşları ile Mehmet Tümer'in sentezlediği ligandların bakır kompleksleri kare düzlem geometrisine sahiptir [36,51]. Komplekslerin yapıları ve kristal alan yarılma diyagramı aşağıda gösterilmiştir.



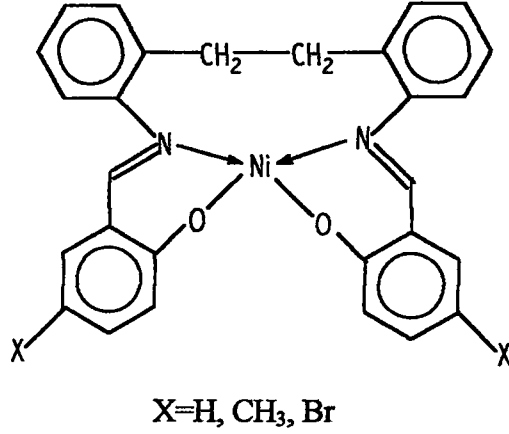


2.6. Schiff bazlarının Ni(II) Kompleksleri

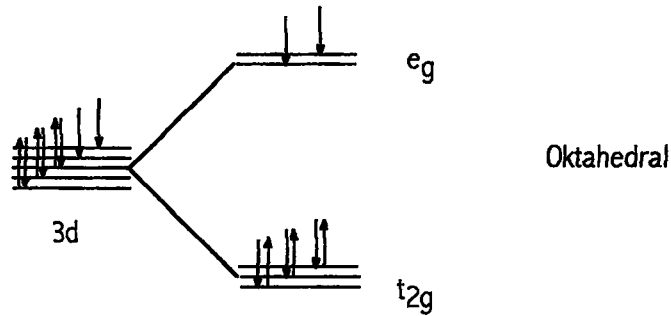
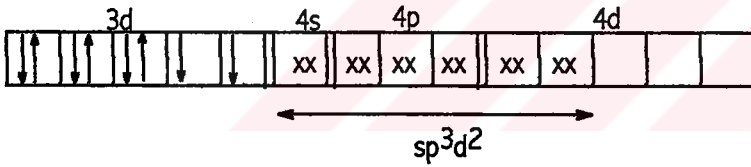
Çok dişli Schiff bazlarının Ni(II) komplekslerinin kimyası ilgi çekicidir. Çünkü bu metal birçok yükseltgenme basamağı gösterir [57,58]. Farklı oksidasyon basamağına sahip böyle kompleksler biyoinorganik kimyada ve redoks enzim sistemlerinde kuvvetli bir role sahiptir [57,59,60] ve biyolojik sistemlerin aktif yönleri için temel modeller sağlayabilir [53, 61,62] veya kataliz olarak davranır [63-65]. Ni⁺² kompleksleri d⁸ yapısındadır ve sp³ hibritleşmesi yaparak tetrahedral; dsp² hibritleşmesi yaparak kare düzlem; ya da sp³d² hibritleşmesi yaparak oktahedral yapıda olabilir. Hangi tür geometriye sahip olduğu elementel analiz, manyetik süsseptibilite ve X-ışınları ile belirlenebilir. Kristal alan yarılmaları aşağıda gösterilmiştir.

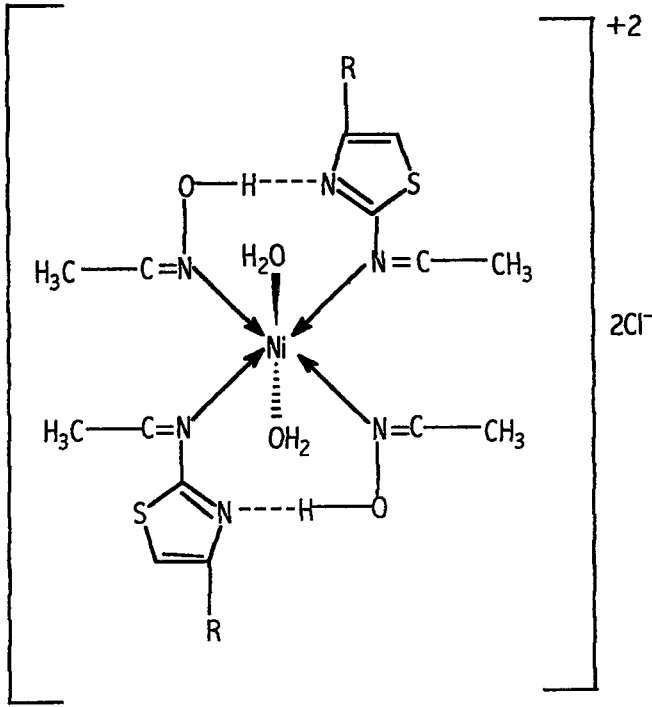


N. V. Thakkar ve R.M. Patil'in sentezlediği ligandın nikel kompleksi tetrahedral yapıdadır [56]. Kompleksi yapısı aşağıda gösterilmiştir.

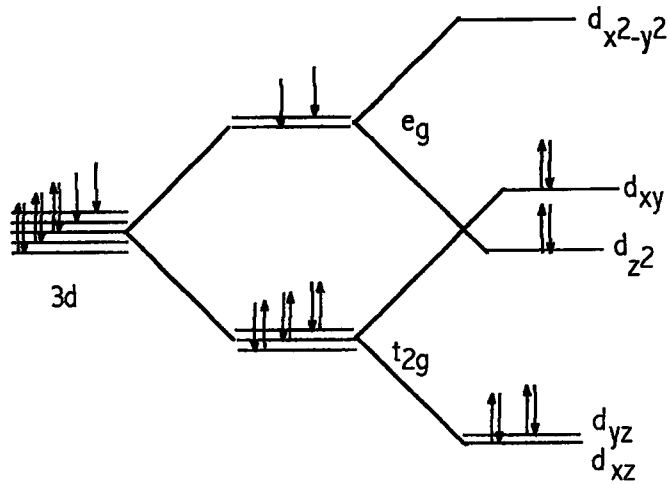
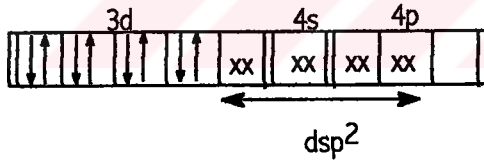


P. P. Hankare ve arkadaşlarının ile sentezlemiş olduğu ligandların nikel kompleksleri, Oktahedral nikel kompleksine örnek olarak verilebilir [52]. Kompleksin yapısı ve kristal alan yarımlama diyagramı aşağıda verilmiştir.

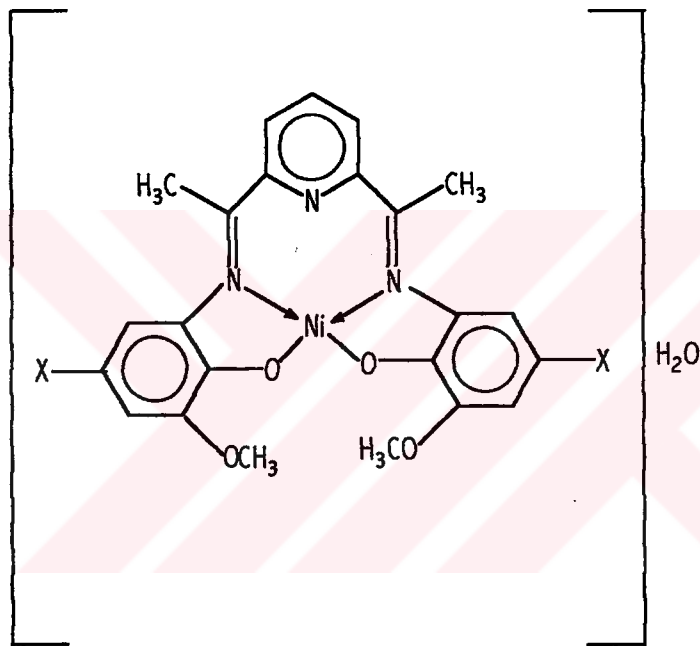
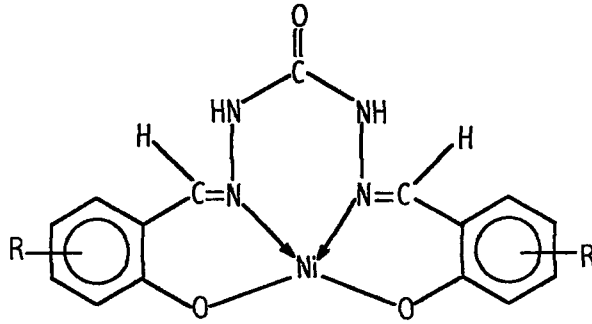




D.U. Warad ve arkadaşları ile Mehmet Tümer'in sentezlediği ligandların nikel kompleksleri kare düzlem geometrisine sahiptir [36,51]. Komplekslerin yapıları ve kristal alan yarılmaları aşağıda gösterilmiştir.

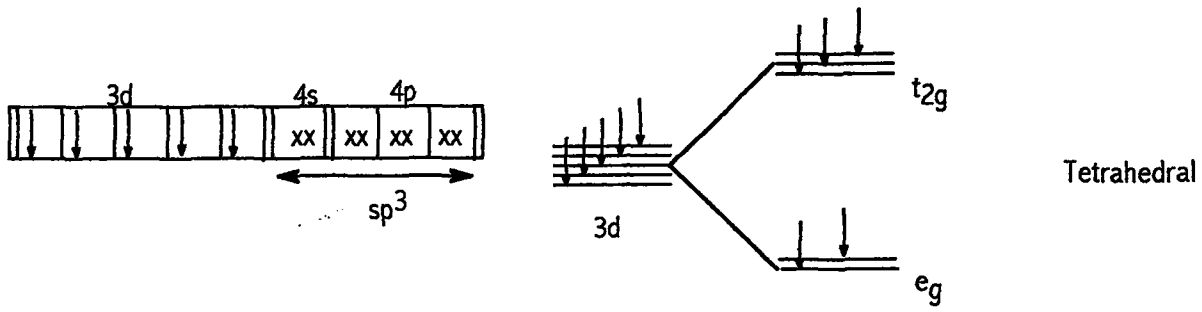


Karedüzlem

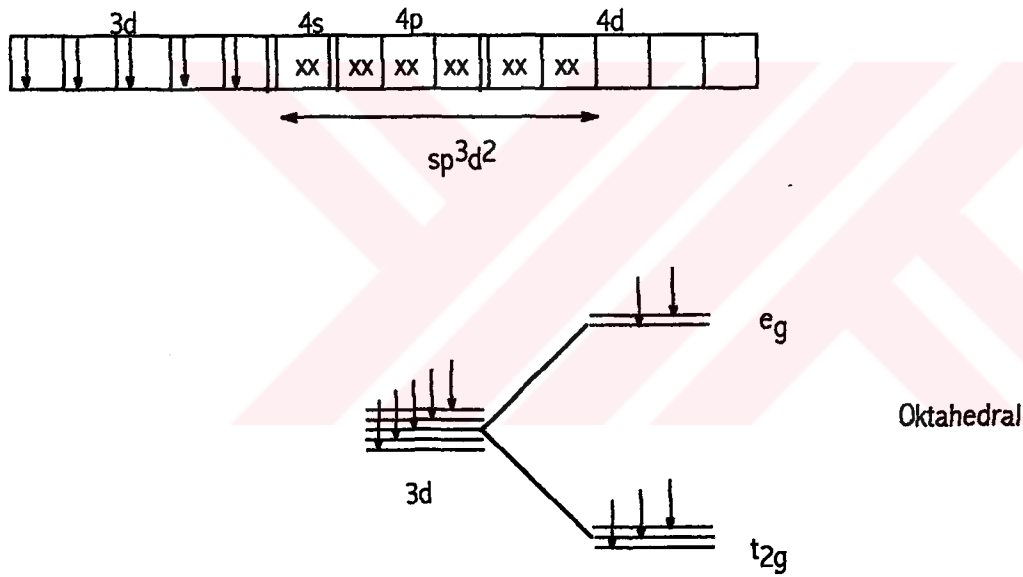


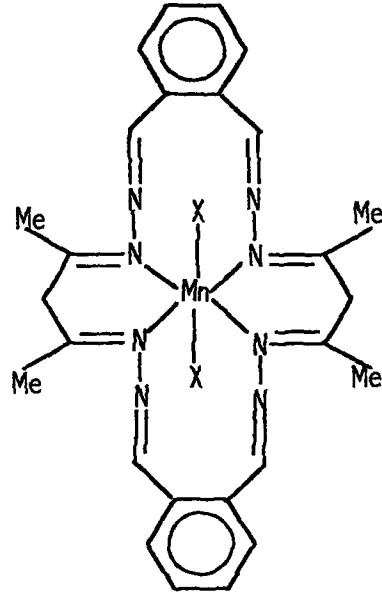
2.7. Schiff bazlarının Mn(II) Kompleksleri

Mangan iyonları birçok mikroorganizmalarda, bitkilerde, hayvanlarda biyolojik redoks enzim sistemlerinde önemli rol oynar ve kimi durumlarda katalizör olarak işlev görür [66-68]. Mangan iyonları bir çok yükseltgenme basamağına sahiptir [68]. Hatta son yıllarda Mn(III) komplekslerinin artan bir şekilde çalışıldığı literatürlerde görülmektedir [45,69]. Mn^{+2} iyonları d^5 yapısındadır ve sp^3 hibritleşmesi yaparak tetrahedral veya sp^3d^2 hibritleşmesi yaparak oktahedral yapıda kompleksler oluşturabilir. Hangi yapıda olduğu elementel analiz ve manyetik ölçümler yapılarak bulunabilir. Hibritleşme türleri ve kristal alan yarılmaları aşağıda belirtilmiştir.



Tahir Ali Khan ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu ligandın Mangan kompleksi, oktahedral yapıdadır [53]. Kompleksin yapısı ve kristal alan yarıma diyagramı aşağıda gösterilmiştir.



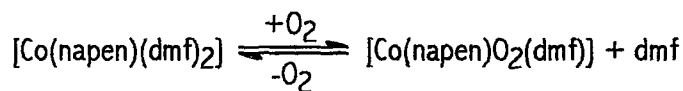


X=Cl veya NO₃

2.8. Schiff Bazlarının Co(II) ve Co(III) Kompleksleri

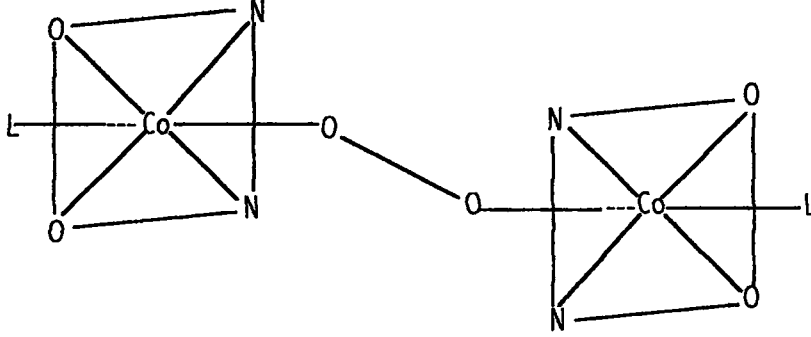
1933 yılında Pfeiffer hazırlamış olduğu bazı Schiff bazı Co(II) komplekslerinin açık havada bekletilmesi ile renginin kırmızıdan siyaha kaydığını belirtti. 1938 yılında Pfeiffer ile aynı laboratuarda çalışan Tsumaki, bu bileşiklerin renk değiştirmesinin maddenin oksijen absorblamasına bağlı olduğunu ve maddenin CO₂ buharında ısıtılması ile oksijenin uzaklaştığını açıkladı [70].

Bu tarihten sonra Schiff bazlarının Co(II) kompleksleri en çok çalışılan potansiyel oksijen ayırıcı ve taşıyıcı maddeler oldu [70-74]. Komplekslerin oksijen taşıma kapasitesi, komplekslerin fiziksel durumu ve yapılarına bağlıdır [72]. Bazı kompleksler hiç oksijen taşımazken bazıları μ -peroksi bileşikleri oluşturarak iki Co atomu, bir molekül O₂ bağlayabilmektedir. O₂ basıncının artması ve sıcaklığın düşürülmesi ile bağlanmada artış gözlenmektedir. Ayrıca moleküler oksijen taşıma kapasitesi çözücü cinsine göre değişmektedir. Örneğin, DMF ve DMSO da artmakta, CHCl₃, toluen, aseton ve THF gibi çözücülerde azalmakta veya kaybolmaktadır. CHCl₃ çözeltisinde Co(napen) kompleksinin rengi, manyetizması ve absorpsiyonu değişmiştir. Bu değişimler Co(II) nin Co(III)' e yükseltgendiğini göstermektedir.



Co(napen) = N,N-etilenbis (2-hidroksi-1-naftaldiminato) Co(II)

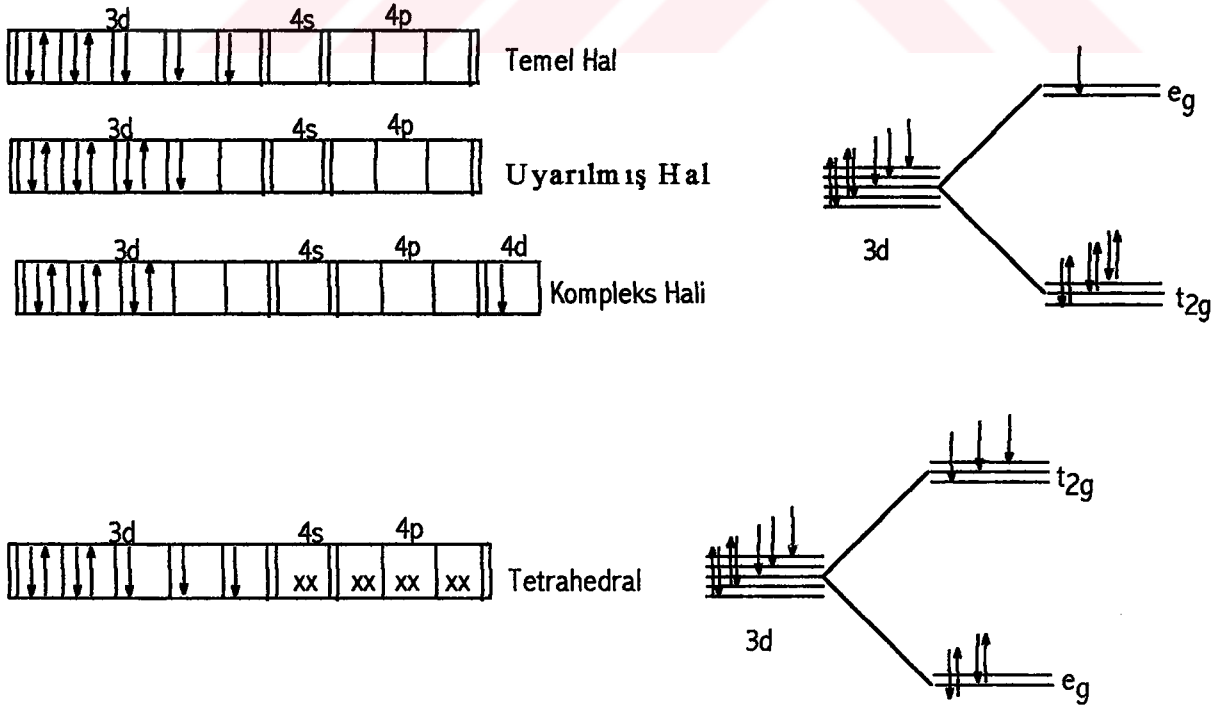
Bu tür komplekslerde oksijen ve ligand oktahedralin axial pozisyonlarını tutarak yükün kobaltdan oksijene doğru transferini sağlarlar ve μ -peroksi bileşiklerini oluştururlar. Yapıya bağlanmış O_2 vakumda $80\text{ }^\circ\text{C}$ de ısıtılmakla ya da benzen veya kloroformla muamele edilmekle uzaklaştırılır [71].



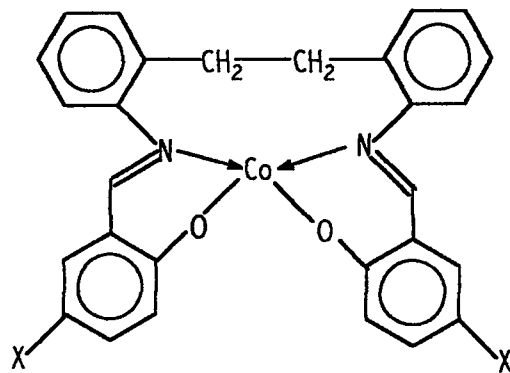
Şekil 2.8.

Co(II) hava oksijeni ile yükseltgenerek Co(III)'e dönüşür. Bu nedenle reaksiyon azot atmosferinde gerçekleştirilir [72].

Kristal alan teorisine göre Co(II) nin çiftleşmemiş üç elektronu uyarılarak iki tanesi çiftleşerek t_{2g} orbitaline, diğer çiftleşmemiş elektron ise e_g orbitaline yerleşir. Bu elektron yüksek enerjili olduğu için kolayca verilebilir.



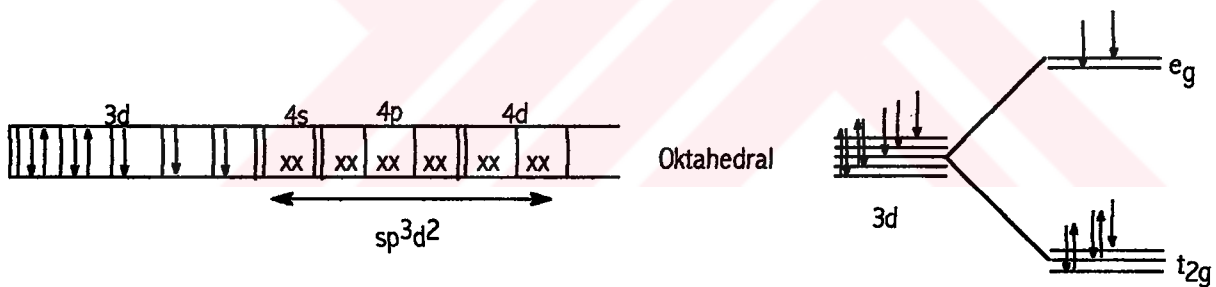
N. V. Thakkar ve R.M. Patil'in sentezlediği ligandın kobalt kompleksi tetrahedral yapıdadır [56]. Kompleksin yapısı aşağıda gösterilmiştir.

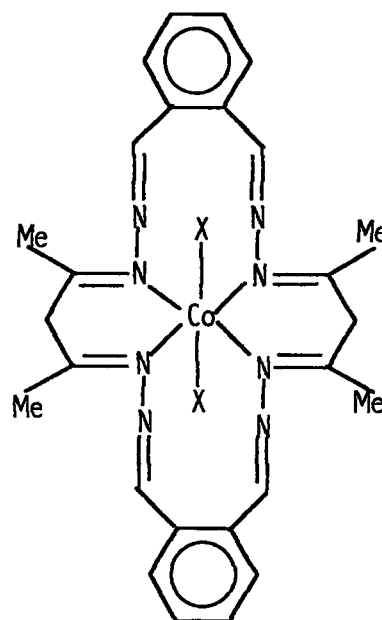
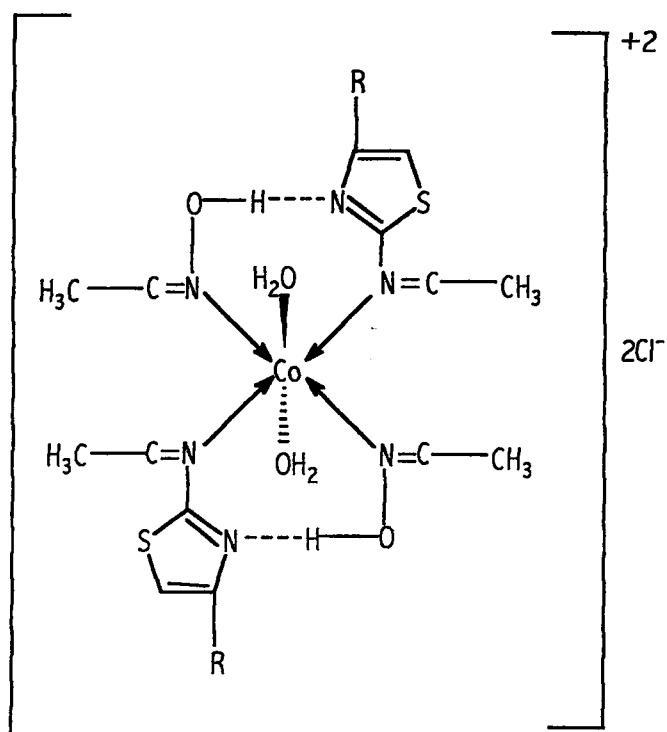


Tetrahedral

X=H, CH₃, Br

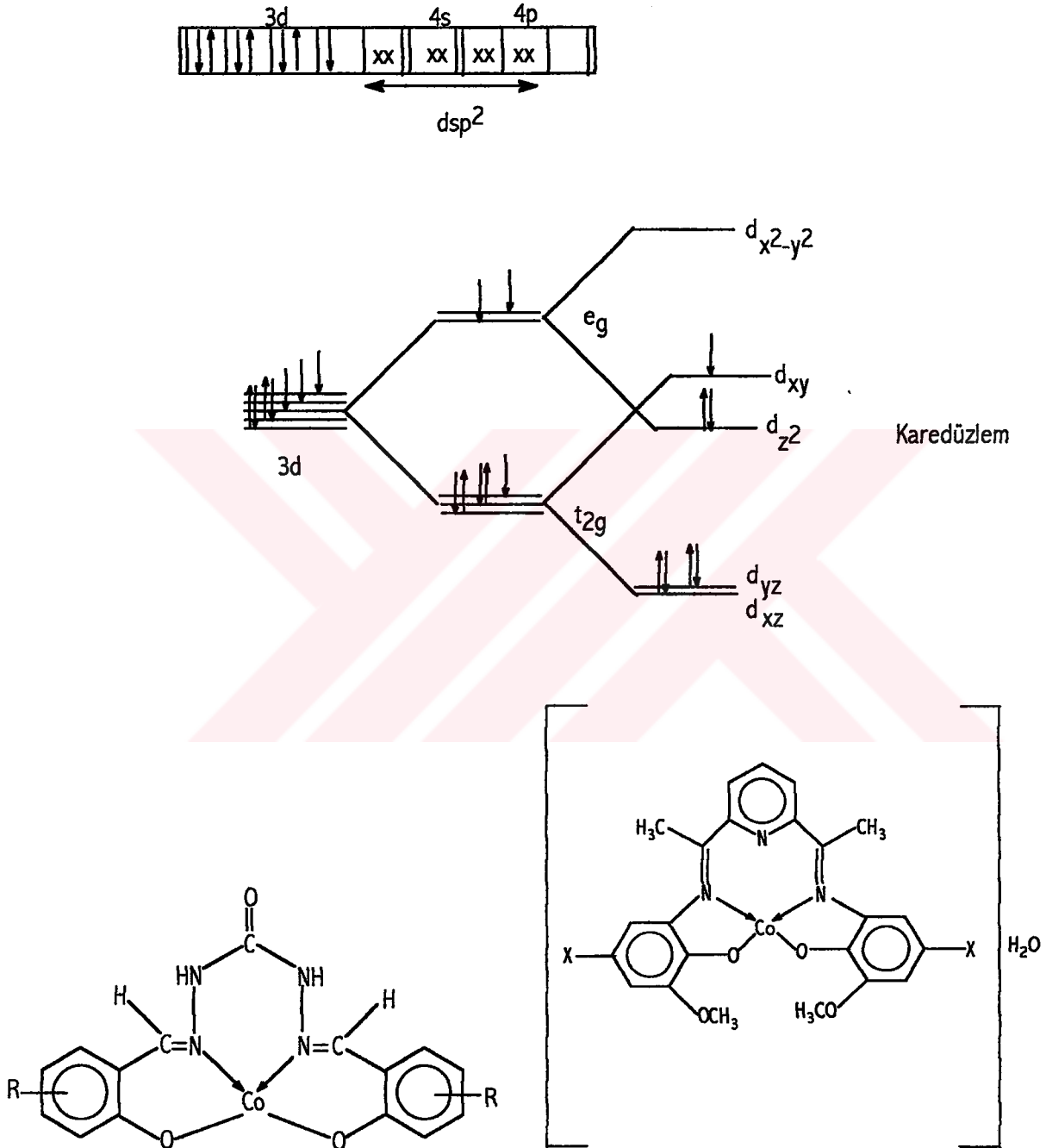
P. P. Hankare ve arkadaşları ile Tahir Ali Khan ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu ligandların kobalt komplekslerinin yapısı ve kristal alan yarıma diyagramı aşağıda gösterilmiştir [52,53].



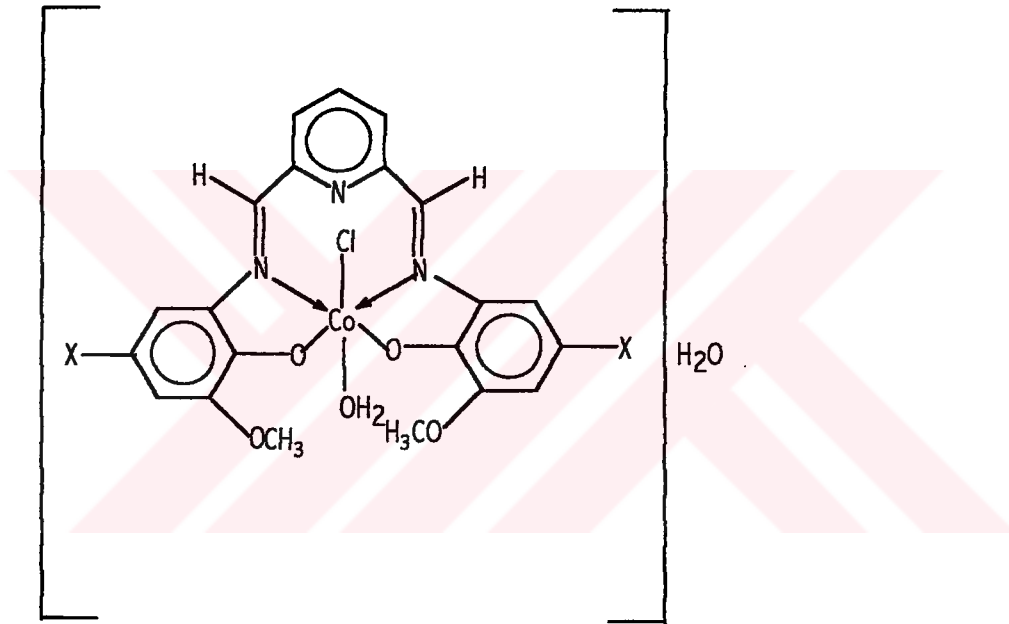
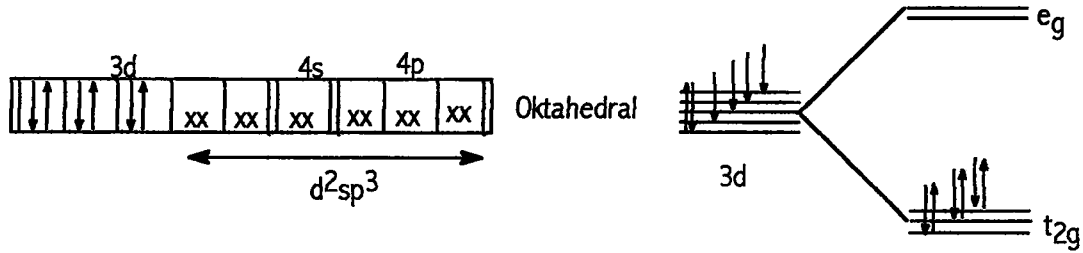


X=Cl, NO₃

D.U. Warad ve arkadaşları ile Mehmet Tümer'in sentezlediği ligandların Co(II) kompleksleri kare düzlem geometrisine sahiptir [36,51]. Komplekslerin yapıları ve kristal alan yarılma diyagramları aşağıda gösterilmiştir.



Mehmet Tümer'in sentezlediği ligandın Co(III) kompleksi oktahedral geometrisine sahiptir [51]. Kompleksin yapısı aşağıda ve kristal alan diyagramı aşağıda gösterilmiştir.



2.9. Manyetik Süseptibilite Ölçümleri

Manyetik süseptibilite maddenin manyetik alanda polarlaşması olarak tanımlanabilir. Manyetik alanda maddeler paramanyetizma ve diyamanyetizma diye iki türlü özellik gösterirler. Yarı dolu orbitallerdeki elektronların spinleri çiftleştğinde diyamanyetizma, çiftleşmediğinde ise paramanyetizma oluşur.

Manyetik süseptibiliteyi ölçmek için çeşitli yöntemler vardır. Bu çalışmada F.Ü. Fen-Edeb. Fak. Kimya Bölümünde bulunan Christion marka manyetik süseptibilite cihazı kullanılarak Gouy metodu ile manyetik süseptibilite tayin edilmiştir. Bu metod; homojen olmayan manyetik alanın, numuneye uyguladığı kuvvetin tartım tekniği ile ölçülmesi temeline

dayanmaktadır. Manyetik alanda paramanyetik maddelerin ağırlığı artarken, diyamanyetik maddelerin değişmez veya azalır.

Gouy terazisi ile ölçme yaparken madde havanda toz haline getirilerek tanecik büyüklüğünde homojen sağlandı ve cam tüplere 1,5 cm boyunda boşluk kalmayacak şekilde numune doldurulup manyetik süseptibilite ölçüldü.

Gram başına manyetik süseptibilite X_g .

$$X_g = [C_{BAL} \cdot l \cdot (R - R_0)] / 10^9 \cdot m$$

Bağıntısına göre hesaplanmıştır. Burada;

- m : Numunenin ağırlığı (g) ($m = m_2 - m_1$)
- m_1 : Tüpün ağırlığı (g)
- m_2 : tüp + numunenin ağırlığı (g)
- X_g : Gram manyetik süseptibilite
- C_{BAL} : Kalibrasyon sabiti (1.071)
- l : Örneğin uzunluğu (cm)
- R : Numunenin okunan değeri
- R_0 : Boş tüpün okunan değeri (-30)

Gram süseptibilite X_g hesaplandıktan sonra molar süseptibilite X_M ,

$$X_M = X_g \times M$$

bağıntısı ile bulunur. Burada M , maddenin molekül ağırlığıdır. Bohr Magneton cinsinden manyetik moment m ,

$$m = 2,84 \times \sqrt{(T \cdot X_M)}$$

bağıntısı ile hesaplanır. Burada T , Kelvin eşeliğine göre sıcaklıktır.

BÖLÜM III

METARYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

***p*-nitro fenol, 2-Hidroksi-1-Naftaldehit, 4-Metoksi Benzaldehit, Sinnemaldehit, Sodyum Hidroksit, 1,2-Dibrom Etan, Etilen Glikol, Metal Asetatlar:** Merck firmasından alınan bu maddeler hiçbir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan olduğu gibi kullanılmıştır.

Mutlak Metanol: Merck firmasından alınan metanol 250 °C kurutulmuş CaO üzerinde 5-6 saat kaynatıldı. Bir gece bekletildi. Daha sonra destilasyonla saflaştırıldı.

Mutlak Etanol: Ticari etil alkol 900 °C da kurutulmuş CaO üzerinde 5-6 saat kaynatıldı. Bir gece bekletildi. Daha sonra destilasyonla saflaştırıldı.

Pd/C, Hidrazin Hidrat: Aldrich firmasından alınan bu maddeler hiçbir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan olduğu gibi kullanıldı.

Diğer Çözücüler:Diklor Metan (Carlo Erba), kloroform (Carlo Erba), Dimetil Formamid (Merck), Asetonitril (Merck), Dietil Eter (Merck), Dimetil Sülfoksit, Etilasetat, Diklor metan

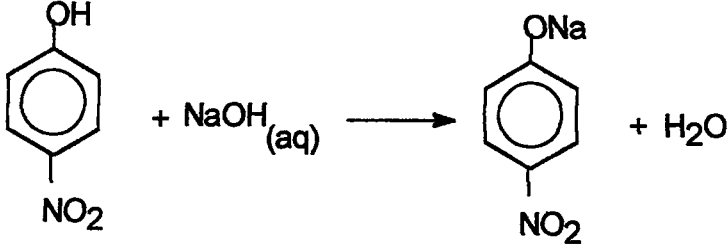
3.2. Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları, kapiler tüpler kullanılarak erime noktası cihazı ile tayin edilmiştir. IR (KBr disk) spektrumları Midac 1700 FTIR model Spektrometre ile 4000-400 cm^{-1} aralıkta 2 cm^{-1} çözünürlükte 30 tarama sayısı ile kaydedildi. $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (TMS iç standart, DMSO- d_6) Bruker GmbH DPX-400 MHz dijital FT-NMR spektrometresi ile kaydedildi. Elementel analiz Carlo Erba Model cihazla oda sıcaklığında (25 °C) kaydedildi. Magnetik süpsseptibilite ölçümleri oda sıcaklığında (25 °C) Hg[Co(SCN) $_2$] kalibrantı kullanılarak kaydedildi.

3.3. Metot

3.3.1. *p*-nitro sodyum fenoksitin sentezi

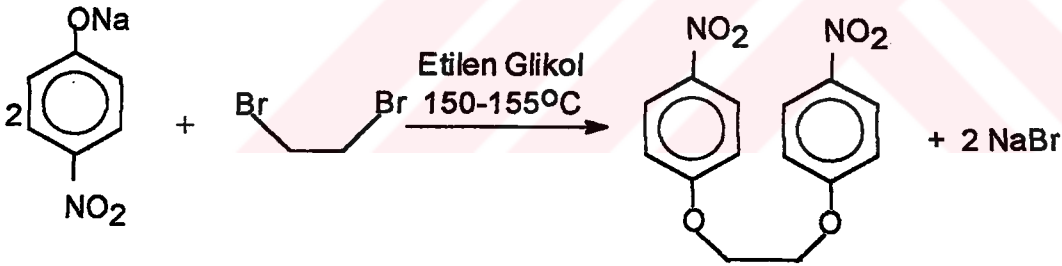
Alkolde çözülmüş *p*-nitro fenol çözeltisine, suda çözülmüş sodyum hidroksit ilave edildi. Oluşan ürün süzülerek ayrıldı (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. *p*-nitro sodyum fenoksit tuzunun eldesi

3.3.2. 1,2-Bis(*p*-nitro fenoksi)etanın sentezi

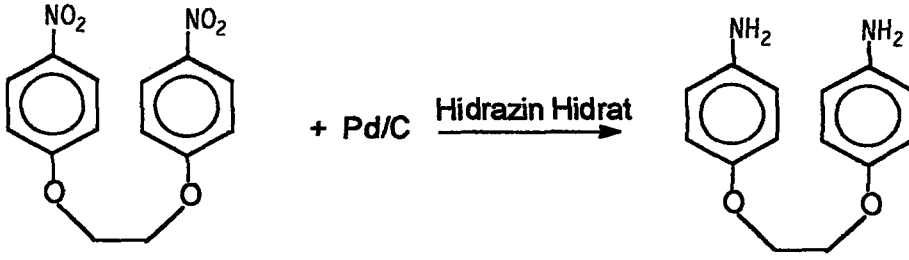
Etilen glikolde çözülmüş *p*-nitro sodyum fenoksit çözeltisine 1,2-dibrom etan ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan ürün süzülerek ayrıldı (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. 1,2-Bis(*p*-nitro fenoksi)etanın eldesi

3.3.3. 1,2-Bis(*p*-amino fenoksi)etanın sentezi

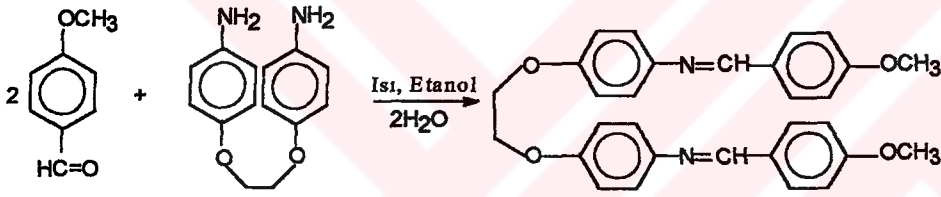
1,2-Bis(*p*-nitro fenoksi)etanın üzerine alkol ilave edildi. Bunun üzerine Pd/C katalizörü eşliğinde hidrazin hidrat ilave edildi. Geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan ürün süzülerek ayrıldı (Şekil 3.3)



Şekil 3.3. 1,2-Bis(*p*-amino fenoksi)etanın eldesi

3.3.4. N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etanın sentezi

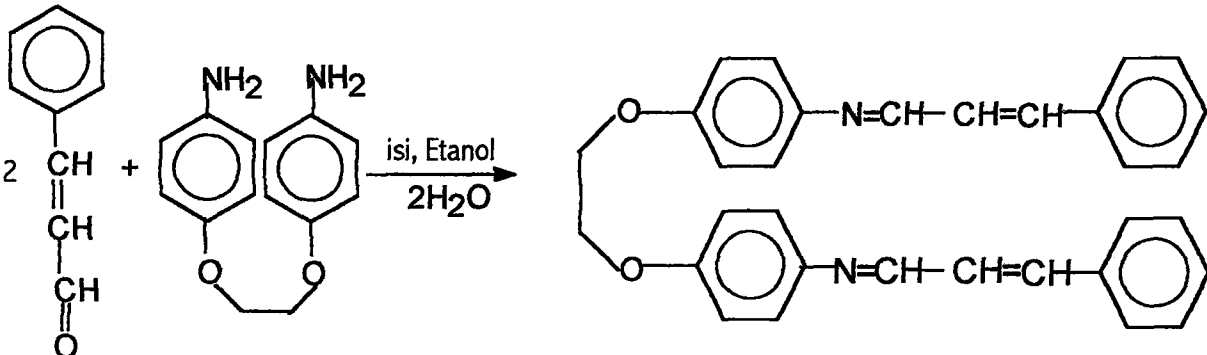
1,2-Bis(*p*-amino fenoksi)etan üzerine yeterince alkol ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra üzerine alkolde çözülmüş *p*-metoksi benzaldehit ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan ürün süzülerek ayrıldı (Şekil 3.4.).



Şekil 3.4. N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etanın eldesi

3.3.5. N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etanın sentezi

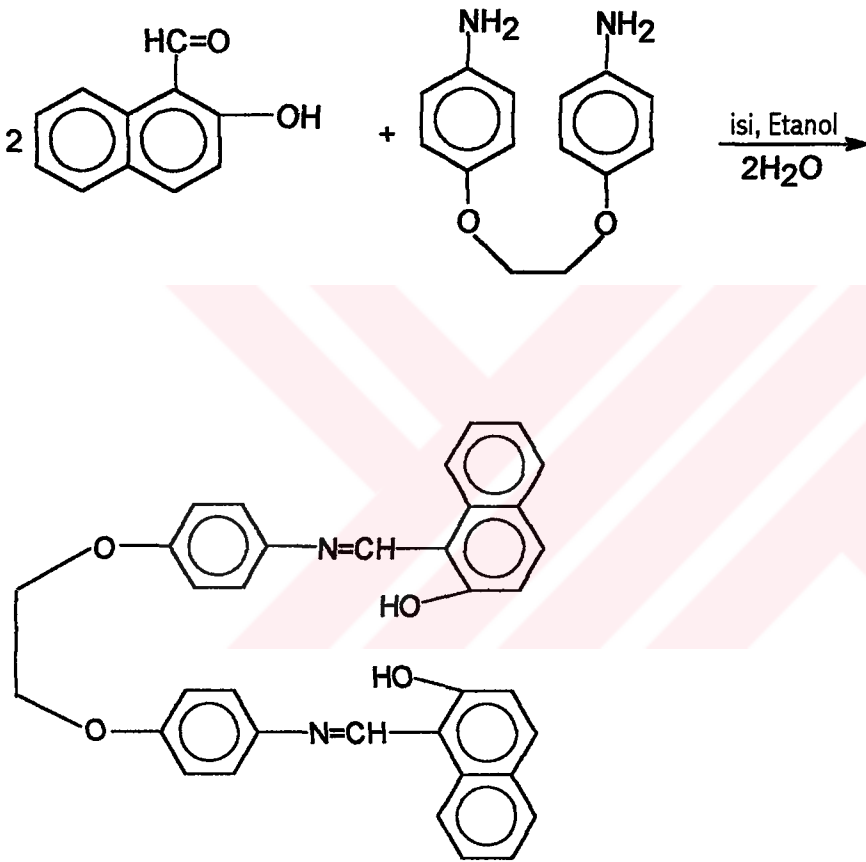
1,2-Bis(*p*-amino fenoksi)etan üzerine yeterince alkol ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra üzerine alkolde çözülmüş sinnemaldehit ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan ürün süzülerek ayrıldı (Şekil 3.5.).



Şekil 3.5. N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etanın eldesi

3.3.6. N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etanın sentezi

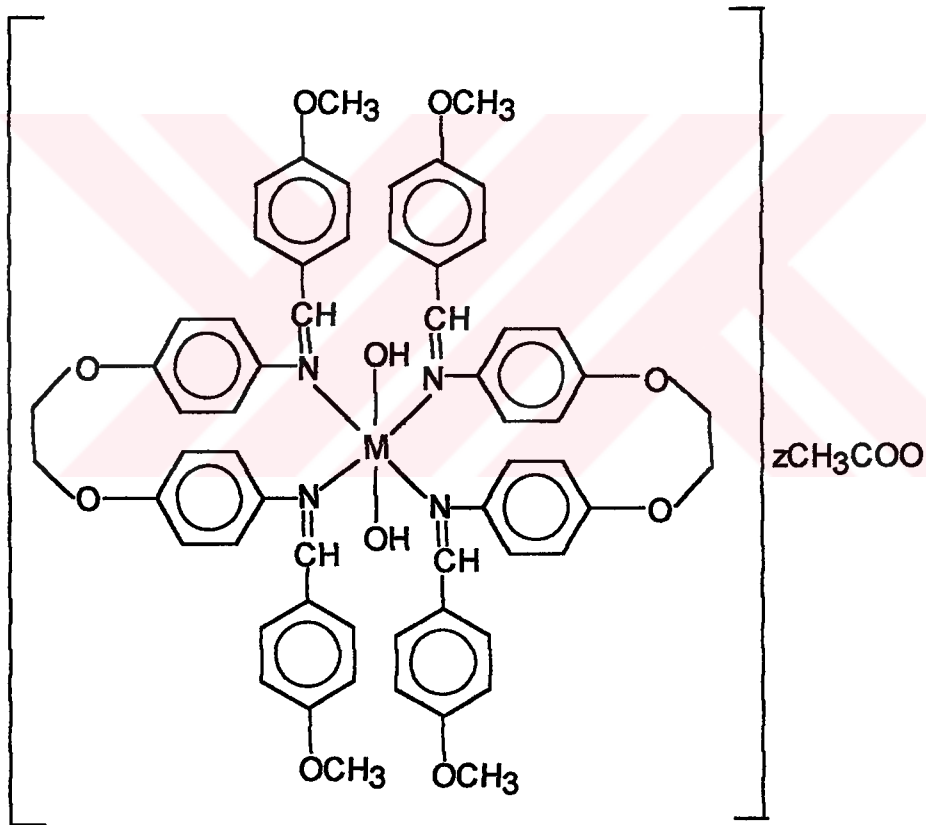
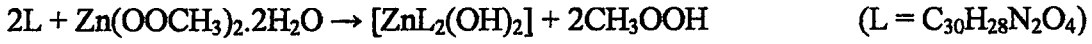
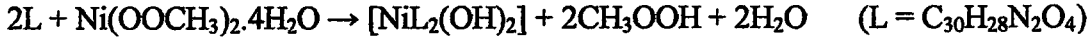
1,2-Bis(*p*-aminofenoksi)etan üzerine yeterince alkol ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra üzerine alkolde çözülmüş 2-hidroksi naftaldehit ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan ürün süzülerek ayrıldı (Şekil 3.6.).



Şekil 3.6. N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etanın eldesi

3.3.7. N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(p-aminofenoksi)etanın Metal Kompleksleri

Ligand DMF de çözüldü. Daha sonra bu çözeltiliye eşdeğer miktarda metal asetatlar ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan kompleks süzülerek ayrıldı, yapısını aydınlatıldı (Şekil 3.7.)



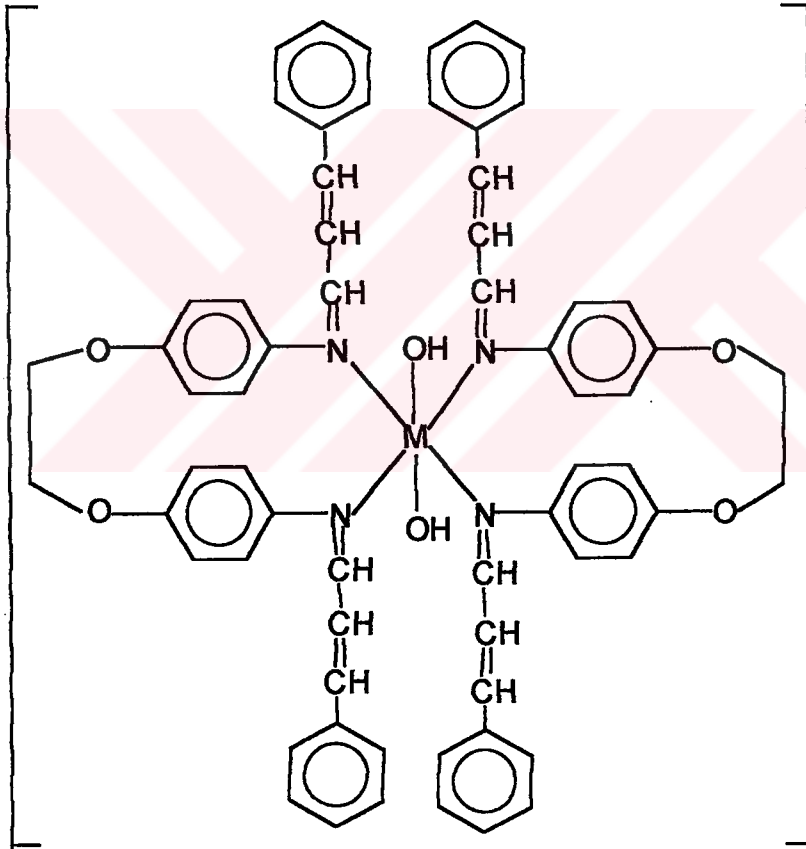
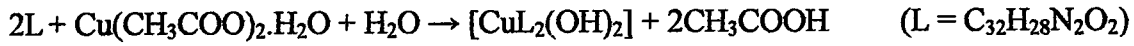
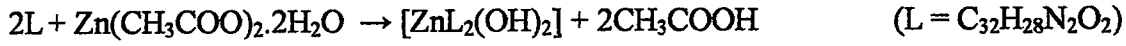
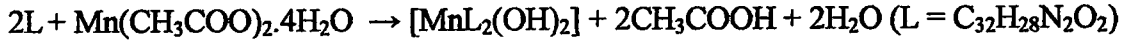
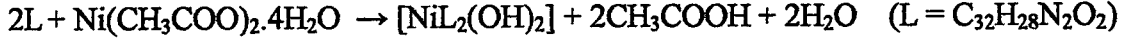
Şekil 3.7.

M = Zn(II), Ni(II), Cu(II), Co(III)

z = - - - 1

3.3.8. N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etanın Metal Kompleksleri

Ligand DMF de çözüldü. Daha sonra bu çözeltiyeye eşdeğer miktarda metal asetatlar ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan kompleks süzülerek ayrıldı, yapıları aydınlatıldı (Denklem 3.8.)

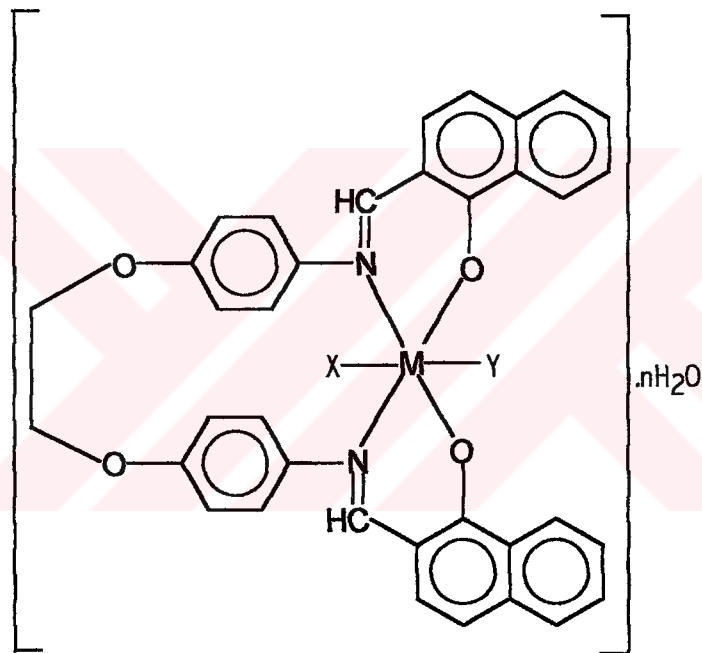
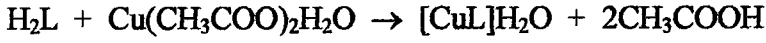


M= Cu(II), Ni(II), Mn(II) ve Zn(II)

Şekil 3.8.

3.3.9. N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbalehiden)-1,2-bis(p-aminofenoksi)etanın Metal Kompleksleri

Ligand DMF de çözüldü. Daha sonra bu çözeltiye eşdeğer miktarda metal asetatlar ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan kompleks süzülerek ayrıldı, yapıları aydınlatıldı (Şekil 3.9.). $C_{36}H_{28}N_2O_4$



M	=	Ni(II),	Zn(II),	Cu(II),	Co(III)
X, Y	=	-	-	-	H ₂ O, OH
n	=	1	1	1	1
m	=	-	-	-	1



BÖLÜM IV
DENEYSEL KISIM

4.1.1. *p*-Nitro Sodyum Fenoksit Tuzu

Bir 400 mL'lik behere 13,9 g (0,1 mol) *p*-nitro fenol konulup 100 mL alkolde bir magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözülür. Bu çözeltiye suda çözülmüş 4 g (0,1 mol) sodyum hidroksit ilave edilir. Daha sonra soğumaya bırakılır. Oluşan sarı renkli kristaller vakumda süzülüp, kurutulur. Verim: 15,3 g (%95).

4.1.2. 1,2-Bis-(*p*- Nitro Fenoksi)Etan

32,2 g (0,2 mol) *p*-nitro sodyum fenoksit 250 mL'lik tek boyunlu bir balonda 100 mL etilen glikolde çözülür. Sıcakta magnetik karıştırıcıyla bir müddet karıştırılır. Daha sonra üzerine 18,8 g (0,1 mol) 1,2-dibrom etan ilave edilir. Reaksiyon 150-155 °C da yağ banyosunda 1-2 saat kadar geri soğutucu altında devam ettirildikten sonra 3-4 saat da soğukta karıştırılır. Daha sonra balona 100 mL saf su ilave edilir. Bir gece difirizde bekletilir. Oluşan ürün vakumda süzülür. Saf suyla iyice yıkanıp, kurutulur. Asetonitrilden kristallendirilir. E.n: 145-146 °C Verim: 17 g (%61).

4.1.3. 1,2-Bis-(*p*- Amino Fenoksi)Etan

7,6 g 1,2-Bis-(Para nitro fenoksi)Etan 500 mL'lik tek boyunlu bir balona bırakılır. Daha sonra üzerine 0,75 g Pd/C ilave edilerek 230 mL etil alkolde magnetik karıştırıcı ile 80°C da su banyosunda karıştırılır. Sıcakta bir müddet reflaks edilir. Daha sonra toplam 15 mL olmak üzere azar azar hidrazin hidrat ilave edilip, reaksiyon 2,5 saat devam ettirilir. Daha sonra düzenek sökülür. Madde sıcak olarak süzülür. Süzüntü bir gece difirizde bekletilir. Oluşan amin mutlak alkol ve dioksan karışımından kristallendirilir. Vakumda süzülüp, kurutulur. Renk: Beyaz, E.n: 167-168 °C, Verim 6,1 g (%90).

4.2.Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi

4.2.1. N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etanın sentezi

2,44 g (0,01 mol) 1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etan 250 mL'lik tek boyunlu bir balona aktarılır. Üzerine 25 mL mutlak alkol ilave edilir. Magnetik karıştırıcı ile karıştırılır. Daha sonra 10 mL mutlak alkolde 2,72 g (0,02 mol) çözünmüş *p*-metoksi benzaldehit bu çözeltiliye ilave edilir. Reaksiyon 1 saat geri soğutucu altında 80 °C da devam ettirilir. Sonra düzenek sökülüp, ürün soğumaya bırakılır. Daha sonra ürün vakumda süzülüp DMF'den kristallendirilir. Renk: Açık sarı, E.n: 240 °C, Verim: 4,08 g (%85).

4.2.2. N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etanın sentezi

2,44 g (0,01 mol) 1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etan 250 mL'lik tek boyunlu bir balona aktarılır. Üzerine 25 mL mutlak alkol ilave edilir. Magnetik karıştırıcı ile karıştırılır. Daha sonra 10 mL mutlak alkolde 2,62 g (0,02 mol) çözünmüş sinnemaldehit bu çözeltiliye ilave edilir. Reaksiyon 1 saat geri soğutucu altında 80 °C da devam ettirilir. Daha sonra düzenek sökülüp, soğumaya bırakılır. Oluşan ürün vakumda süzülüp DMF den kristallendirilir. Renk: Açık sarı, E.n: 234 °C, Verim: 3,98 g (%85).

4.2.3.N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etanın sentezi

2,44 g (0,01 mol) 1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etan 250 mL'lik tek boyunlu bir balona aktarılır. Üzerine 25 mL mutlak alkol ilave edilir. Magnetik karıştırıcı ile karıştırılır. Daha sonra 10 mL mutlak alkolde 3,44 g (0,02 mol) çözünmüş 2-Hidroksi naftaldehit bu çözeltiliye ilave edilir. Reaksiyon 1 saat geri soğutucu altında 80 °C da devam ettirilir. Daha sonra düzenek sökülür. Ürün soğumaya bırakılır. Vakumda süzülüp DMF den kristallendirilir. Renk: Sarı, E.n: 265 °C, Verim: 4,53 g (%82).

4.3. Schiff Bazlarının Nikel(II) Komplekslerinin Sentezi

4.3.1. Di[N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etan-hidroksol] Nikel(II)

0,96 g (0,002 mol) Schiff bazı 100 mL lik bir balona bırakılır. Üzerine 20 mL DMF ilave edilerek yüksek sıcaklıkta yağ banyosunda çözülür.Bu çözeltiliye 10 mL DMF de çözünmüş 0,248 g (0,001 mol) Ni(CH₃COO)₂.4H₂O azar azar ilave edilir. Daha sonra reaksiyon yaklaşık 160-170 °C da 4-5 saat devam ettirilir. Sonra düzenek sökülüp ürün soğumaya bırakılır. Soğuduktan sonra ürün vakumda süzülüp dietileter ve alkolle yıkanır.

DMF ve DMSO karışımından kristallendirilir. Desikatörde kurutulur. Renk: Açık yeşil, E.n: 284-285 °C, Verim: 0,58 g (%55).

4.3.2. Di[N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etan-hidroks] Nikel(II)

0,94 g (0,002 mol) Schiff bazı 100 mL lik bir balona bırakılır. Üzerine 20 mL DMF ilave edilerek yüksek sıcaklıkta yağ banyosunda çözülür. Bu çözeltiye 10 mL DMF de çözünmüş 0,248 g (0,001 mol) Ni(CH₃COO)₂.4H₂O azar azar ilave edilir. Daha sonra reaksiyon yaklaşık 160-170 °C da 4-5 saat devam ettirilir. Sonra düzenek sökülüp ürün soğumaya bırakılır. Soğuduktan sonra ürün vakumda süzülüp dietileter ve alkolle yıkanır. DMF ve DMSO karışımından kristallendirilir. Desikatörde kurutulur. Renk: Açık yeşil, E.n: 287-288 °C, Verim: 0,50 g (%48).

4.3.3. N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etan Nikel(II)

0,552 g (0,001mol) Schiff bazı 100 mL lik bir balona bırakılır. Üzerine 20 mL DMF ilave edilerek yüksek sıcaklıkta yağ banyosunda çözülür. Bu çözeltiye 10 mL DMF de çözünmüş 0,248 g (0,001 mol) Ni(CH₃COO)₂.4H₂O azar azar ilave edilir. Daha sonra reaksiyon yaklaşık 160-170 °C da 4-5 saat devam ettirilir. Sonra düzenek sökülüp ürün soğumaya bırakılır. Soğuduktan sonra ürün vakumda süzülüp dietileter ve alkolle yıkanır. DMF ve DMSO karışımından kristallendirilir. Desikatörde kurutulur. Renk: Yeşil, E.n: 292-293 °C, Verim: 0,45 g (%72).

4.4. Schiff Bazlarının Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi

4.4.1. Di[N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etan-hidroks] Bakır(II)

0,96 g (0,002 mol) Schiff bazı 100 mL lik bir balona bırakılır. Üzerine 20 mL DMF ilave edilerek yüksek sıcaklıkta yağ banyosunda çözülür. Bu çözeltiye 10 mL DMF de çözünmüş 0,202 g (0,001 mol) Cu(CH₃COO)₂.H₂O azar azar ilave edilir. Daha sonra reaksiyon yaklaşık 160-170 °C da 4-5 saat devam ettirilir. Sonra düzenek sökülüp ürün soğumaya bırakılır. Soğuduktan sonra ürün vakumda süzülüp dietileter ve alkolle yıkanır. DMF ve DMSO karışımından kristallendirilir. Desikatörde kurutulur. Renk: Kahverengi, E.n: 290-291 °C, Verim: 0,58 g (%55).

4.4.2. Di[N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etan-hidroks] Bakır(II)

0,94 g (0,002 mol) Schiff bazı 100 mL lik bir balona bırakılır. Üzerine 20 mL DMF ilave edilerek yüksek sıcaklıkta yağ banyosunda çözülür. Bu çözeltiye 10 mL DMF de çözünmüş 0,202 g (0,001 mol) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ azar azar ilave edilir. Daha sonra reaksiyon yaklaşık 160-170 °C da 4-5 saat devam ettirilir. Sonra düzenek sökülüp ürün soğumaya bırakılır. Soğuduktan sonra ürün vakumda süzülüp dietileter ve alkolle yıkanır. DMF ve DMSO karışımından kristallendirilip, desikatörde kurutulur. Renk: Kahverengi, E.n: 283-284 °C, Verim: 0,54 g (%52)

4.4.3. N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etan

Bakır(II) Hidrat

0,552 g (0,001mol) Schiff bazı 100 mL lik bir balona bırakılır. Üzerine 20 mL DMF ilave edilerek yüksek sıcaklıkta yağ banyosunda çözülür. Bu çözeltiye 10 mL DMF de çözünmüş 0,202 g (0,001 mol) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ azar azar ilave edilir. Daha sonra reaksiyon yaklaşık 160-170 °C da 4-5 saat devam ettirilir. Sonra düzenek sökülüp ürün soğumaya bırakılır. Soğuduktan sonra ürün vakumda süzülüp dietileter ve alkolle yıkanır. DMF ve DMSO karışımından kristallendirilir. Desikatörde kurutulur. Renk: Kahverengi, E.n: 293-294 °C, Verim: 0,52 g (%82).

4.5.Schiff Bazlarının Mangan(II) Komplekslerinin Sentezi

4.5.1. Di[N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(*p*-aminofenoksi)etan-hidroks] Mangan(II)

0,94 g (0,002 mol) Schiff bazı 100 mL lik bir balona bırakılır. Üzerine 20 mL DMF ilave edilerek yüksek sıcaklıkta yağ banyosunda çözülür. Bu çözeltiye 10 mL DMF de çözünmüş 0,25 g (0,001 mol) $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ azar azar ilave edilir. Daha sonra reaksiyon yaklaşık 160-170 °C da 4-5 saat devam ettirilir. Sonra düzenek sökülüp ürün soğumaya bırakılır. Soğuduktan sonra ürün vakumda süzülüp dietileter ve alkolle yıkanır. DMF ve DMSO karışımından kristallendirilip, desikatörde kurutulur. Renk: Kaverengi, E.n: 283-284 °C, Verim: 0,46 g (%45).

4.5.Schiff Bazlarının Çinko(II) Komplekslerinin Sentezi

4.5.1. Di[N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(p-aminofenoksi)etan-hidroks] Çinko(II)

0,96 g (0,002 mol) Schiff bazı 100 mL lik bir balona bırakılır. Üzerine 20 mL DMF ilave edilerek yüksek sıcaklıkta yağ banyosunda çözülür. Bu çözeltiye 10 mL DMF de çözülmüş 0,221 g (0,001 mol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ azar azar ilave edilir. Daha sonra reaksiyon yaklaşık 160-170 °C da 4-5 saat devam ettirilir. Sonra düzenek sökülüp ürün soğumaya bırakılır. Soğuduktan sonra ürün vakumda süzülüp dietileter ve alkolle yıkanır. DMF ve DMSO karışımından kristallendirilir. Desikatörde kurutulur. Renk: Beyaz, E.n: 287-288 °C, Verim: 0,64 g (%60).

4.5.2. Di[N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(p-aminofenoksi)etan-hidroks] Çinko(II)

0,94 g (0,002 mol) Schiff bazı 100 mL lik bir balona bırakılır. Üzerine 20 mL DMF ilave edilerek yüksek sıcaklıkta yağ banyosunda çözülür. Bu çözeltiye 10 mL DMF de çözülmüş 0,221 g (0,001 mol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ azar azar ilave edilir. Daha sonra reaksiyon yaklaşık 160-170 °C da 4-5 saat devam ettirilir. Sonra düzenek sökülüp ürün soğumaya bırakılır. Soğuduktan sonra ürün vakumda süzülüp dietileter ve alkolle yıkanır. DMF ve DMSO karışımından kristallendirilir. Desikatörde kurutulur. Renk: Beyaz, E.n: 283-284 °C, Verim: 0,57 g (%54).

4.5.3. N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,2-bis(p-aminofenoksi)etan Çinko(II) Hidrat

0,552 g (0,001mol) Schiff bazı 100 mL lik bir balona bırakılır. Üzerine 20 mL DMF ilave edilerek yüksek sıcaklıkta yağ banyosunda çözülür. Bu çözeltiye 10 mL DMF de çözülmüş 0,221 g (0,001 mol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ azar azar ilave edilir. Daha sonra reaksiyon yaklaşık 160-170 °C da 4-5 saat devam ettirilir. Sonra düzenek sökülüp ürün soğumaya bırakılır. Soğuduktan sonra ürün vakumda süzülüp dietileter ve alkolle yıkanır. DMF ve DMSO karışımından kristallendirilip, desikatörde kurutulur. Renk: Beyaz, E.n: 293-294 °C, Verim: 0,50 g (%84).

4.7.Schiff Bazlarının Kobalt(III) Komplekslerinin Sentezi

4.7.1.Di[N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(p-aminofenoksi)etan-hidroksa]

Kobalt(III) Asetat

0,96 g (0,002 mol) Schiff bazı 100 mL lik bir balona bırakılır. Üzerine 20 mL DMF ilave edilerek yüksek sıcaklıkta yağ banyosunda çözülür. Bu çözeltiliye 10 mL DMF de çözülmüş 0,25 g (0,001 mol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ azar azar ilave edilir. Daha sonra reaksiyon yaklaşık 160-170 °C da 4-5 saat devam ettirilir. Sonra düzenek sökülüp ürün soğumaya bırakılır. Soğuduktan sonra ürün vakumda süzülüp dietileter ve alkolle yıkanır. DMF ve DMSO karışımından kristallendirilir. Desikatörde kurutulur. Renk: Kahverengi, E.n: 289-290 °C, Verim: 0,56 g (%50).

4.7.2. N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehiden)-1,2-bis(p-aminofenoksi)etan-hidroksa-akua Kobalt(III) Hidrat

0,55 g (0,002 mol) Schiff bazı 100 mL lik bir balona bırakılır. Üzerine 20 mL DMF ilave edilerek yüksek sıcaklıkta yağ banyosunda çözülür. Bu çözeltiliye 10 mL DMF de çözülmüş 0,25 g (0,001 mol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ azar azar ilave edilir. Daha sonra reaksiyon yaklaşık 160-170 °C da 4-5 saat devam ettirilir. Sonra düzenek sökülüp ürün soğumaya bırakılır. Soğuduktan sonra ürün vakumda süzülüp dietileter ve alkolle yıkanır. DMF ve DMSO karışımından kristallendirilir. Desikatörde kurutulur. Renk: Kahverengi, E.n: 290-291 °C, Verim: 0,62 g (%88).

BÖLÜM V

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1. Element Analizi Sonuçları

Schiff bazı ligandları (1, 2, 3) ve bunların komplekslerinin (1a, 1b, 1c, 1d, 2a, 2b, 2c, 2d, 3a, 3b, 3c, 3d) Tablo 5.1.1., 5.1.2., 5.1.3. ve 5.1.4. de verilmiştir. Bu sonuçlar sayfa 5 ve 11 de verilen formülleri doğrulamaktadır.

Tablo 5.1.1. Bileşik (1), (2) ve (3)'ün element Analiz Sonuçları

Bileşik No		%C	%H	%N
1	Hesaplanan	75.00	5.83	5.83
	Bulunan	75.08	5.96	5.73
2	Hesaplanan	81.36	5.93	5.93
	Bulunan	81.15	5.48	5.95
3	Hesaplanan	78.26	5.07	5.07
	Bulunan	78.08	5.16	5.13

Tablo 5.1.2. Bileşik (1a, 1b, 1c, 1d)'nin Element Analiz Sonuçları

Bileşik No		%C	%H	%N
1a	Hesaplanan	67.96	5.47	5.29
	Bulunan	67.97	5.40	5.20
1b	Hesaplanan	68.38	5.51	5.32
	Bulunan	68.11	5.63	5.42
1c	Hesaplanan	68.12	5.49	5.30
	Bulunan	68.44	5.27	5.46
1d	Hesaplanan	66.91	5.49	5.04
	Bulunan	67.11	5.22	5.42

Tablo 5.1.3. Bileşik (2a, 2b, 2c, 2d)'nin Element Analiz Sonuçları

Bileşik No		%C	%H	%N
2a	Hesaplanan	73.63	5.57	5.37
	Bulunan	74.11	5.26	5.22
2b	Hesaplanan	74.06	5.60	5.40
	Bulunan	73.51	5.76	5.52
2c	Hesaplanan	73.74	5.57	5.38
	Bulunan	74.03	5.41	5.50
2d	Hesaplanan	74.35	5.61	5.42
	Bulunan	73.92	5.46	5.79

Tablo 5.1.4. Bileşik (3a, 3b, 3c, 3d)'nin Element Analiz Sonuçları

Bileşik No		%C	%H	%N
3a	Hesaplanan	68.20	4.42	4.42
	Bulunan	68.37	4.40	4.20
3b	Hesaplanan	68.93	4.47	4.47
	Bulunan	68.88	4.60	4.46
3c	Hesaplanan	65.40	4.43	4.43
	Bulunan	65.46	4.29	4.52
2d	Hesaplanan	66.98	4.65	4.34
	Bulunan	67.11	4.52	4.48

5.2. IR Spektrumlarının Yorumları

Bileşiklerin ve Komplekslerin IR spektrumları 75-89 sayfalarda verilmiştir.

5.2.1. Bileşik (1), (2) ve (3)'ün IR Spektrumları

Bileşik (1), (2) ve (3) ün IR spektrumları sayfa 75, 76, 77 de verilmiştir.

Schiff bazlarının karakteristik pikleri C=N gerilme titreşimleri, Aromatik C-H gerilme titreşimleri, Aromatik C=C gerilme titreşimi, alifatik C-H gerilme titreşimi ve bileşik (3) için

O-H gerilme titreşimleridir. 3050-3000 cm^{-1} arasında aromatik C-H gerilme titreşimleri, 2950-2930 cm^{-1} arasında alifatik C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. C=N gerilmesine ait titreşim pikleri 1620 cm^{-1} civarında gözlenmektedir. Eterik C-O gerilme titreşimi 1350 cm^{-1} civarlarında görülmektedir. Bileşik (3) ün spektrumunda görülmesi beklenen O-H gerilme titreşimi molekül içi hidrojen bağından dolayı beklenildiği kadar şiddetli gözlenememiştir.

Tablo 5.2.1: Bileşik (1), (2) ve (3)'ün IR Spektrumları

ν	1	2	3
C-H(Ar.)	3050-3000(z)	3050-3000(z)	3050-3000(z)
C-H alif.	2960,2910(z)	2955,2930(z)	2955,2885(z)
C=N	1621(ş)	1621(ş)	1616(ş)
C=C(Ar)	1575,1510(ş)	1570,1450(ş)	1500,1470(ş)
C-O	1305(ş)	1285(ş)	1325(ş)

z = zayıf, o = orta, ş = şiddetli

5.2.2. N,N'-bis(4-metoksibenzildien)-1,2-bis(p-aminofenoksi)etan'ın Metal Komplekslerinin IR Spektrumları

Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları sayfa 78-81 arasında verilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin metal komplekslerinin IR spektrumlarında, ligandlarda gözlenen bazı piklerin yerlerinde kaymalar olduğu ve bazı yeni piklerin ortaya çıktığı gözlenmiştir. Serbest ligandların karakteristik piklerinden C=N titreşim pikinde kompleks oluşumu ile 1-2 cm^{-1} kadar kayma gözlenmesine karşın, 3200-3500 cm^{-1} arasında bir O-H gerilmesi gözlenmektedir. Co(III) kompleksi için 1600-1662 cm^{-1} arasında C=O gerilmesinden dolayı bir titreşim piki gözlenmektedir. 510-520 cm^{-1} de gözlenen pik M-N gerilmesine aittir.

5.2.3. N,N'-bis(sinnemaldehiden)-1,2-bis(p-aminofenoksi)etan'ın Metal Kompleksleri

Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları sayfa 82-85 arasında verilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin metal komplekslerinin IR spektrumlarında, ligandlarda gözlenen bazı piklerin yerlerinde kaymalar olduğu ve bazı yeni piklerin ortaya çıktığı gözlenmiştir. Serbest ligandların karakteristik piklerinden C=N titreşim pikinde kompleks

oluşumu ile $1-2 \text{ cm}^{-1}$ kadar kayma gözlenmiştir. Ayrıca $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$ arasında bir O-H bandının meydana geldiği görülmektedir. $510-520 \text{ cm}^{-1}$ deki pikler ise M-N gerilmesinden kaynaklanmaktadır. (M : Metal)

5.2.4. N,N'-bis(2-hidroksinaftalin-1-karbaldehid)-1,2-bis(p-aminofenoksi)etan'ın Metal Kompleksleri

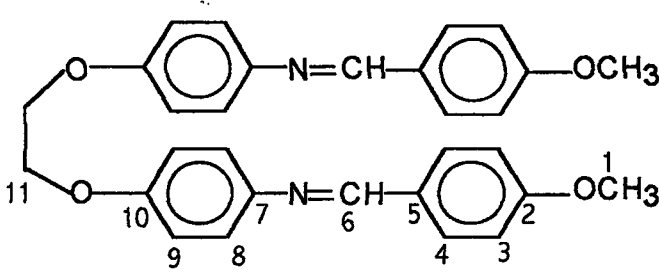
Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları sayfa 86-89 arasında verilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin metal komplekslerinin IR spektrumlarında, ligandlarda gözlenen bazı piklerin yerlerinde kaymalar olduğu ve bazı yeni piklerin ortaya çıktığı gözlenmiştir. Serbest ligandların karakteristik piklerinden C=N titreşim pikinde kompleks oluşumu ile $3-4 \text{ cm}^{-1}$ kadar kayma meydana geldiği görülmüştür. Liganda C-O gerilmesine ait pik 1285 cm^{-1} de gözlenmesine karşın komplekslerde bu pik $1280-1283 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmektedir. Ayrıca komplekslerde $455-475 \text{ cm}^{-1}$ ve $500-557 \text{ cm}^{-1}$ de sırasıyla M-O ve M-N gerilme titreşimlerine ait yeni bantların oluştuğu gözlenmektedir. $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$ arasında oluşan pikin ligandın kobalt kompleksindeki H_2O ya ait O-H gerilmesi kaynaklandığı gözlenmektedir.

5.3. ¹H-NMR Spektrumları

5.3.1. Bileşik (1) in ¹H-NMR Spektrumu

Bileşik (1) in ¹H-NMR spektrumu sayfa 90 da verilmiştir.



1 protonun intensitesi 0,1168 baz alınırsa alifatik protonların toplamı $12 \times 0,1168 = 1,4022$

Spektrumda $0,2337 + 0,0976 + 1 = 1,9313$

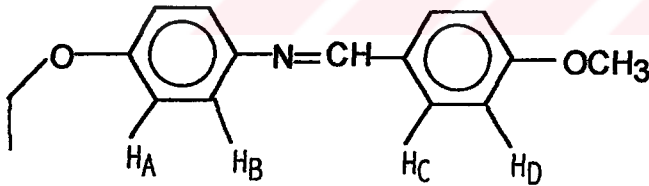
Aromatik protonlara bakıldığında 16 proton görülmektedir. $16 \times 0,1168 = 1,868$ intensite beklenmektedir.

İntegrasyon değerleri toplandığında

$1,19 + 0,54 + 0,55 = 2,28$ değeri gözlenmektedir.

Bu değerler integrasyon oranlarının birbirinden biraz farklı olduğunu göstermektedir.

İntegrasyonlardaki bu farklılık safsızlıktan ileri gelmektedir.



Hesaplanan:

$$\delta_{H_C} = 7,27 + (-0,12) + 0,16 = 7,31$$

$$\text{Gözlenen} = 7,24$$

$$\delta_{H_A} = 7,27 + \text{N=CH (meta)} + \text{O-CH}_2 \text{ (orto)}$$

$$= 7,27 + (-0,49) + 0,16 = 6,94$$

$$\text{Gözlenen} = 7,04$$

Aromatik bölgeye bakıldığında H_A ve H_D protonları sırasıyla H_B ve H_C protonlarıyla o-etkileşmesi yaparak yukarı alana kaymışlar ve üst üste çakıştıklarından dolayı da

$\delta = 7,02-7,06$ arasında multipler vermişlerdir. H_A ve H_C protonlarına ait kimyasal kayma değerleri $\delta H = 7,27 + X$ (meta) + Y (orto) + Z (para) formülüne göre hesaplanmıştır.

H_B protonları H_A protonları ile etkileşerek $\delta = 7,86$ da dublet vermişlerdir. Aynı şekilde H_A protonları da dublete yarılmışlar, fakat H_D protonlarının kimyasal kayma değerleri de aynı bölgede olduğundan multipler vermişlerdir. $J_{AB} = 8,78$ Hz dir.

Aynı şekilde H_C protonları da H_D protonları ile etkileşerek $\delta = 7,24$ de dublet vermiş, H_D protonlarının kimyasal kayması da yine $\delta = 7,02-7,06$ arasındaki multiplerin içinde kalmıştır. $J_{AB} = 8,82$ Hz dir.

$-N=CH$ protonları $\delta = 8,54$ ppm de bir singlet, $O-CH_2-CH_2-O$ protonları ise $\delta = 4,19$ ppm de bir singlet ve $-OCH_3$ protonları da $\delta = 3,68$ ppm de singlet olarak çıkmıştır.

Tüm sonuçlar toplandığında Bileşik(1) için ^1H-NMR değerleri

$\delta = -OCH_3$ protonları $\delta = 3,68$ ppm (s, 6H), $O-CH_2-CH_2-O$ protonları ise $\delta = 4,19$ ppm (s, 4H), $Ar-H_A-H_D$ protonları $\delta = 7,02-7,06$ ppm (m, 8H), $Ar-H_C$ protonları $\delta = 7,24$ ppm (d, 4H, $J=8,82$), $Ar-H_B$ protonları $\delta = 7,86$ ppm (d, 4H, $J = 8,78$), $-N=CH$ protonları $\delta = 8,54$ ppm (s, 2H) olarak verilebilir.

5.3.2. Bileşik (1a) nin ^1H-NMR Spektrumu

Bileşik (1a) nin ^1H-NMR Spektrumu sayfa 95 de verilmiştir.

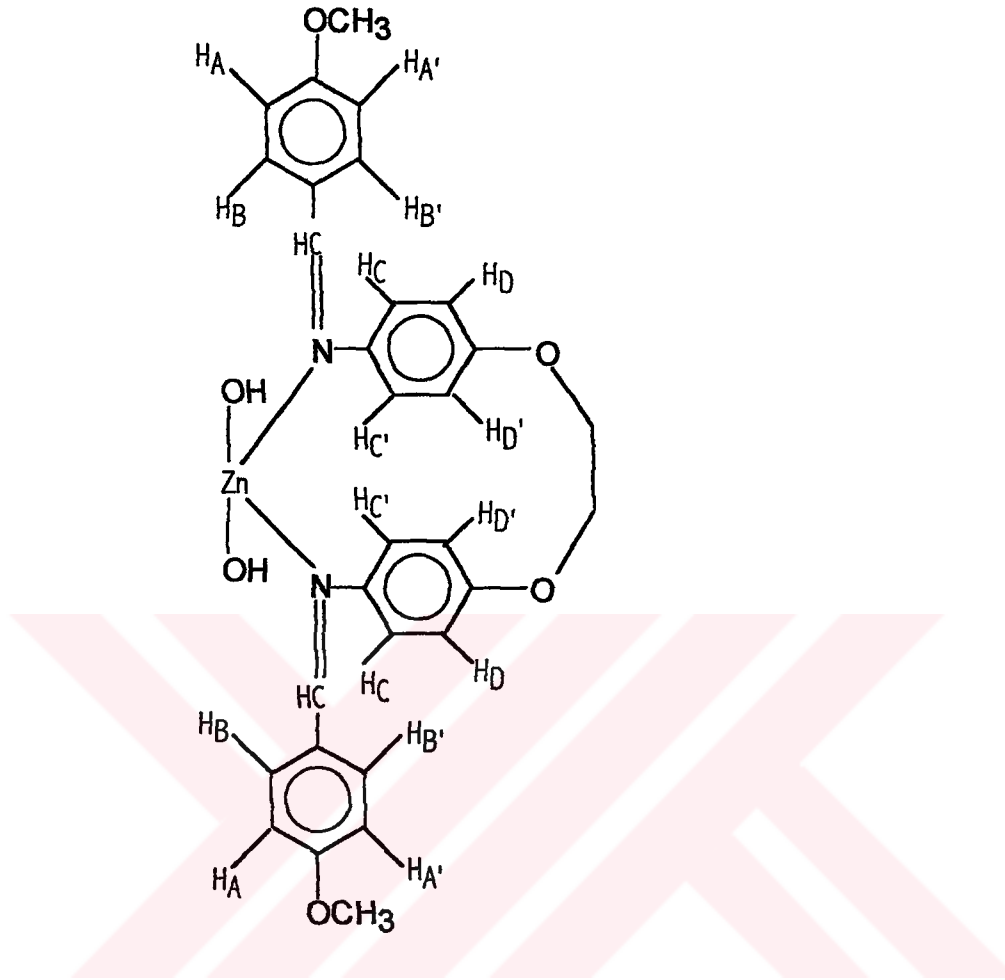
$\delta = 8,45$ ppm deki $N=CH-$ grubundaki proton baz alındığında 4'e bölüldüğünde 1 protonun intensitesi 0,083 olduğu görülmektedir. Buna göre aromatik protonların integrasyonu teorik hesaplamada 2,65; deneysel hesaplamada 2,673 ve alifatik protonların integrasyonu teorik hesaplamada 1,83; deneysel hesaplamada ise 2,03 olduğu gözlenmektedir. Bu değerler genel olarak integrasyon değerlerinin uyum içinde olduğunu göstermektedir.

$\delta = 3,74$ ppm deki 2H değerindeki singlet $-OH$ protonlarına aittir.

$\delta = 3,85$ ppm deki 12H değerindeki singlet $-OCH_3$ protonlarına aittir.

$\delta = 4,33$ ppm deki 8H değerindeki singlet $O-CH_2-CH_2-O$ protonlarına aittir.

Aromatik bölgede ise :



H_c protonları $\delta = 7,86$ ppm de dublet olarak gözükürken H_b, H_a ve H_a' protonları 7,07-7,26 ppm de multipler olarak gözükmektedirler.

Tüm bu değerler göz önüne alındığında Bileşik (1a) için ¹H-NMR

$\delta_{\text{ppm}} = 3,74$ (s, 2H) -OH, 3,85 (s, 12H) -OCH₃, 4,23 (s, 8H) O-CH₂-CH₂-O, 7,07-7,26 (m, 24H), 7,86 (d, 8H, $J_{\text{HA}'\text{-HC}} = 8,8$ Hz (orto coupling)) Ar-H_c, 8,45 (s, 4H) N=CH

5.3.3. Bileşik (1d) in ¹H-NMR Spektrumu

Bileşik (1d) nin ¹H-NMR Spektrumu sayfa 96 da verilmiştir.

¹H-NMR spektrumu incelendiğinde $\delta = 8,67$ ppm de N=CH- grubundaki proton baz alınarak 4'e bölünüp alifatik ve aromatik protonların sayısıyla çarpıldığında spektrumun integrasyon değerleriyle uyumlu olduğu gözlenmektedir.

$\delta = 3,60$ ppm 12 H değerindeki deki singlet -OCH₃ protonlarına aittir.

$\delta = 4,37$ ppm deki singlet 8H değerinde olup O-CH₂-CH₂-O protonlarına aittir.

Aromatik bölgeye baktığımızda H_A ve H_A' protonları $\delta = 7,27 + X$ (meta) + Y (orto) + Z (para) formülünde yerine konduğunda $\delta H_A = 7,27 - 0,49 - 0,0 = 6,8$ ppm, $\delta H_{A'} = 7,27 - 0,49 + 0,15 = 6,9$ ppm bölgesinde H_A ve H_A' protonları multipler olarak çıkacaklardır.

Spektrumda bu multipler 7,02-7,07 ppm bölgesinde çıkmıştır.

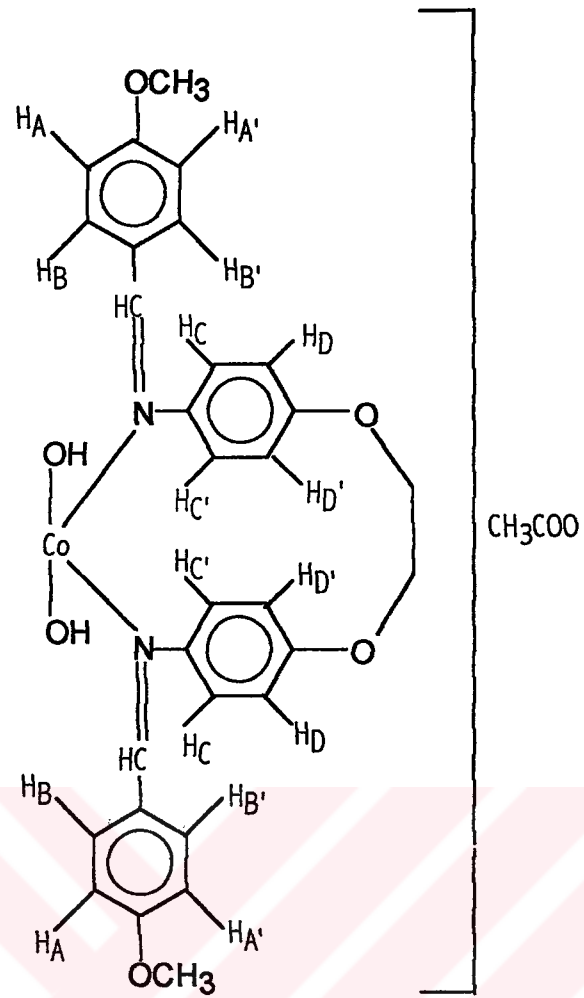
H_B ve H_C protonları daha aşağı alanda çıkması $\delta H_B = 7,27 + 0,04 = 7,31$ ppm de 8H değerinde bir dublet verecektir. Spektrumda bu sinyal 7,24 ppm deki dublete atfedilebilir.

$\delta H_C = 7,27 - 0,12 + 0,30 = 7,45$ ppm deki 8H değerindeki dublet H_C protonlarına ait olması beklenirken, H_C protonlarına ait Dublet 7,8 ppm de çıkmıştır. Son olarak da N=CH grubundaki proton aromatik halka akımının etkisiyle $\delta = 8,4$ ppm de singlet olarak çıkmıştır.

Bütün bunlar göz önüne alındığında

¹H-NMR sonuçları:

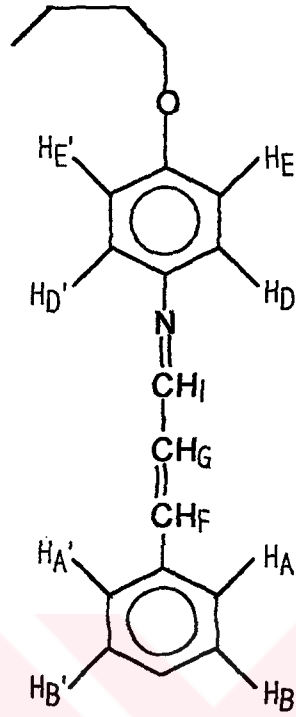
δ ppm= 3,60 (s, 15H) OCH₃, 3,74 (s, 2H) OH, 4,37 (s, 8H) O-CH₂-CH₂-O, 7,02-7,07 (m, 16H) Ar-H_A ve Ar-H_A', 7,24 (d, 8H, J= 8,8 Hz) Ar-H_B, 7,8 (d, 8H, J=8,75 Hz) Ar-H_C, 8,4 (s, 4H) N=CH



Bileşik (1d)

5.3.4. Bileşik (2) nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Bileşik (2) nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu sayfa 91 de verilmiştir.



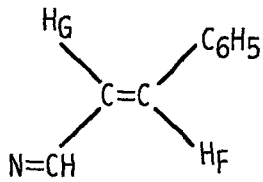
HE ve HD protonları AA'BB' sistemi vermişlerdir. Bu multipler H_A , H_B ve H_C protonlarının dubletleriyle çakışmışlardır. Bu nedenle aromatik bölgede beklenenden oldukça fazla sayıda sinyal gözlenmiştir.

Ar-H (m, 18H) 7,01 – 8,43 ppm bölgesinde gözlenmektedir.

Alkenil protonlarına bakıldığında H_F protonu için hesaplanan değer:

$$\begin{aligned}\delta_{\text{H}_F} &= 5,25 + 1,38 + (-0,53) + 0 \\ &= 6,1\end{aligned}$$

Gözlenen = 6,5 ppm de çıkmıştır.



H_G protonu için hesaplanan değer:

$$\begin{aligned}\delta_{\text{H}_G} &= 5,25 + 1,17 + (-0,07) + 0 \\ &= 6,35\end{aligned}$$

Gözlenen = 6,71 ppm de çıkmıştır.

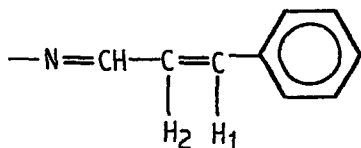
H_I protonu $\delta = 8,64$ ppm de singlet vermiştir.

5.3.5. Bileşik (2a) in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

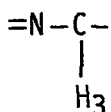
Bileşik (2a) nın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu sayfa 97 de verilmiştir.

$\delta = 4,35$ ppm deki singlet $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ protonlarına aittir. Aromatik protonlar ise $\delta = 7,02\text{-}7,65$ ppm arasında 24H değerinde multipler vermişlerdir.

$\delta = 6,5$ ve $\delta = 6,7$ ppm deki pikler sırasıyla H_1 ve H_2 protonlarına aittir.



$\delta = 8,4$ ppm deki singlet H_3 protonuna aittir. $\delta = 4,8$ ppm deki singlet OH protonlarına aittir.



5.3.6. Bileşik (3) in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Bileşik (3) ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu sayfa 93 de verilmiştir.

Bir proton 0,052 intensite gösteriyor. 6 tane alifatik Proton $0,052 \times 6 = 0,3177$

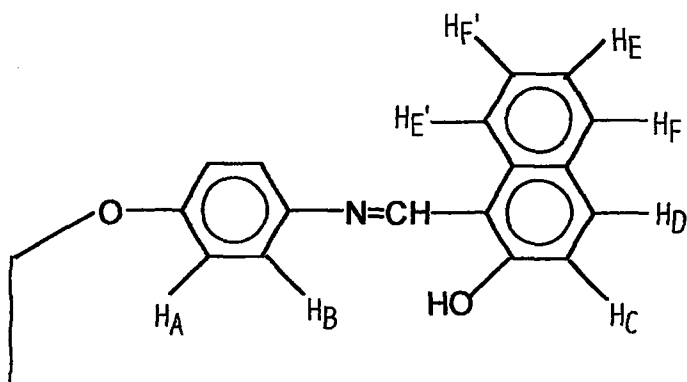
Spektrumda $0,2087 + 0,1059 = 0,3146$ olduğundan spektrum alifatik protonlara ait integrasyon değerleri ile uyum içindedir.

$\delta\text{ppm} = 4,42$ (s, 4H) $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$, $9,66$ (s, 2H) N=CH , $3,57$ (s, 2H) Ar-OH

Aromatik protonlar integrasyon değerleri hesaplandığında $20 \times 0,052 = 1,04$ intensite gösterir.

Spektrumda Aromatik protonlar toplandığında

Toplam intensite = $0,1109 + 0,1110 + 0,1088 + 0,3221 + 0,1122 + 0,2078 + 0,1097 = 1,081$ olarak bulunmuştur.



H_A ve H_B protonları elektronegatif O ve N atomunun etkisinde olduklarından daha yukarı alanda rezonans olurlar.

$$\delta = 7,27 + \text{OCH}_2\text{- (orto)} + \text{N=CH (meta)}$$

= 7,27 + (-0,49) + (+0,26) = 7,14 ppm de çıkması beklenir. Gözlenen değer 7,12 ppm dir. O halde $\delta = 7,12$ ppm deki dublet H_A protonlarına aittir ($J_{AB} = 8,9$ Hz)

$$\begin{aligned} H_B \text{ protonu ise } \delta_{H_B} &= 7,27 + (\text{OCH}_2\text{-})\text{meta} + (\text{N=CH})\text{orto} \\ &= 7,27 + (-0,12) + 0,48 = 7,63 \end{aligned}$$

Gözlenen değer ise $\delta = 7,9$ ppm ($J_{AB} = 9,2$ Hz)

H_F ve H_F' protonları ve H_E ve H_E' protonları tümü ayrı ayrı rezonans olmuşlardır. H_E ve H_E' daha aşağı alanda sırasıyla bir dublet ve bir triplet vererek rezonans olurken, H_F ve H_F' protonları daha içerde yine bir dublet ve triplet vererek rezonans olmuşlardır.

5.3.7. Bileşik (3a) in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Bileşik (3a) nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu sayfa 98 de verilmiştir.

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu incelendiğinde verilerin bileşik(3) ile aynı olduğu fakat Zn^{+2} nin yapıya girmesiyle $\delta = 3,74$ ppm deki Ar-OH'a ait protonun sinyalinin kaybolduğu, diğer sinyallerin hemen hemen aynı kaldıkları görülmektedir.

$^1\text{H-NMR}$ toplu olarak verildiğinde

$$\delta_{\text{ppm}} = 4,42 \text{ (s, 4H) O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O, 7,01-7-54 (m, 8H), 7,64 (d, 2H), 7,80 (d, 2H), 7,91 (d, 2H), 8,52 (d, 2H), 9,65 (s, 2H)}$$

5.3.8. Bileşik (3b) in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Bileşik (3b) nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu sayfa 100 de verilmiştir.

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu incelendiğinde yine $\delta = 3,74$ ppm deki Ar-OH'a ait sinyalin kaybolduğu spektrum verilerinden anlaşılmaktadır. Fakat aromatik bölgedeki sinyallerin multipler olarak gözükmesi Nikelin yapıda daha büyük değişikliğe yol açtığının kanıtıdır. İntegrasyon değerleri yapıyla uyum içindedir.

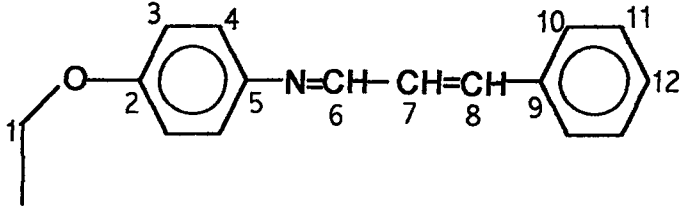
Bir proton 0,05 intensite göstermektedir. Aromatik bölgede 20 proton $20 \times 0,05 = 1,0$ değerinde integrasyon beklenmektedir. İntegrasyonlar hesaplandığında bu değer 0,94 olduğu bulunmuştur.

$$^1\text{H-NMR} : \delta_{\text{ppm}} = 4,43 \text{ (s, 4H) O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O, 7,14-7,96 (m, 20H) , 9,33 (s, 2H) -N=CH}$$

5.4. ^{13}C NMR Spektrumları

5.4.1. Bileşik (2) in ^{13}C -NMR Spektrumu

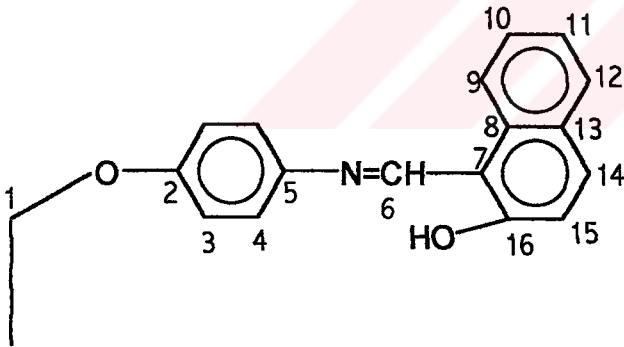
Bileşik (2) in ^{13}C -NMR Spektrumu sayfa 92 de verilmiştir.



Yukarıdaki yapıda görüldüğü gibi kimyasal çevresi farklı 12 farklı C atomu vardır. Spektrumda da beklenildiği gibi 12 farklı sinyal gözlenmektedir. Bunlar ise alifatik C atomu için $\delta = 67.53$ ppm, Aromatik C atomları için $\delta_{\text{ppm}} = 115.82, 116.00, 116.41, 123.15, 123.31, 128.30, 129.28, 129.53, 129.81, 157.90, 159.39$ dir. Bu durum ^{13}C NMR spektrumunun yapıyla uyumlu olduğunun göstergesidir.

5.4.2. Bileşik (3) in ^{13}C -NMR Spektrumu

Bileşik (3) in ^{13}C -NMR Spektrumu sayfa 94 de verilmiştir.



Spektrumda beklenildiği gibi 16 ayrı sinyal gözlenir. $\delta = 67,65$ ppm deki pik alifatik C atomlarına aittir.

Aromatik C atomuna ait pikler ise $\delta_{\text{ppm}} = 109.48, 116.39, 121.23, 122.63, 122.91, 124.18, 127.58, 128.79, 129.81, 133.92, 136.91, 138.55, 155.69, 158.16$

-N=CH grubundaki C atomu ise 169.79 ppm de sinyal vermiştir.

5.4.3. Bileşik (3a) in ^{13}C -NMR Spektrumu

Bileşik (3a) in ^{13}C -NMR Spektrumu sayfa 99 da verilmiştir.

Bileşik (3a) ^{13}C -NMR spektrumunda da beklenildiği gibi 16 ayrı sinyal gözlenir. $\delta = 67,65$ ppm deki pik alifatik C atomlarına aittir.

Aromatik C atomuna ait pikler ise $\delta_{\text{ppm}} = 109.48, 116.39, 121.23, 122.62, 122.91, 124.19, 127.58, 128.79, 129.81, 133.92, 136.92, 138.52, 155.67, 158.16$
-N=CH grubundaki C atomu ise 169.79 pmm de sinyal vermiştir.

5.5. Magnetik Süsseptibilite ve İletkenlik Ölçümleri

5.5.1. Bileşik (1) in Komplekslerinin Manyetik Süsseptibilite ve İletkenlik Ölçümleri

Komplekslerin DMF de 10^{-3} M lık çözeltileri hazırlanmış ve daha sonra oda sıcaklığında (25°C) iletkenlikleri ölçülmüştür. Bileşik (1) in Ni(II), Zn(II) ve Cu(II) kompleksleri $4,10-10,20 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ arasında iletkenlik göstermektedir. Bu sonuç bu komplekslerin elektrolitik olmadığını gösterir. Co(III) kompleksinin ise iletkenliği $36,70 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ bulunmuştur. Bu da kompleksin elektrolitik olduğunu gösterir.

Manyetik ölçümlerde ise Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik oldukları bulunmuştur. Manyetik süsseptibiliteleri sırasıyla 2,82 ve 1,73 B.M dir. Zn(II) ve Co(III) komplekslerinin ise diamanyetik oldukları gözlenmiştir.

5.5.2. Bileşik (2) in Komplekslerinin Manyetik Süsseptibilite ve İletkenlik Ölçümleri

Komplekslerin DMF de 10^{-3} M lık çözeltileri hazırlanmış ve daha sonra oda sıcaklığında (25°C) iletkenlikleri ölçülmüştür. Bileşik (2) in Ni(II), Zn(II), Mn(II) ve Cu(II) kompleksleri $4,10-10,20 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ arasında iletkenlik göstermektedir. Bu sonuç bu komplekslerin elektrolitik olmadığını gösterir.

Manyetik ölçümlerde ise Ni(II), Mn(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik oldukları bulunmuştur. Manyetik süsseptibiliteleri sırasıyla 2,82, 5,27 ve 1,73 B.M dir. Zn(II) kompleksinin ise diamanyetik olduğu gözlenmiştir.

5.5.3. Bileşik (3) Komplekslerinin Magnetik Süsseptibilite ve İletkenlik Ölçümleri

Komplekslerin DMF de 10^{-3} M lık çözeltileri hazırlanmış ve daha sonra oda sıcaklığında (25°C) iletkenlikleri ölçülmüştür. Bileşik (3) in Ni(II), Zn(II), Co(III) ve Cu(II) kompleksleri $2,7-5,8 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ arasında iletkenlik göstermektedir. Bu sonuç bu komplekslerin elektrolitik olmadığını gösterir.

Manyetik ölçümlerde ise Ni(II), Co(III) ve Zn(II) komplekslerinin diamanyetik oldukları bulunmuştur. Cu(II) kompleksinin ise paramanyetik olduğu gözlenmiştir. Manyetik süsseptibilitesi 1,72 B.M bulunmuştur.

5.6. UV-vis Spektrumları

5.6.1. Bileşik(1) ve Bileşik(1)'in Kompleksleri

Bileşiklerin UV-vis Spektrumları sayfa 101, 104, 105 ve 106 da verilmiştir.

Ligandın spektrumunda 285 nm ($\epsilon = 25.000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) deki band benzen halkasındaki $\pi-\pi^*$ geçişine ve 334 nm ($\epsilon = 27.000$) deki band ise azometin grubundaki $n-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir.

Komplekslerde yeni oluşan bandlar metal-ligand yük transfer geçişlerine aittir ve daha uzun dalga boylarına kaydığı gözlenmiştir. Ligandın ve komplekslerin λ_{max} ve ϵ değerleri Tablo 5.6.1 de verilmiştir.

Tablo 5.6.1.

Bileşik No	$\lambda_{\text{max}} (\epsilon)$	
1	285(25.000)	334(27.000)
1a	285(34.800)	333(35.600)
1b	289(43.700)	334(42.000)
1c	285(14.380)	334(14.000)

5.6.2. Bileşik(2) ve Bileşik(2)'in Kompleksleri

Bileşiklerin UV-vis Spektrumları sayfa 102, 107, 108 ve 109 da verilmiştir.

Ligandın spektrumunda 298 nm ($\epsilon = 12.352$) deki band benzen halkasındaki $\pi-\pi^*$ geçişine ve 348 nm ($\epsilon = 11.248$) deki band ise azometin grubundaki $n-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir.

Komplekslerde yeni oluşan bandlar metal-ligand yük transfer geçişlerine aittir ve daha uzun dalga boylarına kaydığı gözlenmiştir. Ligandın ve komplekslerin λ_{\max} ve ϵ değerleri Tablo 5.6.2 de verilmiştir.

Tablo 5.6.2.

Bileşik No	λ_{\max} (ϵ)	
2	298(12.352)	348(11.248)
2a	239(82.000)	350(83.000)
2b	300(82.000)	350(73.000)
2c	300(80.000)	330(64.000)

5.6.3. Bileşik(3) ve Bileşik(3)'in Kompleksleri

Bileşiklerin UV-vis Spektrumları sayfa 103, 110, 111, 112 ve 113 de verilmiştir.

Ligandın spektrumunda 221-293 nm arasındaki geniş band benzen halkasındaki π - π^* geçişine karşılık gelmektedir, 325 nm ($\epsilon = 18.452$) deki band azometin grubundaki π - π^* , 340 nm ($\epsilon = 18.452$) deki band azometin grubundaki n - π^* geçişlerine karşılık gelmektedir. 389 nm ($\epsilon = 18.452$) deki band güçlü molekül içi hidrojen bağındaki n - π^* geçişlerine ait olabilir [75-77].

Komplekslerde yeni oluşan bandlar metal-ligand yük transfer geçişlerine aittir ve daha uzun dalga boylarına kaydığı gözlenmiştir [33, 77]. Ligandın ve komplekslerin λ_{\max} ve ϵ değerleri Tablo 5.6.3 de verilmiştir.

Tablo 5.6.3.

Bileşik No	$\lambda_{\max}(\epsilon)$			
3	325(18.452)	340(17.368)	389(25.913)	—
3a	326(23.600)	340(19.750)	390(29.600)	444(13.950)
3b	315(58.000)	386(38.000)	—	—
3c	267(51.210)	326(40.740)	412(32.590)	—

Sonuç olarak sentezlediğimiz Bileşik(1) ve Bileşik(2)'nin komplekslerinin oktahedral, Bileşik(3a) nin tetrahedral, Bileşik(3d) nin oktahedral ve Bileşik(3b) nin kare düzlem geometrik yapılarına sahip olduğu sonucuna vardık. Bileşik(3c) nin ise tetrahedral yapısında mı, yoksa kare düzlem mi yapısında mı olduğu sonucuna açıklık getirilememiştir. Bu bileşiğin tek kristali (single crystal) yapılabildiği takdirde bu konuya açıklık getirilebilir. Bu kompleksler kimyasal ve elektrokimyasal olarak indirgenebilir olduklarından [78] elektrokimyaya, biyolojik aktiviteye sahip olduklarından biyokimyaya ve katalitik özellik gösterdiklerinden fizikokimyaya katkılarının olabileceği söylenebilir.

KAYNAKLAR

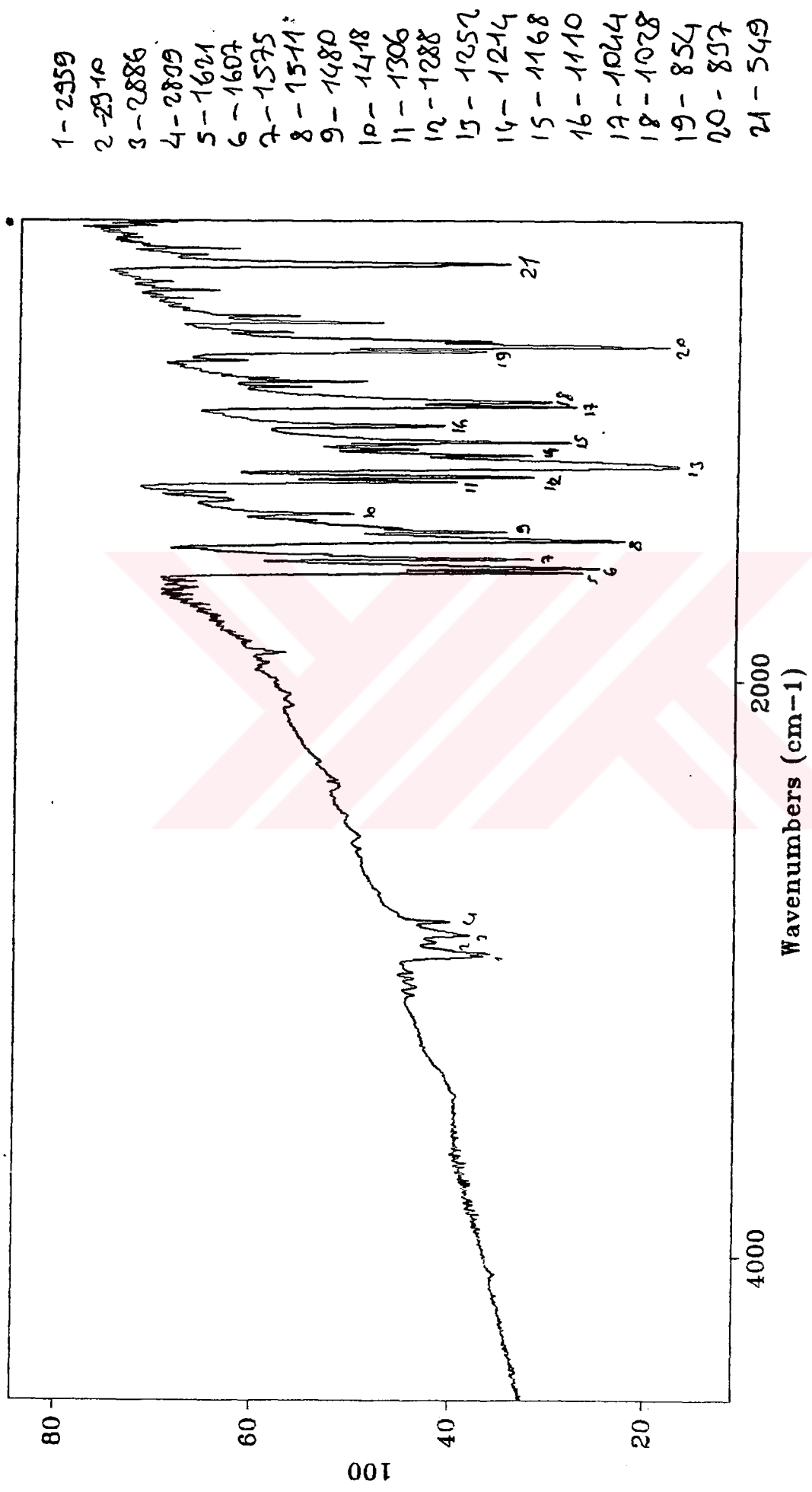
1. SCHIFF, H., 1869. Liebigs Annalen der Chemie, **150**, 197
2. PFEIFFER, P., HESSE, T., PFINTZER, H., SCHOLL, W., Thielert, H., 1937. Innere Komplexalze der Aldimin und Azoreihe, **149**, 217-269
3. IŞIKLAN, M., 1997. Yüksek lisans tezi, Kırıkkale Üniversitesi F. B. Enstitüsü
4. TEMEL, H., ŞEKERCİ, M., 2001. Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., **31**, 5
5. TEMEL, H., ÇAKIR, Ü., OTLUDİL, B., UĞRAŞ, H.İ., Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem. (Baskıda)
6. HUİLİ, C., and CHANG, T.C., 1990. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, **28**, 3625-3628.
7. HUİLİ, C., and CHANG, T.C., 1991. Eur. Polym. J., **27**, 1, 35-39
8. GABER, M. and ISSA, R.M., 1989. Thermochimica Acta, **155**, 309-316
9. REDDY, K.H., and LINGAPPA, Y., 1994. Indian J. of Chemistry, **A(33)**, 919-923
10. KUDUK, J., 1994. Transition Metal Chemistry, **19**, 296-298
11. CHEN, D., MARTEL, A.E., SUN, Y., 1989. Inorganic Chemistry, **28**, 2647-2652
12. ISSE, A. A., VIANELLO, A. E., 1991. J. Mol. Catal. (70)197
13. FELÍCIO, R. C., CAVALHEIRO, E. T. G., DOCKAL, E. R., 2001. Polyhedron, **20**, 261-268
14. EICHORN, E., REICKER, A., SPEISE, B., STAHL, H., 1997. Inorg. Chem., **36**, 3307
15. BOTTEGHİ, C., PAGANELLİ, S., SCHIONATO, A., BOGA, C.J., 1991. J. Mol. Catal., **66**, 7
16. SALMAN, S.R., FARANT, R.D., LINDON, J.C., 1991. Spectroscopy Letters, **24**, 9, 1071-1078,
17. XU, D., CHEN, B K., CHENG, C. K., MIKI, N., 1989. Bull. Chem. Soc. Jpn, **62**, 2384
18. WU, Z. Y., XU, D.J., FENG Z.X., 2001. Polyhedron, **20**, 281-284
19. DUTTA, R.L., DAS, B.R., 1988. J. Sci: Ind. Res., **47**, 547
20. ZANELLO, P., TAMBURİM, S., VIGATO, P.A., MAZZOCCHİN, G.A., 1987. Coord. Chem. Rev., **77**, 165
21. CARLISLE, W.D., FENTON, D.E., ROBERTS, P.B., CASELLATO, U., VIGATO, P.A., GRAZIANİ, R., 1986. Trans. Met. Chem., **11**, 292
22. IKAWA, Y., NAGATA, T., MARUYAMA, K., 1993. Chem. Lett., 1049
23. AONA, T., WADA, H., ARATAKE, Y., MATSUMATO, N., OKAWA, H., MATSTUDA, Y., 1996. J. Chem. Soc. Dalton Trans, **25**

24. TÍMKEN, M.D., MARRÍT, W.A., HENDRÍCKSON, D.N., GAGNE, R.R., SÍNN, E., 1985. Inorg. Chem., 24, 4202
25. MONDAL, N., MÍTRA, S., GRAMÍLÍCH, V., GHODSÍ, S. O., ABDUL MALÍK, K.M., 2001. Polyhedron, 20, 135-141
26. BRUNNER, H., HANKOFER, P., and TREÍTTÍNGER, B., 1990. Chem. Ber., 123, 1029-1038,
27. BÍPÍN, B.M., and DEBENDRA, P., 1984. Transition Met. Chem., 9, 117-119,
28. POEL, H., KOTEN, G., KOKKES, M., and Stam, C.H., 1981. Inorg. Chem., 20, 2941-2950
29. MCKEE, V., HARNETT, M., and HOUSE, D.A., 1985. Inorg. Chimica Acta, 102, 83-86
30. CALVÍN, M., BAÍLES, R.N., WÍLMARTH, W.K., 1946. J. Am. Chem. Soc., 68, 2254-2256
31. BAÍLES, R.H., CALVÍN, M., 1947. J. Am. Chem. Soc., 69, 1886-1893
32. VOGT, L.H., FAÍGENBAUM, H.M., WÍBERLEY, S.E., 1963. Chem. Revs., 63, 269-277
33. LÍ, Zhang ve XUEXIANG Xu, 1999. Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 29, 2, 233-244
34. PATEL, V.K., VASANWALA, A.M., JEJURKAR, C.R., 1989. Indian Journal of Chemistry, 28A, August, 719-721
35. SÍNGH, H.L., SHARMA, M., VARSHNEY, A.K., 2000. Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 30, 3, 445-456
36. WARAD, D. U., SATÍSH, C. D., KULKARNÍ, V. H., 2000. Indian J. of Chem., 39A, 415-420
37. SALMAN, S. R., FARRANT, R. D., LÍNDON, J.C., CARPENTER T.A., 1993. Magnetic Resonans in Chemistry, 31, 991-994
38. DUDEK, G.O., DUDEK, E.P., 1971. J. of Am. Chem. Soc. B, 1356-1360
39. SALMAN, S. R., SHAWKAT, S. H., AL-OBAÍDÍ, G. M., 1990. Canadian J. of Spectroscopy, 35, 25-27
40. KAÍTNER, B., PAVLONÍC, G., 1996. Acta Cryst., sec. C, 522, 573-2575
41. DUDEK, G., HOLM, R.H., 1971. J. of Chem. Soc. B, 1356-1360
42. DUDEK, G.O., DUDEK, E.P., 1964. J. of Am. Chem. Soc., 86, 4283-4287
43. DUDEK, G.O., DUDEK, E.P., 1966. J. of Am. Chem. Soc., 88, 2407-2411
44. GAVRANÍC, M., KAÍTNER, B., MESTROVÍC, E., 1996. J. of Chem. Crystallography, 26, 1

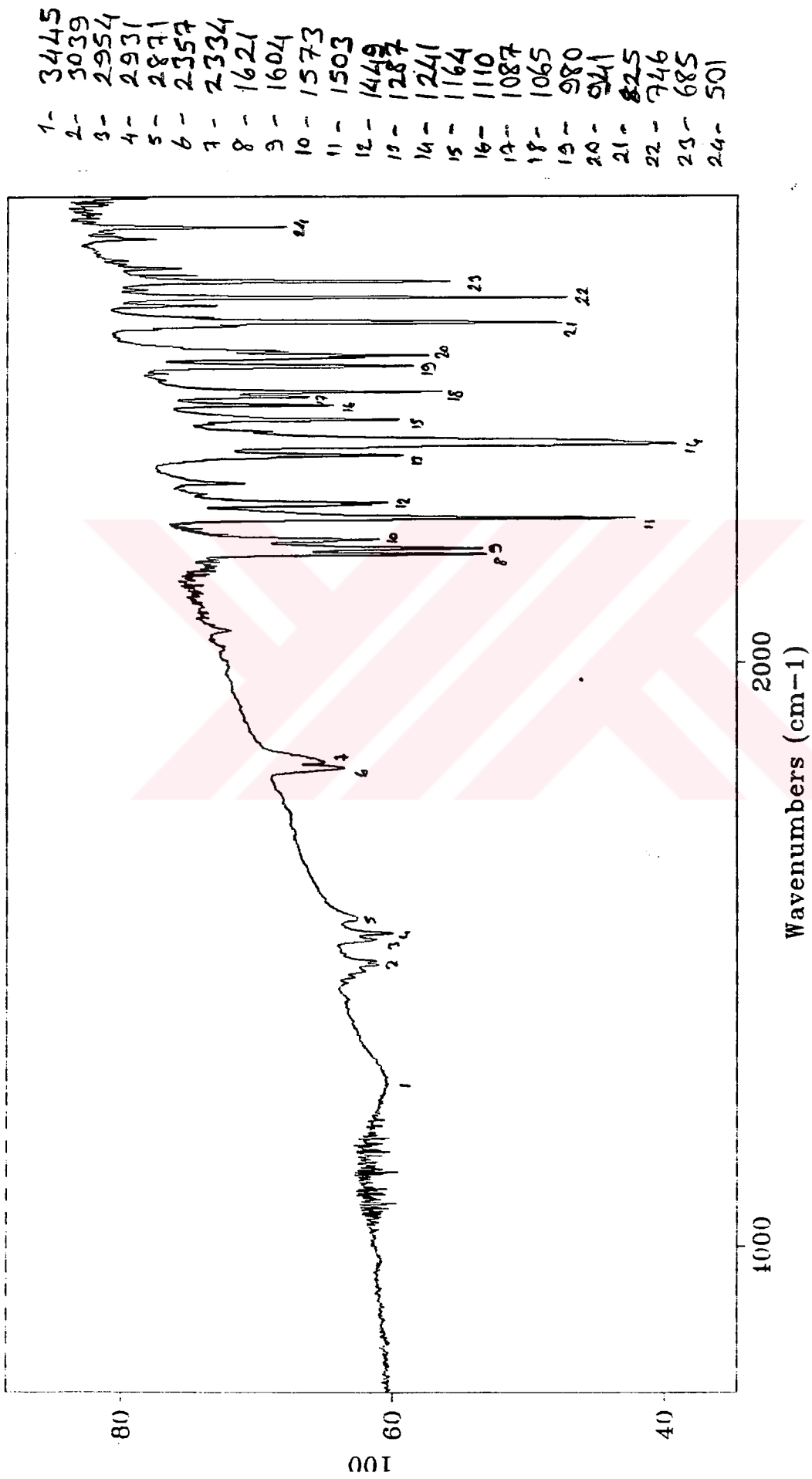
45. HÖKELEK, T., GÜNDÜZ, N., HAYVALI, Z., KILIÇ, Z., 1995. Acta Cryst.C, 51, 880-884
46. FREEDMAN, H.H., 1961. J. of Am. Chem. Soc., 83, 2900-2905
47. GÜNDÜZ, T., GÜNDÜZ, N., KILIÇ, E., ATAKOL, O., KÖSEOĞLU, F., 1991. Analytical Chimica Acta, 249, 427-431
48. GARNOVSKIĬ, A.D., NĪVOROZHKĪN, A.L., MĪNKĪN, V.I., 1993. Coord. Chem Rev., 126, 1-69
49. CHOCHAN, Z.H., PERVEZ, H., 1993. Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 23, 7, 1061-1071
50. ANDERSON, O.P., COUR, A., FİNDEİSEN, M., HENNİG, L., SĪMONSEN, O., TAYLOR, L.F., TOUFLUND, H., 1997. J. of Chem. Soc. Dalton Trans, 111-120
51. TÜMER, M., 2000. Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 30, 6, 1139-1158
52. HANKARE, P.P., BHOİTE, P.H., BATTASE, P.S., GARADKAR K.M., JAGTAP, A.H., 2000. Indian J. of Chem., 39A, 1145-1149
53. Khan T.A., Hasan, S.S., Jahan N., Mohamed, A.K., Islam, K.S., 2000. Indian J. of Chem., 39A, 1090,1092
54. TAYLOR, R., KENNARD, O., 1983. Acta Cryst.B, 39, 133-138
55. KNOCH, R., WĪLK, A., WANNOWĪUS, K.J, REĪNEN, D., ELĪAS, H., 1990. Inorg. Chem., 29, 3799-3805
56. THAKKAR, N.V., PATĪL, R.M., 2000. Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 30, 6, 1159-1174
57. MONDAL, N., MĪTRA, S., GRAMĪLĪCH, V., GHODSĪ, S. O., ABDUL MALĪK, K.M., 2001. Polyhedron, 20, 135-141
58. BERKESSEL, A., BOLTE, M., NEMAN, T., SEĪDEL, L., 1996. Chem. Ber., 129, 1183
59. LANCESTER, J. R., 1988. The Biorganic Chemistry of Nickel, VCH, New York,
60. KOLODZĪEJ, A. F., 1994. Prg. Inorg. Chem., 419, 493
61. PARASHAR, R. K., SHARMA, R. C., KUMAR, A., MOHAN, G., 1988. Inorg. Chim. Acta, 151, 01
62. WEST, D. X., GEBREMEDHĪN, H., BUTCHER, R. J., JASĪNKĪ, J. P., LĪBERTA, A. E., 1993, Polyhedron, 12, 2489
63. BELEY, M., COLLĪN, J. P., RUPERT, R., SAUVAGE, J. P., 1986. J. Am. Chem. Soc., 108, 7461
64. FUJĪTA, E., BRUNSHWĪG, B. S., OGATA, T., YANAGĪDA, S., 1994. Coord. Chem. Rew., 132, 195

65. KIMURA, E., WADA, S., SHIONOYA, M., Okazaki, Y., 1994. Inorg. Chem., 33, 70
66. WIEGHARDT, K., 1989. Angew. Chem.Int. Ed. Engl., 28, 1153
67. PECORARO (Ed.), V. L. 1992. Manganese Redox Enzymes, VCH, New York,
68. NAKAMURA, T., Niwa, K., Usugi, S., Asada, H., Fujiwara, M., Matsushita, T., 2001. Polyhedron, 20, 191-201
69. SINGH, N. K., SRIVASTAVA, A., KAYASTHA, A. M., 2000. Indian J. of Chem., 39A, 1074-1078
70. CALVIN, M., BAILES, R.H., WILMARTH, W.K., 1946. J. Am. Chem. Soc.(A), 2254-2268
71. FLORIANA, C., CALDERAZZO, F., 1969. J. Chem. Soc.(A), 946-963
72. ASHWAY, F.M., ISSA, R.M., AMER, S.A., MCAULIFFE, C.A., PARISH, R.V., 1986. J. of Chem. Soc. Dalton Trans., 421-426
73. SHIMAKOSHÌ, H., GOTO, A., TACHÌ, Y., NARUTA, Y., HSEADA, Y., 2001. Tetrahedron Letters, 42, 1949-1951
74. FELÍCIO, R. C., CAVALHEIRO, E. T. G., DOCKAL, E. R., 2001. Polyhedron, 20, 261-268
75. GUANGBÌN, W., SHÌKUN, Ma, 1999. Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 29, 6, 1023-1031
76. FELÍCIO, R.C., 1999. Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 29, 2, 171-192
77. ZHANG, X., ZHANG, Y., YANG, L., 2000. Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 30, 1, 45-55
78. SOLAK, A.O., YILMAZ, S., KILIÇ, Z., 1996. Journal of Elektroanalytical Chemistry, 408, 119

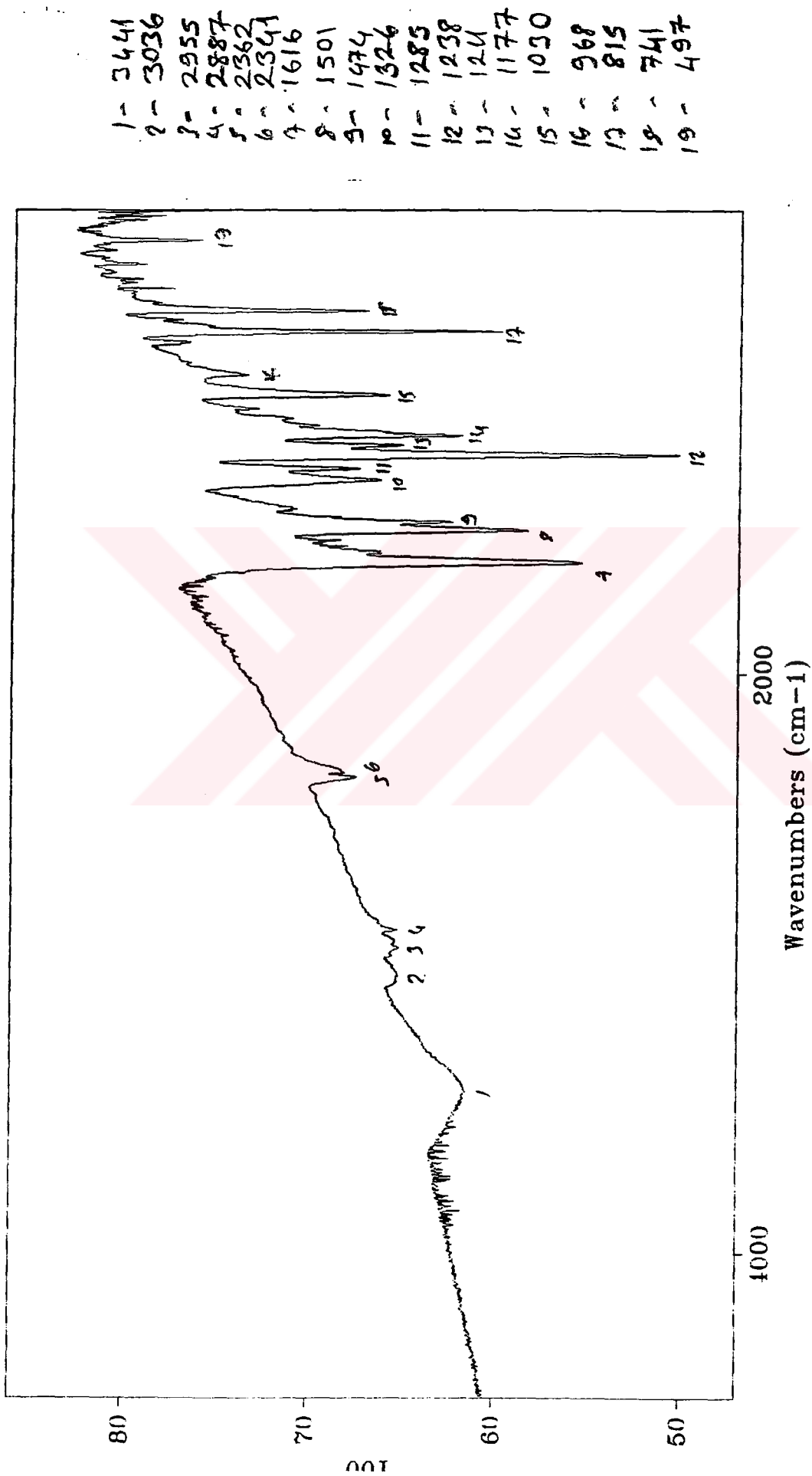
SPEKTRUMLAR



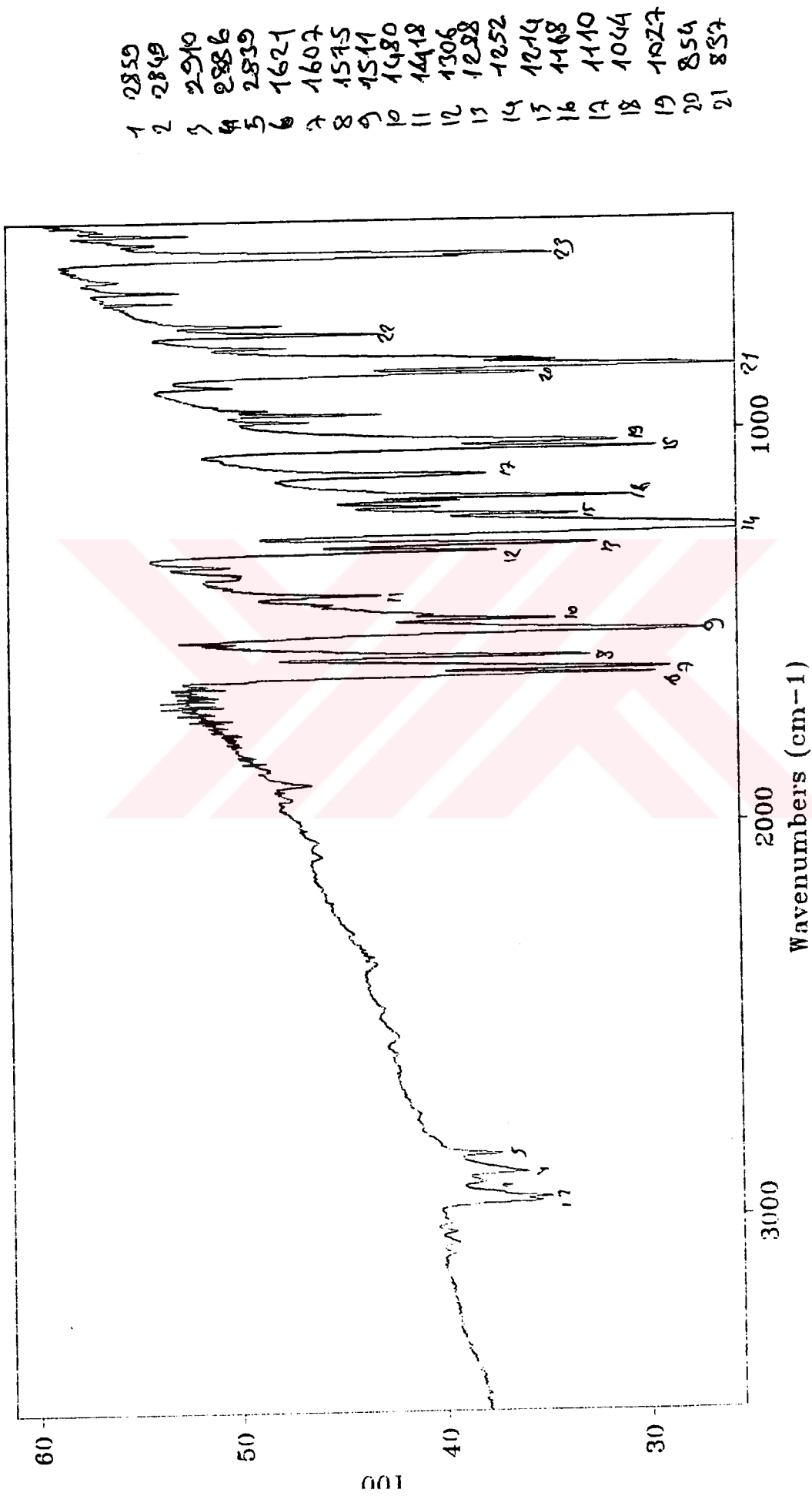
Bileşik (1) in IR Spektrumu



Bileşik (2) in IR Spektrumu



Bileşik (3) in IR Spektrumu

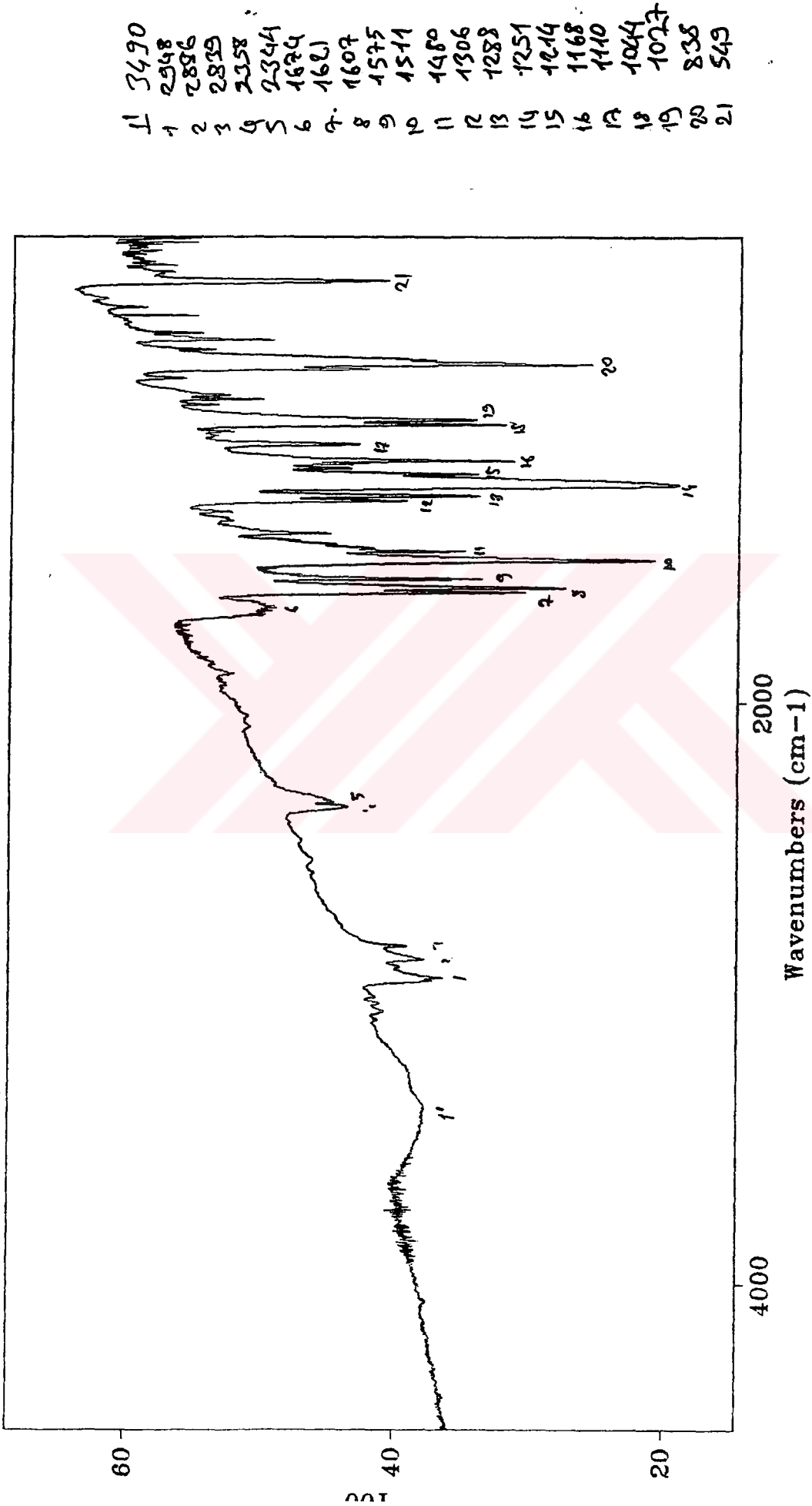


Bileşik (1a) nin IR Spektrumu

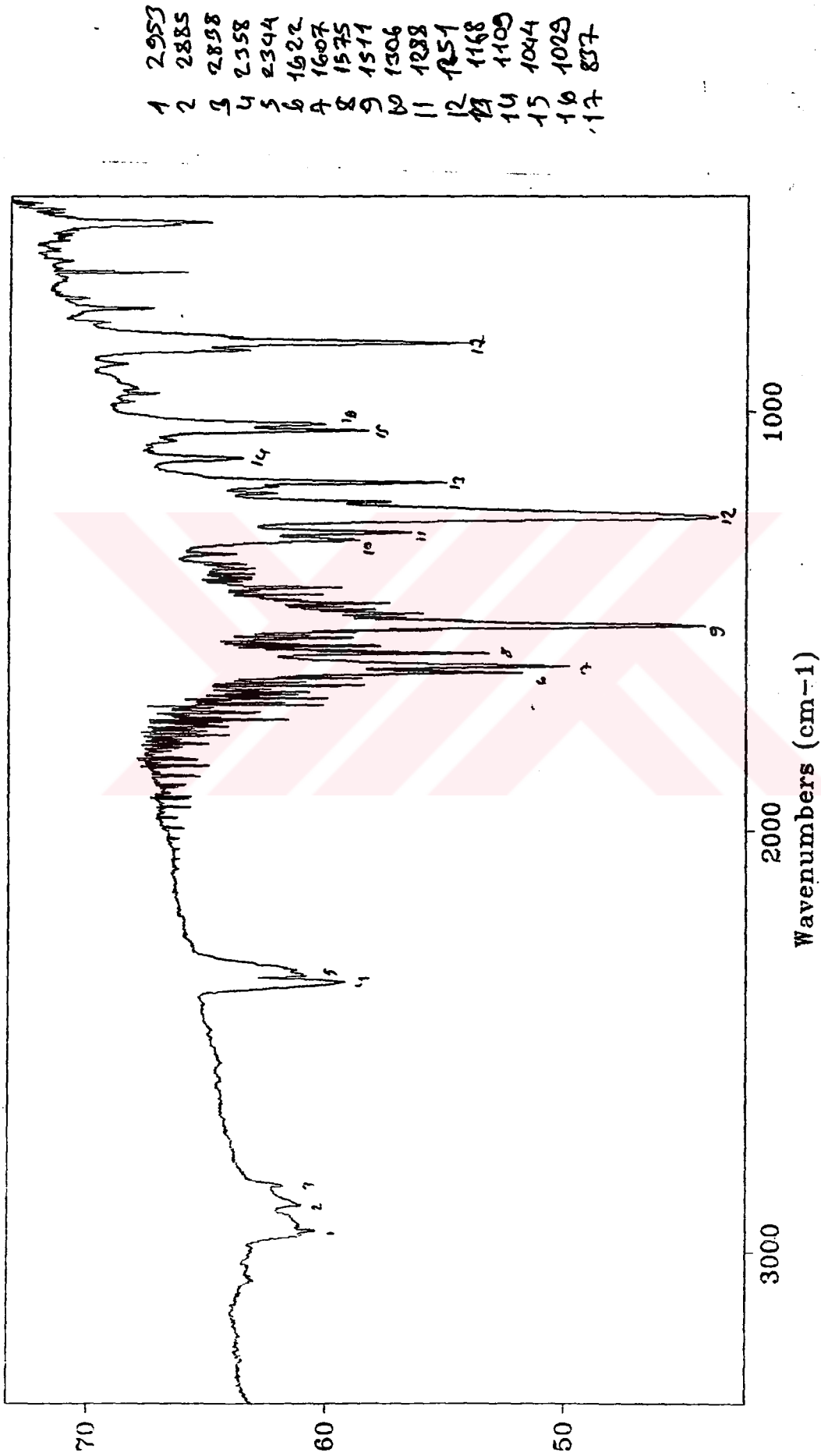


Wavenumbers (cm-1)

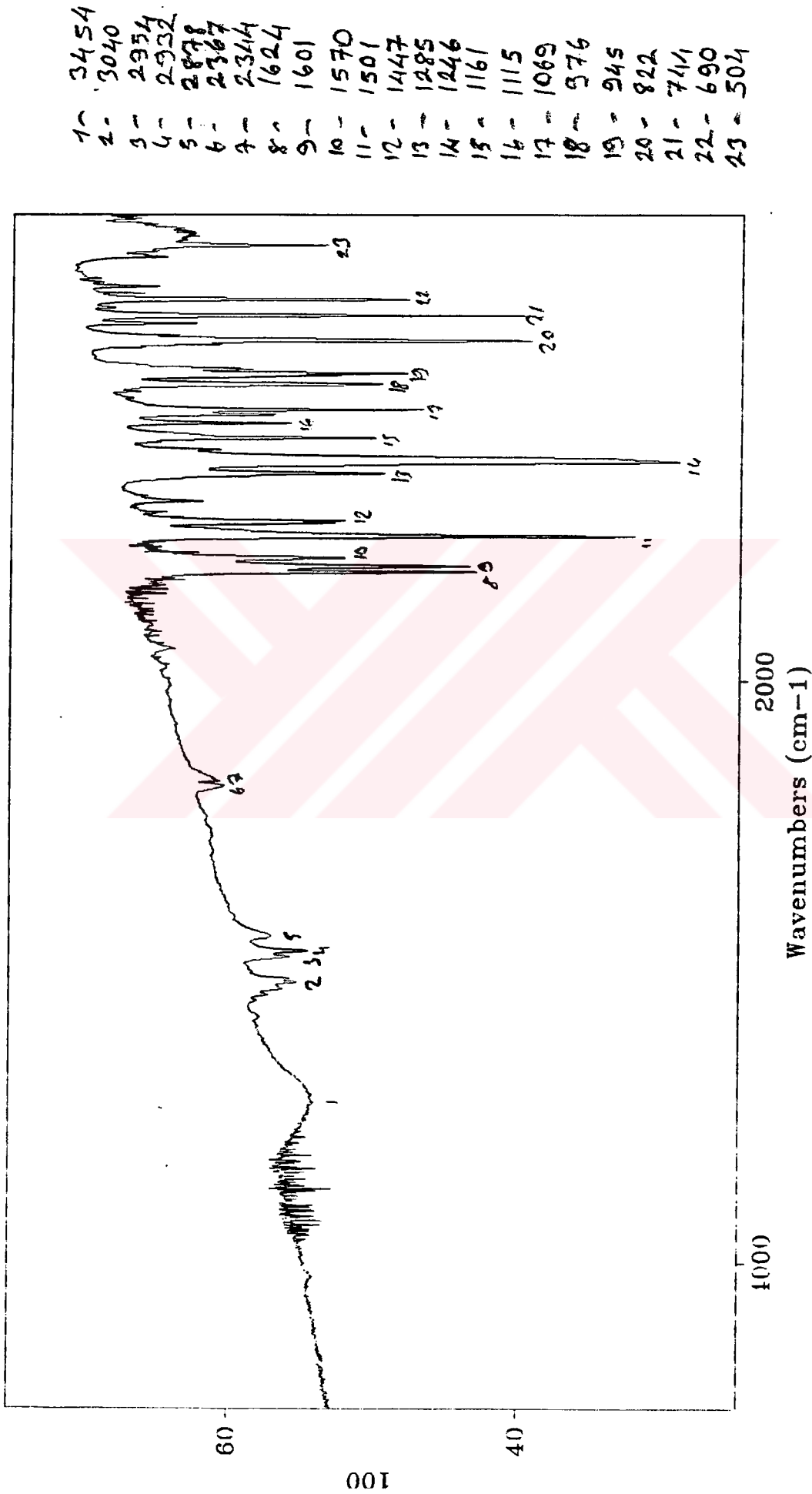
Bileşik (1b) nin IR Spektrumu



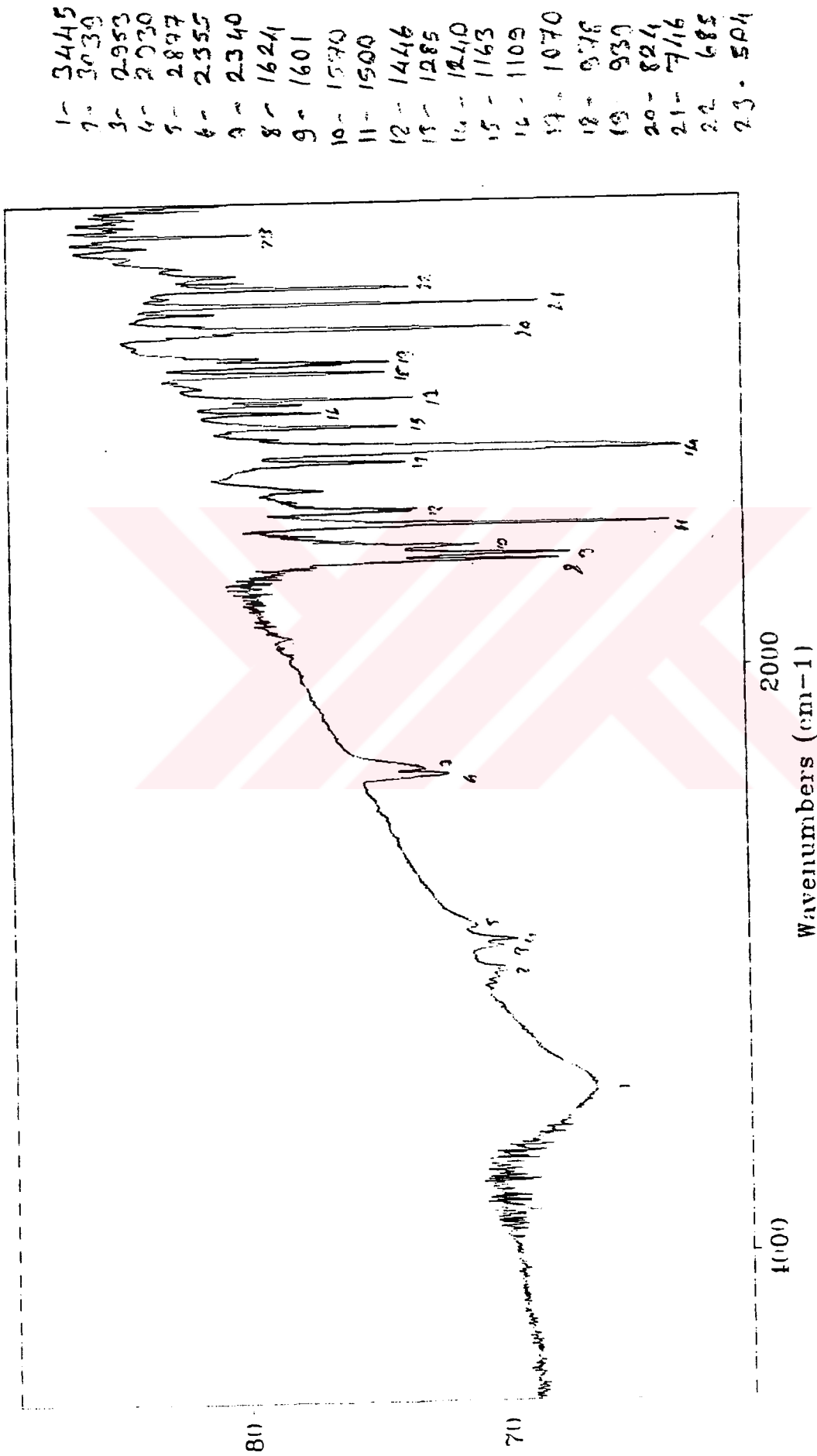
Bileşik (1c) nin IR Spektrumu



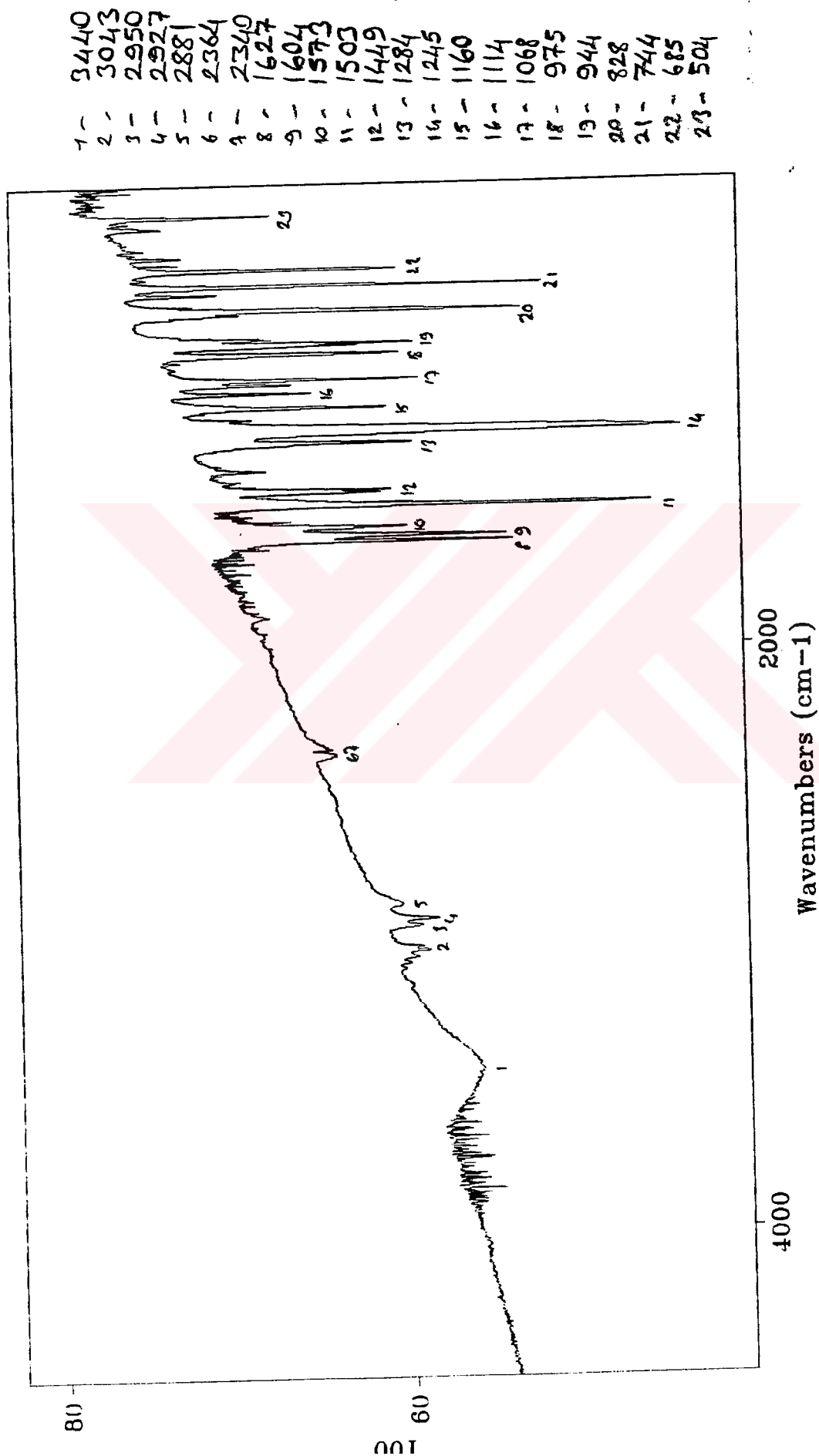
Bileşik (1d) nin IR Spektrumu



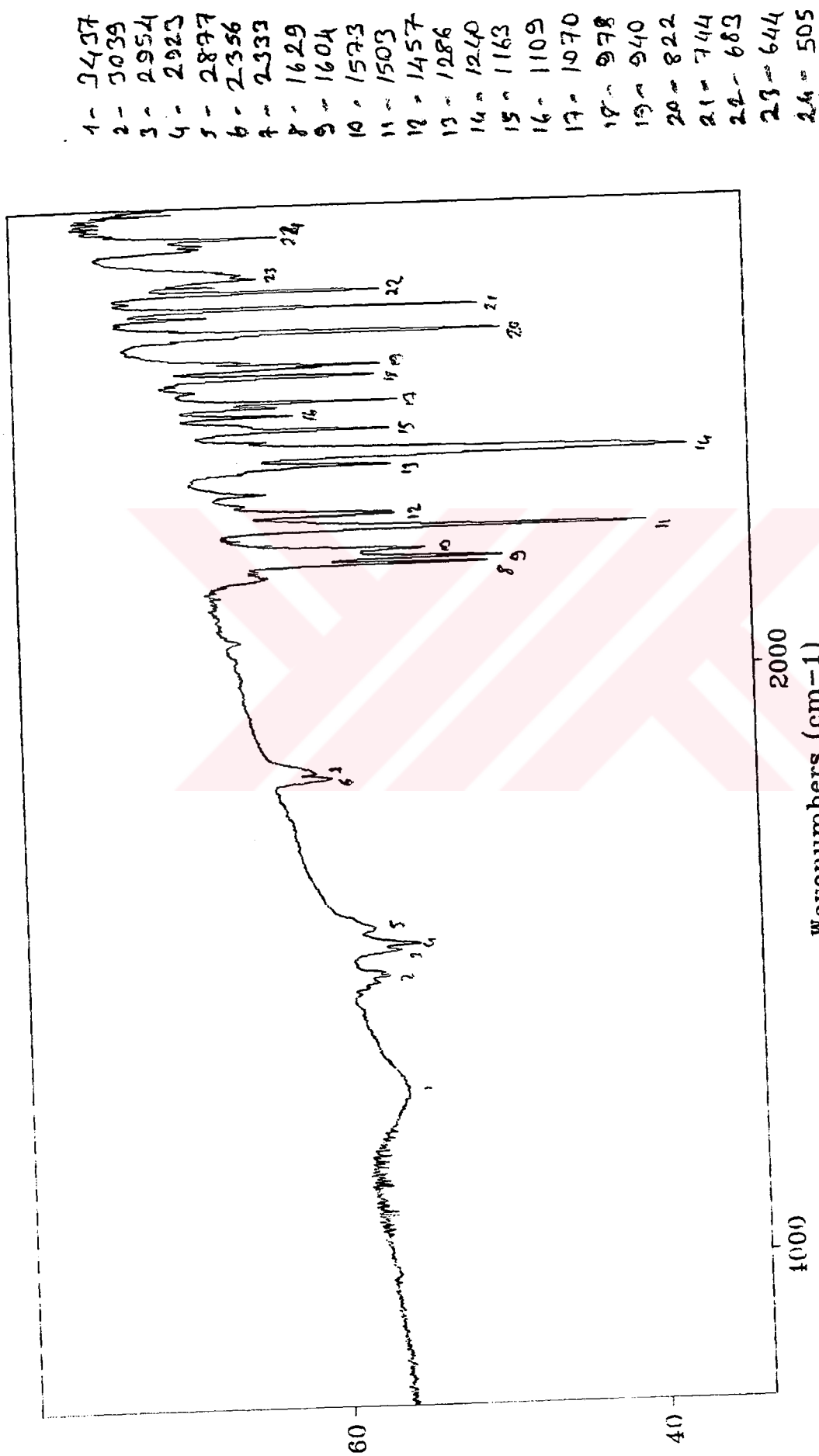
Bileşik (2a) nın IR Spektrumu



Bileşik (2b) nin IR Spektrumu

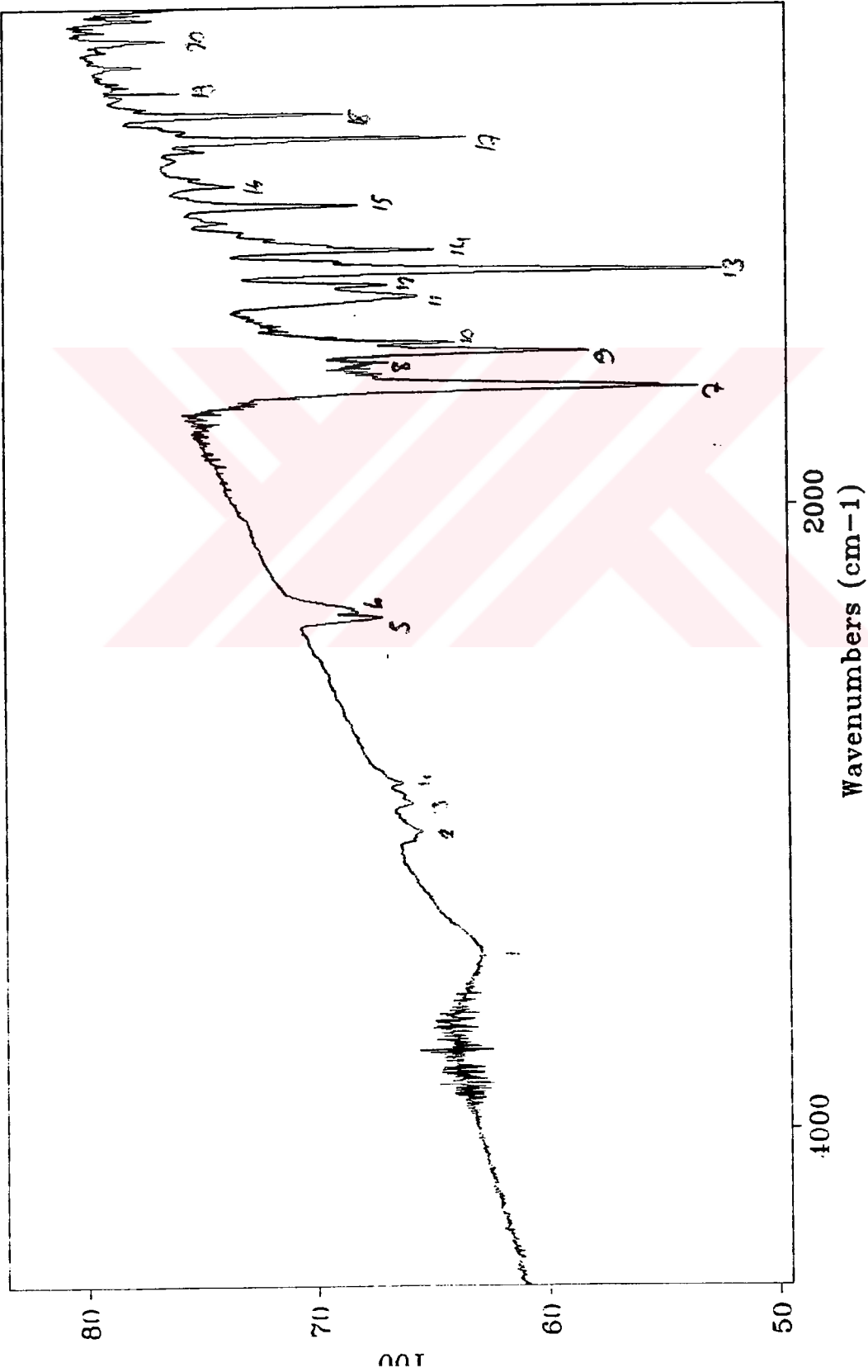


Bileşik (2c) nin IR Spektrumu



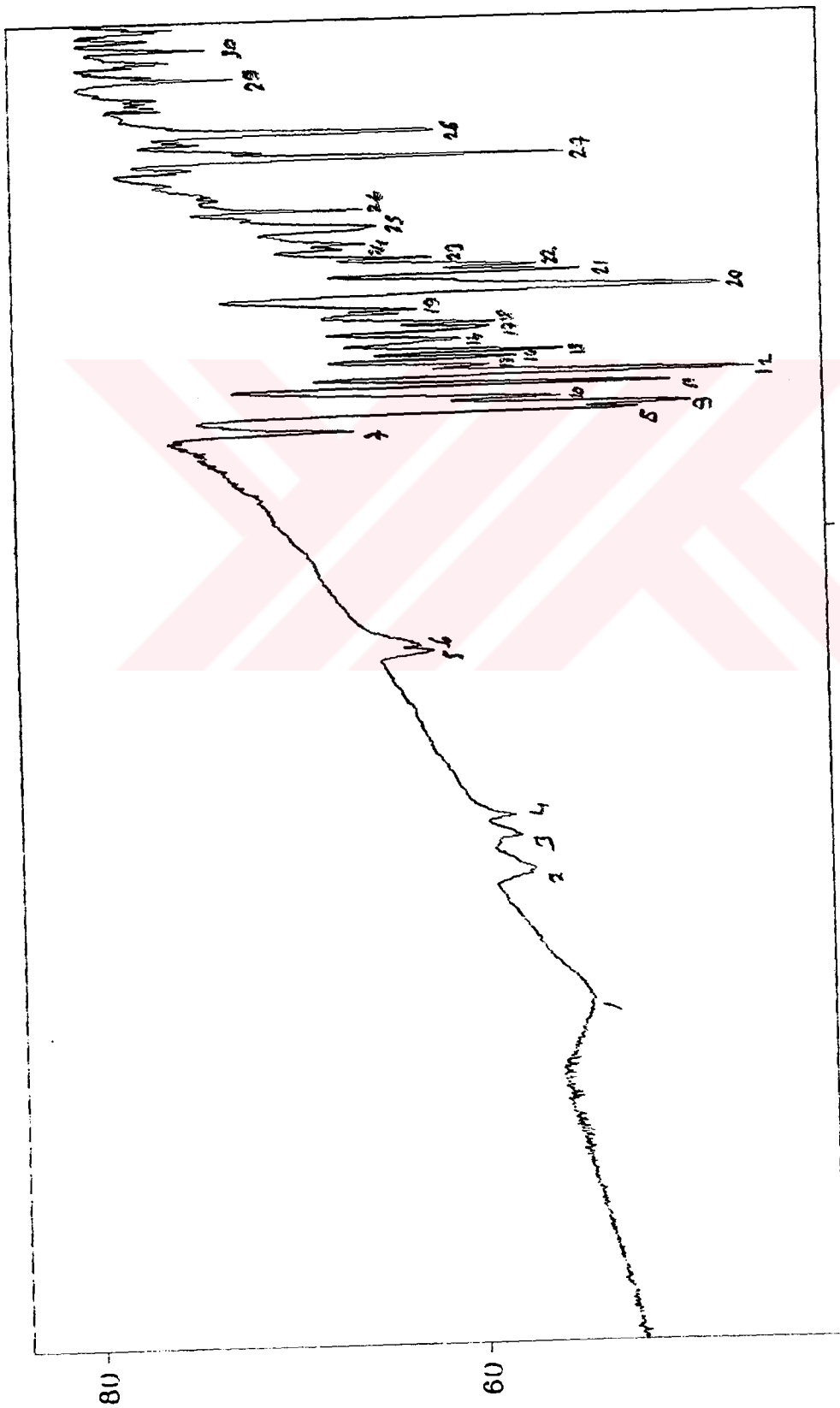
Bileşik (2d) nin IR Spektrumu

- 1- 3445
- 2- 3048
- 3- 2956
- 4- 2892
- 5- 2362
- 6- 2341
- 7- 1620
- 8- 1540
- 9- 1505
- 10- 1476
- 11- 1325
- 12- 1285
- 13- 1245
- 14- 1175
- 15- 1035
- 16- 965
- 17- 820
- 18- 740
- 19- 668
- 20- 500



Bileşik (3a) nin IR Spektrumu

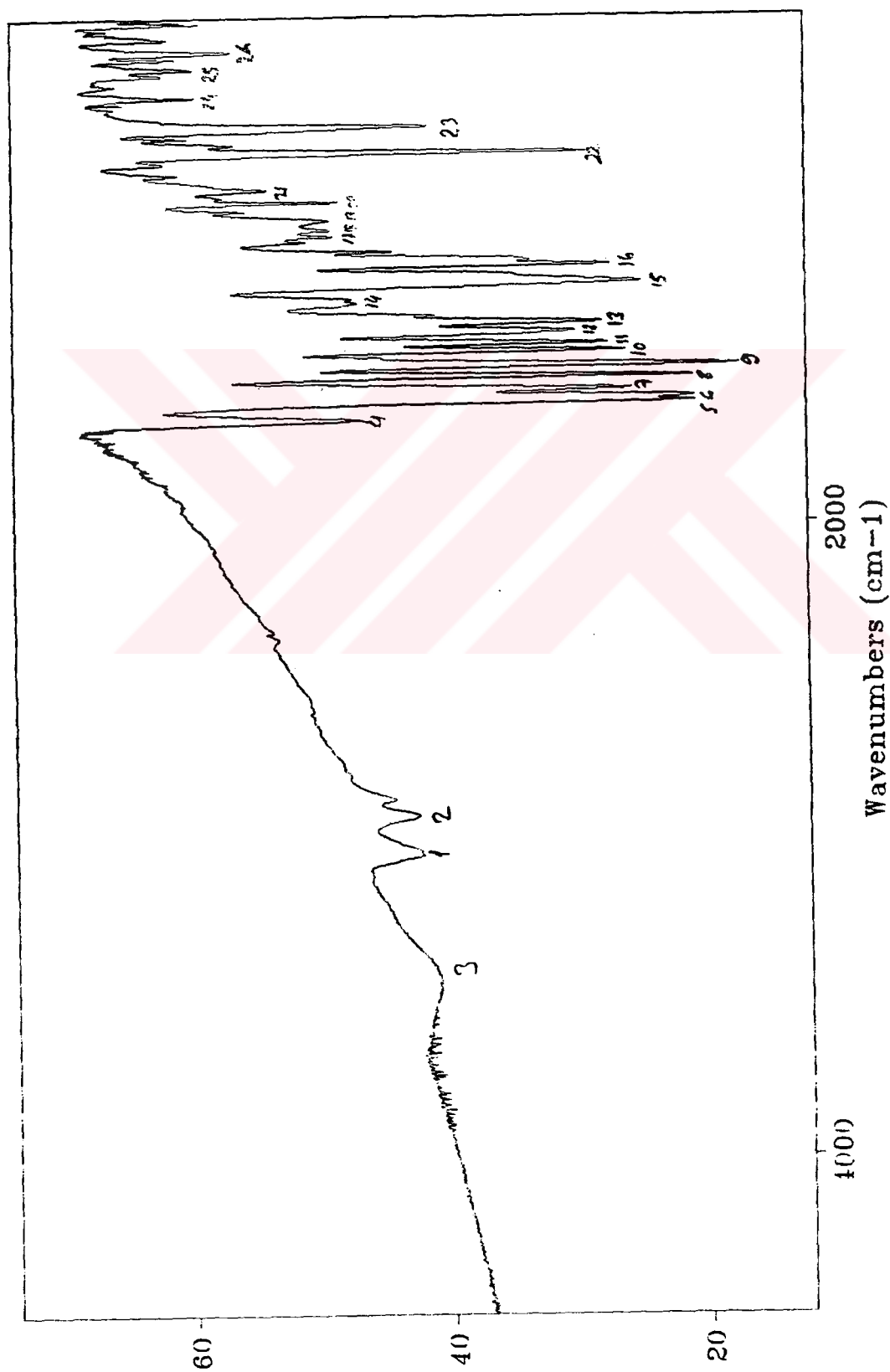
- 1- 3440
- 2- 3036
- 3- 2925
- 4- 2875
- 5- 2561
- 6- 2340
- 7- 1672
- 8- 1617
- 9- 1604
- 10- 1577
- 11- 1536
- 12- 1496
- 13- 1482
- 14- 1448
- 15- 1428
- 16- 1394
- 17- 1361
- 18- 1340
- 19- 1300
- 20- 1239
- 21- 1185
- 22- 1165
- 23- 1138
- 24- 1091
- 25- 1043
- 26- 989
- 29- 826
- 28- 745
- 29- 577
- 30- 475



Wavenumbers (cm-1)

Bileşik (3b) nin IR Spektrumu

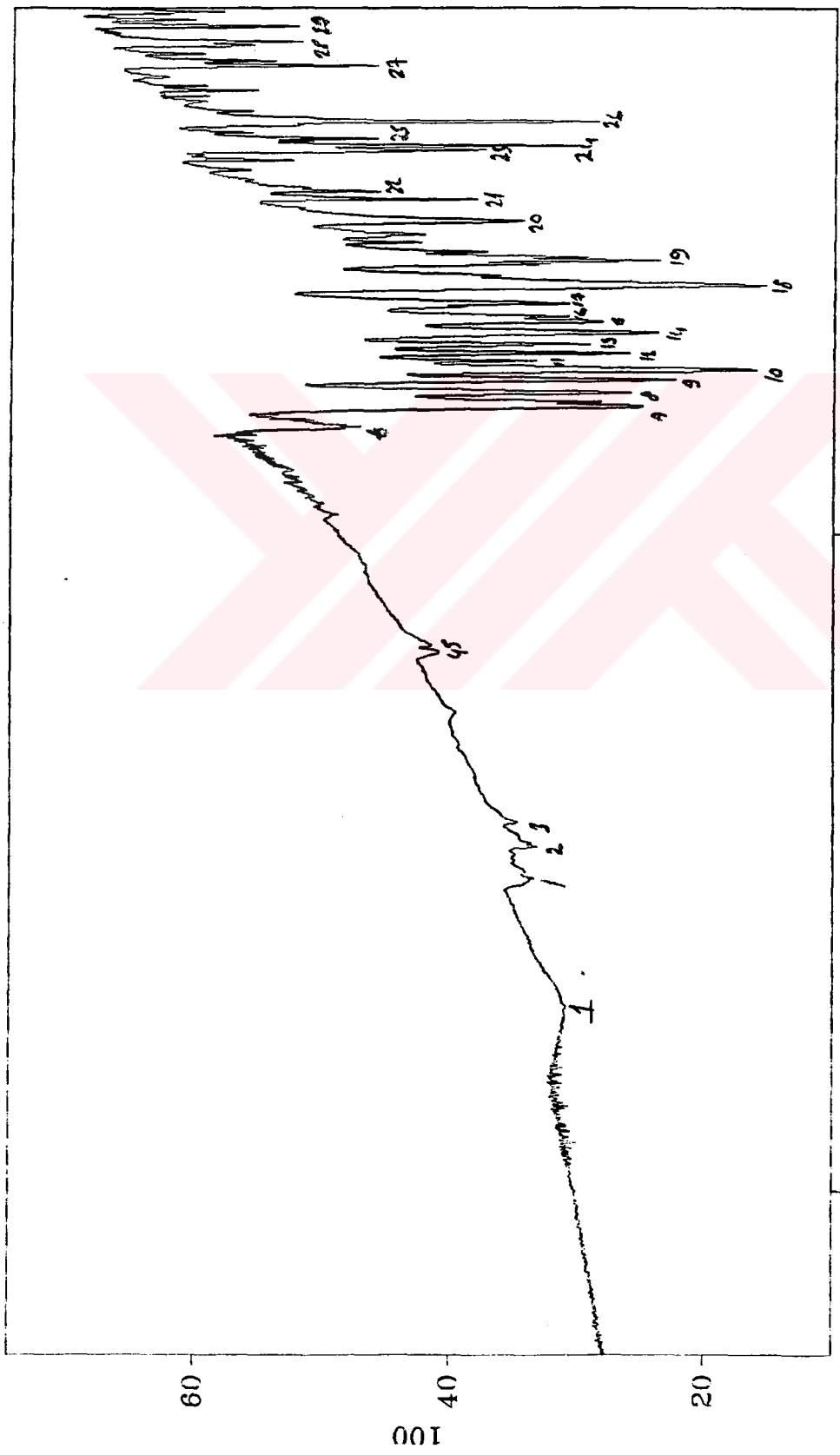
- 1 - 3053
- 2 - 2920
- 3 - 3520
- 4 - 1672
- 5 - 1613
- 6 - 1595
- 7 - 1578
- 8 - 1531
- 9 - 1497
- 10 - 1450
- 11 - 1433
- 12 - 1393
- 13 - 1364
- 14 - 1300
- 15 - 1236
- 16 - 1184
- 17 - 1086
- 18 - 1069
- 19 - 1040
- 20 - 982
- 21 - 941
- 22 - 824
- 23 - 743
- 24 - 644
- 25 - 552
- 26 - 505



Bileşik (3c) nin IR Spektrumu

PANAF/CO+2

- 1- 3509
- 2- 2961
- 3- 2880
- 4- 2369
- 5- 2342
- 6- 1683
- 7- 1615
- 8- 1568
- 9- 1534
- 10- 1507
- 11- 1480
- 12- 1453
- 13- 1429
- 14- 1393
- 15- 1359
- 16- 1339
- 17- 1298
- 18- 1244
- 19- 1163
- 20- 1048
- 21- 987
- 22- 960
- 23- 841
- 24- 827
- 25- 800
- 26- 746
- 27- 574
- 28- 506
- 29- 459



Wavenumbers (cm-1)

Bileşik (3d) nin IR Spektrumu

Current Data Parameters
 NAME 10ka
 EXPNO 3
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

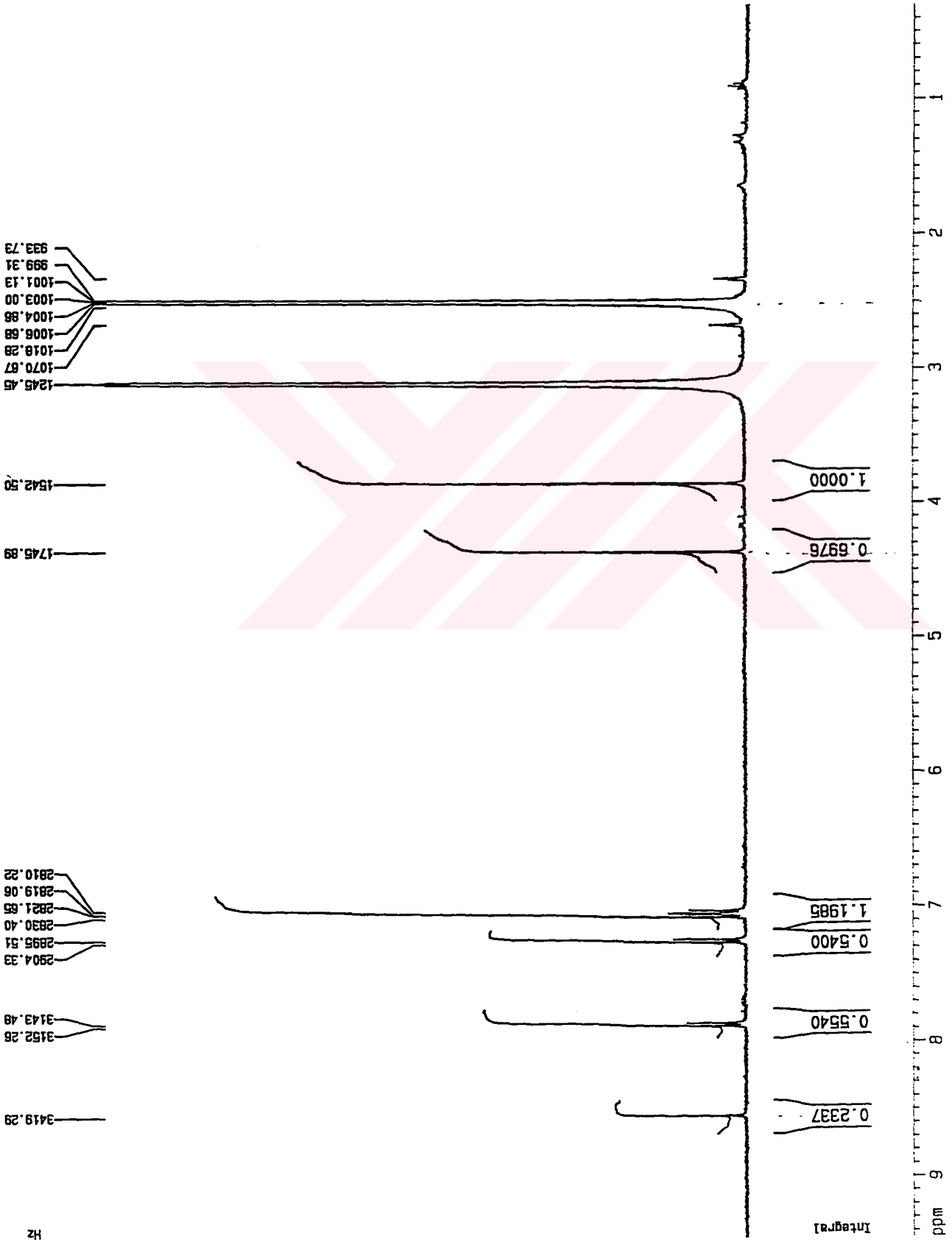
Date_ 500000
 Time 9.39
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT DMSO
 NS 100
 DS 2
 SMH 6668.132 Hz
 FIDRES 0.209699 Hz
 AQ 2.3955605 sec
 RG 1625.5
 DW 72.800 usec
 DE 4.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.0000000 sec
 P1 10.00 usec
 DE 4.50 usec
 SFO1 400.1331060 MHz
 NUC1 1H
 PL1 -6.00 dB

F2 - Processing parameters

SI 16384
 SF 400.1300000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters

CX 22.00 cm
 F1P 9.455 ppm
 F1 3783.40 Hz
 F2P 0.302 ppm
 F2 121.03 Hz
 PPMCM 0.41604 ppm/
 HZCM 166.47134 Hz/c



933.73
 999.31
 1001.13
 1003.00
 1004.86
 1006.68
 1018.28
 1070.87
 1245.45
 1542.50
 1745.89
 2810.22
 2819.06
 2821.65
 2830.40
 2895.51
 2904.33
 3143.48
 3152.26
 3419.29

Integral

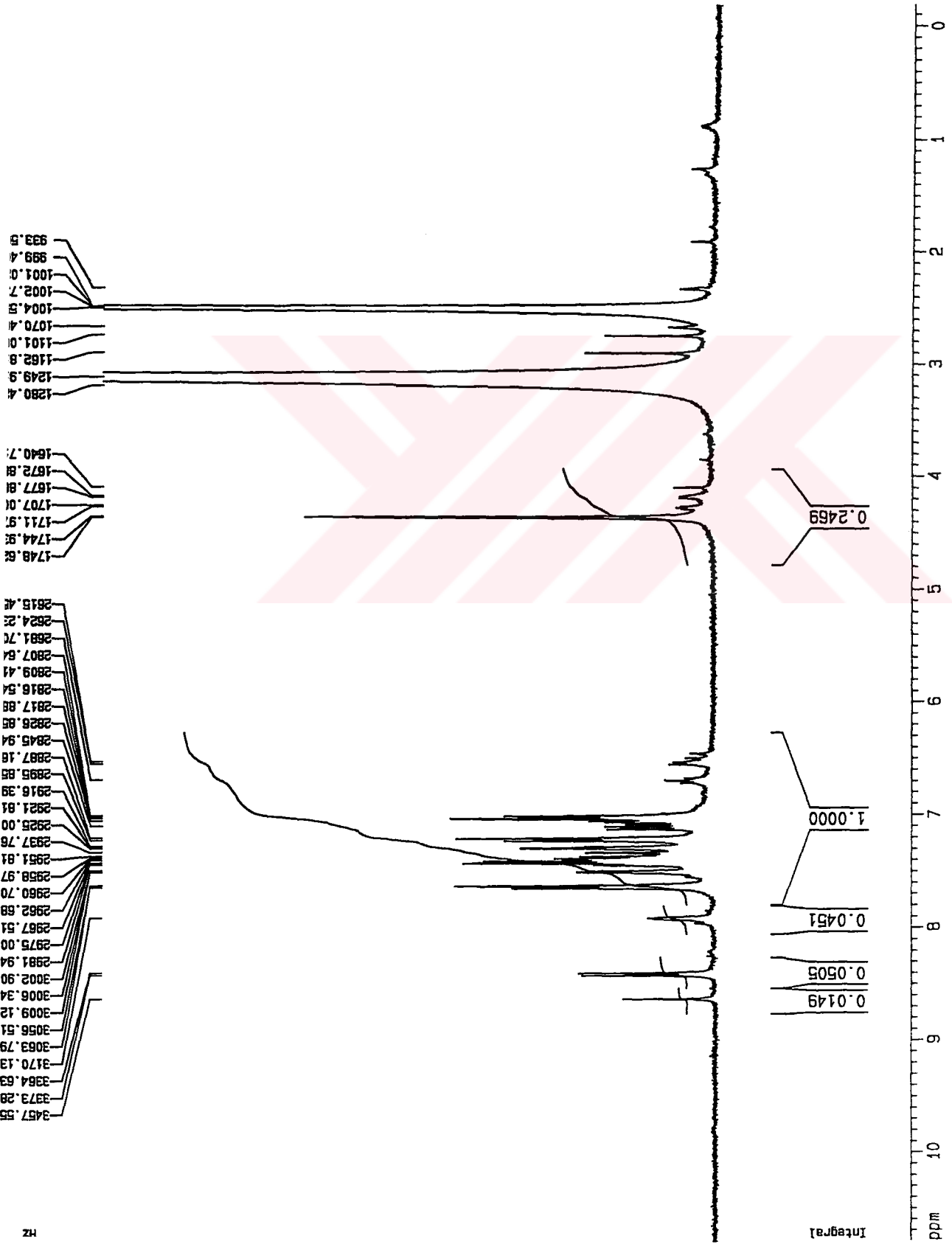
Bileşik (1) in DMSO-d₆ içinde alınmış ¹H-NMR Spektrumu

Current Data Parameters
 NAME 14ka
 EXPNO 5
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 500000
 Time 10.10
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT DMSO
 NS 100
 DS 2
 SHH 8116.883 Hz
 FIDRES 0.247708 Hz
 AQ 2.0185587 sec
 RG 645.1
 DW 61.600 usec
 DE 4.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.0000000 sec
 P1 10.00 usec
 DE 4.50 usec
 SFO1 400.1336571 MHz
 NUC1 1H
 PL1 -6.00 dB

F2 - Processing parameters
 SI 16384
 SF 400.1300000 MHz
 MDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 22.00 cm
 FIP 10.797 ppm
 F1 4320.40 Hz
 F2P -0.188 ppm
 F2 -75.31 Hz
 PPMCM 0.49935 ppm/
 HZCM 199.80493 Hz/c



Bileşik (2) in DMSO-d₆ içinde alınmış ¹H-NMR Spektrumu

Current Data Parameters
 NAME 14ka
 EXPNO 50
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

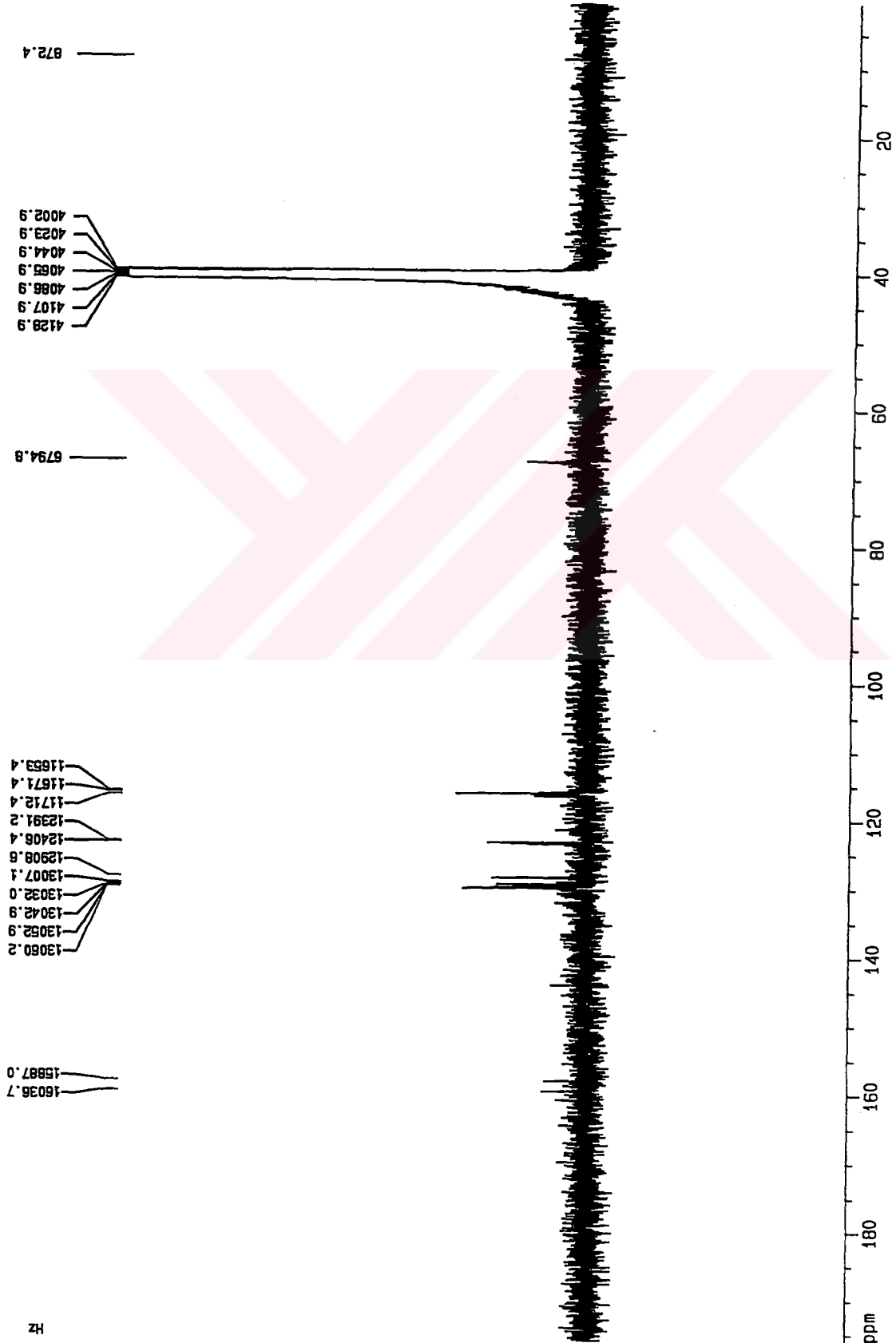
Date_ 500000
 Time 18.35
 INSTRUM spect
 PROBRD 5 mm QNP 4H
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 25000
 DS 2
 SNH 31847.133 Hz
 FIDRES 0.485949 Hz
 AQ 1.0289662 sec
 RB 2048
 DM 15.700 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 O12 0.0002000 sec
 PL13 17.50 dB
 D1 2.0000000 sec
 CPDPRG2 waltz16
 PCPD2 116.00 usec
 SF02 400.1316005 MHz
 NUC2 1H
 PL2 -6.00 dB
 PL12 17.50 dB
 P1 7.30 usec
 DE 6.00 usec
 SF01 100.6254368 MHz
 NUC1 13C
 PL1 -6.00 dB
 D11 0.0300000 sec

F2 - Processing parameters

SI 32768
 SF 100.6127250 MHz
 MDH EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

1D NMR plot parameters

CX 22.00 cm
 F1P 188.001 ppm
 F1 19720.20 Hz
 F2P 0.470 ppm
 F2 47.31 Hz
 PPMCM 8.88776 ppm/cm
 HZCM 884.22205 Hz/cm



Bileşik (2) in DMSO-d₆ içinde alınmış ¹³C-NMR Spektrumu

Current Data Parameters
 NAME 13Ka
 EXPNO 1
 PROCNO 1

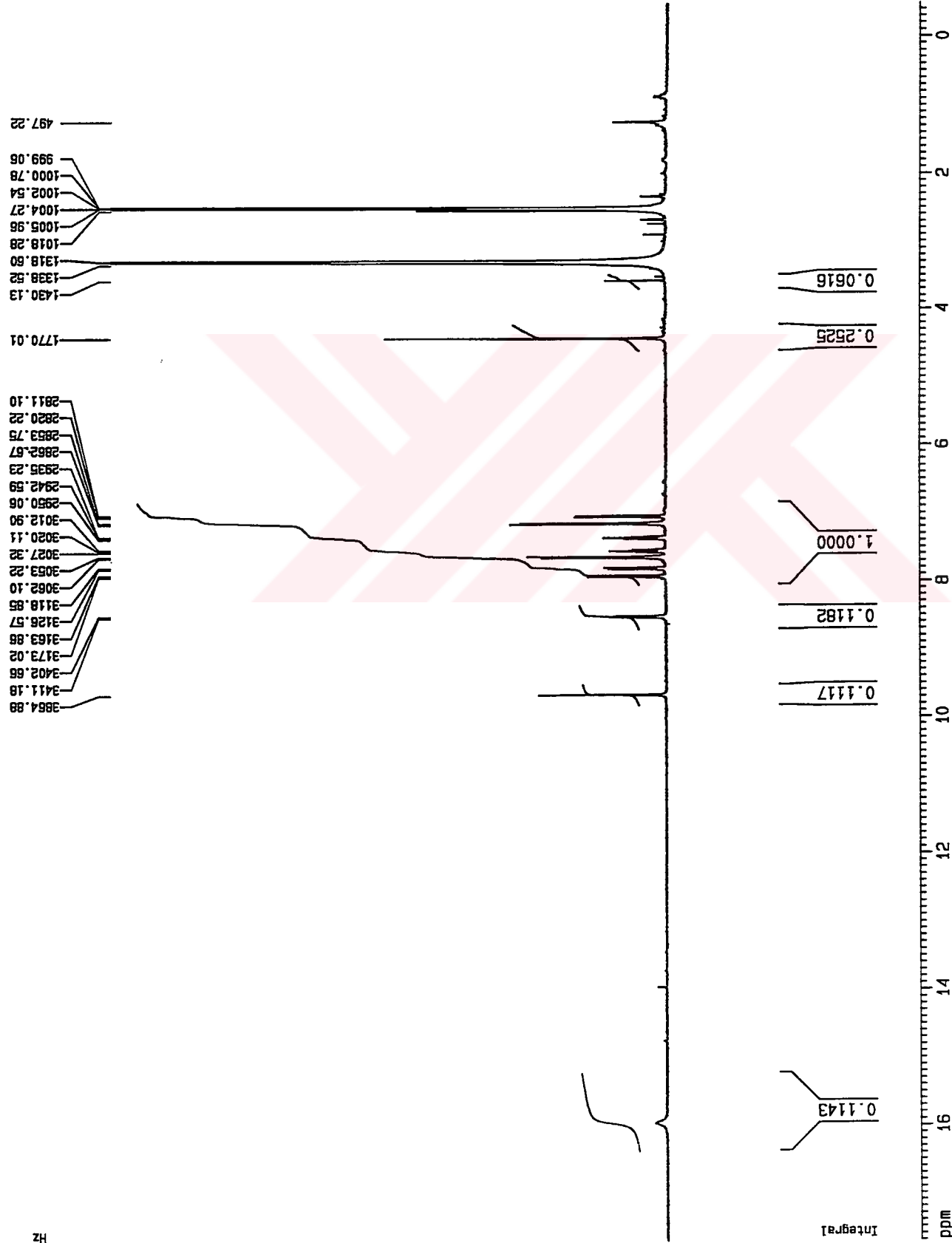
F2 - Acquisition Parameters

Date_ 500000
 Time 9.00
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm GNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT DMSO
 NS 100
 DS 2
 SWH 7763.975 Hz
 FIDRES 0.236938 Hz
 AQ 2.1103091 sec
 RG 812.7
 DW 64.400 usec
 DE 4.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.0000000 sec
 P1 10.00 usec
 DE 4.50 usec
 SF01 400.1334498 MHz
 NUC1 1H
 PL1 -6.00 dB

F2 - Processing parameters

SI 16384
 SF 400.1300000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 22.00 cm
 F1P 17.705 ppm
 F1 7084.50 Hz
 F2P -0.489 ppm
 F2 -195.57 Hz
 PPMCM 0.82701 ppm/
 HZCM 330.91235 Hz/c



Bileşik (3) in DMSO-d₆ içinde alınmış ¹H-NMR Spektrumu

NAME 13ka
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

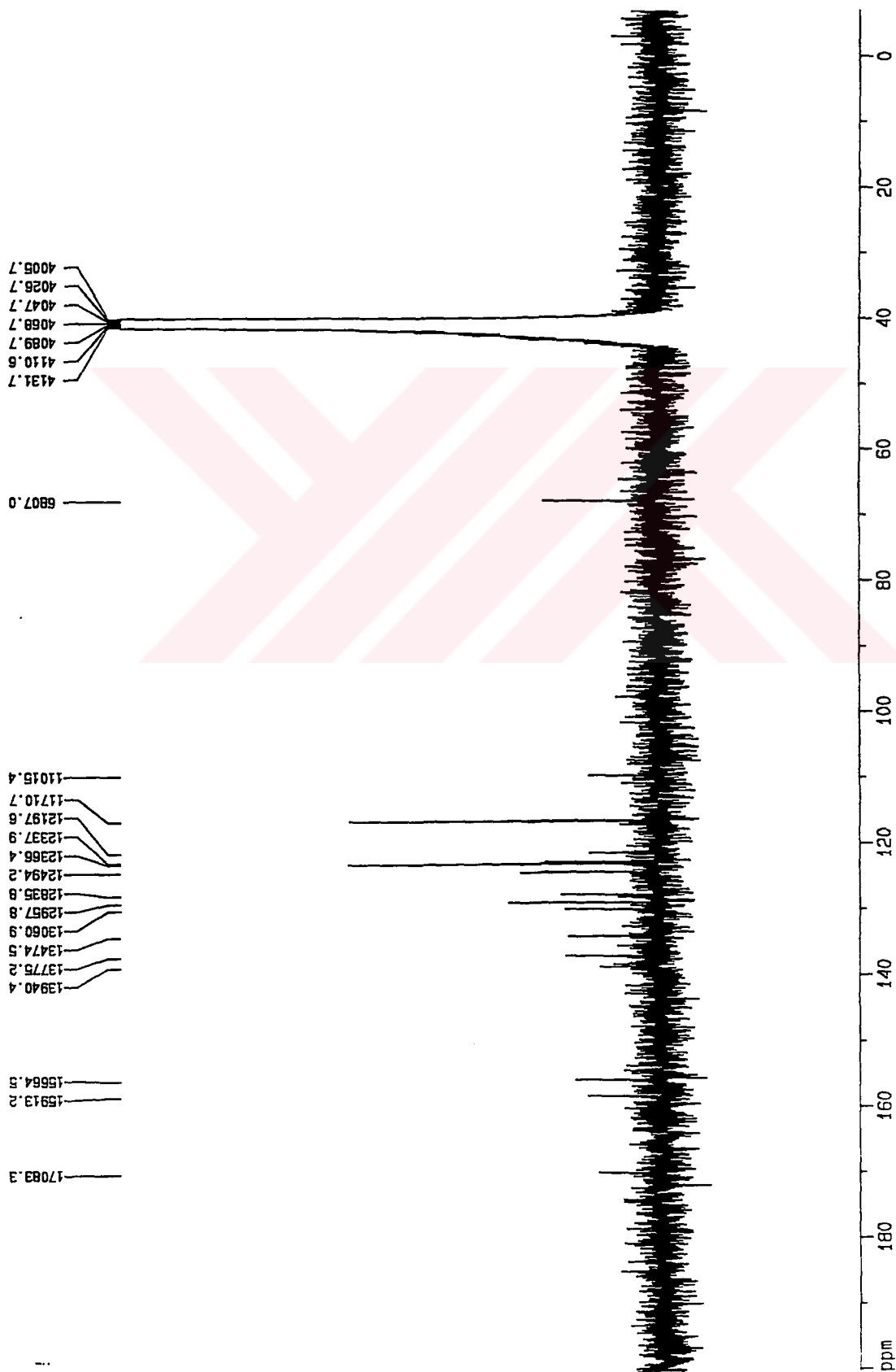
Date_ 500000
 Time 18.46
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 27608
 DS 2
 SMH 31847.133 Hz
 FIDRES 0.485948 Hz
 AQ 1.0289862 sec
 RG 2048
 OW 15.700 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D12 0.00002000 sec
 PL13 17.50 dB
 D1 2.00000000 sec
 CPDPRG2 waltz16
 PCPD2 116.00 usec
 SFO2 400.1316005 MHz
 NUC2 1H
 PL2 -6.00 dB
 PL12 17.50 dB
 P1 7.30 usec
 DE 6.00 usec
 SFO1 100.6254358 MHz
 NUC1 13C
 PL1 -6.00 dB
 D11 0.03000000 sec

F2 - Processing parameters

SI 32768
 SF 100.6127290 MHz
 MDW EM
 SSB 0
 LB 2.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

1D NMR plot parameters

CX 22.00 cm
 F1P 200.365 ppm
 F1 20161.29 Hz
 F2P -8.983 ppm
 F2 -702.55 Hz
 PRMCM 9.42581 ppm/cm
 HZCM 948.35851 Hz/cm



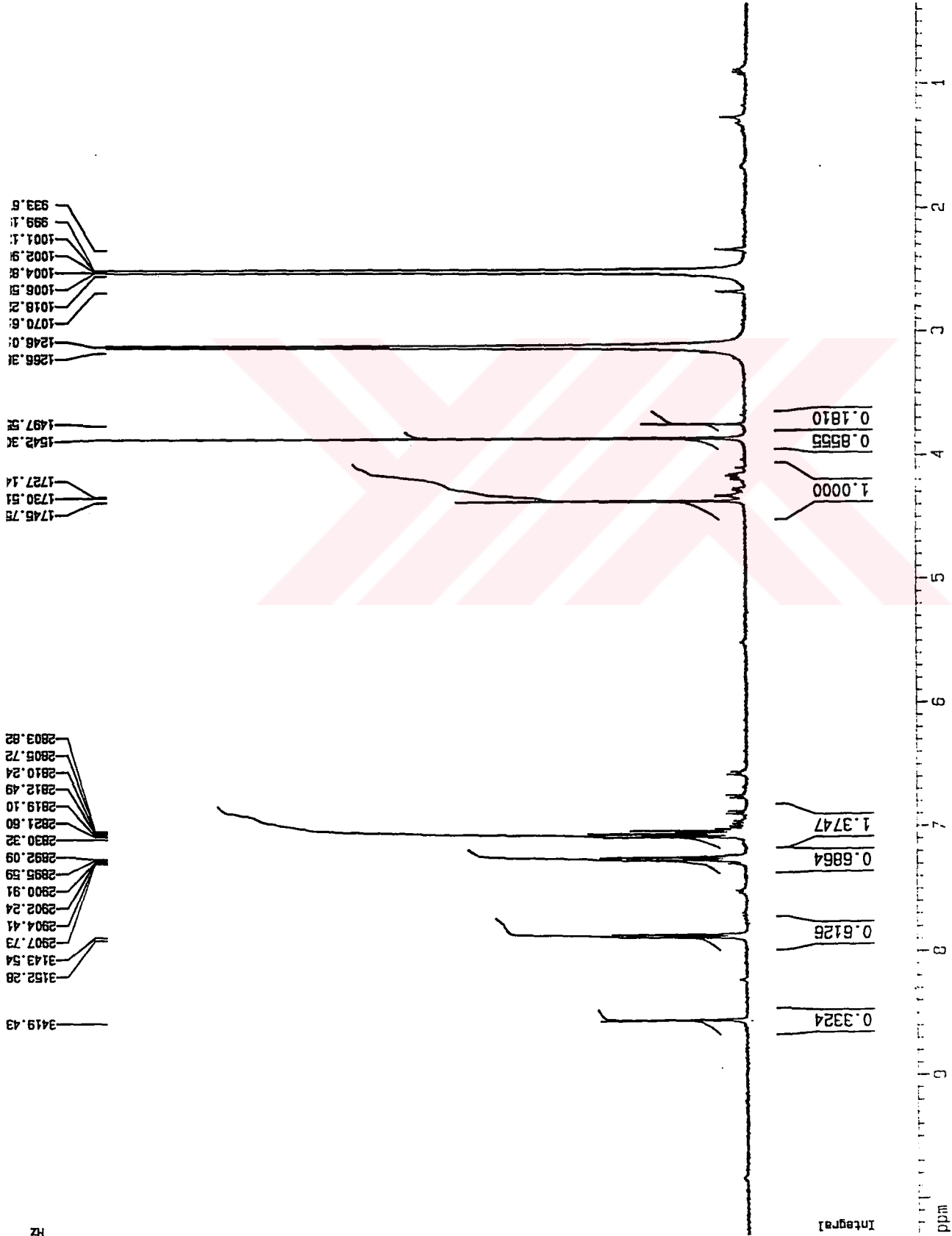
Bileşik (3) in DMSO-d₆ içinde alınmış ¹³C-NMR Spektrumu

Current Data Parameters
 NAME 10Ka
 EXPNO 4
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 500000
 Time 9.49
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT DMSO
 NS 100
 DS 2
 SWH 6666.132 Hz
 FIDRES 0.209599 Hz
 AQ 2.3855605 sec
 RG 1625.5
 DW 72.800 usec
 DE 4.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.0000000 sec
 P1 10.00 usec
 DE 4.50 usec
 SFO1 400.1331080 MHz
 NUC1 1H
 PL1 -6.00 dB

F2 - Processing parameters
 SI 16384
 SF 400.1300000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 22.00 cm
 F1P 10.288 ppm
 F1 4116.34 Hz
 F2P 0.350 ppm
 F2 140.06 Hz
 PPMCH 0.45170 ppm/
 HZCM 160.74031 Hz/c



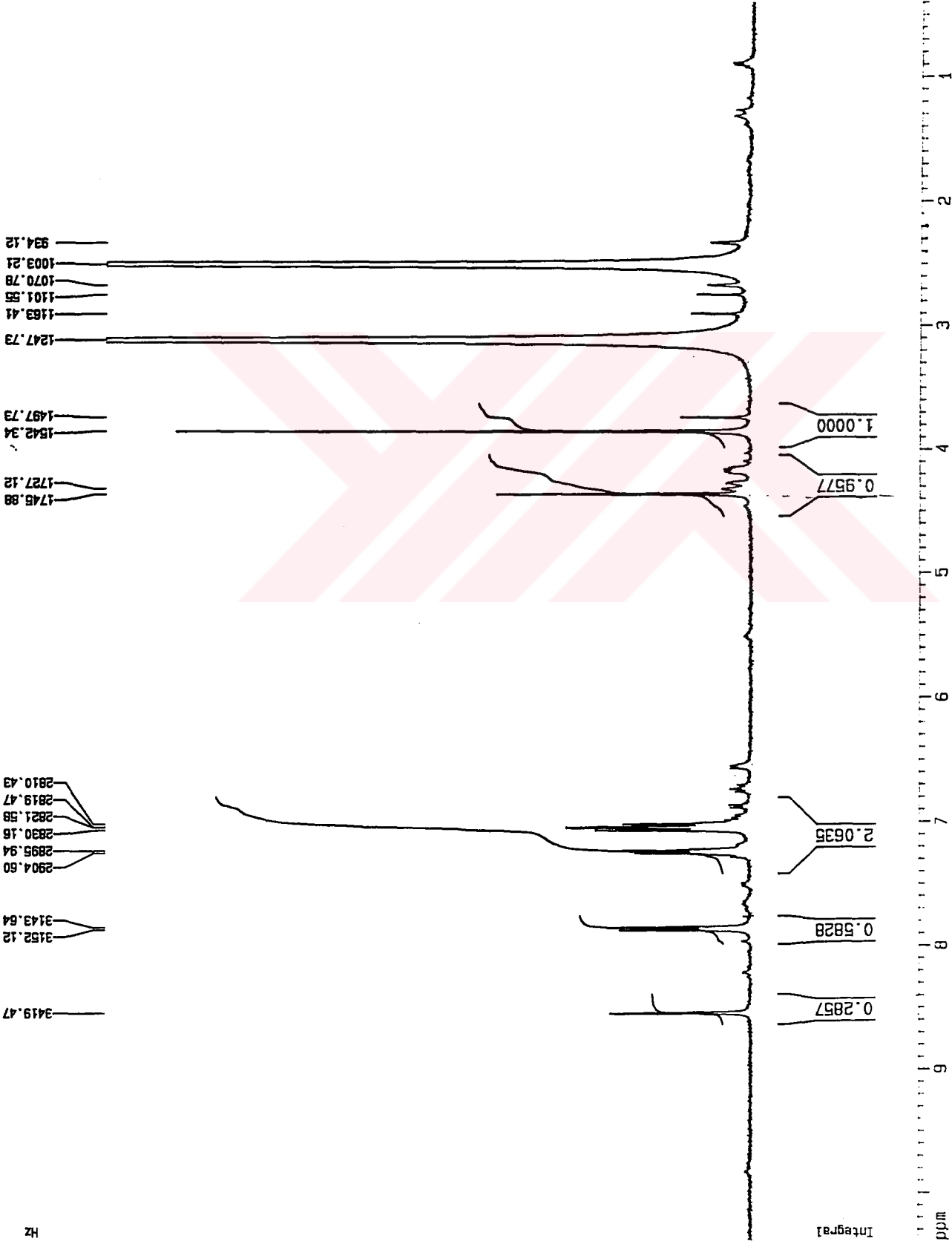
Bileşik (1a) nın DMSO-d₆ içinde alınmış ¹H-NMR Spektrumu

Current Data Parameters
 NAME 10ka
 EXPNO 6
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 500000
 Time 10.50
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT DMSO
 NS 200
 DS 2
 SMH 6668.132 Hz
 FIDRES 0.209599 Hz
 AQ 2.3855605 sec
 RG 1625.5
 DW 72.800 usec
 DE 4.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.0000000 sec
 P1 10.00 usec
 DE 4.50 usec
 SFO1 400.1331080 MHz
 NUC1 1H
 PL1 -6.00 dB

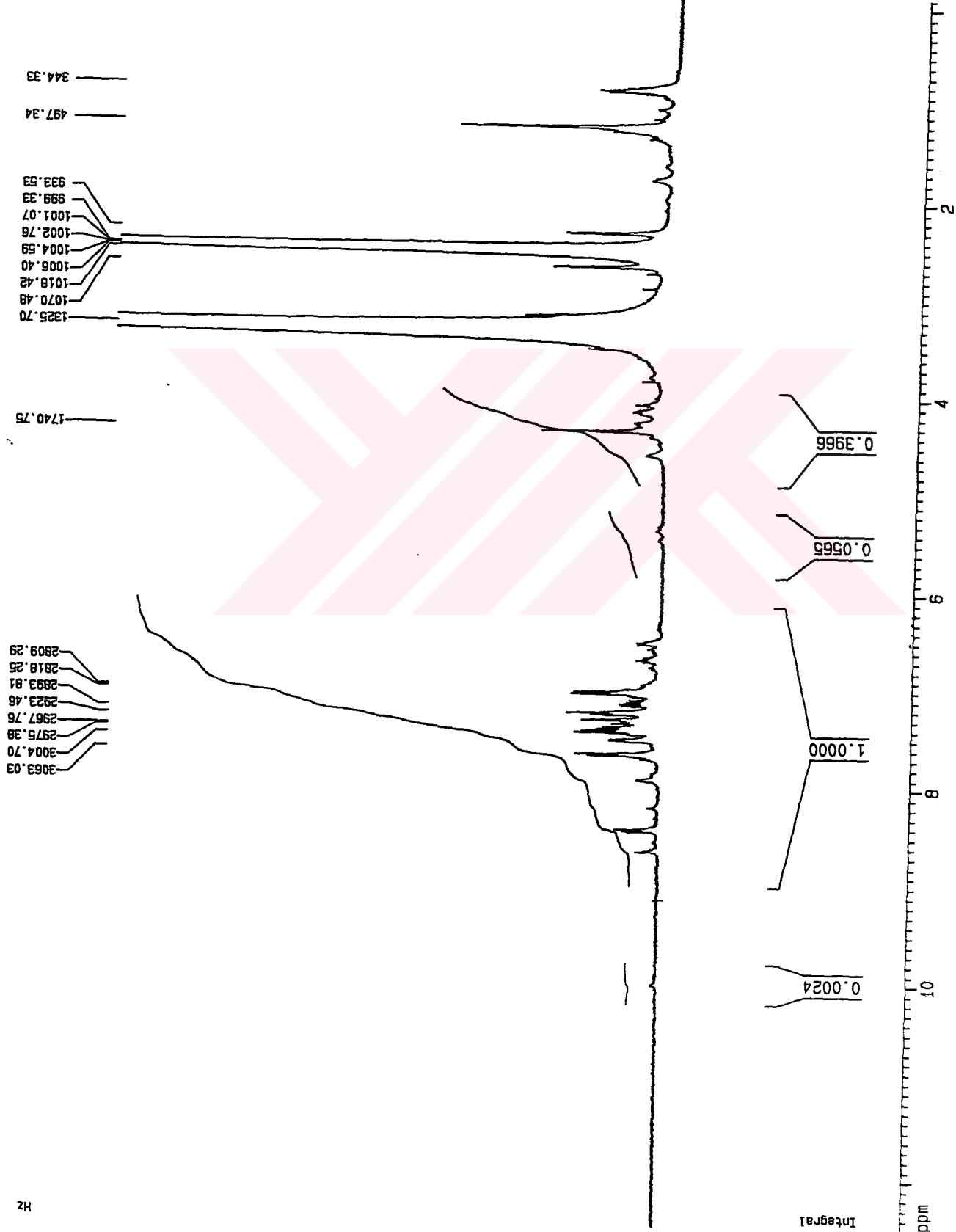
F2 - Processing parameters
 SI 16384
 SF 400.1300000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 22.00 cm
 F1P 10.383 ppm
 F1 4154.39 Hz
 F2P 0.398 ppm
 F2 159.08 Hz
 PPMCM 0.45387 ppm/
 HZCM 181.60512 Hz/c



Bileşik (1d) nin DMSO-d₆ içinde alınmış ¹H-NMR Spektrumu

Hz



3063.03
3004.70
2975.38
2967.76
2923.46
2893.81
2818.25
2809.29

1740.75

1325.70
1070.48
1018.42
1006.40
1004.59
1002.76
1001.07
999.33
993.53

497.34
344.33

Current Data Parameters
NAME 14ks
EXPNO 10
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 500000
Time 10.57
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT DMSO
NS 2187
DS 2
SWH 8116.883 Hz
FIDRES 0.247708 Hz
AQ 2.0165587 sec
RG 574.7
DM 61.500 usec
DE 4.50 usec
TE 300.0 K
D1 1.0000000 sec
P1 10.00 usec
DE 4.50 usec
SFO1 400.1336571 MHz
NUC1 1H
PL1 -6.00 dB

F2 - Processing parameters
SI 16384
SF 400.1300000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters
CX 22.00 cm
F1P 12.483 ppm
F1 4994.93 Hz
F2P -0.104 ppm
F2 -41.59 Hz
PPMCM 0.57215 ppm/
HZCM 228.93250 Hz/c

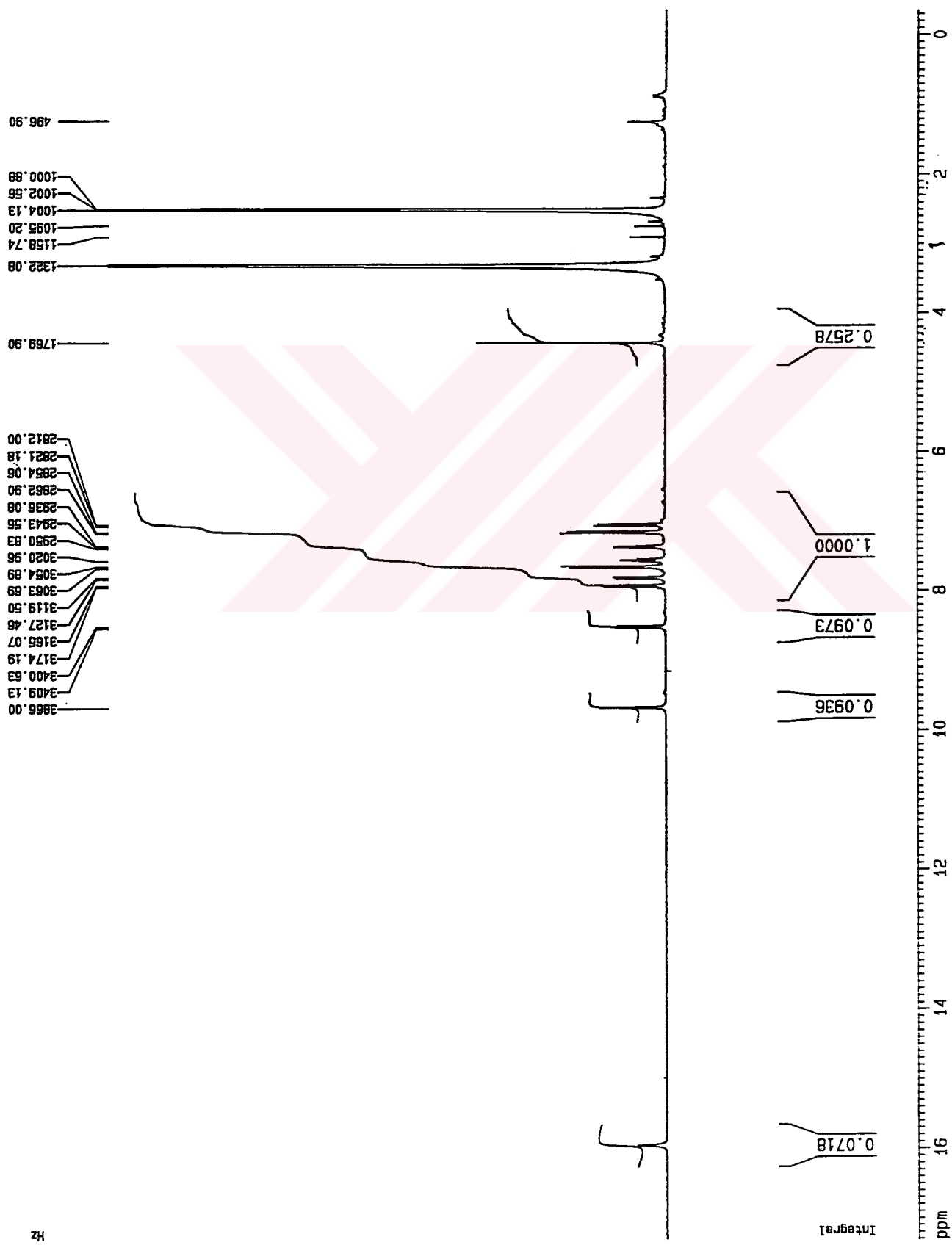
Bilesik (2a) nin DMSO-d₆ icinde alinmis ¹H-NMR Spektrogrami

Current Data Parameters
 NAME 14ka
 EXPNO 8
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 500000
 Time 16.02
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT DMSO
 NS 235
 DS 2
 SWH 6116.883 Hz
 FIDRES 0.247708 Hz
 AQ 2.018587 sec
 RG 1149.4
 OW 61.600 usec
 DE 4.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.0000000 sec
 P1 10.00 usec
 DE 4.50 usec
 SFO1 400.1336571 MHz
 NUC1 1H
 PL1 -6.00 dB

F2 - Processing parameters
 SI 16384
 SF 400.1300000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 22.00 cm
 F1P 17.316 ppm
 F1 6928.59 Hz
 F2P -0.357 ppm
 F2 -142.77 Hz
 PPMCM 0.80330 ppm/
 HZCM 321.42532 Hz/c



Rilesik (3a) nin DMSO-d₆ icinde alinmis ¹H-NMR Spektrumu

Current Data Parameters
 NAME 14ka
 EXPNO 9
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

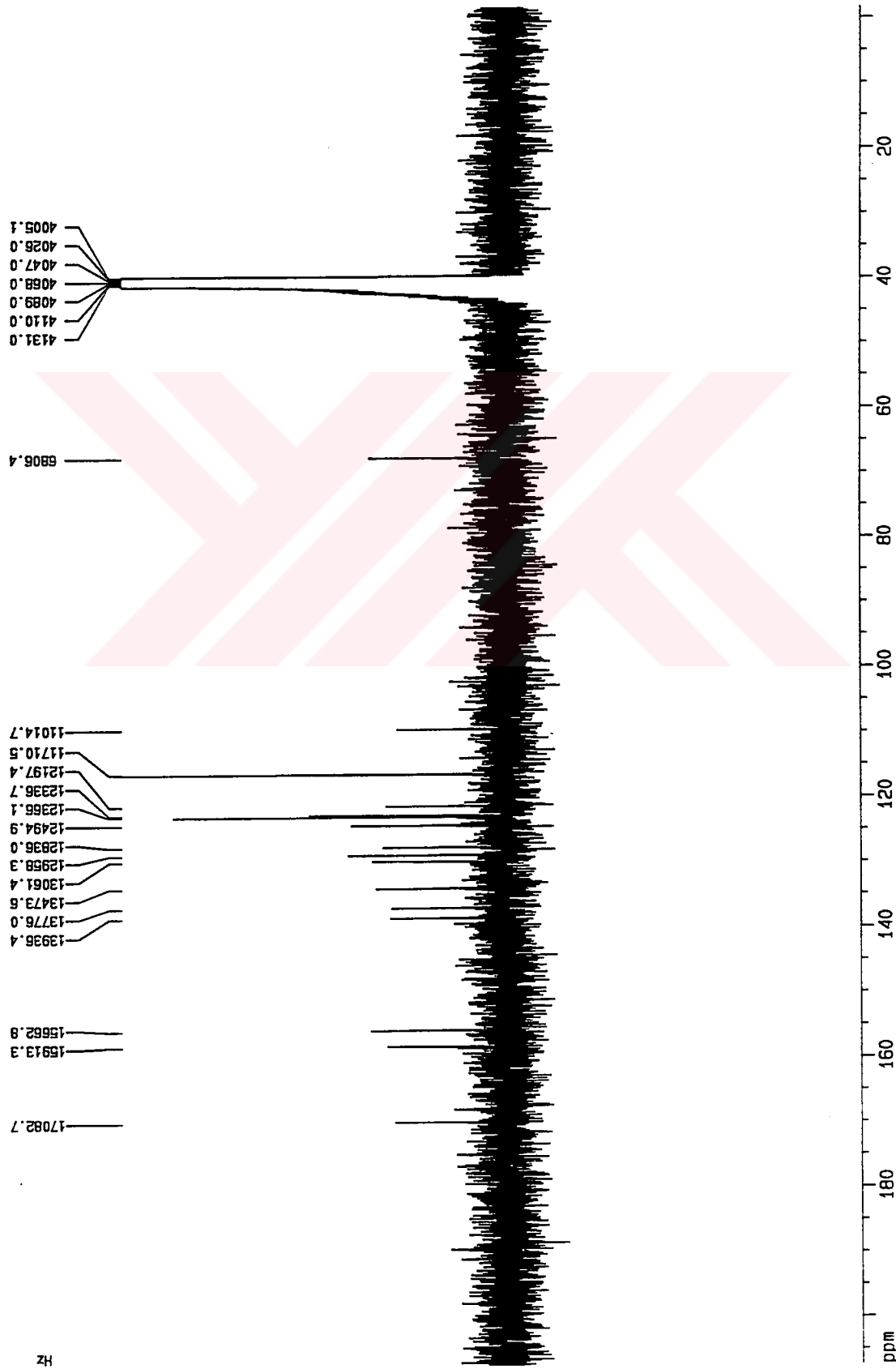
Date_ 500000
 Time 16.24
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zgpg30
 TO 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 19802
 DS 2
 SWH 31847.133 Hz
 FIDRES 0.485949 Hz
 AQ 1.0289652 sec
 RB 2048
 DW 15.700 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D12 0.00002000 sec
 PL13 17.50 dB
 D1 2.0000000 sec
 CPDPRG2 waltz16
 PCPD2 116.00 usec
 SF02 400.1316005 MHz
 NUC2 1H
 PL2 -8.00 dB
 PL12 17.50 dB
 P1 7.30 usec
 DE 6.00 usec
 SF01 100.6254368 MHz
 NUC1 13C
 PL1 -8.00 dB
 D11 0.03000000 sec

F2 - Processing parameters

SI 32768
 SF 100.6127290 MHz
 NDM EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

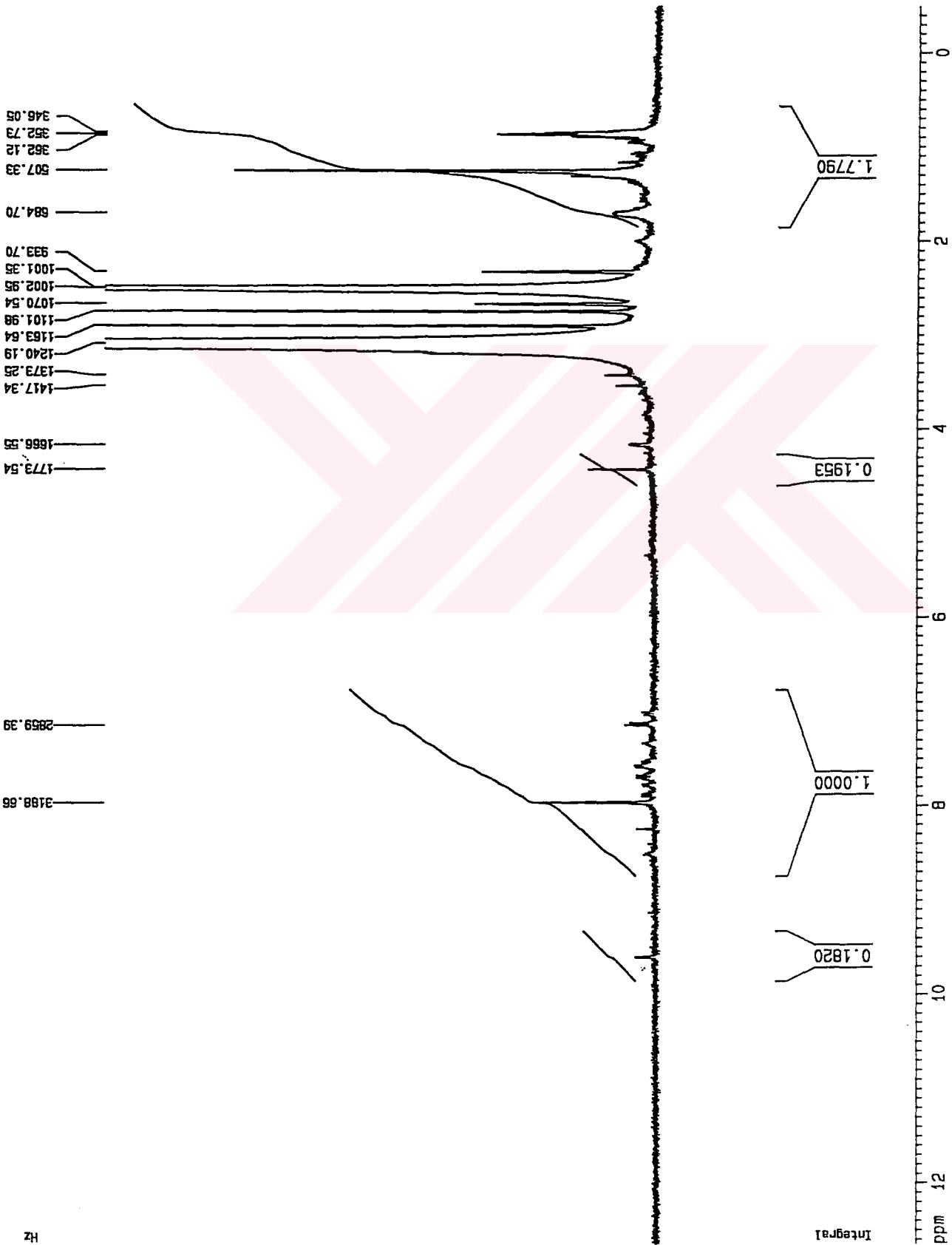
1D NMR plot parameters

CX 22.00 cm
 F1P 207.400 ppm
 F1 20867.05 Hz
 F2P -1.722 ppm
 F2 -173.23 Hz
 PPMCH 9.50552 ppm/cm
 HZCM 956.37640 Hz/cm



Rilesik (3a) nin DMSO-d₆ icinde alinmis ¹³C-NMR Spektrogramu

Hz



Current Data Parameters
 NAME 14ka
 EXPNO 7
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 500000
 Time 12.29
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT DMSO
 NS 1100
 DS 2
 SWH 8116.883 Hz
 FIDRES 0.247708 Hz
 AQ 2.0185587 sec
 RG 1149.4
 DW 61.600 usec
 DE 4.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.0000000 sec
 P1 10.00 usec
 DE 4.50 usec
 SF01 400.1336571 MHz
 NUC1 1H
 PL1 -6.00 dB

F2 - Processing parameters
 SI 16384
 SF 400.1300000 MHz
 KDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 22.00 cm
 F1P 12.652 ppm
 F1 5062.38 Hz
 F2P -0.497 ppm
 F2 -198.98 Hz
 PPMCH 0.59769 ppm/
 HZCM 239.15271 Hz/c

Bileşik (3b) nin DMSO-d₆ içinde alınmış ¹H-NMR Spektrumu

UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE SPECTROMETER v3.00 PAGE 1

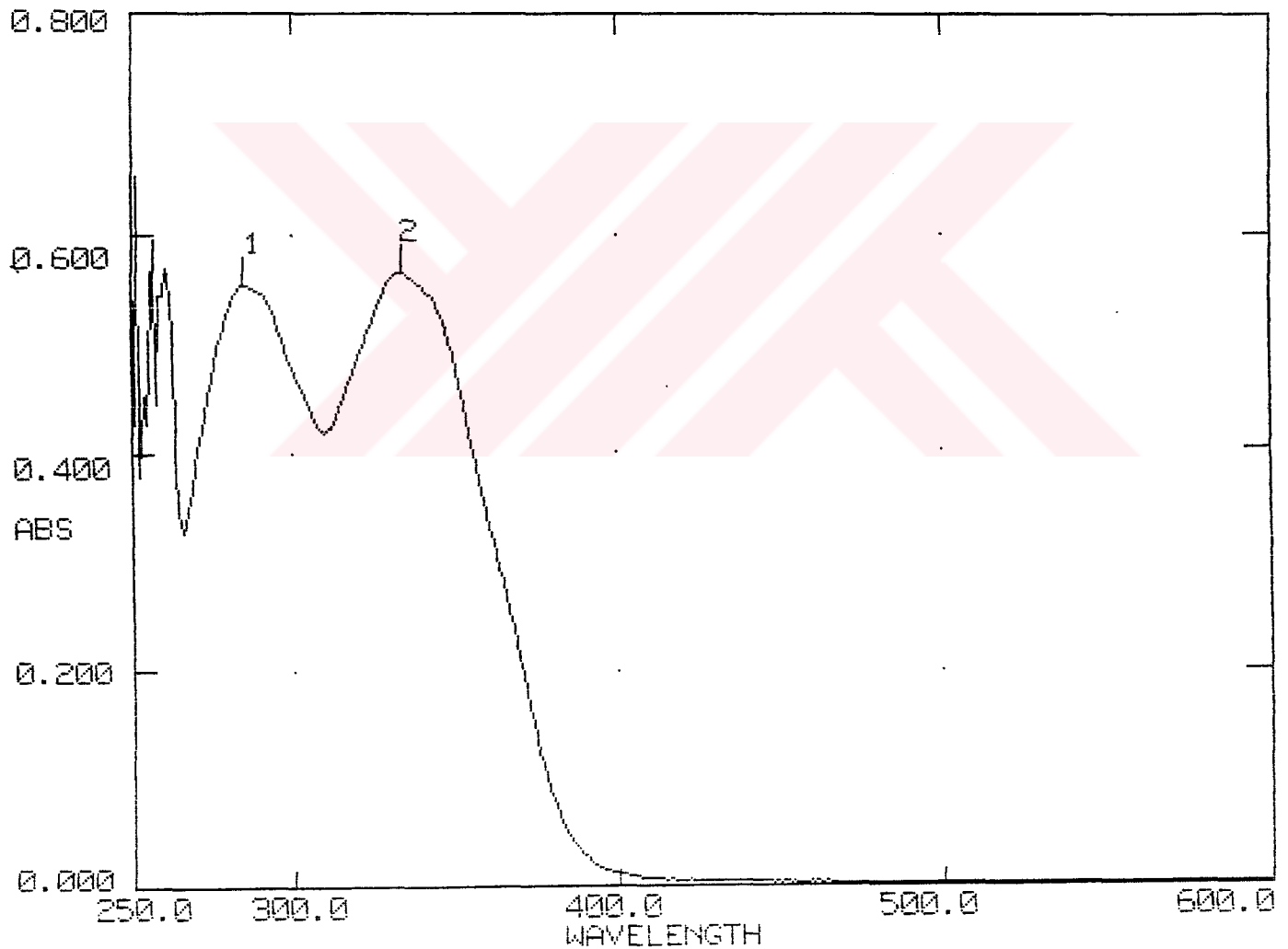
DATE: 20/12/00
ID:TIME: 10:29:08
OPERATOR:

SERIAL No: 022004

SCAN TYPE: INTELLISCAN
BASELINE: USERSPEED: NORMAL
BANDWIDTH: 2.0nmDATA INT: 1.0nm
LAMP CHANGE: 325 nm

PEAKS

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λ nm	285.0	334.0								
ABS	0.552	0.564								



Bileşik (1) in UV Spektrumu

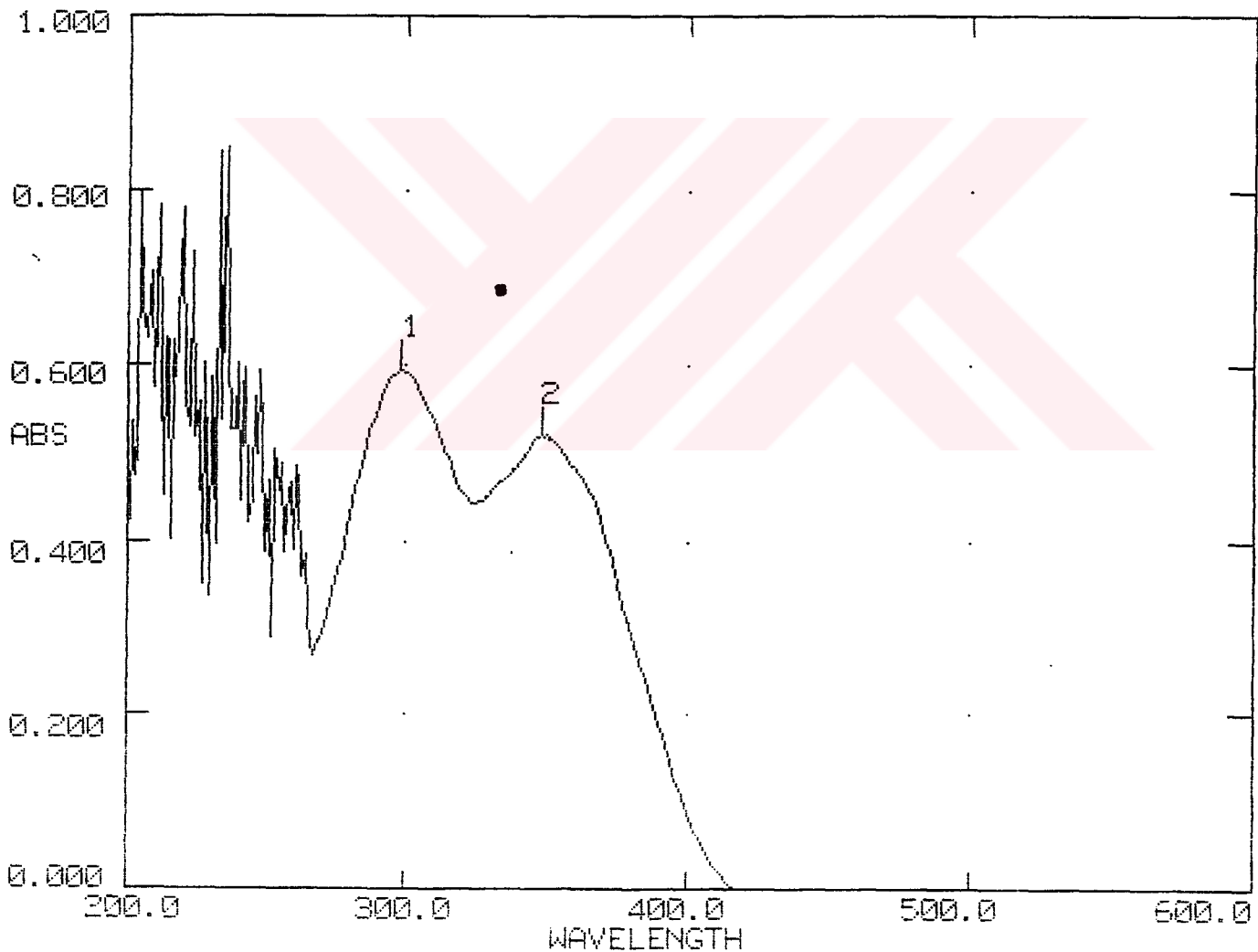
UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE SPECTROMETER v3.00 PAGE 1

DATE: 21/12/00
ID:TIME: 08:41:44
OPERATOR:

SERIAL No: 022004

SCAN TYPE: INTELLISCAN
BASELINE: DEFAULTSPEED: NORMAL
BANDWIDTH: 2.0nmDATA INT: 1.0nm
LAMP CHANGE: 325 nm

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λ nm	298.0	348.0								
ABS	0.595	0.521								



Bileşik (2) nin UV Spektrumu

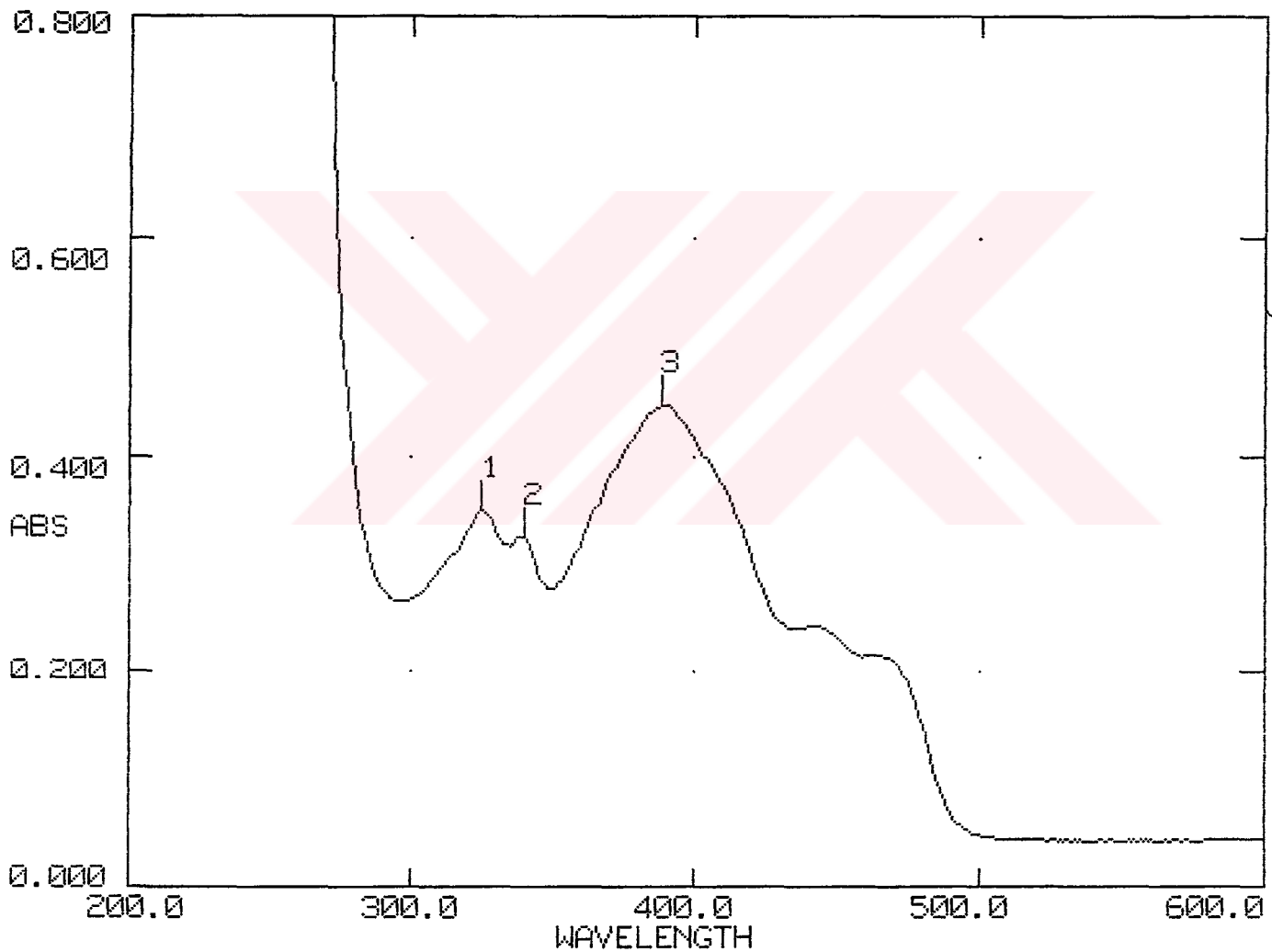
UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE SPECTROMETER v3.00 PAGE 1

DATE: 21/12/00
ID:TIME: 09:07:54
OPERATOR:

SERIAL No: 022004

SCAN TYPE: INTELLISCAN
BASELINE: USERSPEED: NORMAL
BANDWIDTH: 2.0nmDATA INT: 1.0nm
LAMP CHANGE: 325 nm

	PEAKS									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λ nm	325.0	340.0	389.0							
ABS	0.351	0.327	0.447							



Bileşik (3) ün UV Spektrumu

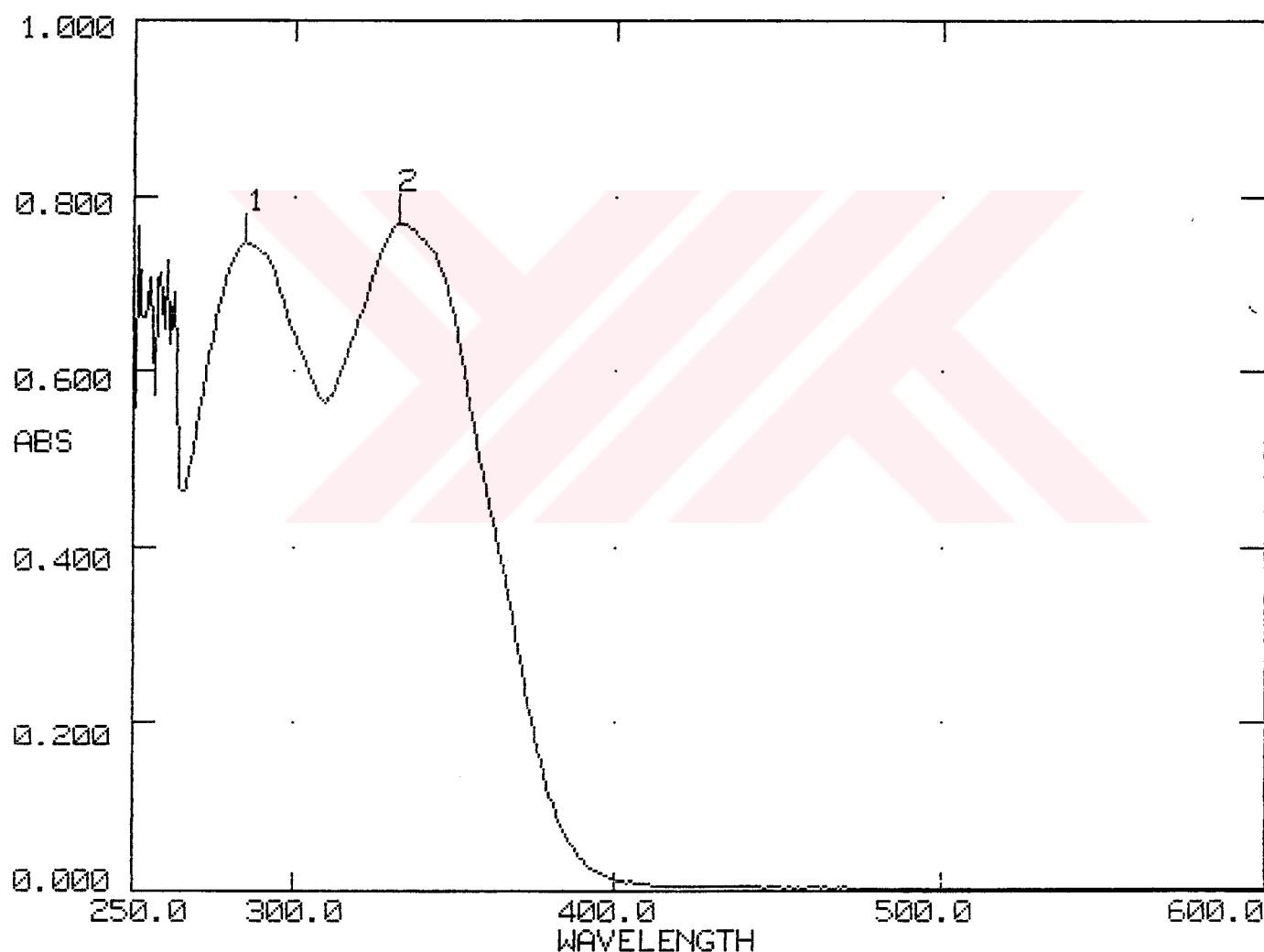
UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE SPECTROMETER v3.00 PAGE 1

DATE: 20/12/00
ID:TIME: 11:21:20
OPERATOR:

SERIAL No: 022004

SCAN TYPE: INTELLISCAN
BASELINE: USERSPEED: NORMAL
BANDWIDTH: 2.0nmDATA INT: 1.0nm
LAMP CHANGE: 325 nm

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λ nm	285.0	333.0								
ABS	0.748	0.770								



Bileşik (1a) in UV Spektrumu

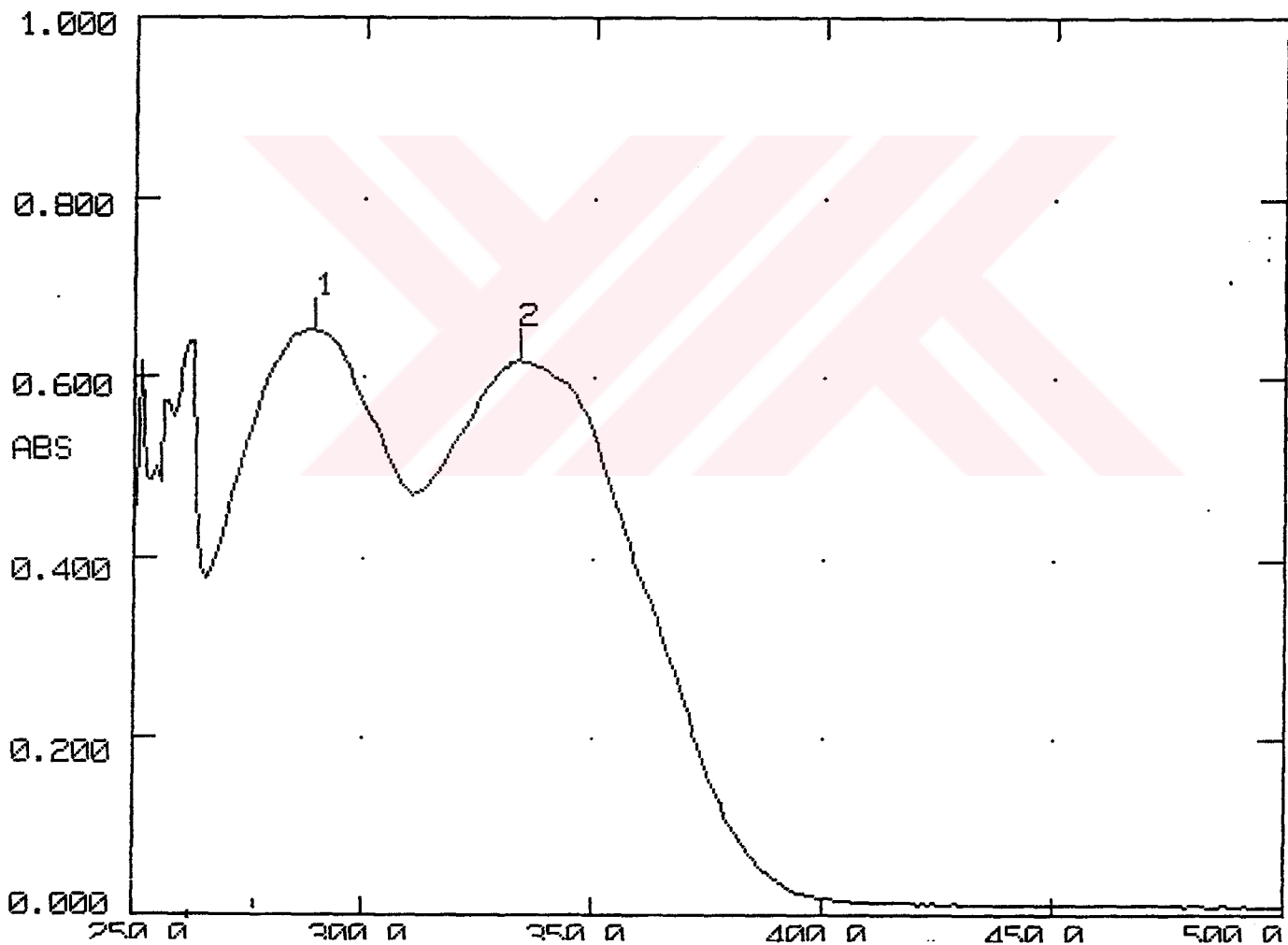
UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE SPECTROMETER V3.00 PAGE 1

DATE: 20/12/00
ID:TIME: 10:48:30
OPERATOR:

SERIAL No: 022004

SCAN TYPE: INTELLISCAN
BASELINE: USERSPEED: NORMAL
BANDWIDTH: 2.0nmDATA INT: 1.0nm
LAMP CHANGE: 325 nm

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λ nm	289.0	334.0								
ABS	0.653	0.620								



Bileşik (1b) nin UV Spektrumu

UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE SPECTROMETER v3.00 PAGE 1

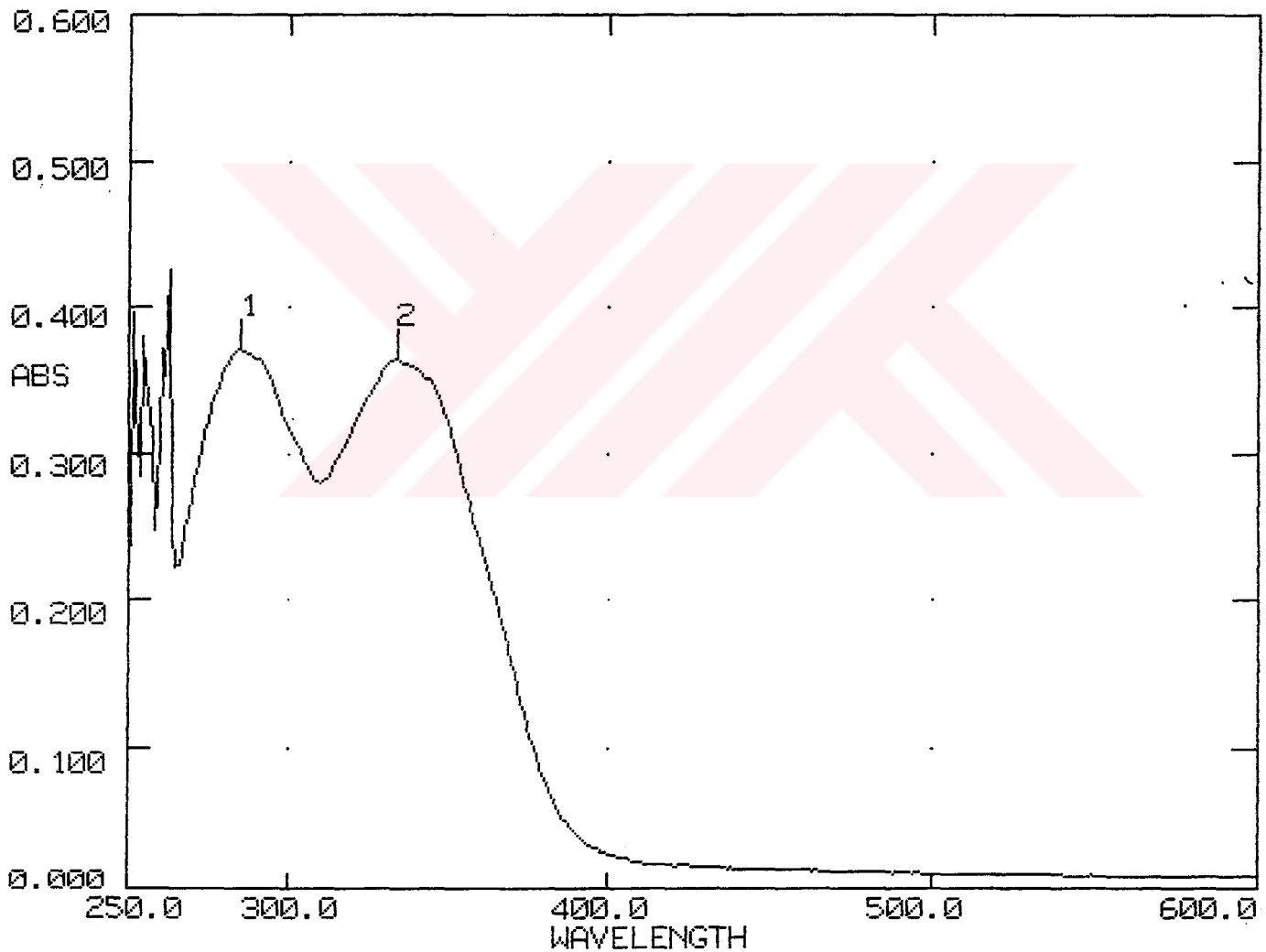
DATE: 20/12/00
ID:TIME: 09:31:46
OPERATOR:

SERIAL No: 022004

SCAN TYPE: INTELLISCAN
BASELINE: USERSPEED: NORMAL
BANDWIDTH: 2.0nmDATA INT: 1.0nm
LAMP CHANGE: 325 nm

PEAKS

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λ nm	285.0	334.0								
ABS	0.372	0.366								



Bileşik (1c) nin UV Spektrumu

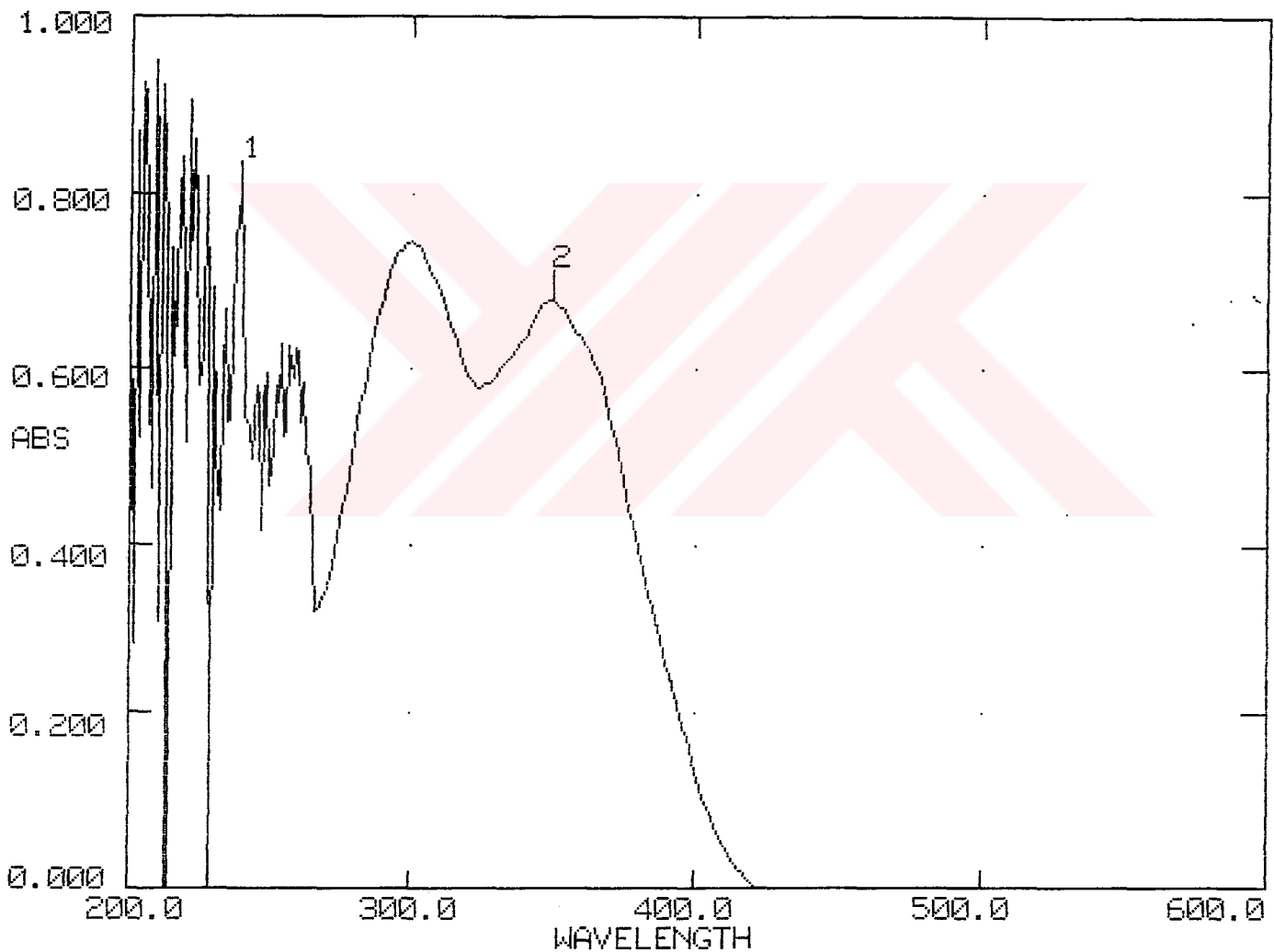
UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE SPECTROMETER V3.00 PAGE 1

DATE: 21/12/00
ID:TIME: 08:47:18
OPERATOR:

SERIAL No: 022004

SCAN TYPE: INTELLISCAN
BASELINE: DEFAULTSPEED: NORMAL
BANDWIDTH: 2.0nmDATA INT: 1.0nm
LAMP CHANGE: 325 nm

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λ nm	239.0	350.0								
ABS	0.803	0.680								



Bileşik (2a) nın UV Spektrumu

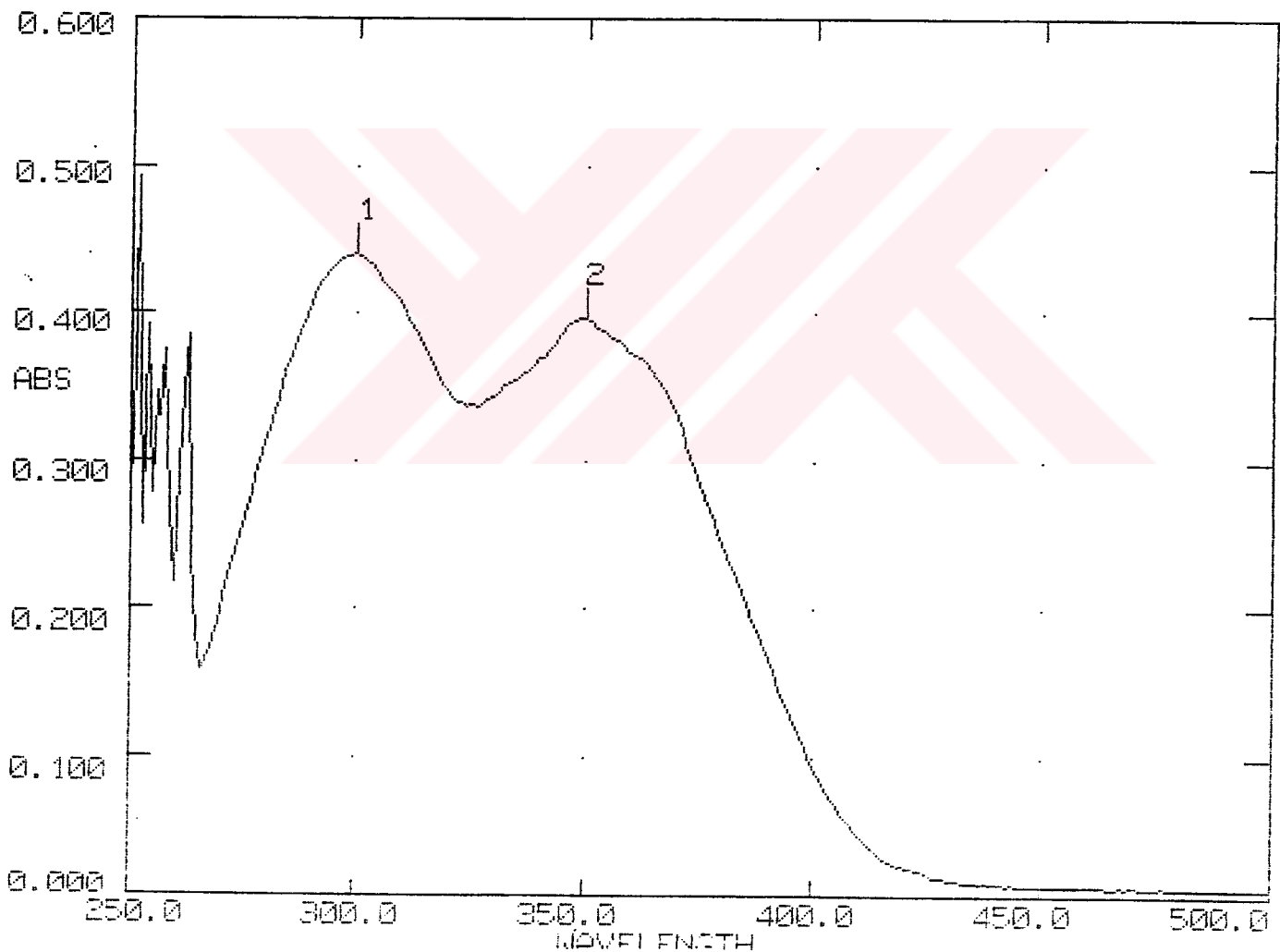
UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE SPECTROMETER v3.00 PAGE 1

DATE: 20/12/00
ID:TIME: 09:15:30
OPERATOR:

SERIAL No: 022004

SCAN TYPE: INTELLISCAN
BASELINE: USERSPEED: NORMAL
BANDWIDTH: 2.0nmDATA INT: 1.0nm
LAMP CHANGE: 325 nm

	PEAKS									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λ nm	300.0	350.0								
ABS	0.441	0.398								



Bileşik (2b) in UV Spektrumu

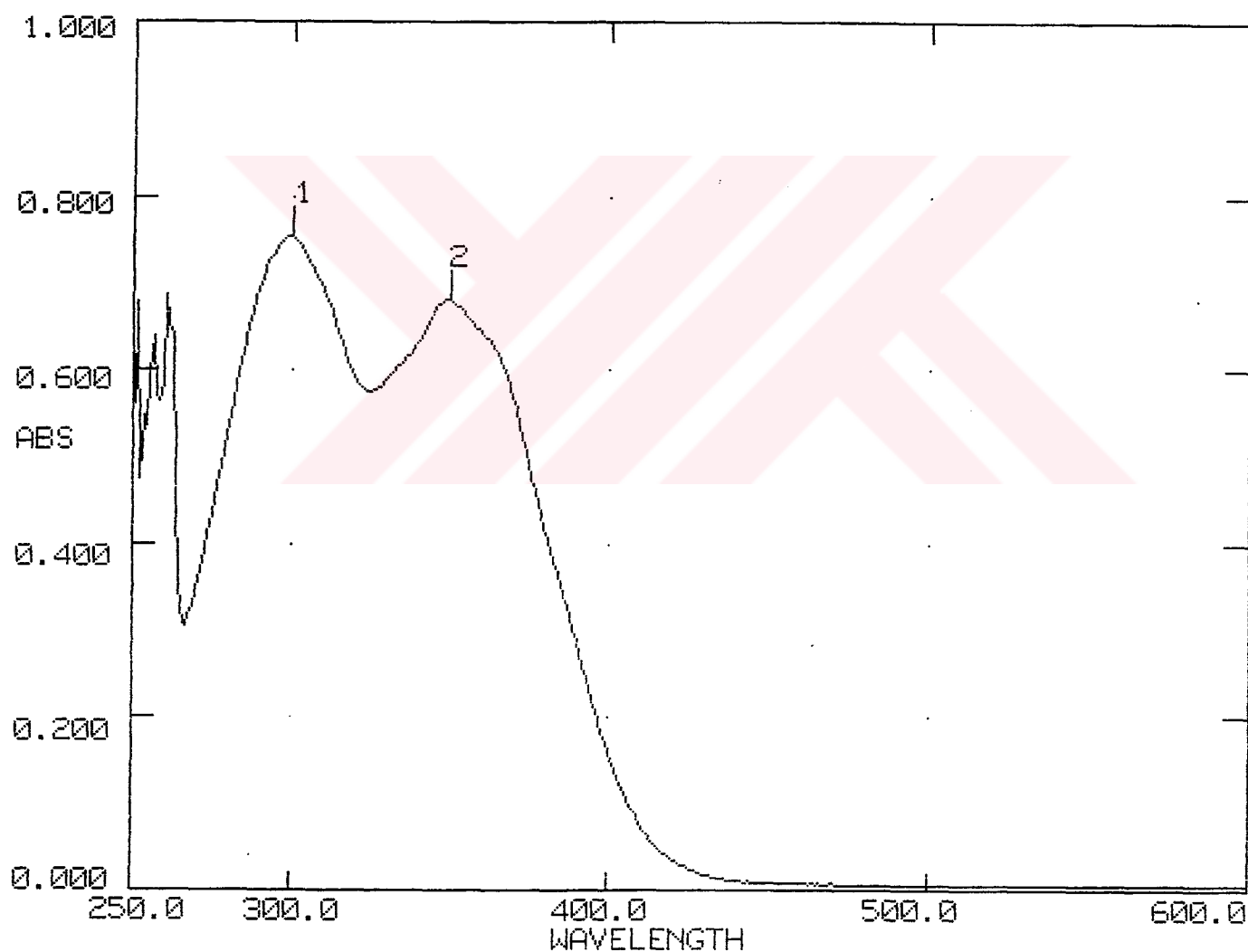
UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE SPECTROMETER v3.00 PAGE 1

DATE: 20/12/00
ID:TIME: 10:41:52
OPERATOR:

SERIAL No: 022004

SCAN TYPE: INTELLISCAN
BASELINE: USERSPEED: NORMAL
BANDWIDTH: 2.0nmDATA INT: 1.0nm
LAMP CHANGE: 325 nm

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λ nm	300.0	350.0								
ABS	0.755	0.682								



Bileşik (2c) in UV Spektrumu

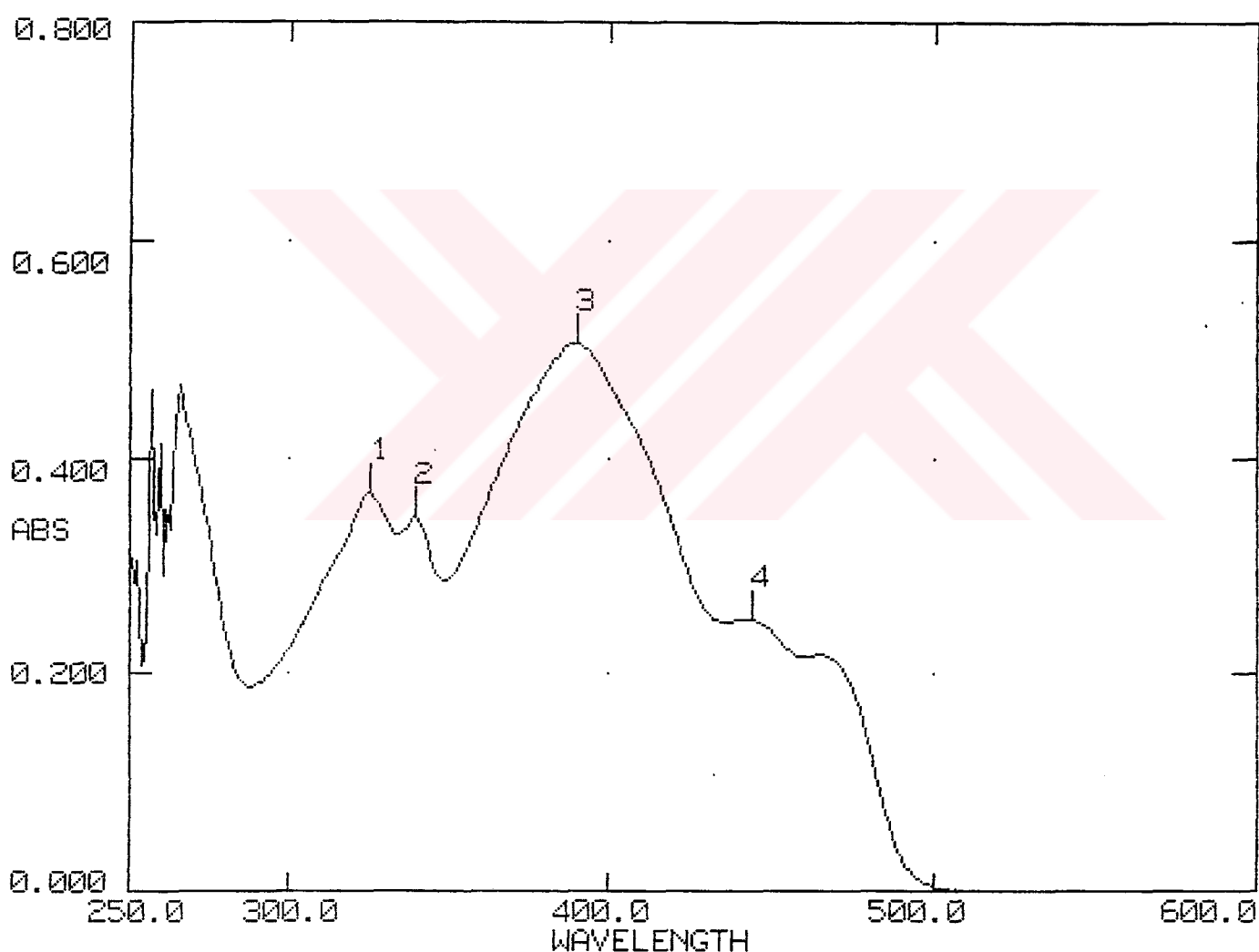
UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE SPECTROMETER v3.00 PAGE 1

DATE: 21/12/00
ID:TIME: 08:20:54
OPERATOR:

SERIAL No: 022004

SCAN TYPE: INTELLISCAN
BASELINE: USERSPEED: NORMAL
BANDWIDTH: 2.0nmDATA INT: 1.0nm
LAMP CHANGE: 325 nm

	PEAKS									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λ nm	326.0	340.0	390.0	444.0						
ABS	0.369	0.346	0.506	0.253						



Bileşik (3a) in UV Spektrumu

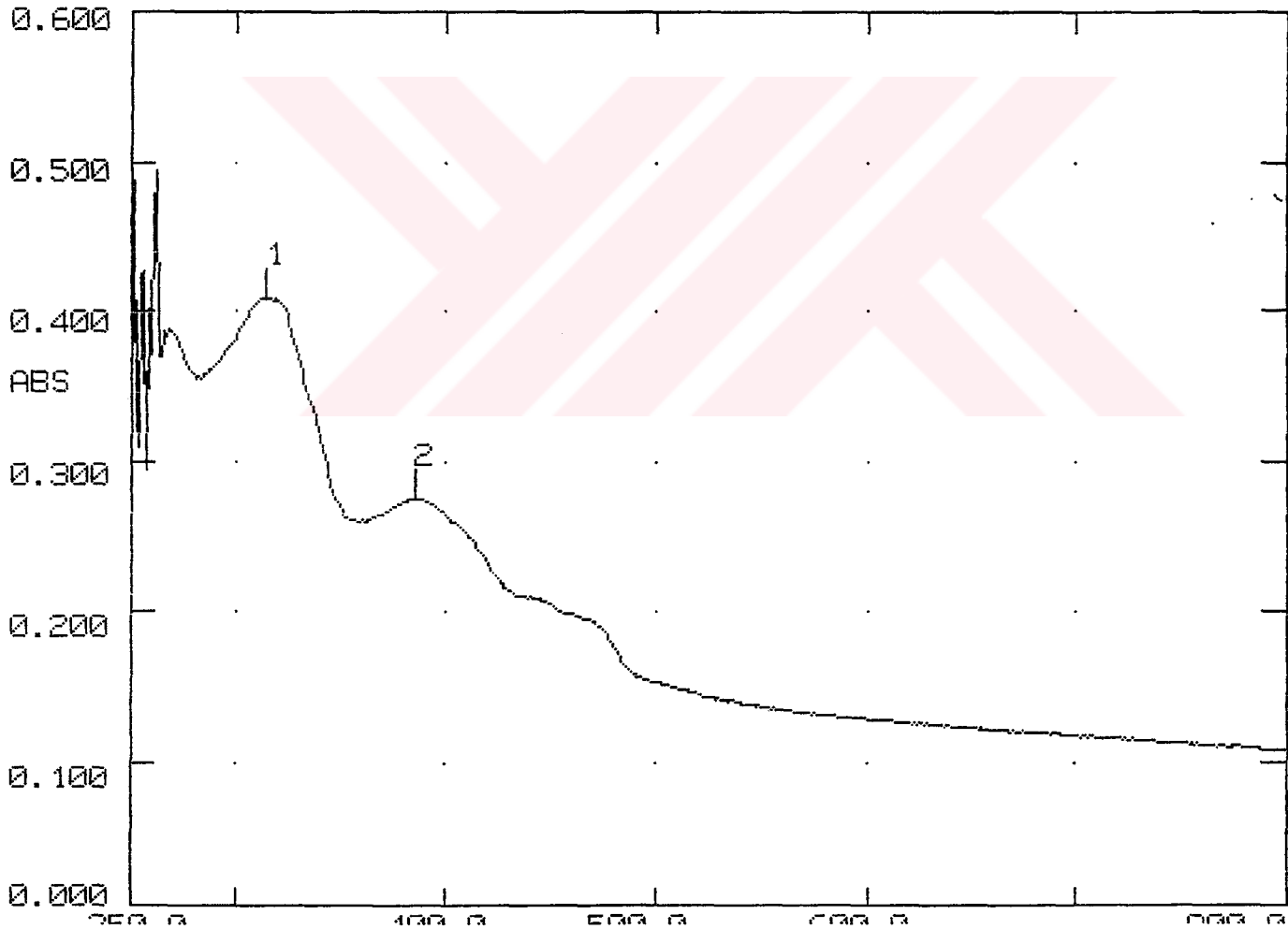
UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE SPECTROMETER v3.00 PAGE 1

DATE: 20/12/00
ID:TIME: 11:00:24
OPERATOR:

SERIAL No: 022004

SCAN TYPE: INTELLISCAN
BASELINE: USERSPEED: NORMAL
BANDWIDTH: 2.0nmDATA INT: 1.0nm
LAMP CHANGE: 325 nm

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λ nm	315.0	386.0								
ABS	0.409	0.275								



Bileşik (3b) nin UV Spektrumu

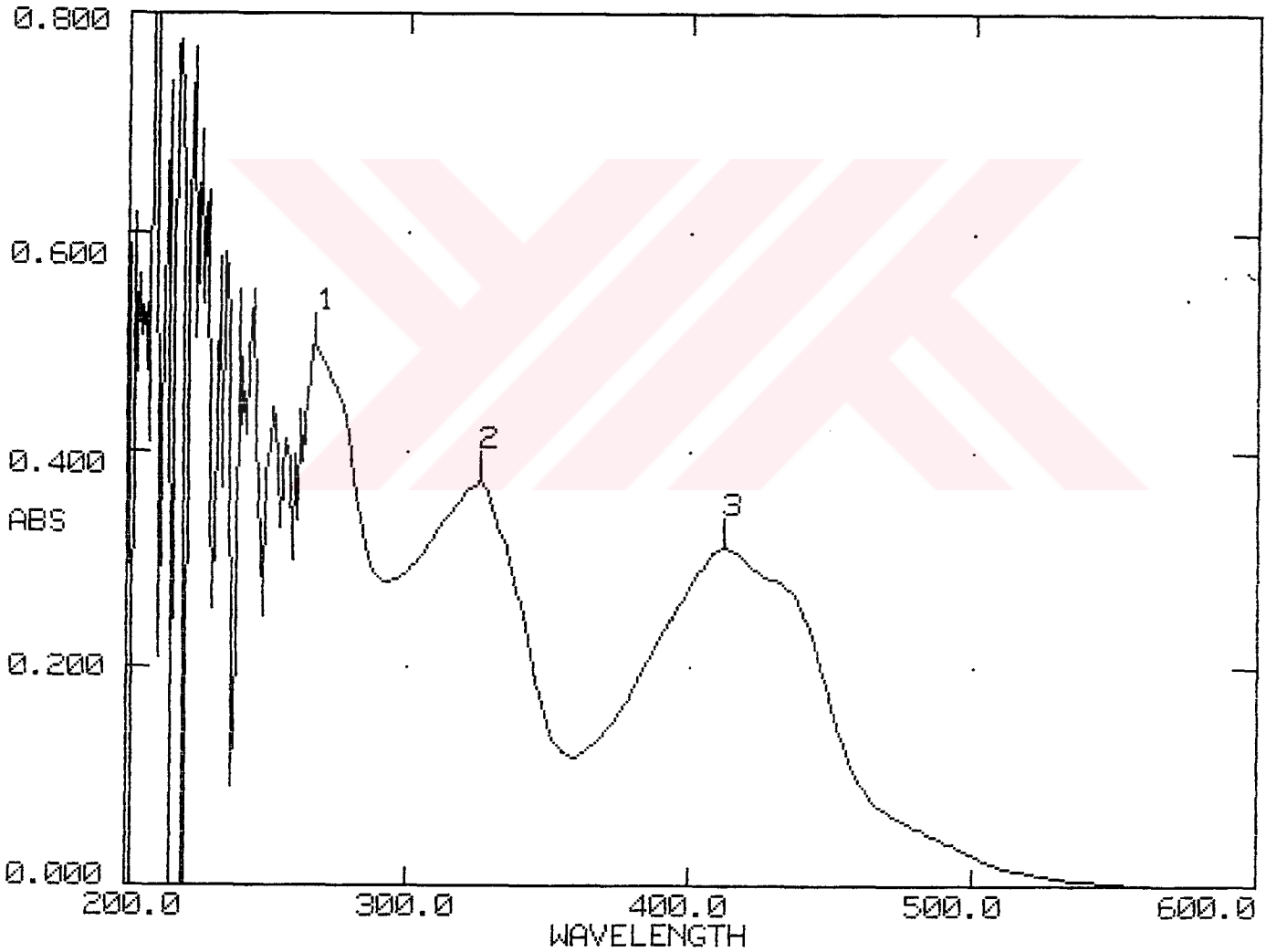
UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE SPECTROMETER v3.00 PAGE 1

DATE: 21/12/00
ID:TIME: 08:53:44
OPERATOR:

SERIAL No: 022004

SCAN TYPE: INTELLISCAN
BASELINE: DEFAULTSPEED: NORMAL
BANDWIDTH: 2.0nmDATA INT: 1.0nm
LAMP CHANGE: 325 nm

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λ nm	267.0	326.0	412.0							
ABS	0.499	0.373	0.312							



Bileşik (3c) nin UV Spektrumu