

**AROMATİK NİTRO BİLEŞİKLERİNİN İNDİRGENMESİYLE
HAZIRLANAN AMİNLERDEN YENİ SCHIFF BAZLARININ VE
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, POTANSİYOMETRİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Koray SÜRÜCÜOĞLU

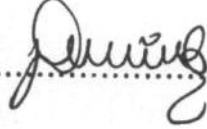
**DOKTORA TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2008
ANKARA**

Koray SÜRÜCÜOĞLU tarafından hazırlanan AROMATİK NİTRO BİLEŞİKLERİNİN İNDİRGENMESİYLE HAZIRLANAN YENİ SCHIFF BAZLARININ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, POTANSİYOMETRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Perihan GÜRKAN
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

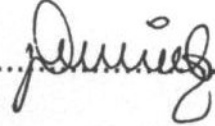

.....

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Zeynel KILIÇ
Anorganik Kimya, Ankara Üniversitesi


.....

Prof. Dr. Perihan GÜRKAN
Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi


.....

Prof. Dr. Beytiye ÖZGÜN
Organik Kimya, Gazi Üniversitesi


.....

Prof. Dr. Nurcan KARACAN
Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi


.....

Prof. Dr. Nilgün ANCIN
Anorganik Kimya, Ankara Üniversitesi


.....

27/06/2008

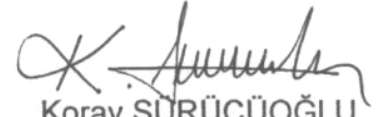
Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN V.
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü


.....

TEZ BİLDİRİMİ

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


Koray SÜRÜCÜOĞLU

**AROMATİK NİTRO BİLEŞİKLERİNİN İNDİRGENMESİYLE HAZIRLANAN
AMİNLERDEN YENİ SCHİFF BAZLARININ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, POTANSİYOMETRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
(Doktora Tezi)**

Koray SÜRÜCÜOĞLU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Haziran 2008

ÖZET

Bu çalışmada, 5-(2-nitrofenil) furfural ile 5-nitrotiyofen 2-aldehit'in o-aminofenol, 2-amino-4-klorfenol ve 2-amino-p-kresol ile etkileştirilmesi sonucu altı nitro Schiff bazı sentezlendi. Bu Schiff bazlarının nitro grupları $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ile indirgendi. Elde edilen amino bileşiklerinin 2-hidroksi-1-naftaldehit ile tepkimesinden sonra altı adet yeni asimetrik diimin bileşiği ve bunların Ni(II) kompleksleri sentezlendi. Ligant ve komplekslerin yapıları element analizi, spektroskopik yöntemler, TGA, manyetik duyarlılık ve iletkenlik ölçümleri ile aydınlatıldı. İkisi hariç, tüm komplekslerin dimerik yapıda olduğu görüldü. Tüm kompleksler için kare düzlem geometri önerildi.

Elde edilen Schiff bazlarının ve diimin bileşiklerinin protonlanma sabitleri ile Ni(II) komplekslerinin kararlılık sabitleri 1:1 etanol-su ortamında $25 \pm 0,1$ °C'ta potansiyometrik olarak belirlendi. Protonlanma ve kararlılık sabitlerine sübstitüentlerin etkileri tartışıldı.

Bilim Kodu : 201.1.005
Anahtar Kelimeler : Asimetrik diimin bileşikleri, Ni(II) kompleksleri,
Schiff bazları, indirgeme, Nitro grubunun
indirgenmesi, protonlanma ve kararlılık sabitleri
Sayfa Adedi : 180
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Perihan GÜRKAN

**SYNTHESIS OF NEW SCHIFF BASES AND THEIR METAL COMPLEXES
FROM AMINES PREPARED WITH REDUCTION OF AROMATIC NITRO
COMPOUNDS, INVESTIGATION OF POTENTIOMETRIC PROPERTIES
(Ph. D. Thesis)**

Koray SÜRÜCÜOĞLU

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2008

ABSTRACT

In the present study, six nitro Schiff bases were synthesized from the reaction of 5-(2-nitrophenyl) furfural and 5-nitrothiophene-2-aldehyde with o-aminophenol, 2-amino-5-klorophenol and 2-amino-p-cresol. The nitro groups these Schiff bases were reduced with Na₂S₂O₄. After the amino compounds obtained were reacted with 2-hydroxy-1-naphthaldeyde, six new asymmetric diimine compounds and their Ni(II) complexes were synthesized. The structures of the ligands and the complexes were characterized by elemental analysis, spectroscopic methods, TGA, magnetic susceptibility and conductivity measurements. All of complexes, except two, were found to have dimeric structure. Square planer geometry for all the complexes were suggested.

Protonation constants of the Schiff bases and diimine ligands and stability constants of the complexes have been determined potentiometrically in 1:1 ethanol-water medium at 25 ± 0,1 °C. Effects of substituents on the protonation and stability constants were discussed.

Science Code : 201.1.005
Key Words : Asymmetric diimine compounds, Ni(II) complexes,
Schiff bases, reduction, reduction of NO₂ group,
protonation and stability constants
Page Number : 180
Adviser : Prof. Dr. Perihan GÜRKAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca benden yardımını ve ilgisini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Perihan GÜRKAN' a, TGA analizlerinin alınmasını sağlayan sayın hocam Prof. Dr. Orhan ATAKOL' a bilgisiyle yanımda olan sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Nurşen SARI'ya, birçok konuda yardımlarını gördüğüm arkadaşlarım Arş. Gör. Özlem GÜNGÖR ve Murat ŐİPAL'a, çalışmamı 05/2005-37 ve 05/2006-47 no'lu projelerle maddi olarak destekleyen Gazi Üniversitesi BAP birimine teşekkürü borç bilirim.

Manevi anlamda her zaman yanımda olan, bana güç ve destek veren eşim Demet SÜRÜCÜOĞLU, annem Gülten SÜRÜCÜOĞLU, babam Ali Arif SÜRÜCÜOĞLU, kardeşim Duygu ERASLAN ve eşi Levent ERASLAN'a teşekkür ederim.

Doğumuyla bana dünyaları veren canım kızım Damla SÜRÜCÜOĞLU'na ayrıca çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	10
2.1. Schiff Bazları	10
2.2. Diimin Bileşikleri ve Nikel Kompleksleri.....	11
2.2.1. Simetrik diimin bileşikleri	11
2.2.2. Asimetrik diimin bileşikleri	15
2.3. Aromatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinde Kullanılan Yöntemler ..	20
2.4. İndirgen Madde $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	29
2.4.1. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 'ün nitro bileşiklerinin indirgenmesinde kullanımı.....	32
2.5. Potansiyometri	35
2.5.1. Kararlılık sabitinin tanımı ve önemi	36
2.5.2. Konsantrasyon değişkenleri ve tayini.....	37
2.5.3. Kararlılık sabitlerinin belirlenmesinde potansiyometrik yöntem.....	40
2.5.4. Proton ligant kararlılık sabitlerinin bulunması.....	40
2.5.5. Metal ligant kararlılık sabitlerinin bulunması	41
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER	43
3.1. Schiff Bazları ve Nikel Kompleksleri.....	43
3.1.1. Kullanılan maddeler ve çözücüler	43
3.1.2. Analizler için kullanılan cihazlar.....	43

	Sayfa
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
4.1. Schiff Bazları ve Nikel Komplekslerinin Sentezi.....	45
4.1.1. 5-(2-nitrofenil)-2-furiliden-2-hidroksianilin Schiff bazı(SB-1)	45
4.1.2. L-1 ligantı	46
4.1.3. L-1-Ni kompleksi	47
4.1.4. 5-(2-nitrofenil)-2-furiliden-2-hidroksi-5-kloroanilin (SB-2)	47
4.1.5. L-2 ligantı	48
4.1.6. L-2-Ni kompleksi	49
4.1.7. 5-(2-nitrofenil)-2-furiliden-2-hidroksi-5-metilanilin (SB-3)	49
4.1.8. L-3 ligantı	50
4.1.9. L-3-Ni kompleksi	50
4.1.10. 5-nitrotiyoliden-2-hidroksianilin Schiff bazı (SB-4)	51
4.1.11. L-4 ligantı	51
4.1.12. L-4-Ni kompleksi	52
4.1.13. 5-nitrotiyoliden-2-hidroksi-5-kloroanilin Schiff bazı (SB-5)	53
4.1.14. L-5-ligantı.....	53
4.1.15. L-5-Ni kompleksi	54
4.1.16. 5-nitrotiyoliden-2-hidroksi-5-metilanilin Schiff bazı (SB-6)	55
4.1.17. L-6 ligantı	55
4.1.18. L-6-Ni kompleksi	56
4.2. Potansiyometri	57
4.2.1. Çözeltiler	57
4.2.2. Titrasyonlar.....	58
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	60
5.1. Schiff Bazları ve Nikel Kompleksleri.....	64
5.1.1. 5-(2-nitrofenil)-2-furiliden-2-hidroksianilin Schiff bazı (SB-1)....	64
5.1.2. L-1 ligantı	66
5.1.3. L-1-Ni kompleksi	69

	Sayfa
5.1.4. 5-(2-nitrofenil)-2-furiliden-2-hidroksi-5-kloroanilin(SB-2).....	72
5.1.5. L-2 ligantı	74
5.1.6. L-2-Ni kompleksi	77
5.1.7. 5-(2-nitrofenil)-2-furiliden-2-hidroksi-5-metilanilin (SB-3).....	79
5.1.8. L-3 ligantı	81
5.1.9. L-3-Ni kompleksi	84
5.1.10. 5-nitrotiyoliden-2-hidroksianilin Schiff bazı (SB-4).....	87
5.1.11. L-4 ligantı	87
5.1.12. L-4-Ni kompleksi	90
5.1.13. 5-nitrotiyoliden-2-hidroksi-5-kloroanilin Schiff bazı (SB-5).....	92
5.1.14. L-5-ligantı.....	92
5.1.15. L-5-Ni kompleksi	95
5.1.16. 5-nitrotiyoliden-2-hidroksi-5-metilanilin Schiff bazı (SB-6).....	97
5.1.17. L-6 ligantı	98
5.1.18. L-6-Ni kompleksi	100
5.2. Diimin Ligantlarının ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumlarında Süstitüent Etkilerinin İncelenmesi.....	104
5.3. Potansiyometrik Kısım Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	105
5.3.1. Schiff bazları ve diimin ligantlarının protonlanma sabitlerine süstitüent etkilerinin incelenmesi	105
5.3.2. Diimin ligant komplekslerinin metal ligant kararlılık sabitleri.....	109
5.3.3. Komplekslerin metal-ligant kararlılık sabitlerine süstitüent etkilerinin incelenmesi	113
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	114
6.1. Schiff Bazları ve Nikel Kompleksleri.....	114
6.2. Potansiyometrik Kısım.	114
6.3. Öneriler	115
KAYNAKLAR	116

Sayfa

EKLER.....	124
EK-1 Bileşik (SB-1) ve (L-1)'in IR spektrumları	125
EK-2 Bileşik (SB-1)'in ¹ H-NMR spektrumu	126
EK-3 Bileşik (SB-1)'in ¹³ C-NMR spektrumu	127
EK-4 Bileşik (L-1)'in LC-MS spektrumu.....	128
EK-5 Bileşik (L-1)'in ¹ H-NMR spektrumu.....	129
EK-6 Bileşik (L-1)'in ¹³ C-NMR spektrumu.	130
EK-7 Bileşik (L-1-Ni)'nin IR spektrumu ve TGA eğrisi	131
EK-8 Bileşik (L-1-Ni)'nin LC-MS spektrumu.	132
EK-9 Bileşik (SB-2) ve (L-2)'nin IR spektrumları	133
EK-10 Bileşik (SB-2)'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	134
EK-11 Bileşik (SB-2)'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	135
EK-12 Bileşik (L-2)'nin LC-MS spektrumu	136
EK-13 Bileşik (L-2)'nin ¹ H-NMR spektrumu	137
EK-14 Bileşik (L-2)'nin ¹³ C-NMR spektrumu	138
EK-15 Bileşik (L-2-Ni)'nin IR spektrumu ve TGA eğrisi	139
EK-16 Bileşik (L-2-Ni)'nin LC-MS spektrumu	140
EK-17 Bileşik (SB-3) ve (L-3)'ün IR spektrumları	141
EK-18 Bileşik (SB-3)'ün LC-MS spektrumu	142
EK-19 Bileşik (SB-3)'ün ¹ H-NMR spektrumu	143
EK-20 Bileşik (SB-3)'ün ¹³ C-NMR spektrumu	144
EK-21 Bileşik (L-3)'ün LC-MS spektrumu	145
EK-22 Bileşik (L-3)'ün ¹ H-NMR spektrumu	146
EK-23 Bileşik (L-3)'ün ¹³ C-NMR spektrumu	147
EK-24 Bileşik (L-3-Ni)'nin IR spektrumu ve TGA eğrisi	148
EK-25 Bileşik (L-3-Ni)'nin LC-MS spektrumu	149
EK-26 Bileşik (SB-4) ve (L-4)'ün IR spektrumları	150
EK-27 Bileşik (L-4)'ün LC-MS spektrumu	151
EK-28 Bileşik (L-4)'ün ¹ H-NMR spektrumu	152
EK-29 Bileşik (L-4)'ün ¹³ C-NMR spektrumu	153
EK-30 Bileşik (L-4-Ni)'nin IR spektrumu ve TGA eğrisi	154
EK-31 Bileşik (L-4-Ni)'nin LC-MS spektrumu	155
EK-32 Bileşik (SB-5) ve (L-5)'in IR spektrumları	156
EK-33 Bileşik (L-5)'in LC-MS spektrumu	157
EK-34 Bileşik (L-5)'in ¹ H-NMR spektrumu	158
EK-35 Bileşik (L-5)'in ¹³ C-NMR spektrumu	159
EK-36 Bileşik (L-5-Ni)'nin IR spektrumu ve TGA eğrisi	160
EK-37 Bileşik (L-5-Ni)'nin LC-MS spektrumu.	161
EK-38 Bileşik (SB-6) ve (L-6)'nin IR spektrumları	162
EK-39 Bileşik (L-6)'nin LC-MS spektrumu	163
EK-40 Bileşik (L-6)'nin ¹ H-NMR spektrumu	164
EK-41 Bileşik (L-6)'nin ¹³ C-NMR spektrumu	165
EK-42 Bileşik (L-6-Ni)'nin IR spektrumu ve TGA eğrisi.	166
EK-43 Bileşik (L-6-Ni)'nin LC-MS spektrumu	167
EK-44 SB-1 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması.	168

Sayfa

EK-45 L-1 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması	169
EK-46 SB-2 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması	170
EK-47 L-2 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması	171
EK-48 SB-3 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması	172
EK-49 L-3 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması	173
EK-50 SB-4 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması	174
EK-51 L-4 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması	175
EK-52 SB-5 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması	176
EK-53 L-5 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması	177
EK-54 SB-6 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması	178
EK-55 L-6 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması	179
ÖZGEÇMİŞ	180

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Ligantların ve komplekslerin açık formülleri ile sembolleri.....	5
Çizelge 5.1. Ligantların ve komplekslerin element analiz sonuçları ile bazı fiziksel özellikleri.....	61
Çizelge 5.2. Bileşik (SB-1)'in önemli IR titreşim frekansları.....	64
Çizelge 5.3. Bileşik (SB-1)'in ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri	65
Çizelge 5.4. Bileşik (L-1)'in önemli IR titreşim frekansları	67
Çizelge 5.5. Bileşik (L-1)'in ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri.....	68
Çizelge 5.6. Bileşik (L-1-Ni)'nin önemli IR titreşim frekansları.....	70
Çizelge 5.7. Bileşik (SB-2)'nin önemli IR titreşim frekansları.....	72
Çizelge 5.8. Bileşik (SB-2)'nin ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri	73
Çizelge 5.9. Bileşik (L-2)'nin önemli IR titreşim frekansları.....	75
Çizelge 5.10. Bileşik (L-2)'nin ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri.....	75
Çizelge 5.11. Bileşik (L-2-Ni)'nin önemli IR titreşim frekansları.....	78
Çizelge 5.12. Bileşik (SB-3)'ün önemli IR titreşim frekansları.....	80
Çizelge 5.13. Bileşik (SB-3)'ün ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri.....	80
Çizelge 5.14. Bileşik (L-3)'ün önemli IR titreşim frekansları	82
Çizelge 5.15. Bileşik (L-3)'ün ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri.....	82
Çizelge 5.16. Bileşik (L-3-Ni)'nin önemli IR titreşim frekansları.....	85
Çizelge 5.17. Bileşik (L-3-Ni)'nin ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri.....	86
Çizelge 5.18. Bileşik (SB-4)'ün önemli IR titreşim frekansları.....	87
Çizelge 5.19. Bileşik (L-4)'ün önemli IR titreşim frekansları	88
Çizelge 5.20. Bileşik (L-4)'ün ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri.....	89
Çizelge 5.21. Bileşik (L-4-Ni)'nin önemli IR titreşim frekansları.....	91
Çizelge 5.22. Bileşik (SB-5)'in önemli IR titreşim frekansları.....	92
Çizelge 5.23. Bileşik (L-5)'in önemli IR titreşim frekansları.....	93
Çizelge 5.24. Bileşik (L-5)'in ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri.....	94
Çizelge 5.25. Bileşik (L-5-Ni)'nin önemli IR titreşim frekansları.....	96

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.26. Bileşik (SB-6)'nın önemli IR titreşim frekansları	97
Çizelge 5.27. Bileşik (L-6)'nın önemli IR titreşim frekansları	98
Çizelge 5.28. Bileşik (L-6)'nın ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri	99
Çizelge 5.29. Bileşik (L-6-Ni)'nin önemli IR titreşim frekansları.....	101
Çizelge 5.30. Bileşik (L-6-Ni)'nin ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri.....	102
Çizelge 5.31. Ligantların ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri .	104
Çizelge 5.32. Tek imin grubu içeren ligantların proton-ligant kararlılık sabitleri	105
Çizelge 5.33. Diimin grubu içeren ligantların proton-ligant kararlılık sabitleri	107
Çizelge 5.34. L-1-Ni kompleksine ait KOH hacmi, \bar{n} , pL ve logK değerleri .	110
Çizelge 5.35. L-2-Ni kompleksine ait KOH hacmi, \bar{n} , pL ve logK değerleri .	110
Çizelge 5.36. L-3-Ni kompleksine ait KOH hacmi, \bar{n} , pL ve logK değerleri .	111
Çizelge 5.37. L-4-Ni kompleksine ait KOH hacmi, \bar{n} , pL ve logK değerleri .	111
Çizelge 5.38. L-5-Ni kompleksine ait KOH hacmi, \bar{n} , pL ve logK değerleri .	112
Çizelge 5.39. L-6-Ni kompleksine ait KOH hacmi, \bar{n} , pL ve logK değerleri .	112
Çizelge 5.40. Komplekslerin metal-ligant kararlılık sabitleri.....	113

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İndirgeme metodu için model sistem.....	34
Şekil 4.1. SB-1 Schiff bazı.....	45
Şekil 4.2. L-1 ligantı	46
Şekil 4.3. SB-2 Schiff bazı.....	47
Şekil 4.4. L-2 ligantı	47
Şekil 4.5. SB-3 Schiff bazı.....	49
Şekil 4.6. L-3 ligantı	50
Şekil 4.7. SB-4 Schiff bazı.....	51
Şekil 4.8. L-4 ligantı	51
Şekil 4.9. SB-5 Schiff bazı.....	53
Şekil 4.10. L-5 ligantı	53
Şekil 4.11. SB-6 Schiff bazı.....	55
Şekil 4.12. L-6 ligantı	55
Şekil 4.13. Potansiyometrik titrasyon hücresi.....	58
Şekil 5.1. SB-1 Schiff bazı.....	64
Şekil 5.2. L-1 ligantı	66
Şekil 5.3. L-1-Ni kompleksi.....	69
Şekil 5.4. L-1-Ni kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	71
Şekil 5.5. SB-2 Schiff bazı.....	72
Şekil 5.6. L-2 ligantı	74
Şekil 5.7. L-2-Ni kompleksi.....	77
Şekil 5.8. SB-3 Schiff bazı.....	79
Şekil 5.9. L-3 ligantı	81
Şekil 5.10. L-3-Ni kompleksi.....	84
Şekil 5.11. L-3-Ni kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	85
Şekil 5.12. SB-4 Schiff bazı.....	87
Şekil 5.13. L-4 ligantı	87

Şekil	Sayfa
Şekil 5.14. L-4-Ni kompleksi.....	87
Şekil 5.15. SB-5 Schiff bazı.....	92
Şekil 5.16. L-5 ligantı	92
Şekil 5.17. L-5-Ni kompleksi.....	95
Şekil 5.18. SB-6 Schiff bazı.....	97
Şekil 5.19. L-6 ligantı	98
Şekil 5.20. L-6-Ni kompleksi.....	100
Şekil 5.21. L-6-Ni kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	102

SİMGELER VE KISALTMALAR

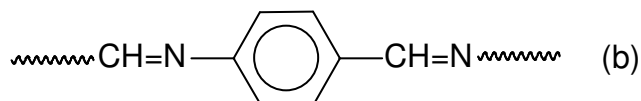
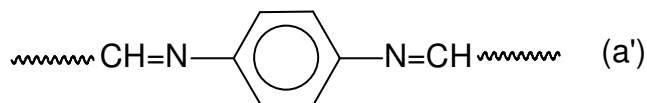
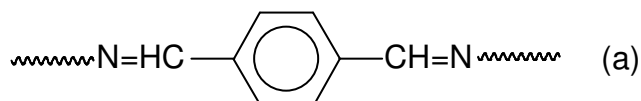
Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
C_L	Ligantın başlangıç derişimi (M)
C_M	Metalin başlangıç derişimi (M)
ζ	Çoklu pik
E^0	Kuvvetli asit derişimi (M)
i	İkili pik
$\log K$	Kararlılık sabitinin logaritması
N	Baz çözeltisinin derişimi (M)
\tilde{n}	Komplekslerin oluşma derecesi
μ	Manyetik moment (BM)
Ω	İletkenlik
pL	Ligant derişiminin eksi logaritması
δ	Düzlem içi bükülme
S	Standart sapma
t	Tekli pik
Σz_i	İpso, -o, -m ve -p konumundaki süstitüentlerin etkisi
v	Gerilme titreşimi
V^0	Titrasyon çözeltisinin başlangıç hacmi(mL)
Kısaltma	Açıklama
IR	Infared spektroskopisi
LC-MS	Sıvı kromatografi kütle spektrometresi
NMR	Nükleer manyetik rezonans
TGA	Termogravimetrik analiz

1. GİRİŞ

Schiff bazları, primer aminlerin aldehitlere aldo katılma reaksiyonları veya ketonlardaki karbonil grubuyla tepkimesi sonucunda oluşan bileşiklerdir. İmin grubu içeren bu bileşikler azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle Lewis bazı olarak davranırlar. Schiff bazlarını 1869 yılında ilk kez Alman kimyacı H.Schiff sentezlemiştir [1]. İmin bileşikleri H.Schiff' in adına istinaden Schiff bazları olarak adlandırılmaktadır. Ligant olarak ise 1930 yılında Pfeiffer tarafından kullanılmıştır [2].

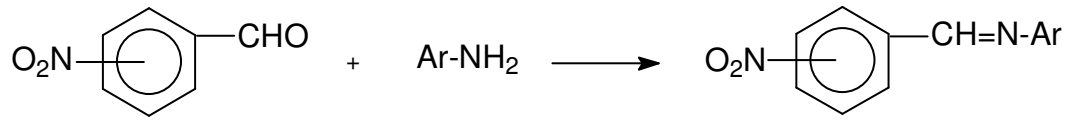
Birden fazla imin grubu içeren Schiff bazları yapılarındaki donör sayısına bağlı olarak çok dişli olarak davranabildiklerinden ilginçtir. Aromatik diimin bileşikleri bu bileşiklere örnek olup iki tane azometin bağı içeren ligantlardır. Bu ligantlar azometin bağlarını oluşturan karbon ve azot atomlarının moleküldeki konumlarına göre simetrik (a ve a') ve asimetrik (b) diimin bileşikleri olarak iki grupta incelenebilir.



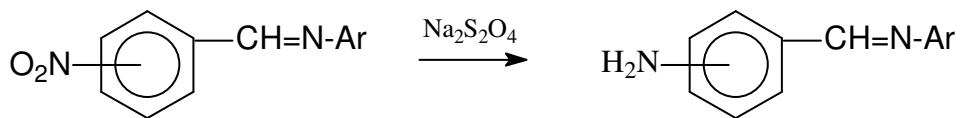
Simetrik diimin bileşikleri -o, -m veya -p dialdehitlerin birer molü ile iki mol aminden (a) veya diaminlerin birer molü ile iki mol aldehitten elde edilir (a') ve literatürde pek çok örneği bilinmektedir. Simetrik diimin bileşikleri ile ilgili kaynak araştırması 2.Bölüm'de verilmektedir.

Asimetrik diimin bileşikleri (b) ise aynı aromatik halkada hem amin hem de aldehit grubu içeren bir çıkış maddesi gerektirirler ve bu nedenle direkt olarak elde edilemezler. Diimin bileşikleri üç aşamalı yeni bir yöntem kullanılarak elde edilmiştir. Bu bileşiklerle ilgili literatürdeki ilk çalışma [3] grubumuza ait olup asimetrik yapıdaki dört dişli (ONNO tipi) diimin ligantları aşağıda açıklanan üç aşamalı indirgeme yöntemi kullanılarak elde edilmiştir.

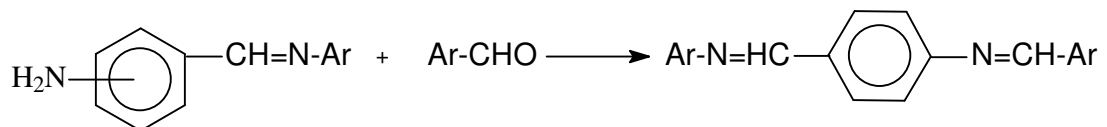
1. Yapısında $-NO_2$ grubu bulunan bir aromatik aldehitin bir aromatik amin ile tepkimesinden daha sonra çıkış maddesi olarak kullanacağımız Schiff bazı hazırlanmıştır.



2. Schiff bazındaki $-NO_2$ grubunu seçici olarak indirgeyen (imin grubunu etkilemeyen) sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) kullanılarak, $-NO_2$ grubu $-NH_2$ (amino) grubuna indirgenmiştir.

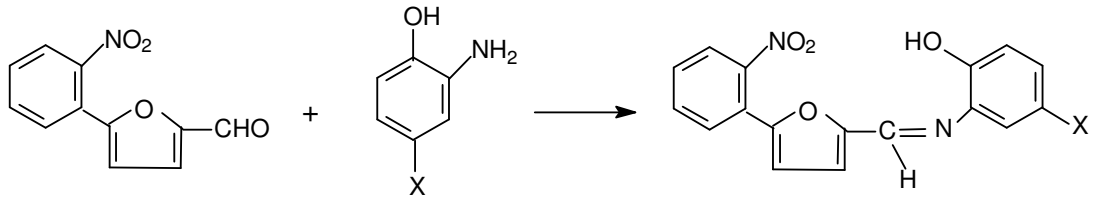


3. İndirgenme tepkimesi sonucunda oluşan amin bileşiği ortamdan izole edilmeden, aynı ortama yeni bir aldehit ilavesi yapılarak asimetrik diimin ligantları elde edilmiştir.

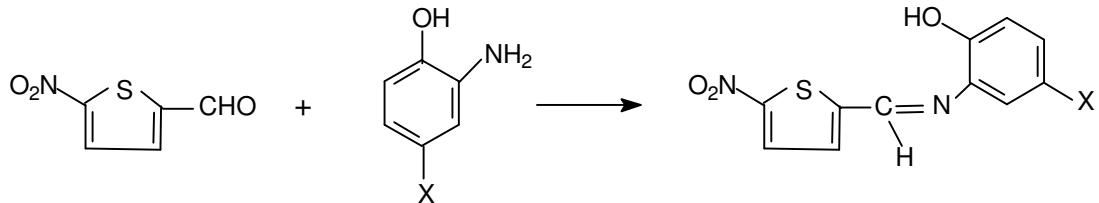


Çalışmamızda belirtilen üç aşamalı yöntemin kullanılmasıyla hazırlanan bu diimin bileşikleri “L” kodları ile (L-1,.....L-6); nitro grubu taşıyan ve tek imin grubu içeren çıkış bileşikleri ise “SB” kodlarıyla (SB-1,.....SB-6) belirtilmiş olup aşağıda verilmektedir.

1. Aldehit olarak 5-(2-nitrofenil) furfural; amin olarak o-aminofenol, 2-amino-4-klorfenol ve 2-amino-p-kresol kullanılarak sırasıyla SB-1(X=H), SB-2 (X=Cl), SB-3 (X=CH₃) kodlu birinci grup Schiff bazları;



Aldehit olarak 5-nitrotiyofen-2-aldehit ve amin olarak o-aminofenol, 2-amino-4-klorfenol ve 2-amino-p-kresol kullanılarak sırasıyla SB-4 (X=H), SB-5 (X=Cl), SB-6 (X=CH₃) kodlu ikinci grup Schiff bazları sentezlenmiştir.



2. Sentezlenen altı adet Schiff bazındaki -NO₂ grupları sodyum ditiyonit ile amino grubuna indirgenmiştir.

3. Oluşan tüm amin bileşiklerinin 2-hidroksi-1-naftaldehit ile tepkimesinden sırasıyla L-1, L-2, L-3, L-4, L-5 ve L-6 ligantları olmak üzere altı adet yeni asimetric diimin bileşiği elde edilmiştir. Ardından bu ligantların Ni(II)

kompleksleri sentezlenmiştir. Ligant ve komplekslerin açık formülleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

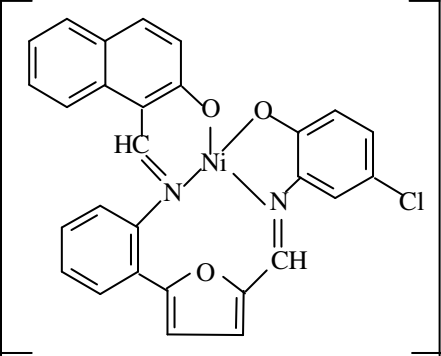
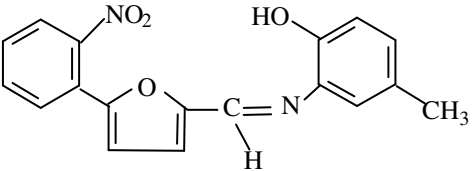
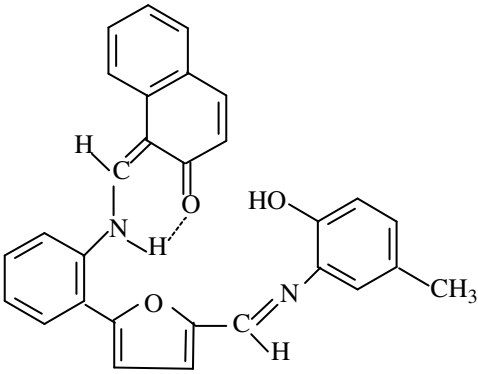
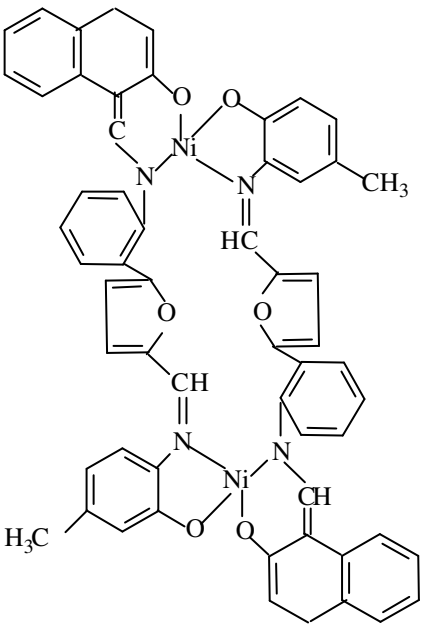
Ligantların yapıları element analizleri, kütle, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ile incelenmiştir. Komplekslerin yapılarını aydınlatmada ise belirtilen spektroskopik yöntemlerin yanında TGA, iletkenlik ölçümleri ve manyetik duyarlılık ölçümlerinden yararlanılmıştır.

Çalışmamızın devamında ise elde edilen ligantların protonlanma sabitleri ile Ni(II) komplekslerinin kararlılık sabitleri 1:1 etanol-su ortamında $25 \pm 0,1$ °C ve 0,1 M KCl'de potansiyometrik olarak belirlenmiş ve sabitlere süstitüent etkileri incelenmiştir.

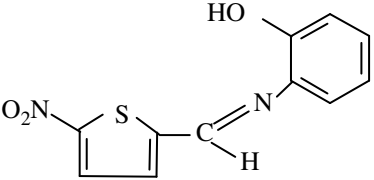
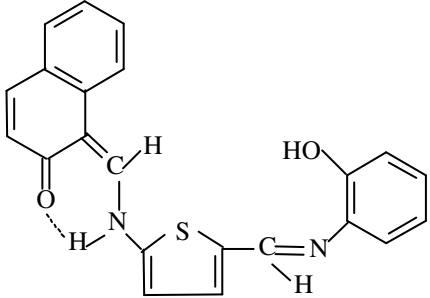
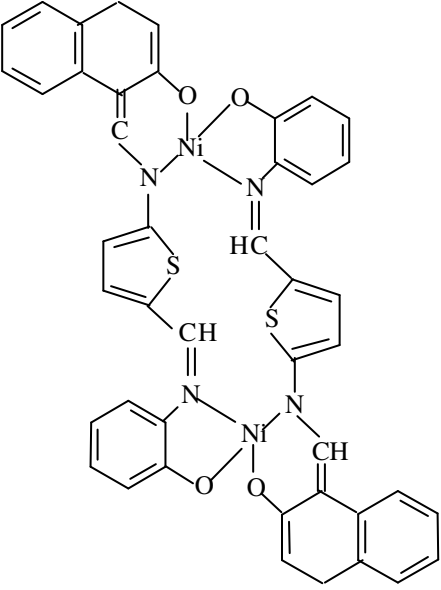
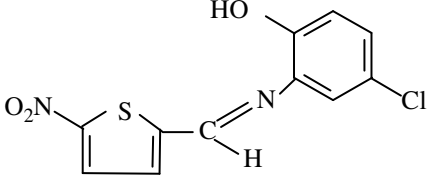
Çizelge 1.1. Ligantların ve komplekslerin açık formülleri ile sembolleri

Sembol	Formül
SB-1	
L-1	
L-1-Ni	
SB-2	
L-2	

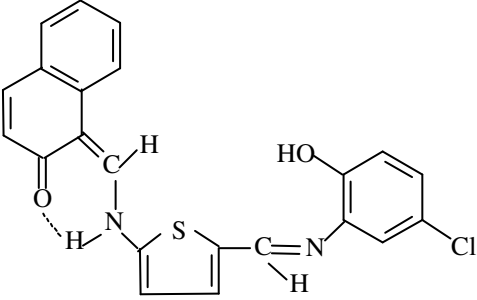
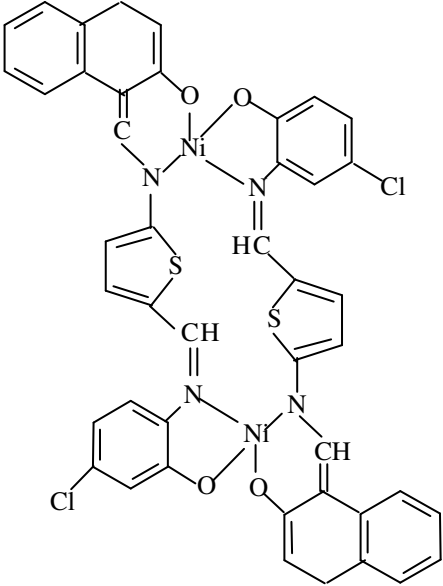
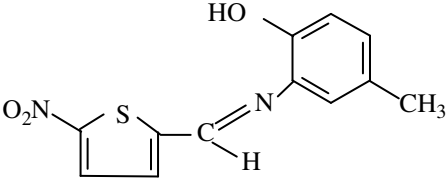
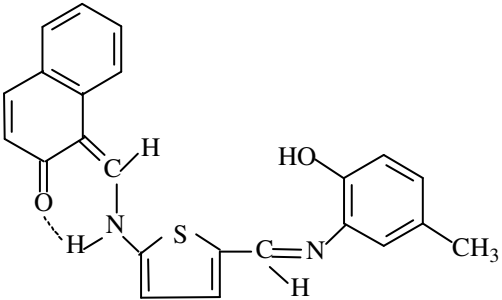
Çizelge 1.1 (Devam). Ligantların ve komplekslerin açık formülleri ile sembolleri

Sembol	Formül
L-2-Ni	
SB-3	
L-3	
L-3-Ni	

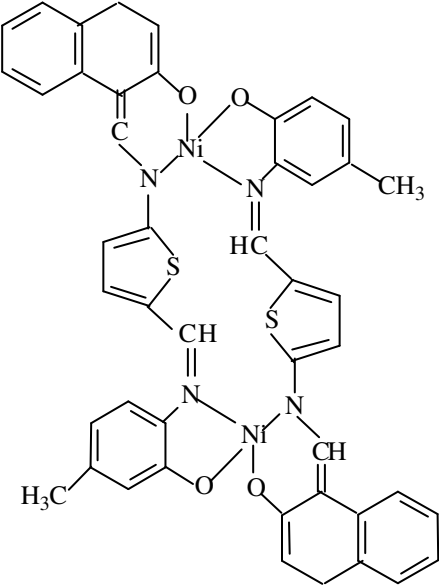
Çizelge 1.1 (Devam). Ligantların ve komplekslerin açık formülleri ile sembolleri

Sembol	Formül
SB-4	
L-4	
L-4-Ni	
SB-5	

Çizelge 1.1 (Devam). Ligantların ve komplekslerin açık formülleri ile sembolleri

Sembol	Formül
L-5	
L-5-Ni	
SB-6	
L-6	

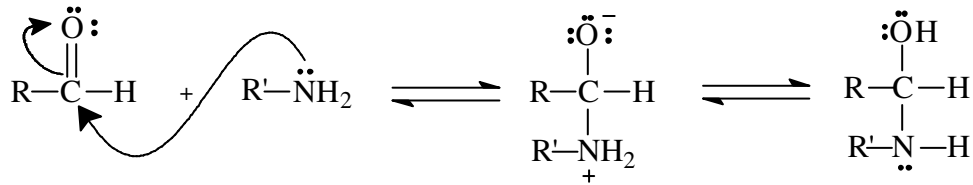
Çizelge 1.1 (Devam). Ligantların ve komplekslerin açık formülleri ile sembolleri

Sembol	Formül
L-6-Ni	

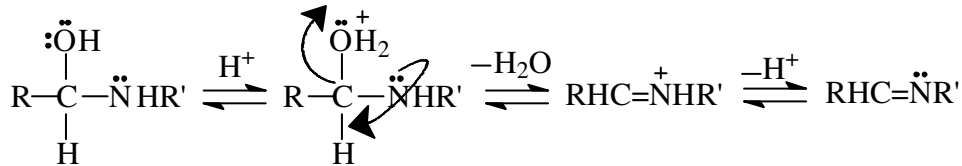
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Schiff Bazları

Schiff bazları, primer aminler ile aldehit veya ketonların reaksiyonu sonucunda oluşan bileşiklerdir. Bu bileşiklerin önemli bir yanı da metal iyonları ile seçici ve özel reaksiyonlar vermesidir. Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamaklı olup birinci basamakta nükleofilik özelliğe sahip olan amin, karbonil grubuna katılır. Daha sonra azot bir proton kaybederken oksijene bir proton bağlanır.



İkinci basamakta ise $-\text{OH}$ grubu protonlanarak H_2O ayrılır [4].



İmin oluşumu pH'a bağımlı bir tepkimedir. Düşük pH'larda (<3) aminin tuzu oluşacağından serbest amin derişimi azalır ve normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlayarak tepkime mekanizmasında hız belirleyen basamak olur.

Asitliğin azalması durumunda ise 1.basamak daha hızlı, 2.basamak daha yavaş yürür. En uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki pH'tır (~5). Bu pH, hem nükleofilik katılma tepkimesini başlatmak hem de yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşmesi için uygundur.

SciFinder veri tabanında Schiff bazları (Schiff bases) başlığı altında son beş yılda (2003-2008) yapılan çalışmalar araştırıldığında makale adında Schiff bazı terimi bulunan 5000'den fazla çalışmaya ulaşılmıştır. Web of Science, Elsevier-Science Direct, Springer Link, Wiley-Interscience, Taylor and Francis gibi veri tabanlarında yapılan benzer bir inceleme (tekrarlar da göz önünde bulundurulduğunda) sadece son beş yıl içinde Schiff bazları ile ilgili 10000'den fazla çalışma olduğunu göstermektedir.

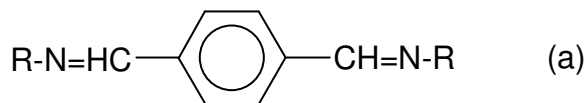
2.2. Diimin Bileşikleri ve Kompleksleri

Yapısında iki tane imin grubu bulunan Schiff bazı ligantlarıdır. Son 10 yılda (1998-2008) yukarıda belirtilen veri tabanlarında yapılan çalışmalar araştırıldığında "Diiminler (diimines)" terimi taşıyan 15000'den fazla çalışmaya ulaşılmıştır.

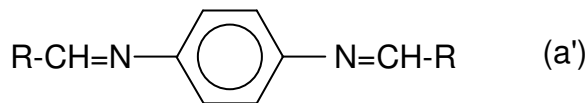
2.2.1. Simetrik diimin bileşikleri

Bu bileşikler iki farklı şekilde doğrudan sentezlenebilmektedir:

i. 1 mol dialdehit bileşiği ile 2 mol amin bileşiğinin kondenzasyonu ile oluşan diiminler (a);

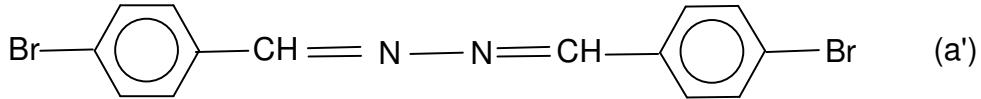
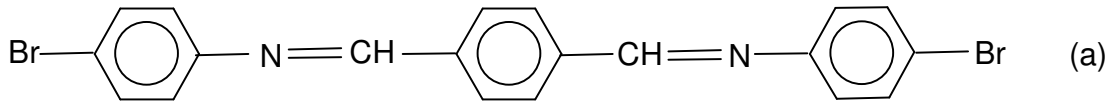


ii. 1 mol diamin bileşiği ile 2 mol aldehit bileşiğinin kondenzasyonu ile oluşan diiminler (a');

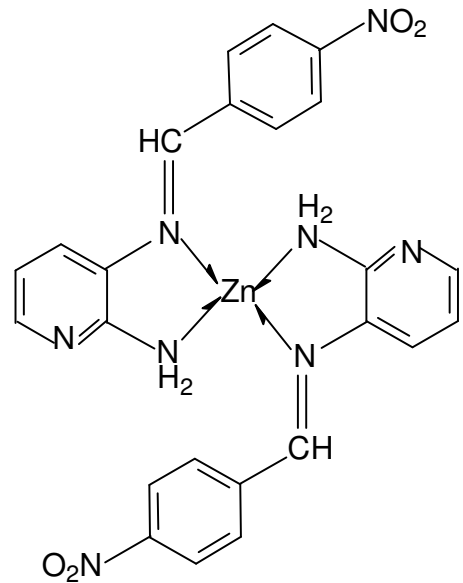
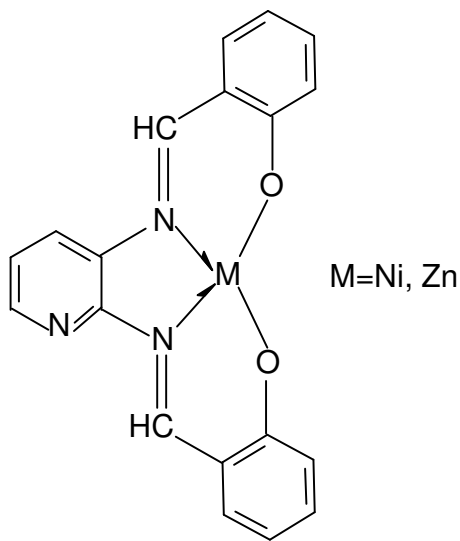


Literatürde, simetrik diimin bileşikleri ile ilgili yapılan çalışmalardan ilginç bulunan altı tanesinin özeti aşağıda verilmiştir:

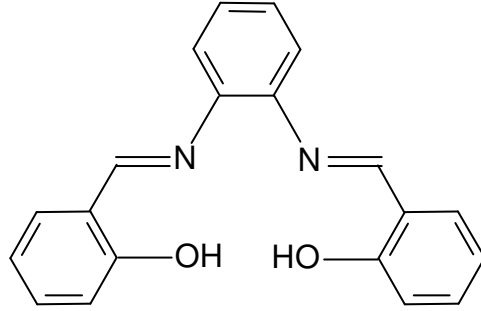
Cianga ve ark. (2006) p-bromanilin ile dialdehitlerin; p-brombenzaldehit ile diaminlerin kondenzasyon tepkimeleriyle Schiff bazı yapısında bazı yeni monomerler elde etmişler [çalışmamızdaki (a) ve (a') tipinde] bunların yapılarını spektral yöntemlerle ($^1\text{H-NMR}$, IR, UV-GB) ve termal analizlerle (TGA, DSC) aydınlatmışlardır [5].



Tagenine ve ark. (1999) bazı aldehitler (salisilaldehit, 4-hidroksibenzaldehit ve 4-nitro benzaldehit) ile 2,3-diaminopridinden (DAPY) Schiff bazları ve bunların Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerini sentezlemişler, Schiff bazları ve bazı metal komplekslerinin antibakteriyel özellik gösterdiğini bildirmişlerdir [6].

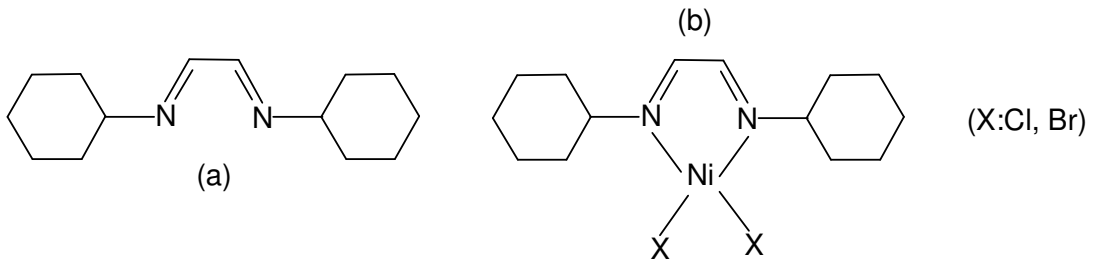


Gholivand ve ark. (1999) N,N'-bis(salisiliden)-1,2-fenilendiamin ligantını kullanarak Al^{3+} iyonlarına karşı seçici PVC membran elektrot yapmışlardır [7].

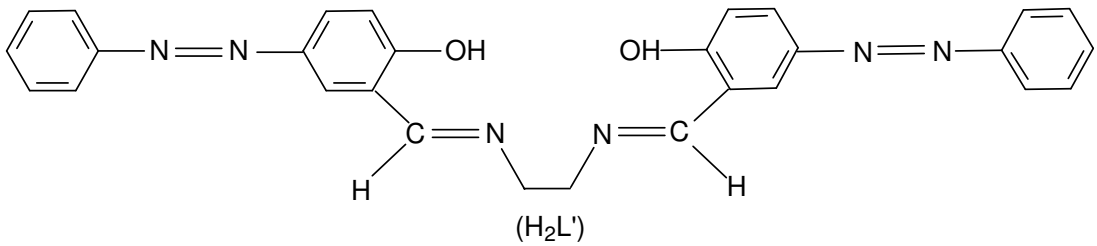
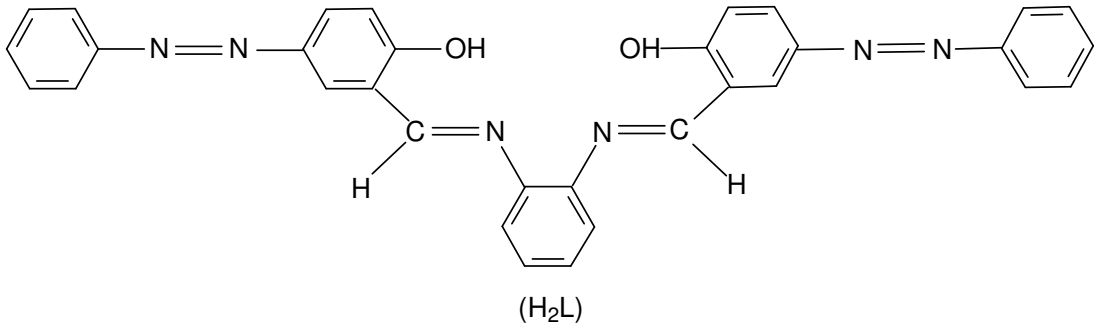


Correia ve ark. (2006) (N,N'-etilenbis(piridoksiliminato)) ve $(SO_3\text{-sal})_2$ en ligantlarını sentezlemişler, bu ligantların yapısındaki imin gruplarını $NaBH_4$ ile amin grubuna indirgeyerek $Rpyr_2en$ (N,N'-etilenbis(piridoksil aminato)) ve $R(SO_3\text{-sal})_2en$ ligantlarını elde etmişlerdir. $Rpyr_2en$ ligantının Ni(II) ve Cu(II) metalleri ile kompleksleşmesini sulu ortamda pH-potansiyometri ve UV-GB spektrometrisi ile çalışmışlar ve kompleks oluşum sabitlerini belirlemişlerdir [8].

O'Reilly ve ark. (2006) stireni radikalik olarak polimerleştirmek için α -diimin ligantının (a), Ligant- NiX_2 yapısındaki komplekslerini (b) katalizör olarak kullanmışlardır [9].



Liu ve ark. (2006) H_2L ve H_2L' ligantları ile bunların $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$, $Co(II)$, $Mn(II)$ ve $Cd(II)$ komplekslerini sentezleyerek yapılarını element analizi, molar iletkenlik ölçümleri, IR ve ESI spektrum verileriyle; $Ni(II)$ ve $Zn(II)$ komplekslerinin yapılarını ayrıca ^1H-NMR spektrumu ile aydınlatmışlar elde ettikleri sonuçlara göre metalin liganta fenolik oksijen ve imin azotu üzerinden bağlandığını belirtmişlerdir [10].

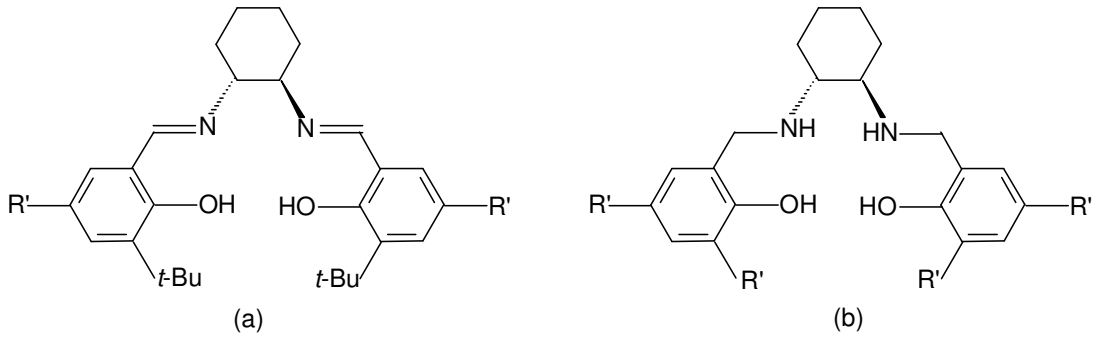


Galic ve ark. (2008) 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehitin; 2-aminopridin, 2,3-diaminopridin, 2,6-diaminopridin ve 3-aminometilpridin ile tepkimesinden elde ettikleri bir dizi Schiff bazının (1, 2, 3, 4 ve 5) farklı polaritelerdeki çözeltilerinde elektronik emilme ve salınma özelliklerini çalışmışlardır. Bileşik 1 için tautomerinin enoliminden ketoamin şekline dönüşümünü gözlemlemişler ve bileşiğin bakır(II) kompleksini sentezleyerek yapısını element analizi, manyetik ölçümler, UV-GB, ^1H-NMR ve IR spektrumlarıyla aydınlatmışlardır. Ayrıca elde edilen Schiff bazlarının tamamının protonlanma sabitlerini 1:4 metanol-su sisteminde spektrofotometrik olarak saptamışlardır [11].

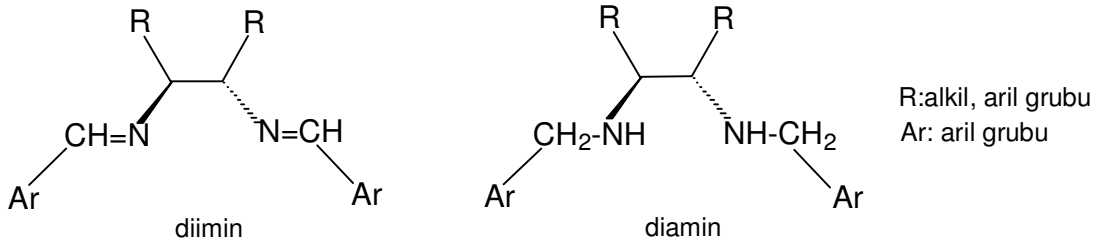
Grubumuz üyelerinden Nartop (2006) doktora tezi çalışmasında [12] ve Güngör (2008) yüksek lisans tezi çalışmasında [13] nitro grubu içeren Schiff bazlarını sodyum ditiyonit ile indirgeyerek çeşitli asimetric diimin bileşikleri sentezlemişler ve bunların Fe(III) ile Ni(II) komplekslerini elde etmişlerdir.

Grup çalışmalarımızda sunulan tipteki asimetric diimin bileşiklerine literatürde rastlanmamıştır. Çeşitli veri tabanlarında “*Asymmetric diimines*” (Asimetric diiminler) başlığı altında bulunan çalışmalar incelendiğinde genellikle moleküllerin kiralliğinden kaynaklanan bir asimetricden bahsedilmekte olduğu görülmüştür. Bu çalışmaların ilginç olanlarından on tanesinin özeti aşağıda verilmiştir:

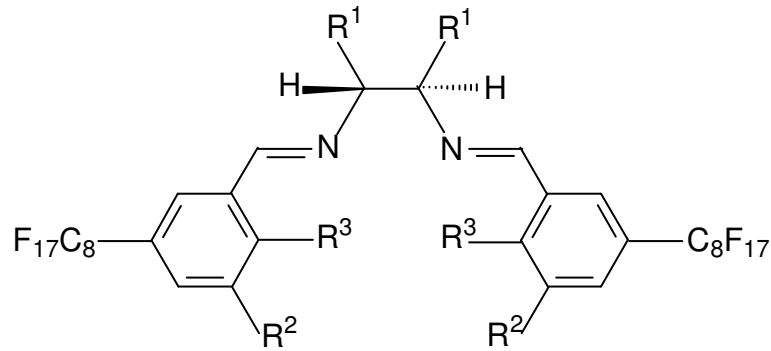
Shepperson ve ark. (2004) yapısında nitro, brom, n-oktil, brom, tersiyer bütül, metil gibi süstitüentler taşıyan diimin (a) ve diamin (b) yapısında, iki ve dört dişli kiral ligantlar sentezlemişlerdir. Bu ligantların Co(II) ve Cu(I) komplekslerini elde ederek stirenin asimetric olarak siklopropanlanmasında katalizör olarak kullanmışlardır [14].



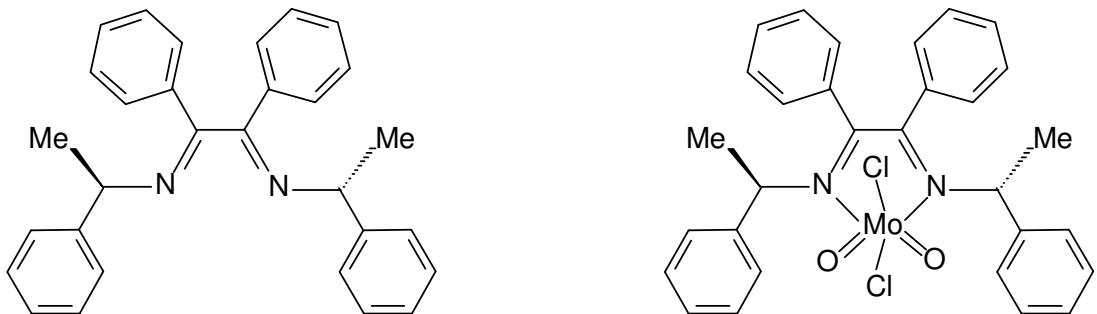
Borriello ve ark. (2001) α -D-mannoz ve α -D-glukozdan kiral diamin ligantlarını sentezlemişlerdir. Bu ligantları stireni bakır katalizli siklopropanlamak için kullanmışlardır [15].



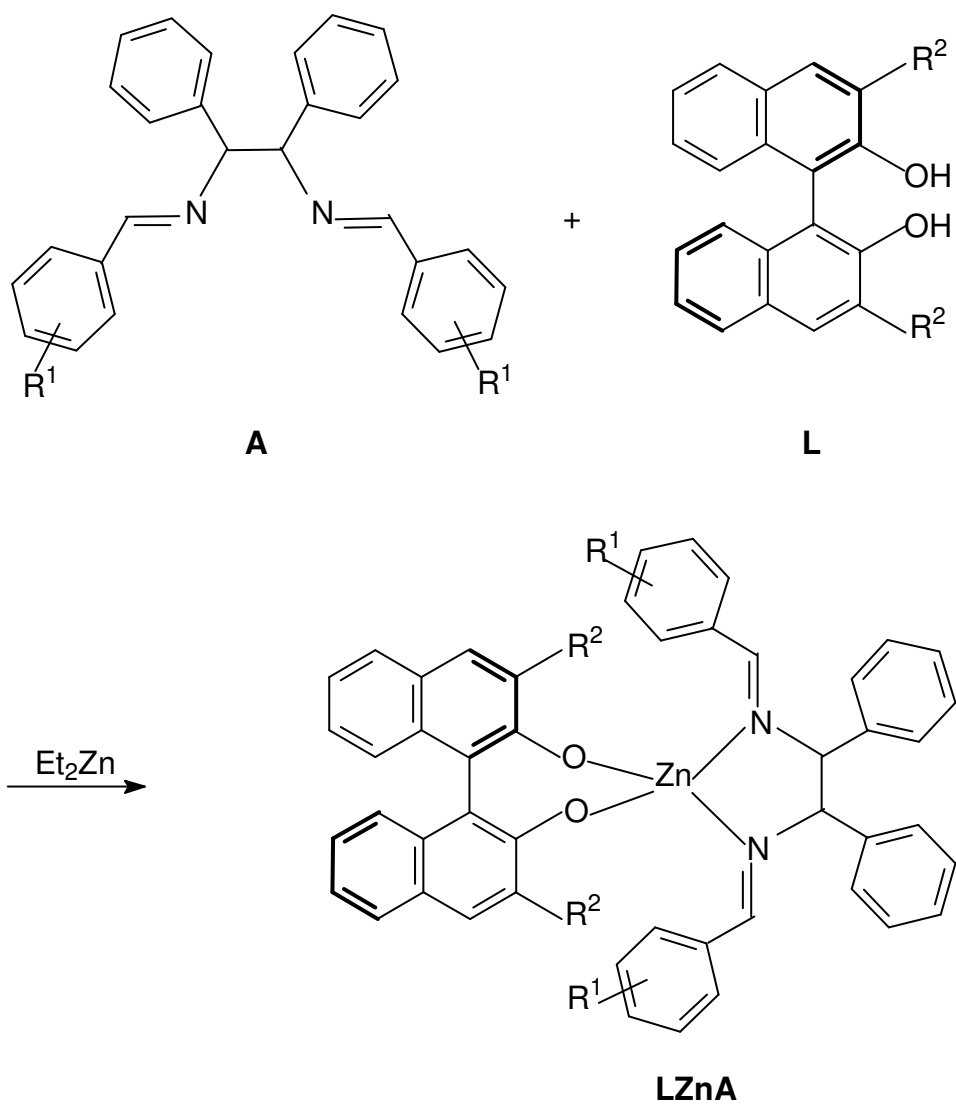
Milliard ve ark. (2002) perfloroakril sübstitüenti taşıyan kiral diimin ve diamin ligantlarını sentezleyerek çeşitli sübstitüe ketonların katalitik hidrojenlenmesinde kullanmışlardır [16].



Gago ve ark. (2005) ZnCl_2 katalizörlüğünde; *R*-(+), α -metilbenzaldimin ve *S*-(-), α -metilbenzaldiminin $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ ile kondenzasyonundan $\text{R}-\text{N}=\text{CPh}-\text{CPh}=\text{N}-\text{R}$ tipindeki kiral 1,4-diaza-1,3-bütadienler ile bunların oktahedral dioksomolibdenyum(VI) komplekslerini elde etmişler ve yapılarını FT-IR, FT-Raman ve NMR spektroskopileri ile aydınlatmışlardır [17].



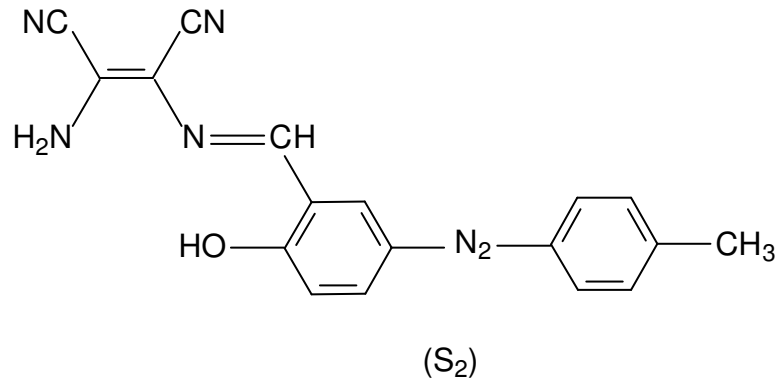
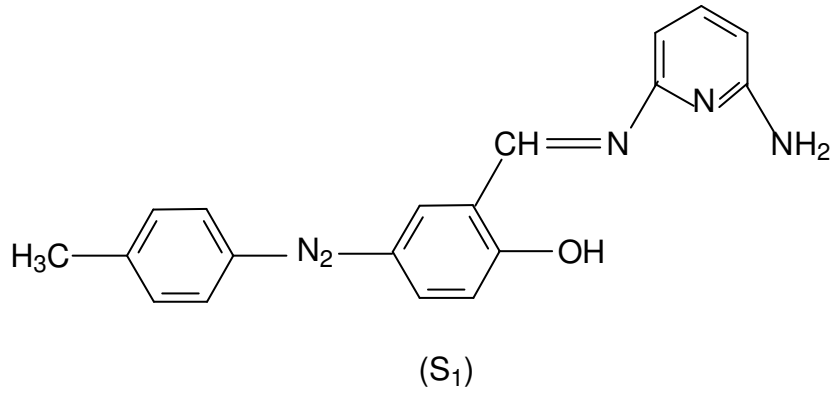
Zhang ve ark. (2005) kiral 1,2-difeniletan-1,2-diamin (A) ile BINOL'lerden (L) türeyen ligantları ve bunların dietilçinko ile tepkimesinden kiral çinko komplekslerini (LZnA) elde etmişlerdir [18].



A1, R¹ = H
A2, R¹ = 4-Me
A3, R¹ = 2,4,6-triMe
A4, R¹ = 4-Cl
A5, R¹ = 3,4-(OH₂)

L1, R² = Ph
L2, R² = 4-ClC₆H₄
L3, R² = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃
L4, R² = 2,4,6-Me₃C₆H₂
L5, R² = 3,5-Me₂C₆H₃
L6, R² = 4-t-Bu-C₆H₄
L7, R² = α-naphth
L8, R² = β-naphth

Mashhadizadeh ve ark. (2005) N ve O donör atomlarına sahip 5-[[[(4-metil fenil) azo)-N-(6-amino-2-pridin) salisilaldimin] (S_1) ve 5-[[[(4-metil fenil) azo)-N-(2-diamino-2-siyano-1-etil siyanür) salisilaldehit] (S_2) Schiff bazlarının, Cd^{2+} -kadmium membran elektrotları elde etmek için etkili iyonforözler olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca (S_1) ve (S_2) bazlı elektrotların 3,5-9 pH aralığında ve EDTA içeren cadmiyumun potansiyometrik titrasyonunda indikatör elektrot olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir [19].



Sheikhshoaie (2005) üç mono azo içeren iki dişli asimetrik 4-HO-3-[Me(CH₂)₅N:CH]C₆H₃N₂C₆H₄-4R (R=NO₂, OPr) Schiff bazlarını sentezlemiş yapılarını bazı spektroskopik yöntemler ve C, H, N element analizleri ile aydınlatmıştır. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin elektronik özellikleriyle ilgili bazı teorik hesaplamalar yapmıştır [20].

Tianhao ve ark. (1998) üç yeni asimetric Schiff bazının (2-hidroksi; 3-4-hidroksi ve süstitüent içermeyen benzaldehit oksoamidoksim) ¹H-NMR spektrumlarını inceleyerek süstitüentlerin kimyasal kayma üzerine etkilerini tartışmışlardır [21].

Hosseini ve ark. (2003) N,N¹-o-fenilen(salisilaldimin-asetilasetonimin) ve N,N¹-o-fenilen(salisilaldimin-2-hidroksi-1-naftaldimin) bileşiklerini sentezleyerek bunları çeliğin korozyonunu önlemek için inhibitör olarak kullanmışlardır [22].

Zhou ve ark. (1999) akiral aminlerden ve 2-fenilsülfonil-3-fenilpropenol klorürden (3S,4S)-3-fenilsülfonil-4-fenilazetidin-2-on'ları asimetric olarak; (1R,2R)-(-)-1,2-diaminosikloheksandan da kiral Lewis-asit katalizli selenbakır(II) komplekslerini elde etmişlerdir [23].

2.3. Aromatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinde Kullanılan Yöntemler

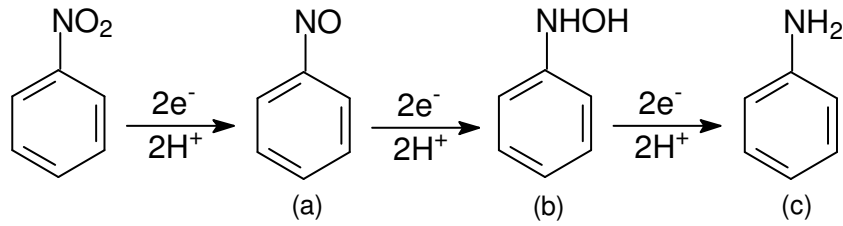
Aromatik nitro bileşikleri genellikle sıvı hâlde bulunurlar ancak mol kütlesi büyük olanlar katı hâdedirler. Renkleri genellikle içindeki safsızlıklardan dolayı sarıdır ve karakteristik kokuları vardır. Oldukça polar bileşiklerdir bu nedenle erime ve kaynama noktaları yüksektir. Polar çözücü olarak kullanılabilirler ve sudaki çözünürlükleri azdır [24].

Nitro grubunun negatif oksijeni proton bağlayabileceğinden H₂SO₄ gibi susuz güçlü asitlerde çözünürler. Ayrıca organik polar çözücülerdeki çözünürlükleri de yüksektir. Aromatik nitro bileşiklerinde komşu karbondan proton olmadığı için asidik durum yoktur. Aromatik nitro bileşiklerinde N atomu en yüksek yükseltgenme basamağında (+5) bulunduğundan bu tür bileşiklerin belli başlı tepkimeleri indirgenmedir. İndirgenme en eski amin elde etme yöntemlerinden biri olup özellikle aromatik aminler için uygulanır.

Amino grubunun (NH_2) doğrudan aromatik halkaya bağlı olduğu bileşiklere aromatik aminler denir. Primer, sekonder veya tersiyer olabilme, baz özelliğine sahip olma ve tuz oluşturma bakımından alifatik aminlere benzerler.

Aromatik aminler yaygın olarak boyaların sentezinde, kimyasal sentezlerde, eczacılığa ait sentezlerde kullanıldıkları için endüstriyel açıdan büyük öneme sahiptirler.

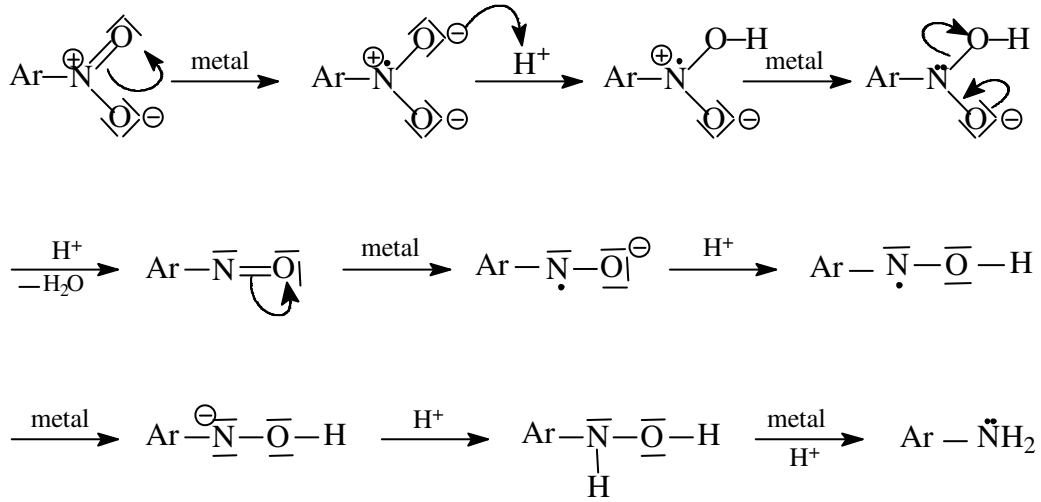
Nitro bileşiklerinin indirgenmeleri tepkimenin ısı veren (ekzotermik) olması nedeni ile dikkatli yapılmalıdır. Tepkime mekanizması olarak nitro gruplarının amine (c) indirgenmesinin nitroso (a) ve hidroksilamin (b) ara basamakları üzerinden yürüdüğü düşünülür.



Nitro bileşiklerinin indirgenmesinde çoğunlukla asidik ortam kullanılır. Bazik koşullarda yapılan indirgemeler azdır bu nedenle kükürt ve NaOH 'ın aseton-metanoldeki karışımı kullanılır, bu indirgeme alkollü veya sulu ortamda olmaz. İndirgenme işleminde kullanılan bazı yöntemler şunlardır:

1. Metal-asit sistemi: Bu yöntemle indirgeme işlemi su veya alkol ortamında, katalitik miktarda asit veya NaCl , FeCl_3 , FeSO_4 tuzları kullanılarak yapılır. Bu yöntem hem ucuzdur hem de nitro grubuna karşı oldukça seçicidir. Yüksek verimle amin bileşiği elde edilebilir.

Nitro bileşikleri; Zn, Fe ve Sn metallerinin H₂SO₄ veya HCl asitlerindeki çözeltileri ile aşağıdaki mekanizma üzerinden indirgenir:

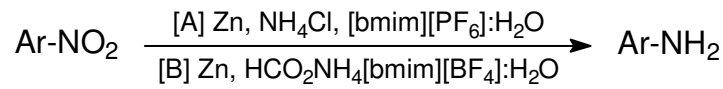


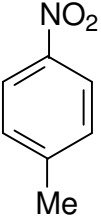
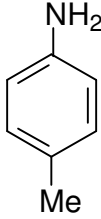
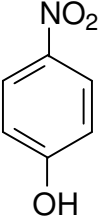
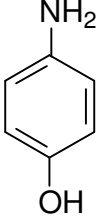
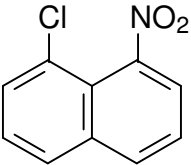
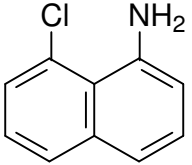
Metal-asit sistemi yöntemi kullanılarak yapılan aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle ilgili literatür çalışmaları üç adet çalışma ile sınırlandırılmış ve bunların özetleri aşağıda verilmiştir.

Pasha ve ark. (2005) yapısında metil, klor, hidroksil, nitro, amino, metoksi ve karboksil grubu taşıyan bazı aromatik nitro bileşiklerini, ultrasonik banyoda alüminyum metali ve NaOH kullanarak indirgemişlerdir. Nitrobenzen, o- ve p-klornitrobenzen bileşikleri azo türevlerine; o ve p-nitrotoluen bileşikleri azo ve amin türevlerine dönüşürken o- ve p-nitroanilin, p-nitroanisol, o-nitrofenol bileşikleri de amin türevlerine dönüşmüştür [25].

Basu ve ark. (2000) çeşitli aromatik nitro bileşiklerini ultrasonik banyoda ve oda sıcaklığında samaryum metali ve amonyum klorürün metanoldeki çözeltisini kullanarak amin bileşiklerine indirgemişler; ultrasonik titreşim olmadığında indirgenme işleminin olmadığını belirtmişlerdir [26].

Khan ve ark. (2003) [A] ve [B] olmak üzere benzer iki metotla iyonik sıvılar içinde çinko ve amonyum tuzlarını kullanarak nitro ve azo bileşiklerini seçici olarak indirgemişlerdir. Her iki metotta amonyum tuzu olarak NH_4Cl , $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ ve HCO_2NH_4 'ı; A metodunda iyonik sıvı olarak $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ (1-bütül-3-metilimidazonyum heksaflorofosfat)'ı, B metodunda ise $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ (1-bütül-3-metilimidazonyum tetrafloroborat)'ı kullanmışlardır. Metotlar; basit, pratik ve uygun olup nitro gruplarının indirgenmesi 7-19 saat arasında gerçekleşmiş ürünler de %73-94 verimle elde edilmiştir [27].

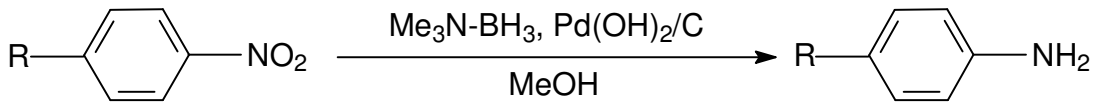


<u>Ar-NO₂</u>	<u>Metot</u>	<u>Süre (saat)</u>	<u>Verim (%)</u>	<u>Ürün</u>
	B	9	92	
	A	8	77	
	A	18	85	

2. Metal hidrürleri ile indirgeme: Bu yöntemde lityum borhidrür (LiBH_3), lityum tetrahidroalüminat (LiAlH_4), sodyum tetrahidroborat (NaBH_4) vb. hidrit bileşiklerinden hidrür transfer edilerek nitro bileşikleri aminlere kolaylıkla indirgenirler.

Metal hidrürleri ile indirgeme yöntemi kullanılarak yapılan aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle ilgili literatür çalışmaları iki adet çalışma ile sınırlandırılmış ve bu çalışmaların özeti aşağıda verilmiştir.

Couturier ve ark. (2001) yapısında metil, siyano, hidroksil grupları bulunan aromatik nitro bileşiklerini paladyum katalizörlüğünde trimetilamin-boran kompleksi kullanarak hidrojenlemişlerdir [28].



Kamal ve ark. (2001) sulu ortamda 2-nitrofenol, 4-nitrofenol ve 4-nitroanilin gibi aromatik nitro bileşiklerini aminlere NaBH_4Cl kullanarak katı yüzey üzerinde aromatik nitro/azido gruplarının indirgenmesini incelemişlerdir. Bu katı-faz indirgeme tekniği pirol(2, 1-c)(1,4) benzodiazepin-5, 11-dion türevlerinin sentezi için uygulanmıştır [29].

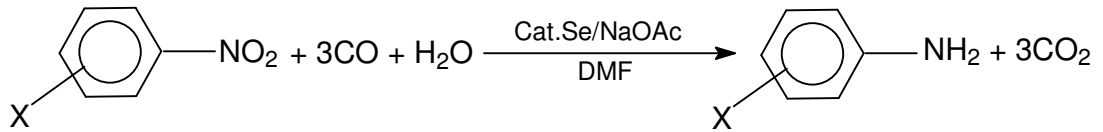
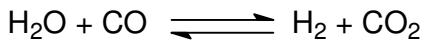
3. Katalitik hidrojenleme: Kolay, temiz ve ucuz bir yöntem olduğundan çok tercih edilir. Bu yöntemde hidrojen gazı ile indirgenecek madde arasındaki reaksiyon katalizör yüzeyinde gerçekleşir. Katalitik hidrojenleme reaksiyonlarında yüksek basınçta Raney-Ni, düşük basınçta platin veya paladyum katalizörü kullanılır. Katalitik hidrojenleme yöntemi karbonil, siyano, klorat ve alkenil gibi hassas fonksiyonel gruplar içeren aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi için zordur. Çünkü bu gruplar nitro grubundan daha hızlı indirgenmektedirler [27].

Katalitik hidrojenleme yöntemi kullanılarak yapılan aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle ilgili literatür çalışmaları altı adet çalışma ile sınırlandırılmış ve bunların özetleri aşağıda verilmiştir.

Rahaim ve ark. (2005) aromatik ve alifatik nitro bileşiklerini hidroksilaminlere KF/PMHS varlığında, Pd(OAc)₂ katalizörü ile THF/H₂O ortamında 25 °C'de indirgenmişlerdir [30].

Pradhan ve ark. (2002) nano büyüklükteki gümüş para yapımında kullanılan metaller ile aromatik nitro bileşiklerinin aromatik aminlere katalitik indirgenmelerini incelemişlerdir [31].

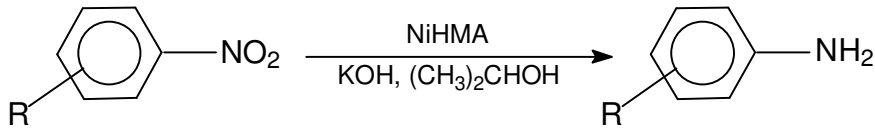
Liu ve ark. (2004) çalışmalarında atmosfer basıncı altında selenyum ile birlikte yardımcı katalizör sodyum asetatı (NaOAc) kullanarak aromatik nitro bileşiklerini aromatik aminlere seçici bir şekilde indirgemişler ve indirgen olarak CO/H₂O kullanmışlardır. İndirgenme reaksiyonları dimetilformamit (DMF) içinde 3-10 saat arasında gerçekleşmiş olup yaklaşık %100 verimle ürün elde edilmiştir [32]. Böyle indirgemelerde kullanılan çoğu katalizör; Ru, Rh ve Pd gibi geçiş metalleridir. Selenyum ise karbonillemede kullanılır. Ford ve ark. (2003) da aynı yöntemle katalizör olarak rodyum triklorür (RhCl₃) kullanarak benzer bir çalışma yapmışlardır [33].



X: o, m, p-CH₃; o, m, p-Cl; o, m, p-CH(CH₃)₂; o, m, p-COCH₃; -H

Jiang ve ark. (2002) iki fazlı bir sistemde karbon monoksit kullanarak nitroarenleri seçimli olarak indirgemişler ve katalizör olarak poli(etilenoksit)-süstitüe-4-(difenilfosfin) benzensülfonamit kullanmışlardır. 2-kloro-1-nitrobenzen için reaksiyon süresinin 10 saat (140 °C'ta), verimin %97,5 ve seçiciliğin %99 olduğunu belirtmişlerdir [34].

Selvam ve ark. (2004) çalışmalarında çok seçici, hızlı ve verimli bir metot olan Nikel içerikli hekzagonal mezoporöz alüminyum fosfat (NiHMA) moleküler elek katalizörünü kullanmışlardır. Bu katalizör nitro ve karbonil gruplarının indirgenmesinde çok seçicidir. Halbuki Raney-Ni katalitik hidrojenleme reaksiyonlarında çok büyük bir kolaylıkla kullanılabilir olmasına rağmen halojen ve nitro gruplarına karşı seçici değildir. Aromatik halkaya bağlı olan nitro grupları, karbonil gruplarına göre daha güçlü elektron çekerler ve katalizör yüzeyinde çok kolay adsorplanabilirler. Bu çalışmada reaksiyonlar 1,5-4 saat arasında gerçekleştirilmiş olup nitro grupları yüksek bir verimle (%82-97) indirgenmişlerdir [35].

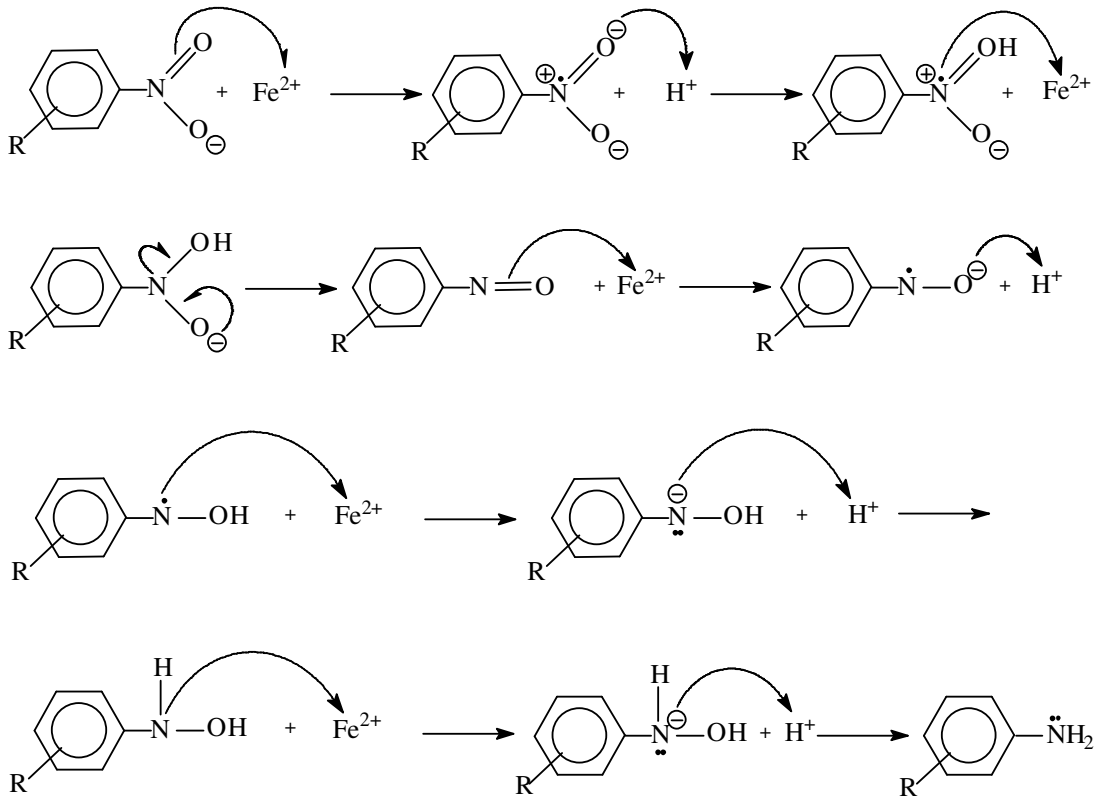
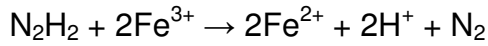
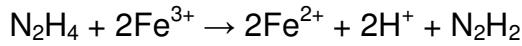


R: -H, 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl; 4-Br, 4-F; 2-CH₃, 3-CH₃, 4-CH₃; 4-OCH₃; 2-NH₂, 3-NH₂

Substrat	Süre (saat)	Ürün	Verim (%)	
			1.eleme	6.eleme
	3		87	87
	4		89	89
	2,5		89	87

Chaubal ve ark. (2007) 4-kloro-1-nitrobenzeni katalitik olarak hidrojenlemişlerdir. H donörü olarak 2-propanol, katalizör olarak $\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{O}_4$ kullanmışlardır. Ayrıca çeşitli katalizörlerin, H donörünün ve bazın, pH, baz, substrat ve donor derişiminin, katalizör derişiminin, sıcaklık, katalizör aktifliği ve nitro bileşiklerinin yapısındaki sübstitüentlerin hidrojenleme üzerindeki etkilerini incelemişler, elektron çekici ve alıcı grupların bu yöntemde ilgisiz olduğunu belirtmişlerdir [36].

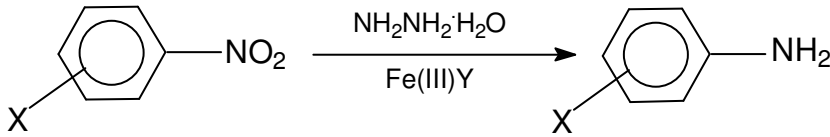
4. Ametal Bileşikleri ile indirgeme: Aromatik nitro bileşikleri C, Ni veya Pt katalizörlüğünde H_4N_2 (hidrazin) ile Fe_2O_3 veya $\text{Fe}(\text{OH})_3$ katalizörlüğünde $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (hidrazin hidrat) ile aşağıdaki mekanizma üzerinden indirgenir:



Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi için kullanılan bir diğer indirgen hidroiyodik asittir. 1947 yılında Bruce ve Perez-Medina nitro grubunu, pridin halkasında amino pridinleri vermek üzere HI ile etkili olarak indirgemişlerdir. 1971 yılında ise Krasnec aromatik nitro bileşiklerinin aromatik aminlere HI merkezli indirgenmesini gerçekleştirmiştir.

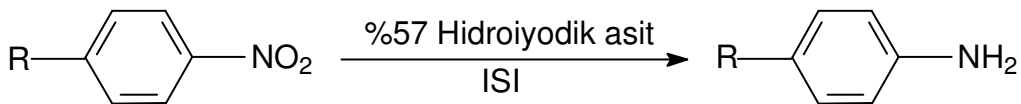
Ametal bileşikleri ile indirgeme yöntemi kullanılarak yapılan aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle ilgili çalışmalar literatürdeki dört adet çalışma ile sınırlandırılmış ve bunların özetleri aşağıda verilmiştir.

Kumarraja ve ark. (2004) nitroaren bileşiklerini indirgemek için zeolit varlığında hidrazin hidrat kullanmışlardır. Bu dönüşüm ZnY zeolitinde gözlenmezken NiY zeoliti kullanıldığında düşük verimlidir. Kimyasal olarak seçicidir ve yapıdaki olefin ve karbonil gruplarını etkilemez [37].



X: -H, -CH₃, -OCH₃, Cl, NO₂, OH, COOH

Kumar ve ark. (2001) aromatik nitro bileşiklerini, %57 HI kullanarak 90 °C sıcaklıkta ve 2 ile 4 saat arasında değişen zamanlarda ısıtarak yüksek verimle (%60-90) seçici olarak aminlere indirgenmiştir [38].



Zhang ve ark. (2001) p-nitroasetanilit, P-nitroklorbenzen ve 3-nitro, 4-metoksiasetanilit bileşiklerini hidrazin hidrat ile Pd/C katalizörlüğünde indirgemişler ve oluşan ürünleri HPLC ile izlemişlerdir [39].

Vaas ve ark. (2001) tarafından aromatik nitro bileşikleri aromatik amin bileşiklerine mikrodalga kullanılarak, alimünyumla desteklenen hidrazin hidrat ile $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ veya Fe_3O_4 varlığında indirgenmiş ve yüksek verimli ürünler elde edilmiştir [40].

2.4. İndirgen Madde $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

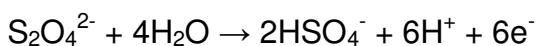
Sulu faz kimyasında aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmeleri çok çeşitli indirgen kullanımı ile gerçekleştirilmektedir. Ancak bu metotların çoğu ağır metal katalizörleri, asidik koşullar, yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmektedir. Katı faz organik kimyada nitro gruplarının indirgenmeleri için kullanılan en yaygın metot, aniline saf ve güvenilir dönüşümü sağlayan SnCl_2 'dir. Cr gibi geçiş metali içeren diğer bileşiklerin kullanımı da yaygındır.

Sodyum ditiyonit çoğunlukla kâğıt endüstrisinde ağartıcı olarak, tekstil endüstrisinde kumaş boyalarının indirgenmelerinde (indigo, sülfür vb.), organik kimyada çeşitli azotlu grupların, aldehit ve ketonların pratik çözücülerde veya organik çözücü-su sistemlerinde indirgenmelerinde kullanılır [41].

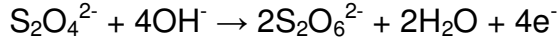
Sodyum ditiyonitin en önemli özelliği seçimli indirgeme yapabilmesi, ucuz ve kolay bulunabilir olmasıdır. Sodyum ditiyonit için en uygun çözücü sudur. Organik çözücülerdeki çözünürlüğü ise oldukça düşüktür. Sulu ortamda (50°C sıcaklıkta) aromatik nitro gruplarını etkili bir şekilde indirgemektedir [42].

Sodyum ditiyonitin indirgeme kapasitesi pH'ya oldukça bağımlıdır ve asidik ortamdaki indirgeme gücü daha fazladır. Sodyum ditiyonit farklı ortamlarda aşağıdaki gibi yükseltgenir:

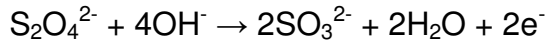
1. Zayıf asidik ortamda;



2. Zayıf bazik ve nötral ortamda;



3. Kuvvetli bazik ortamda;



Sodyum ditiyonit çözeltisinin kararlılığı aşağıdaki etkenlere bağlıdır:

1. Sıcaklık
2. Çözeltinin hızlı karıştırılması
3. Konsantrasyonun azalması
4. Hava ile temas

Sodyum ditiyonit 50 °C'un altındaki sıcaklıklarda kararlı bir yapıya sahiptir. Ancak yüksek sıcaklıklarda disproporsinasyon ile bisülfid (HSO_3^-) ya da tiyosülfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) iyonlarına parçalanarak indirgeme etkisi azalır.

Kuvvetli asidik ortamda hızlı, kuvvetli bazik ortamda ise yavaş bir şekilde bozularak kükürtdioksit (SO_2) ve diğer kükürt bileşiklerine dönüşür.

Sodyum ditiyonit kristal hâlde iken dahi çok çabuk bozular. Özel kullanımlar için (ağartıcı madde olarak) formaldehit, aseton, bazen gliserol veya çinko oksit ilavesi suretiyle stabil hâle getirilir. Hava ile temas zamanı ideal olarak 1-2 saat olmalıdır. Sodyum ditiyonit çözeltisi uygun pH'larda (5-6) kullanıldığında hava oksidasyonu azaltılır.

Sodyum ditiyonitin indirgen özelliği ile ilgili yapılan çalışmalar literatürdeki yedi adet çalışma ile sınırlandırılmış ve bunların özetleri aşağıda verilmiştir:

Costantino ve ark. (2002) tarafından dehalojenasyona neden olmasından ötürü $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; çeşitli 2-iyodo-2-deoksiglikosit'lerle oda sıcaklığında, 1:1 oranında DMF/ H_2O ve DMF/MeOH koşullarında etkileştirilmiş ve yüksek verimle ürünler elde edilmiştir [43].

Plenkiewicz ve ark. (2001) 2-metoksipropen veya etil vinil etere sulu asetonitrilde, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{NaHCO}_3$ varlığında, 1:1 oranında 1-brom-1-klor-2,2,2-trifloretanın katılmasıyla başlayan reaksiyon sonucu ürünler elde etmiş ve yapılarını incelemişlerdir [44].

Ignatowska ve ark. (2006) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ kullanımı ile MeCN/ H_2O ortamında 1-brom-1-klor-2,2,2-trifloretanın alilaromatiklere etkili şekilde katılmasını gerçekleştirmişlerdir [45].

Wu ve ark. (2001) tarafından CCl_4 , CCl_3 , CF_3CCl_3 , BrCF_2CF_2 Br, $\text{BrCF}_2\text{CFCIBr}$ ve CF_2Br_2 gibi halokarbonlar ile olefinler sulu asetonitrilde oda sıcaklığında $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{NaHCO}_3$ ile tepkimeye tabi tutulmuş ve oluşan ürünlerin IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$ gibi çeşitli spektrumları incelenmiştir [46].

Yang ve ark. (1999) o-nitroanilinleri aldehit varlığında, suda çözünmüş 1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ile etanolde, 70 °C sıcaklıkta ve 5 saatte indirgemişler ve benzimidazollerini tek adımda, çok yönlü ve etkili bir biçimde sentezlemişlerdir [47].

Dmowski ve ark. (2003) 1-brom-1-klor-2,2,2-trifloretan ile siklik keton enol eterlerinin reaksiyonunu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{NaHCO}_3$ ile sulu asetonitrilde, 20-30 °C sıcaklıkta etkileştirmişlerdir [48].

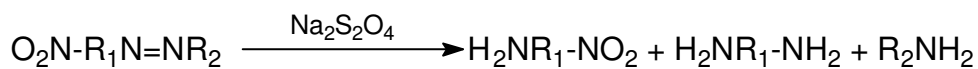
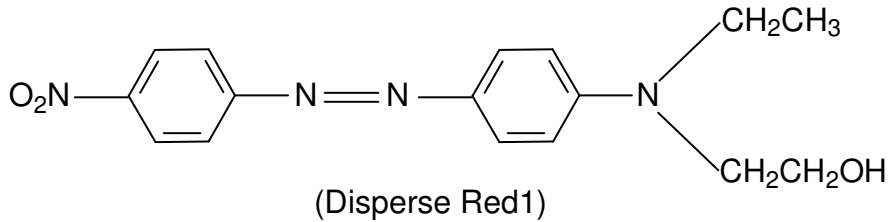
Tomo ve ark. (2006) tarafından deterjan misellerinin sulu çözeltisinde klorofil-d tersinir olarak $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ile indirgenmiş ve ardından potasyumferrisiyanür ile spektroskopik olarak yükseltgenmiştir [49].

2.4.1. Na₂S₂O₄'ün nitro bileşiklerinin indirgenmesinde kullanımı

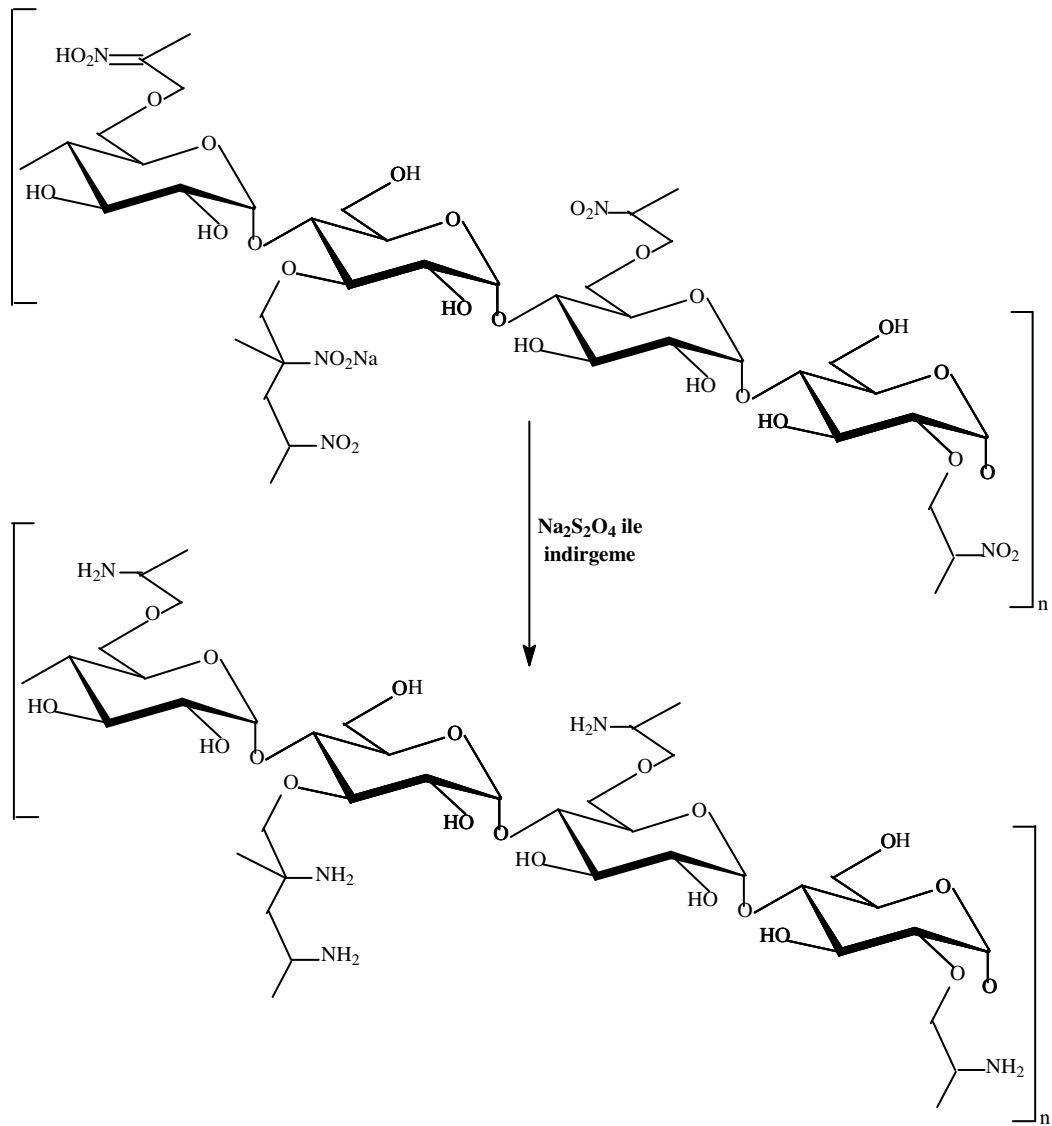
Nitro grubunun amin grubuna indirgenmesinde Na₂S₂O₄ kullanımı ile ilgili son on yıl (1998-2008) için yaptığımız literatür araştırmamızda yalnızca dört çalışmaya rastlanmıştır. Bu çalışmaların özetleri aşağıda verilmiştir.

Liu ve ark. (1997) polistiren reçinesi 1,1'-dialkil-4,4'-bipridinyum katyonunun metilen klorürdeki çözeltisini ve sodyum ditiyonitin sulu çözeltisini kullanarak süstitüe nitroeren bileşiklerini seçimli olarak indirgemişlerdir [50].

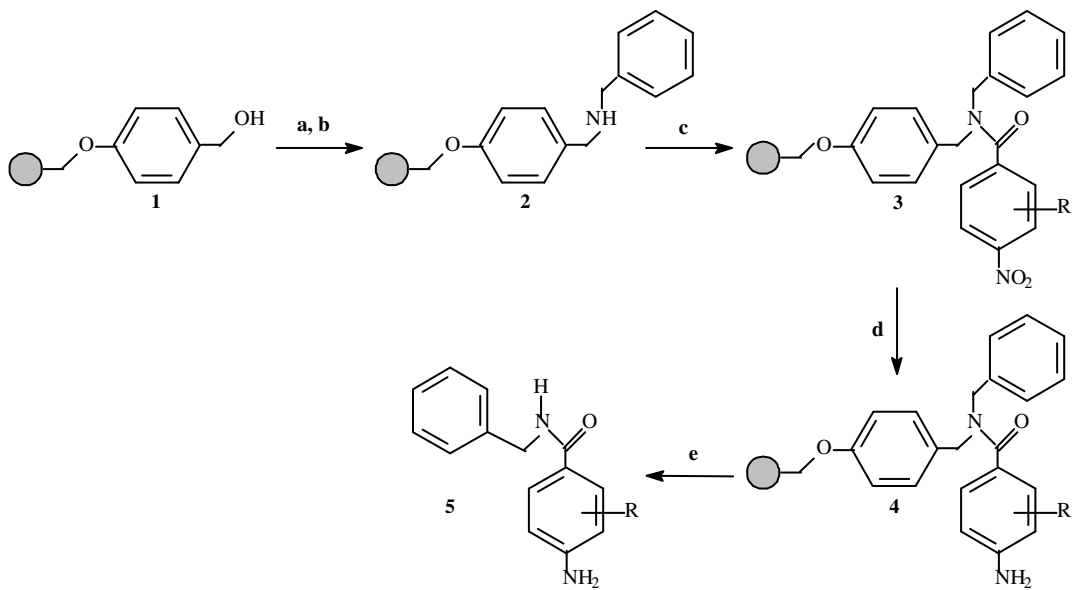
Garrigos ve ark. (2002) sodyum ditiyonitin sulu çözeltisini kullanarak azo grubunu amino grubuna indirgemişler; sıcaklık, zaman ve ditiyonit/boya miktarı oranı gibi değişkenlerin indirgeme üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada, yapısında nitro grubu bulunan ve Disperse Red 1 olarak adlandırılan boyaya ait iki farklı indirgenme ürünü gözlemişlerdir. Hafif deney koşullarında (50 °C sıcaklık, ditiyonit/boya = 2,5; reaksiyon süresi 5 dakika) ürün olarak 4-nitro anilin; daha şiddetli deney koşullarında (65 °C sıcaklık, ditiyonit/boya = 20, reaksiyon süresi 25 dakika) ise 1,4-diaminobenzen elde etmişlerdir. Boyalar için optimum indirgenme koşulları 65 °C sıcaklık, ditiyonit/boya = 10 ve reaksiyon süresi 5 dakika olarak belirlenmiştir [51].



Heeres ve ark. (2001) sulu süspansiyonda 2-nitropropil asetat ile patates nişastasının tepkimesinden sentezledikleri 2-nitropropil nişastasını, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ile indirgemişlerdir. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 'ün hızlı ayrışmasını önlemek için suda çözerek, üç eşit miktardaki parçalar hâlinde ve düşük konsantrasyonlarda eklemişlerdir. Oluşan indirgenme ürününün verimini %27 bulmuşlardır ve bu değer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{NaBH}_4$ indirgenmesi ile oluşan ürün veriminden (%75) daha düşük olduğunu belirtmişlerdir [52].



Scheuerman ve ark. (2000) tarafından yapılan çalışmada çeşitli aromatik asitler, polietilenglikol-polistiren (PEG) ve polistiren (PG) reçineleri üzerine kimyasal olarak bağlanmış ve 0,5 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ve 0,5 M K_2CO_3 karışımı ile sulu ortamda oda sıcaklığında 16 saat muamele edilerek indirgenmişlerdir (Şekil 2.1). Ardından asidik ortamda hidroliz edilerek reçine üzerinde tutulan indirgenmiş ürün serbest hâle geçirilmiştir [42].



Şekil 2.1. İndirgeme metodu için model sistem. a. PPh_3Br_2 ; b. benzilamin; c. nitroaren karboksilik asit; d. 0,5 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, K_2CO_3 ; e. TFA

Literatür araştırmaları sodyum ditiyonitin çeşitli indirgenme işlemlerinde kullanılabilirdiğini göstermektedir. Aromatik nitro bileşiklerinin aromatik aminlere indirgenmesini de sağlayan sodyum ditiyonitin bu amaçlı kullanımına ait çalışmaların çok az olduğu görülmüştür.

2.5. Potansiyometri

Kimyasal dengenin kantitatif olarak incelenmesine 1864 yılında Guldberg ve Waage' nin kütlelerin etkisi kanunu formüle etmesinden sonra başlanmıştır. İlk denge sabiti belirlemeleri zayıf asit çözeltilisinde yapılmış, daha sonraları basit inorganik ligantlar metal iyonları arasındaki kompleks oluşumları incelenmiştir. Bu konudaki ilk çalışma Bjerrum'ın "Sulu çözeltide geçiş metal-amonyak komplekslerinin oluşumu" adlı doktora tezidir [53].

Calvin ve Wilson (1945) konuya yeni matematiksel bir yaklaşım getiren çalışmalarını yayınlamışlardır [54]. Bu çalışmalarında ikincil konsantrasyon değişkenleri olarak adlandırdıkları bazı parametreler tanımlamışlar, kütle denkliklerini de kullanarak bu parametreleri ölçülebilen derişimler cinsinden ifade etmişler ve bunlardan da kararlılık sabitlerini hesaplamışlardır. Böylece Bjerrum yöntemindeki bazı eksiklikleri gidermişlerdir.

Sonraki yıllarda kararlılık sabitlerinin hesaplama yöntemleri için pek çok çalışma yapılmış ve kitaplar yayınlanmıştır [55, 56, 57, 58]. Bunlar arasında Irving ve Rossotti' nin geliştirdiği hesaplama yöntemi en başarılısı olup günümüzde de kullanılmaktadır.

1950' den itibaren bilgisayar teknolojisinin gelişmesiyle kararlılık sabitlerinin saptanmasında bilgisayar programları kullanılmaya başlandı. Ancak 1970' lerin sonlarına kadar bilgisayarlar sadece uzun yıllardır elle yapılan yorucu hesaplamaları daha kolay yapmak için kullanılmıştır. Yani Irving ve Rossotti tekniğinin kullanılmasına devam edilmiştir. 1980' lerden itibaren bu yöntemin uygulaması olmayan programlar geliştirilip kullanılmaya başlanmıştır.

2.5.1. Kararlılık sabitinin tanımı ve önemi

Bir kompleksin kararlılık sabiti, kompleksi oluşturan bileşenlerin birleşme eğiliminin ölçüsü olup, kompleks oluşum reaksiyonunun denge sabitidir. Bu yüzden kararlılık, çözelti fazındaki komplekslerin incelenmesinde oldukça önemlidir.

Kararlılık sabitinin sıfırdan önemli ölçüde büyük olması çözeltide kompleksin varlığını gösteren en önemli delillerden biridir. Ayrıca bir kompleks sistemi için basamak kararlılık sabitleri ayrı ayrı tayin edilebilir. Çalışılan şartlar altında çözeltide her bir türün konsantrasyonunu tayin etmek mümkündür. Bir çözeltinin bileşimi ise bu çözeltinin optik, kinetik özelliklerini ve biyolojik davranışlarının yorumlamak için önemlidir.

Kararlılık sabitlerinin değerlerinden yararlanarak bir kompleksin hangi şartlarda maksimum oranda oluşacağını tahmin edebiliriz. Böylece kararlılık sabitlerinin değerlerinden yararlanarak çeşitli kompleksleri analitik amaçlarla değişik yerlerde kullanabiliriz.

Genel olarak metali M, ligantı L olarak gösterirsek ML_n şeklindeki bir kompleksin oluşumu basamaklar hâlinde aşağıdaki gibi gösterilebilir (Yükler ihmal edilmiştir.).



...

...

...

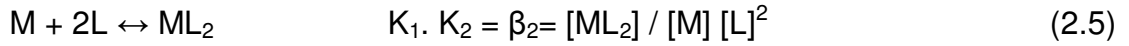
...

...

...



veya;



...

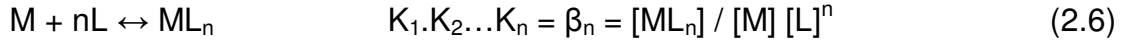
...

...

...

...

...



Buradaki $K_1, K_2 \dots K_n$ denge sabitlerine “basamak kararlılık sabitleri” denir. $M=H^+$ ise $K_1^H, K_2^H \dots K_n^H$ şeklinde gösterilirler ve “protonlanma sabitleri” adını alırlar. β_n ise toplam kararlılık sabitidir. Yukarıdaki yöntemlerle kararlılık sabitlerini bulmak için dengedeki metal, ligant ve kompleks derişimleri bilinmelidir.

2.5.2. Konsantrasyon değişkenleri ve tayini

ML_1, ML_2, \dots, ML_n gibi monomoleküler kompleks türlerinin oluşturduğu bir sistemde toplam ligant konsantrasyonu (C_L) ve toplam metal konsantrasyonu (C_M) için şu ifadeler yazılabilir.

$$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] \dots n[ML_n]$$

$$C_L = [L] + [M] \sum_1^n n \beta_n [L] \quad (2.7)$$

olur.

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n] = [M] \sum_1^n \beta_n [L]^n \quad (2.8)$$

Homojen sistemlerde C_L ve C_M ' nin değerleri başlangıç çözeltilerinin analitik bileşiminden hesaplanabilir.

[L] ve [M]' nin değerleri uygun bir yöntem kullanılarak tayin edilebilir. C_L ve C_M ' den biri biliniyorsa (2.7) ve (2.8) eşitliklerinden kararlılık sabitleri doğrudan hesaplanabilir. Fakat [L] ve [M]' nin her ikisinin de tayin edilmesi genellikle zor olduğundan ikincil konsantrasyon değişkenleri denilen \bar{n} ve pL değerlerini kullanarak kararlılık sabitlerinin tayin edilmesi, daha yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Böyle durumlarda L ve M arasındaki kompleks oluşumu, bu türlerin biri veya ikisi ile bilinen veya hesaplanabilen kararlılıkta kompleks oluşturan bazı yardımcı türlerin (bizim çalışmamızda H^+) ortama ilavesiyle incelenebilir. Böyle tepkimelere “yarışmalı kompleks oluşumu tepkimeleri” denir. İlave edilen yardımcı türün veya bu türlü oluşan komplekslerden birinin serbest derişiminin ölçülmesiyle [L] veya [M] derişimleri hesaplanabilir.

Bu teknikte birincil değişkenler denen asitin (E^0), bazın (N), metalin (C_M) ve ligantın (C_L) molar derişimleri ile çözeltinin başlangıç hacmi (V^0)nden yararlanarak ikincil değişkenler tanımlanmıştır. İkincil değişkenler \bar{n} , \bar{n}_A , pL' dir. Bunlar birincil değişkenler yardımıyla aşağıdaki formüllere göre hesaplanır.

\bar{n} = Metal-ligant komplekslerinin oluşma derecesidir ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

\bar{n} = Metale bağlanmış ligantın toplam derişimi / Metalin toplam derişimi

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} \quad (2.9)$$

[L], serbest ligant derişimini göstermektedir.

Benzer şekilde ligant-proton kompleksi için oluşma derecesi; \tilde{n}_A aşağıdaki gibi tanımlanır.

\tilde{n}_A = Liganta bağlı protonun toplam derişimi / Ligantın (metale bağlanmamış) toplam derişimi

$$\tilde{n}_A = \frac{C_H - [H^+]}{C_L - \tilde{n} \cdot C_M} \quad (2.10)$$

$[H^+]$, serbest hidrojen derişimini göstermektedir. (2.9)'dan;

$$\tilde{n} = \frac{C_L - (C_H - [H^+]) / \tilde{n}_A}{C_M} \quad (2.11)$$

yazılabilir. Diğer taraftan;

$$\tilde{n}_A = \frac{\sum_{m=1}^{m=M} m \cdot [LH_m]}{\sum_{m=1}^{m=M} [LH_m]} \quad \text{ve}$$

$$\tilde{n}_A = \frac{\sum_{m=1}^{m=M} m \cdot \beta_m^H \cdot [H]^m}{\sum_{m=1}^{m=M} \beta_m^H \cdot [H]^m} \quad \text{yazılabilir.} \quad (2.12)$$

pL ise serbest ligant derişiminin eksi logaritmasıdır ve

$$pL = \log \frac{[L] \sum_{m=1}^{m=M} \beta_m^H [H]^m}{\left(C_L - \tilde{n} \cdot C_M \right)} \quad \text{bağıntısı ile} \quad (2.13)$$

ifade edilir.

2.5.3. Kararlılık sabitlerinin belirlenmesinde potansiyometrik yöntem

Potansiyometrik yöntemle kararlılık sabiti tayininde H^+ iyonu yardımcı tür olarak ortamda bulunmaktadır. M, L, H^+ sisteminde eğer L zayıf bir asitin eşlenik bazı ise M karşısında ML_n kompleksini, H^+ karşısında ise LH_M kompleksini meydana getirir. ML_n ' in kararlılık sabiti β_n , LH_M ' nin kararlılık sabiti ise β_M^H ile gösterilir.

Yardımcı iyonun H^+ olduğu yarışmalı tepkimelerde $[H^+]$ iyonu çeşitli tekniklerle değiştirilmektedir. Kullandığımız teknik Irving ve Rossotti [55] tarafından yeniden düzenlenmiş ve iyileştirilmiş olan Calvin ve Wilson [54] tekniğidir.

Bu teknik üç ayrı potansiyometrik titrasyonun verileri yardımıyla \tilde{n}_A ve pL değerlerini hesaplamak, sonra bu değerlerin yardımıyla proton-ligant ve metal-ligant kararlılık sabitlerini bulmaya dayanır. Üç titrasyon sırayla;

- 1-Kuvvetli asit
- 2-Kuvvetli asit + Ligant
- 3-Kuvvetli asit + Ligant + Metal iyonu

çözeltilerinin ayarlanmış kuvvetli bir bazla titrasyonudur. Harcanan baz hacmine karşılık okunan pH değerleri kaydedilir ve her bir pH değeri için üç titrasyonda da harcanan baz hacimleri hesaplanır. Bunlar sırayla V_1 , V_2 , V_3 ile gösterilir.

2.5.4. Proton ligant kararlılık sabitlerinin bulunması

Çalışmamızda proton ligant kararlılık sabitlerinin bulunmasında PKAS bilgisayar programı kullanıldı [59]. Burada titrant hacmine karşı pH değerleri, asidin ve bazın konsantrasyonları, protonlanma sayısı değerleri girilerek, sonuçlar alındı. 53 ile 70 arasında titrasyon verisi kullanıldı. Bulunan proton-

ligant kararlılık sabitlerinin standart sapma değerleri 0,02 ile 0,32 arasında değişmektedir.

2.5.5. Metal ligant kararlılık sabitlerinin bulunması

Metal-ligant kararlılık sabitleri Calvin-Wilson tekniği ile hesaplandı. Bu amaçla 2 ve 3. titrasyonlara [(kuvvetli asit + ligant) ve (kuvvetli asit + ligant + metal)] ait veriler birlikte kullanıldı. Önce M-L kompleksinin oluşma derecesi \tilde{n} , ardından pL değerleri hesaplandı.

\tilde{n} : Metal-ligant kompleksinin oluşma derecesidir ve

$$\tilde{n} = \frac{(V_3 - V_2) \cdot \{N + E^0 + C_L \cdot (y - \tilde{n}_A)\}}{(V^0 + V_2) \cdot \tilde{n}_A \cdot C_M} \quad \text{bağıntısı ile} \quad (2.14)$$

hesaplanır.

C_M : Metalin başlangıç derişimi

V^0 : Titrasyon çözeltisinin başlangıç hacmi (mL)

E^0 : Kuvvetli asit derişimi

N : Baz çözeltisinin derişimi

C_L : Ligantın başlangıç derişimi (mol/L)

y :Ligant molekülündeki titre edilebilir H sayısını göstermektedir.

pL : Ligant derişiminin eksi logaritmasıdır ve

$$pL = -\log \left(\frac{1 + K_1^H \left[\frac{1}{\text{anti log } pH} \right] + K_1^H \cdot K_2^H \left[\frac{1}{\text{anti log } pH} \right]^2 + K_1^H \cdot K_2^H \cdot K_3^H \left[\frac{1}{\text{anti log } pH} \right]^3}{C_L - \tilde{n} \cdot C_M} \cdot \left(\frac{V^0 + V_3}{V^0} \right) \right)$$

bağıntısı ile hesaplanır. (2.15)

1: 1 Tipindeki kompleksler için oluşma fonksiyonu ifadesinden logK değerleri hesaplanır.

$$\log \frac{\tilde{n}}{1 - \tilde{n}} = \log K + \log L$$

$$\log \frac{\tilde{n}}{1 - \tilde{n}} = \log K - pL \quad \text{bağıntısı ile} \quad (2.16)$$

hesaplanır. Farklı pL değerleri için bulunan logK değerlerinin ortalamaları alınır.

3. MATERYALLER VE YÖNTEMLER

3.1. Schiff Bazları ve Nikel Kompleksleri

3.1.1. Kullanılan maddeler ve çözücüler

Sentez çalışmalarında kullanılan 5-(2-nitrofenil) furfural, o-aminofenol, 5-klor-salisilaldehit, 2-amino-4-klorfenol, 5-nitrotiyofen-2-aldehit, 2-amino-p-kresol, 2-hidroksi-1-naftaldehit, salisil aldehit, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ kimyasalları ile potansiyometrik ölçümlerde kullanılan HCl, KOH ve KCl Aldrich firmasından, diğer çözücüler ise Merck firmasından karşılanmıştır.

3.1.2. Analizler için kullanılan cihazlar

Element analizleri TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarındaki LECO CHNS-932 model element analiz cihazı ile yapılmıştır.

IR spektrumları bölümümüzdeki MATTSON-1000 model FTIR spektrofotometresinde KBr disk ile $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında alınmıştır.

$^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarındaki 400 MHz'lik BRUKER AVANCE DPX-400 model cihazı ile yapılmıştır.

Kütle spektrumları TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz laboratuvarındaki AGILENT 1100 MSD model cihazı ile yapılmıştır.

TGA analizleri Ankara Üniversitesi'ndeki DU PONT INSTRUMENT 951 model cihazı ile azot atmosferinde $30\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında $10\text{ }^\circ\text{C}$ dakika $^{-1}$ ısıtma hızı ile yapılmıştır.

Ligant ve komplekslerin erime noktası tayini bölümümüzdeki GALLENKAMP model erime noktası cihazı ile yapılmıştır.

Komplekslerin manyetik duyarlılık ölçümleri 3 mm çapındaki cam tüplerde örnek yüksekliği 1,5 cm' den az olmamak üzere bölümümüzdeki SHERWOOD SCIENTIFIC MKI model EVANS terazisi ile yapılmıştır.

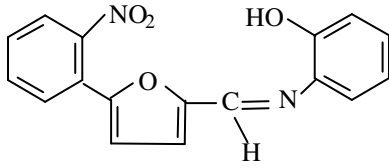
Komplekslerin iletkenlik ölçümleri bölümümüzdeki WPA CM 35 Conductometry cihazı ile 20 °C' ta DMF çözücüsünde 10^{-3} M'lık çözeltilerde yapılmıştır.

Potansiyometrik ölçümler laboratuardaki potansiyometrik titrasyon düzeneğinde ve buna bağlı JENWAY 3010 model pH metre ile yapılmış sıcaklık kontrolü için su sirkülasyonlu termostat kullanılmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Schiff Bazları ve Nikel Komplekslerinin Sentezi

4.1.1. 5-(2-nitrofenil)-2-furiliden-2-hidroksianilin Schiff bazı (SB-1)



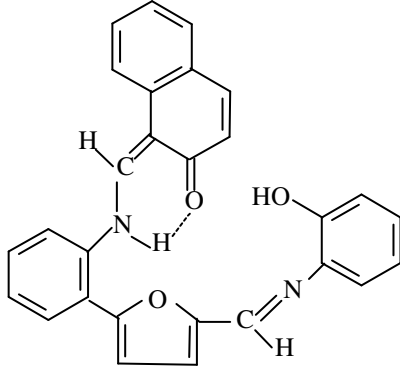
Şekil 4.1. SB-1 Schiff bazı

5 mmol (1,1 g) 5-(2-nitrofenil) furfural 50 mL etanolde çözüldü. 5 mmol (0,55 g) o-aminofenol de 30 mL etanolde çözülerek aldehit üzerine damla damla ilave edildi. 60 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 1 gün boyunca karıştırıldı. Çözücüsü 15 mL kalana kadar buharlaştırıldı ve üzerine damla damla petrol eteri ilk bulanma görülene kadar ilave edildi. Bir gün buzdolabında bekletildi. Çöken sarı renkli ürün süzülerek ayrıldı. Etanol-su karışımından yeniden kristallendirildi ve kurutuldu. SB-1 literatürde bulunmamaktadır ancak hidroksil ve nitro gruplarının halkalardaki konumları farklı olan bir izomeri “Phenol,4-[[[5-(4-nitrophenyl)-2-furyl] methylene]amino]”- Schiff bazı Benson D. A., ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [60].

E.n. : 77-79 °C

Verim : % 81 (1,34 g)

4.1.2. L-1 ligandı



Şekil 4.2. L-1 ligandı

1,64 mmol (0,5 g) SB-1 ligandı, 50 mL etanol + 50 mL su karışımında çözüldü. SB-1 ligandındaki nitro grubunu indirgemek için 16,4 mmol (3,13 g) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ beşer dakikalık aralarla eşit kısımlar hâlinde çözeltiye ilave edildi. İndirgeme işlemine 50 °C sıcaklıkta çözeltilinin rengi sarıdan açık sarıya dönene kadar yaklaşık yarım saat devam edildi. Oluşan amin bileşiğine 20 mL etanolde çözülmüş 1,64 mmol (0,24 g) 2-hidroksi-1-naftaldehit ilave edilerek aynı sıcaklıkta 45 dakika karıştırıldı. Oluşan sarı-beyaz renkli karışım süzülerek ayrıldı. Karışım; içinde bulunduğu düşünülen sülfat, sülfat vb. tuzlarından arındırılmak için rengi tamamen sarıya dönene kadar ılık su kullanılarak yıkandı. Etanolde çözüldü ve sık dokulu süzgeç kâğıdından sıcak çözelti süzüldü. Daha sonra ilk bulanıklık gözlenene kadar damla damla su eklendi. Buzdolabında bir gün bekletildi. Çökelti son kez etanol-su karışımından kristallendirildi ve kurutuldu.

E.n.: 228-230 °C

Verim : % 32 (0,24 g)

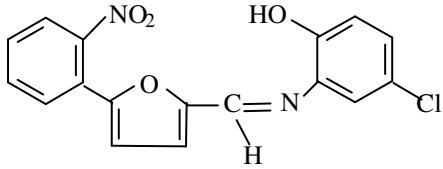
4.1.3. L-1-Ni kompleksi

0,46 mmol (0,2 g) L-1 ligantı 50 mL etanolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 10 mL etanolde çözülmüş 0,46 mmol (0,11 g) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi damla damla ilave edildi. 50 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 1 saat karıştırıldıktan sonra çökelti oluşumu başladı. Karıştırma işlemine oda sıcaklığında 1 gün devam edildi. Ortamda oluşan koyu yeşil renkli ürün vakumda süzüldü. Sıcak su, alkol ve eter ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu.

E.n. : > 350 °C (TGA' dan 441 °C)

Verim : % 38 (0,101 g)

4.1.4. 5-(2-nitrofenil)-2-furiliden-2-hidroksi-5-kloroanilin (SB-2)



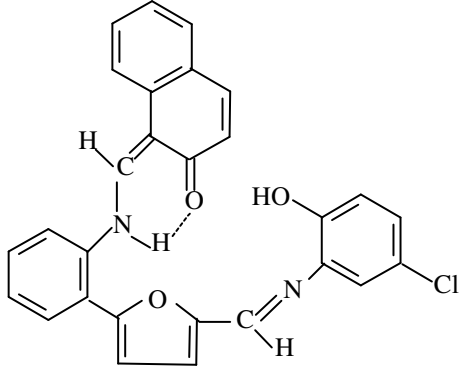
Şekil 4.3. SB-2 Schiff bazı

10 mmol (2,17 g) 5-(2-nitrofenil) furfural 50 mL etil asetatda çözüldü. 10 mmol (1,44 g) 2-amino-4-klorfenol de 30 mL etil asetatda çözülerek aldehit üzerine damla damla ilave edildi. 50 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 1 gün boyunca karıştırıldı. Daha sonra 1 hafta buzdolabında bekletildi ve oluşan sarı renkli ürün süzülerek ayrıldı. Etanol-su karışımından yeniden kristallendirildi ve kurutuldu.

E.n. : 110-112 °C

Verim : % 83 (2,99 g)

4.1.5. L-2 ligantı



Şekil 4.4. L-2 ligantı

1,47 mmol (0,5 g) SB-2 ligantı, 50 mL etanol + 50 mL su karışımında çözüldü. SB-2 ligantındaki nitro grubunu indirgemek için 14,7 mmol (2,54 g) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ onar dakikalık aralarla eşit kısımlar hâlinde çözeltilmeye ilave edildi. İndirgeme işlemine 50 °C sıcaklıkta çözeltilenin rengi turuncudan açık turuncuya dönene kadar yaklaşık 45 dakika devam edildi. Oluşan amin bileşiğine 20 mL etanolde çözülmüş 1,47 mmol (0,28 g) 2-hidroksi-1-naftaldehit ilave edilerek aynı sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı. Oluşan karışım süzülerek ayrıldı. L-1 ligantının eldesinde belirtildiği şekilde etanol-su karışımından kristallendirildi ve kurutuldu.

E.n. : 262-264 °C

Verim : % 29 (0,23 g)

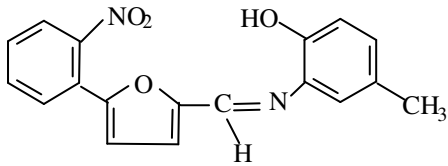
4.1.6. L-2-Ni kompleksi

0,43 mmol (0,2 g) L-2 ligandı 50 mL etanolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 10 mL etanolde çözülmüş 0,43 mmol (0,12 g) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi damla damla ilave edildi. 50 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 4 saat karıştırıldı. Herhangi bir çökelti oluşmadı. Bu nedenle çözeltiye bulanıklık oluşuncaya kadar etanolde seyreltilmiş amonyak çözeltisinden ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 gün daha karıştırıldı. Oluşan yeşil renkli ürün vakumda süzüldü. Sıcak su, alkol ve eter ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu.

E.n. : > 350 °C (TGA' dan 454 °C'de bozunma)

Verim : % 41 (0,13 g)

4.1.7. 5-(2-nitrofenil)-2-furiliden-2-hidroksi-5-metilanilin (SB-3)



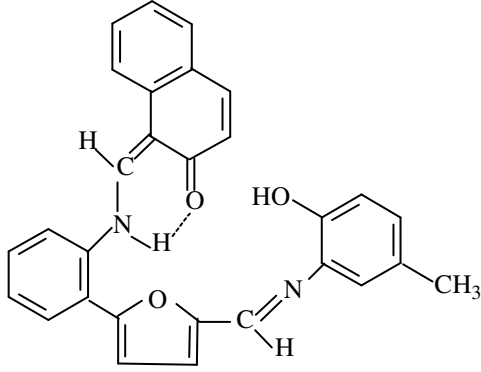
Şekil 4.5. SB-3 Schiff bazı

10 mmol (3,22 g) 5-(2-nitrofenil) furfural 50 mL etanolde çözüldü. 10 mmol (1,24 g) 2-amino-p-kresol de 30 mL etanolde çözülerek aldehit üzerine damla damla ilave edildi. 60 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 2 saat karıştırıldı. Oluşan kırmızı renkli ürün süzülerek ayrıldı. Etanol-su karışımından yeniden kristallendirildi ve kurutuldu.

E.n. : 74-76 °C

Verim : % 88 (3,92 g)

4.1.8. L-3 ligantı



Şekil 4.6. L-3 ligantı

1,55 mmol (0,5 g) SB-3 ligantı, 50 mL etanol + 50 mL su karışımında çözüldü. SB-3 ligantındaki nitro grubunu indirgemek için 15,5 mmol (2,71 g) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ onar dakikalık aralarla eşit kısımlar hâlinde çözeltiliye ilave edildi. İndirgeme işlemine 50 °C sıcaklıkta çözeltilinin rengi turuncudan açık sarıya dönene kadar yaklaşık 1,5 saat devam edildi. Oluşan amin bileşiğine 20 mL etanolde çözülmüş 1,55 mmol (0,27 g) 2-hidroksi-1-naftaldehit ilave edilerek aynı sıcaklıkta 2 saat karıştırıldı. Oluşan karışım süzülerek ayrıldı. L-1 ligantının eldesinde belirtildiği şekilde etanol-su karışımından kristallendirildi ve kurutuldu.

E.n. : 240-242 °C

Verim : % 34 (0,26 g)

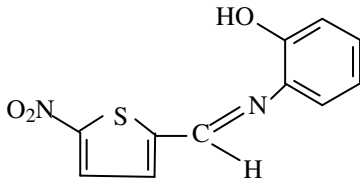
4.1.9. L-3-Ni kompleksi

0,44 mmol (0,2 g) L-3 ligantı 50 mL etanolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 10 mL etanolde çözülmüş 0,44 mmol (0,11 g) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi damla damla ilave edildi. 50 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında yarım saat karıştırıldıktan sonra çökelti oluşumu başladı. Karıştırma işlemine oda sıcaklığında da 1 gün devam edildi. Ortamda oluşan açık yeşil renkli ürün vakumda süzüldü. Sıcak su, alkol ve eter ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu.

E.n. : > 350 °C (TGA' dan 452 °C)

Verim : % 32 (0,11 g)

4.1.10. 5-nitrotiyoliden-2-hidroksianilin Schiff bazı (SB-4)



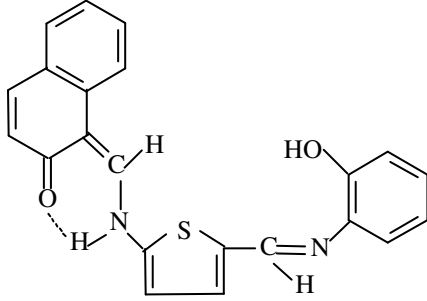
Şekil 4.7. SB-4 Schiff bazı

Literatürde, IUPAC sistemine göre “Phenol, o-[(5-nitro-2-thenylidene)amino]-” olarak adlandırılmış olan SB-4 Schiff bazı; Minkin, V. I., ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş olup bileşiğin erime noktası 152-153 °C olarak belirtilmiştir [61]. SB-4 Schiff bazı literatürde belirtilen yöntem kullanılarak elde edilmiştir.

E.n. : 151-153 °C

Verim: % 85

4.1.11. L-4 ligantı



Şekil 4.8. L-4 ligantı

1,96 mmol (0,5 g) SB-4 ligantı, 50 mL etanol + 50 mL su karışımında çözüldü. SB-4 ligantındaki nitro grubunu indirgemek için 19,6 mmol (3,49 g) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ üçer dakikalık aralarla eşit kısımlar hâlinde çözeltiye ilave edildi. İndirgeme işlemine 50 °C sıcaklıkta çözeltinin rengi turuncudan açık turuncuya dönene kadar yaklaşık yarım saat devam edildi. Oluşan amin bileşiğine 20 mL etanolde çözülmüş 1,96 mmol (0,35 g) 2-hidroksi-1-naftaldehit ilave edilerek aynı sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı. Oluşan karışım süzülerek ayrıldı. L-1 ligantının eldesinde belirtildiği şekilde etanol-su karışımından kristallendirildi ve kurutuldu.

E.n. : 234-236 °C

Verim : % 31 (0,26 g)

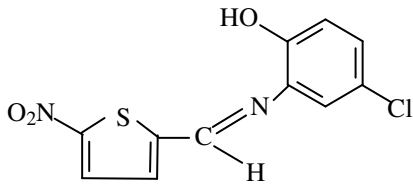
4.1.12. L-4-Ni kompleksi

0,53 mmol (0,2 g) (L-4) ligantı 50 mL etanolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 10 mL etanolde çözülmüş 0,53 mmol (0,12 g) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi damla damla ilave edildi. 50 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 4 saat karıştırıldı. Herhangi bir çökelti oluşmadı. Bu nedenle çözeltiliye bulanıklık oluşuncaya kadar etanolde seyreltilmiş amonyak çözeltisinden ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 gün daha karıştırıldı. Oluşan yeşil renkli ürün vakumda süzüldü. Sıcak su, alkol ve eter ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu.

E.n. : > 350 °C (TGA' dan 463 °C)

Verim : % 37 (0,089 g)

4.1.13. 5-nitrotiyoliden-2-hidroksi-5-kloroanilin Schiff bazı (SB-5)



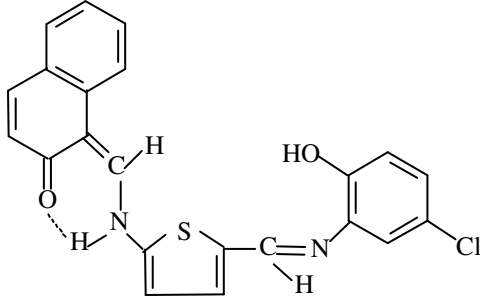
Şekil 4.9. SB-5 Schiff bazı

6,35 mmol (1,0 g) 5-nitrotiyofen-2-aldehit 50 mL etanolde çözüldü. 6,35 mmol (0,91 g) 2-amino-4-klorfenol de 30 mL etanolde çözülerek aldehit üzerine damla damla ilave edildi. 60 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 1 saat karıştırıldı. Oluşan turuncu renkli ürün süzülerek ayrıldı. Etanol-su karışımından yeniden kristallendirildi ve kurutuldu. SB-5'in izomeri olan "Phenol, 4-chloro-2-nitro-6-[(2-thienylmethylene)amino]" Schiff bazı Zhdanov, Yu. A., ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [62].

E.n. : 143-145 °C

Verim : % 85 (1,62 g)

4.1.14. L-5 ligantı



Şekil 4.10. L-5 ligantı

1,75 mmol (0,5 g) SB-5 ligantı, 50 mL etanol + 50 mL su karışımında çözüldü. SB-5 ligantındaki nitro grubunu indirgemek için 17,5 mmol (3,07 g) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ beşer dakikalık aralarla eşit kısımlar hâlinde çözeltiye ilave edildi. İndirgeme işlemine 50 °C sıcaklıkta çözeltinin rengi turuncudan açık turuncuya dönene kadar yaklaşık yarım saat devam edildi. Oluşan amin bileşiğine 20 mL etanolde çözülmüş 1,75 mmol (0,30 g) 2-hidroksi-1-naftaldehit ilave edilerek aynı sıcaklıkta 1,5 saat karıştırıldı. Oluşan karışım süzülerek ayrıldı. L-1 ligantının eldesinde belirtildiği şekilde etanol-su karışımından kristallendirildi ve kurutuldu.

E.n. : 264-266 °C

Verim : % 33 (0,26 g)

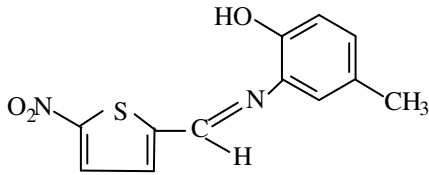
4.1.15. L-5-Ni kompleksi

0,5 mmol (0,2 g) L-5 ligantı 50 mL etanolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 10 mL etanolde çözülmüş 0,5 mmol (0,12 g) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi damla damla ilave edildi. 50 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 4 saat karıştırıldı. Herhangi bir çökelti oluşmadı. Bu nedenle çözeltiye bulanıklık oluşuncaya kadar etanolde seyreltilmiş amonyak çözeltisinden ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 gün daha karıştırıldı. Oluşan yeşil renkli ürün vakumda süzüldü. Sıcak su, alkol ve eter ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu.

E.n. : > 350 °C (TGA' dan 447 °C)

Verim : % 35 (0,11 g)

4.1.16. 5-nitrotiyoliden-2-hidroksi-5-metilanilin Schiff bazı (SB-6)



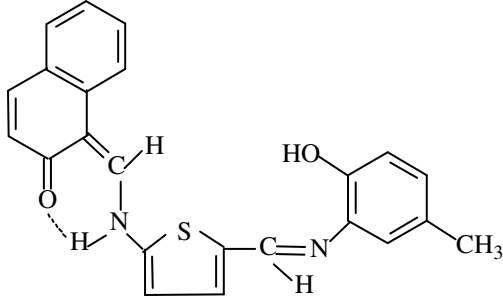
Şekil 4.11. SB-6 Schiff bazı

6,25 mmol (1,0 g) 5-nitrotiyofen-2-aldehit 50 mL etanolde çözüldü. 6,25 mmol (0,78 g) 2-amino-p-kresol de 30 mL etanolde çözülerek aldehit üzerine damla damla ilave edildi. 60 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 1 saat karıştırıldı. Oluşan kırmızı renkli ürün süzülerek ayrıldı. Etanol-su karışımından yeniden kristallendirildi ve kurutuldu.

E.n. : 168-170 °C

Verim : % 80 (1,43 g)

4.1.17. L-6 ligantı



Şekil 4.12. L-6 ligantı

1,25 mmol (0,5 g) SB-6 ligantı, 50 mL etanol + 50 mL su karışımında çözüldü. SB-6 ligantındaki nitro grubunu indirgemek için 12,5 mmol (3,30 g) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ onar dakikalık aralarla eşit kısımlar hâlinde çözeltiliye ilave edildi. İndirgeme işlemine 50 °C sıcaklıkta çözeltinin rengi turuncudan açık turuncuya dönene kadar yaklaşık yarım saat devam edildi. Oluşan amin bileşiğine 20 mL etanolde çözülmüş 1,25 mmol (0,33 g) 2-hidroksi-1-naftaldehit ilave edilerek aynı sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı. Oluşan karışım süzülerek ayrıldı. L-1 ligantının eldesinde belirtildiği şekilde etanol-su karışımından kristallendirildi ve kurutuldu.

E.n. : 248-250 °C

Verim : % 44 (0,37 g)

4.1.18. L-6-Ni kompleksi

0,52 mmol (0,2 g) L-6 ligantı 50 mL etanolde ısıtılarak çözüldü. Üzerine 10 mL etanolde çözülmüş 0,52 mmol (0,12 g) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi damla damla ilave edildi. 50 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 4 saat karıştırıldı. Herhangi bir çökelti oluşmadı. Bu nedenle çözeltiye bulanıklık oluşuncaya kadar etanolde seyreltilmiş amonyak çözeltisinden ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 gün daha karıştırıldı. Oluşan yeşil renkli ürün vakumda süzüldü. Sıcak su, alkol ve eter ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu.

E.n.: > 350 °C (TGA' dan 445 °C)

Verim : % 36 (0,12 g)

4.2. Potansiyometri

4.2.1. Çözeltiler

%50 etanol-su ortamında çalışıldı. Kaynatılarak CO₂'i uzaklaştırılmış damıtık su kullanıldı.

KOH çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması

Aldrich firmasından temin edilen 0,1 M KOH çözeltisi seyreltilerek primer standart okzalik asit dihidrat (H₂C₂O₄.2H₂O) ile ayarlandı. Titrasyon sırasında indikatör olarak fenolftalein kullanıldı. Harcanan titrant hacimlerinden KOH'ın derişimi 0,00501 M olarak bulundu [63].

HCl çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması

0,05 M HCl çözeltisi, Aldrich firmasından temin edilen 0,1 M HCl'den seyreltilerek hazırlandı. Ardından 0,00501 M KOH ile ayarlandı. Titrasyon sırasında indikatör olarak metil kırmızısı kullanıldı. Harcanan titrant hacimlerinden HCl'in derişimi 0,05062 M olarak bulundu.

KCl çözeltisinin hazırlanması

Aldrich firmasından temin edilen KCl'den 0,5 M hazırlandı.

EDTA çözeltisinin hazırlanması

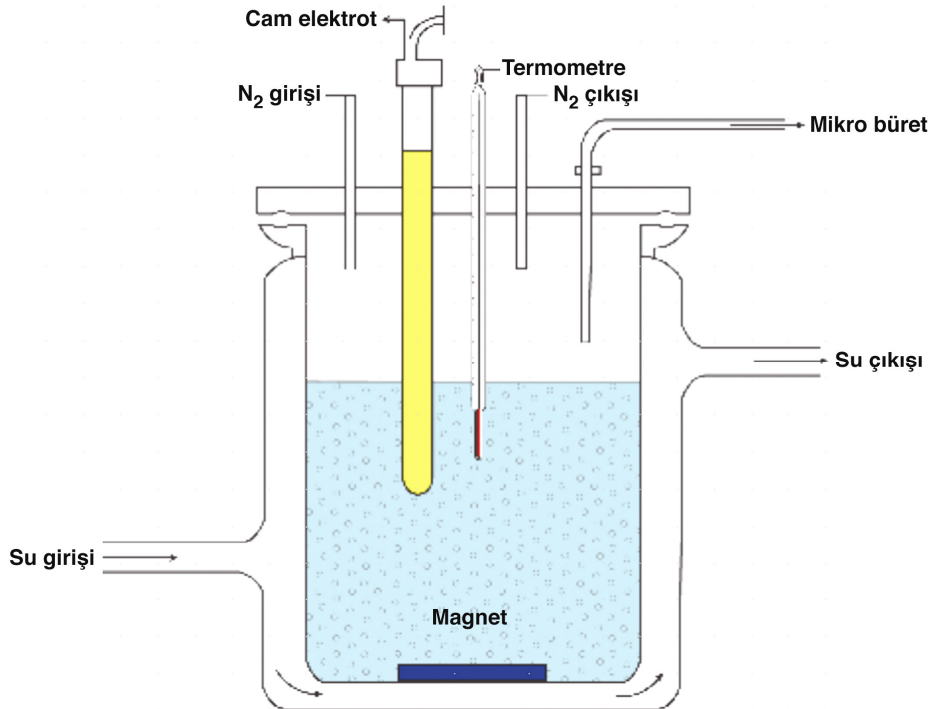
Saf disodyum EDTA dihidrat (Na₂H₂Y.2H₂O) tuzu neminin uçurulması için yaklaşık 2 saat 80 °C' luk etüvde kurutuldu. Soğuduktan sonra tam 0,7450 g tartılarak oda sıcaklığında 100 mL'ye saf su ile tamamlandı [64].

NiCl₂ çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması

Merck firmasından temin edilen NiCl₂.6H₂O tuzundan 0,02 M 100 mL çözelti hazırlandı. Hazırlanan bu çözelti EDTA ile ayarlandı [64]. Titrasyonda Eriochrom Black T indikatörü kullanıldı. Harcanan titrant hacimlerinden Ni²⁺ çözeltisinin derişimi 0,0201 M olarak bulundu.

4.2.2. Titrasyonlar

Ligantların sudaki çözünürlüğü düşük olduğundan titrasyonlar 25 °C' ta ve 1:1 etanol-su ortamında yapıldı. Bunu sağlamak için titrasyon hücresine gerekli hacimde etanol eklendi. pH metre, ölçümlerden önce Sİgma-Aldrich buffer pH=4,00±0,01 ve pH=7,00±0,01 referans standartlarıyla ayarlandı. Ölçüm yapılmadığı zamanlarda elektrot saf suda bekletildi. 1 mL' lik mikrobüret kullanıldı ve 0,05 mL'lik eklemeler yapıldı. Potansiyometrik titrasyonların yapıldığı hücre Şekil 4.13' te görülmektedir.



Şekil 4.13. Potansiyometrik titrasyon hücresi

Kuvvetli asit titrasyonu

0,030 mmol (0,6 mL, 0.05062 M) HCl + 0,2 mmol (0,4 mL, 0,5 M) KCl + 11,6 mL H₂O + 12,4 mL C₂H₅OH titrasyon hücresine konuldu ($V_T = 25$ mL). 0,00501 M KOH çözeltisi ile titre edildi.

Kuvvetli asit + ligant titrasyonları

Tüm ligantların 0,010 mmolleri 12,4 mL C₂H₅OH'de çözülerek üzerlerine 0,030 mmol (0,6 mL, 0.05062 M) HCl + 0,2 mmol (0,4 mL, 0,5 M) KCl + 11,6 mL H₂O eklenerek titrasyon hücresine konuldu ($V_T = 25$ mL) ve 0,00501 M KOH çözeltisi ile titre edildi. Elde edilen veriler PKAS programı ile değerlendirildi.

Kuvvetli asit + ligant + metal titrasyonları

Tüm ligantların 0,010 mmolleri ile 0,04 mmol (2 mL, 0,0201 M) Ni²⁺ çözeltisi, 12,4 mL C₂H₅OH'de çözülerek üzerlerine 0,030 mmol (0,6 mL, 0,05062 M) HCl + 0,2 mmol (0,4 mL, 0,5 M) KCl + 9,6 mL H₂O eklenerek titrasyon hücresine konuldu ($V_T = 25$ mL) ve 0,00501 M KOH çözeltisi ile titre edildi.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde önce ligantların ve komplekslerin yapıları element analizleri, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, TGA, kütle spektrum verileri, manyetik duyarlılık ve iletkenlik ölçümleri ile aydınlatılacak ve diimin ligantlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında sübstitüent etkileri tartıŐılacaktır.

Ligant ve komplekslerin mol kütlelerinin hesaplanmasında elementlerin kararlı izotopları olan ^{58}Ni , ^{35}Cl , ^{12}C , ^1H , ^{16}O , ^{14}N kullanılmıştır.

Ligantların ve komplekslerin element analiz sonuçları ile bazı fiziksel özellikleri izelge 5.1' de verilmiştir. Komplekslerin metal yüzdeleri TGA analiz sonuçlarından (NiO yüzde miktarından) hesaplanmıştır.

Bu kısımda son olarak potansiyometrik ligant protonlanma ve kompleks kararlılık sabitleri hesaplanarak sübstitüent etkileri tartıŐılacaktır.

Çizelge 5.1. Ligantların ve komplekslerin element analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri

Bileşik	Kapalı Formül (Mol Kütlesi) (g/mol)	% C DeneySEL (Hesaplanan)	% H DeneySEL (Hesaplanan)	% N DeneySEL (Hesaplanan)	% S DeneySEL (Hesaplanan)	% M DeneySEL (Hesaplanan)	Manyetik Duyarlılık (BM)	İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
L-1	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (308)	66,89 (66,23)	3,85 (3,89)	9,07 (9,09)	-	-	-	-
L-2	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ (432)	77,67 (77,77)	3,61 (4,63)	5,11 (6,48)	-	-	-	-
L-2-Ni	$\text{Ni}(\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3)$ (488)	63,77 (68,75)	3,21 (3,68)	4,36 (5,72)	-	10,62 (11,88)	0	1,63
L-3	$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_4$ (342)	58,80 (59,56)	3,27 (3,21)	7,84 (8,17)	-	-	-	-
L-4	$\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_3$ (494)	72,02 (73,68)	4,07 (3,84)	5,76 (5,66)	-	-	-	-
L-4-Ni	$[\text{Ni}(\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (586)	52,02 (57,33)	2,41 (2,90)	6,65 (5,73)	-	10,21 (9,89)	0	1,82

Çizelge 5.1 (Devam). Ligantların ve komplekslerin element analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri

Bileşik	Kapalı Formül (Mol Kütle) (g/mol)	% C Deneyel (Hesaplanan)	% H Deneyel (Hesaplanan)	% N Deneyel (Hesaplanan)	% S Deneyel (Hesaplanan)	% M Deneyel (Hesaplanan)	Manyetik Duyarlılık (BM)	İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
L-5	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ (322)	66,99 (67,08)	4,38 (4,34)	8,63 (8,69)	-	-	-	-
L-6	$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ (446)	78,88 (78,02)	4,81 (4,93)	6,31 (6,27)	-	-	-	-
L-6-Ni	$[\text{Ni}(\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3)]_2$ (1004)	58,03 (57,76)	4,04 (3,98)	5,11 (5,58)	-	11,45 (11,55)	0	1,74
L-7	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (248)	54,14 (53,22)	2,89 (3,22)	11,98 (11,29)	8,46 (12,90)	-	-	-
L-8	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (372)	70,74 (70,96)	5,51 (4,30)	5,63 (7,52)	7,38 (8,60)	-	-	-
L-8-Ni	$[\text{Ni}(\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})]_2$ (856)	63,02 (61,68)	3,40 (3,27)	4,56 (6,54)	6,25 (7,47)	11,09 (13,55)	0	2,67

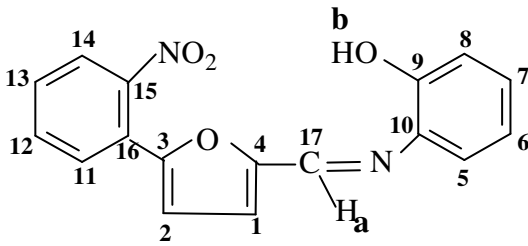
Çizelge 5.1 (Devam). Ligantların ve komplekslerin element analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri

Bileşik	Kapalı Formül (Mol Kütleşi) (g/mol)	% C Deneyisel (Hesaplanan)	% H Deneyisel (Hesaplanan)	% N Deneyisel (Hesaplanan)	% S Deneyisel (Hesaplanan)	% M Deneyisel (Hesaplanan)	Manyetik Duyarlılık (BM)	İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
L-9	$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{ClIN}_2\text{O}_3\text{S}$ (282)	46,48 (46,72)	3,38 (2,47)	8,83 (9,91)	11,36 (11,32)	-	-	-
L-10	$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{ClIN}_2\text{O}_2\text{S}$ (406)	67,39 (64,94)	3,26 (3,69)	4,91 (6,88)	8,30 (7,87)	-	-	-
L-10-Ni	$[\text{Ni}(\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{ClIN}_2\text{O}_2\text{S})]_2$ (924)	57,60 (57,14)	3,49 (2,81)	4,08 (6,04)	6,24 (6,90)	14,07 (12,55)	0	2,41
L-11	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (262)	54,94 (54,96)	3,83 (3,81)	10,76 (10,68)	12,34 (12,21)	-	-	-
L-12	$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (386)	71,43 (71,50)	4,70 (4,66)	7,21 (7,25)	8,29 (8,26)	-	-	-
L-12-Ni	$[\text{Ni}(\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})]_2$ (884)	63,16 (62,44)	3,41 (3,62)	6,08 (6,33)	7,09 (7,24)	12,32 (13,12)	0	2,89

5.1. Schiff Bazları ve Nikel Kompleksleri

Diimin Schiff bazlarının hazırlanması için çıkış maddesi olarak kullanılan Schiff bazlarından SB-1, SB-2 ve SB-3 literatürde olmayan yeni bileşiklerdir. Bu nedenle yapı analizleri verilmiştir. SB-4, SB-5 ve SB-6 Schiff bazları ise literatürde bulunan bileşiklerdir ve sadece element analizi, e.n. ve IR spektrumları ile karakterize edilmişlerdir. L-1,.....,L-6 kodlarıyla verilen diimin bileşiklerinin tümü yeni bileşiklerdir.

5.1.1. 5-(2-nitrofenil)-2-furiliden-2-hidroksianilin Schiff bazı (SB-1)



Şekil 5.1. SB-1 Schiff bazı

Bileşiğe ait IR spektrumu EK-1'de (sayfa 125), spektrum verileri Çizelge 5.2'de verilmiştir. Fenolik OH gerilmesi 3400-3500 cm^{-1} arasında geniş ve yayvan bir pik olarak, nitro grubuna ait asimetric ve simetric ONO gerilmeleri 1529 cm^{-1} ve 1362 cm^{-1} de, imin grubuna ait CH=N gerilme titreşimi orta şiddette 1625 cm^{-1} de, furan halkasına ait CO gerilme ve eğilme titreşimleri 1478 cm^{-1} ve 835 cm^{-1} de gözlenmiştir. Aromatik C=C ve CH titreşimleri ise sırasıyla 1580 cm^{-1} ve 3022 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Çizelge 5.2. Bileşik SB-1'in önemli IR titreşim frekansları (cm^{-1})

$\nu(\text{OH}_b)$	$\nu(\text{ONO})_{\text{asimetrik}}$ $\nu(\text{ONO})_{\text{simetrik}}$	$\nu(\text{CO})_{\text{furan}}$ $\delta(\text{CO})_{\text{furan}}$	$\nu(\text{CH=N})$	$\nu(\text{C=C})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{aromatik}}$
3400-3500 yayvan	1529 1362	1478 835	1625	1580	3022

Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu EK-2'de (sayfa 126), spektrum verileri Çizelge 5.3'te verilmiştir. OH_b protonuna ait tekli pik 9,60 ppm'de, imin grubu protonuna ait tekli pik ise 8,41 ppm'de gözlenmiştir. 6,66 ve 8,17 ppm aralığında görülen piklerin fenil halkalarındaki protonlara, 7,63-7,67 ppm ve 7,78-7,81 ppm aralığındaki birer protona karşılık gelen iki pikin ise furan protonlarına ait olduğu düşünülmüştür.

Çizelge 5.3. Bileşik SB-1'in $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri (δ , ppm)

<i>N=C-H_a</i>	<i>O-H_b</i>	<i>Furan-H</i>	<i>Ar-H</i>
8,41 (1H, t)	9,60 (1H, t)	7,63 - 7,81 (2H, i)	6,66 -8,17(ç)

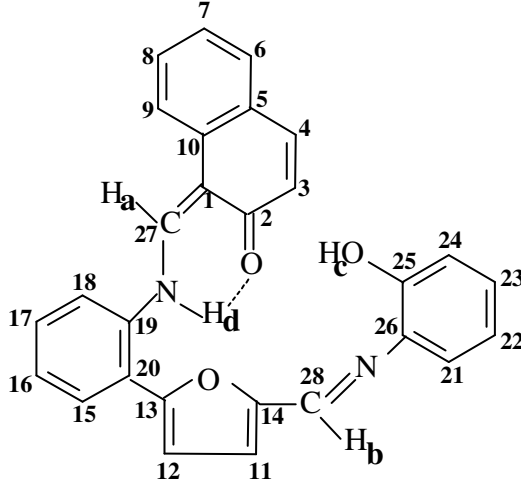
Bileşiğe ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu EK-3'te (sayfa 127) verilmiştir. Tüm bileşiklerin spektrum değerlendirilmesinde aril karbonlarının ^{13}C soğurma değerleri;

$$\delta_{\text{C}} = 128,5 + \sum Z_i \quad (5.1)$$

formülünden hesaplanmıştır [65].

Bileşiğin kimyasal çevresi 17 farklı C içermektedir. İmin karbonuna ait pik 177,8 ppm'de, furan halkasındaki 3 ve 4 numaralı karbonlara ait pikler sırasıyla 151,1 ppm ve 152,7 ppm'de, 1 ve 2 numaralı karbonlara ait pikler sırasıyla 112,2 ppm ve 115,3 ppm'de gözlenmiştir. Aromatik karbonlara ait diğer pikler ise 115,6 -153,0 ppm aralığında gözlenmiştir.

5.1.2. L-1 ligandı



Şekil 5.2. L-1 ligandı

Bileşiğe ait kütle spektrumu EK-4'te (sayfa 128) verilmiştir. L-1 ligantına ait moleküler iyon piki gözlenememiştir (Bileşiğin hesaplanan mol kütlesi 432 g/mol'dür.). $[M-(C_{11}H_7NO)]^+$ parçalanması sonucu oluşan temel pik 263,9 m/z' de gözlenmiştir. $[M-C_6H_4]^+$ parçalanması sonucu 356,0 m/z' de, $[M-C_6H_4N]^+$ parçalanması sonucu 341,9 m/z' de ve $[M-C_7H_5N]^+$ parçalanması sonucu ise 330,1 m/z' de pikler ortaya çıkmıştır.

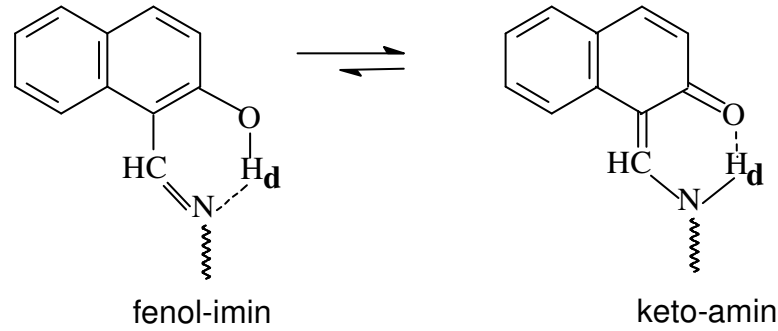
Bileşiğe ait IR spektrumu EK-1'de (sayfa 125), spektrum verileri Çizelge 5.4'te verilmiştir. Fenolik OH gerilmeleri $2000-2700\text{ cm}^{-1}$ arasında yayvan bir pik olarak; imin gruplarına ait $CH=N$ gerilme titreşimleri 1631 ve 1625 cm^{-1} de şiddetli çift pik olarak gözlenmiştir. Furan halkasına ait CO gerilme ve eğilme titreşimleri 1515 cm^{-1} ve 829 cm^{-1} de, aromatik C=C ve CH titreşimleri ise sırasıyla 1587 cm^{-1} ve 3031 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Çizelge 5.4. Bileşik L-1'in önemli IR titreşim frekansları (cm^{-1})

$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CO})_{\text{furan}}$ $\delta(\text{CO})_{\text{furan}}$	$\nu(\text{CH}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{aromatik}}$
2000-2700 yayvan	1515 829	1631 1625	1587	3031

Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu EK-5'te (sayfa 129), spektrum verileri Çizelge 5.5' te verilmiştir. OH ve NH protonlarını belirlemede tüm diimin bileşikleri için L-1 bileşiğinin DMSO ve D_2O değişim spektrumları esas alınmıştır. DMSO'lu çekimde 10,29 ve 15,41 ppm' de gözlenen piklerin, D_2O 'lu çekimde kaybolması bu piklerin OH veya NH pikleri olduğunu göstermiştir. İmin grubu protonlarına ait ikili pikler 8,36 ppm ve 9,49 ppm'de gözlenmiştir. 6,76 ve 7,89 ppm aralığında görülen piklerin aromatik halkalardaki protonlara, 7,65-7,68 ppm ($J_{\text{ort.}}=3,9$) ve 7,77-7,81 ppm ($J_{\text{ort.}}=4,0$) aralığındaki birer protona karşılık gelen iki pikin ise furan protonlarına ait olduğu düşünülmüştür.

Naftaldimin Schiff bazlarının keto-amin ve fenol-imin tautomerliğine sahip olduğu bu alanda yapılan çalışmalardan bilinmektedir [66,67]. Polar çözeltilerde bu bileşikler ağırlıklı olarak keto-amin formundadır [68,69]. Bu çalışmada elde edilen diimin bileşiklerinin hepsi naftaldimin Schiff bazı olduğu için tautomeri göstermesi beklenmektedir. L-1'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 15,41 ppm'de gözlenen pikin N-H_d protonuna ait olduğu düşünülmektedir. Bileşiğin naftaldimin kısmındaki O-H_d protonu imin azotu ile hidrojen bağı yaparak 6'lı bir halka oluşturmakta ve keto-amin formunda N-H_d; fenol-imin formunda ise O-H_d biçiminde ortaya çıkmaktadır.



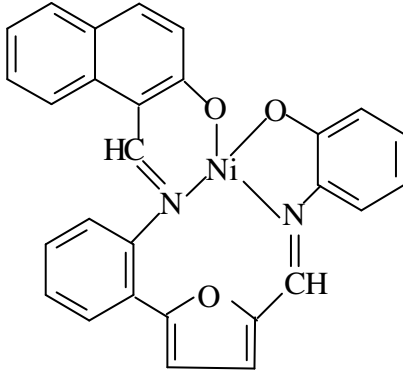
$^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\sim 15,4$ ppm'de gözlenen pik N-H_d protonu olarak düşünülebilir [56]. Fenol-imin formuna ait O-H_d protonu ise spektrumda $\sim 10,8$ ppm'de integrali alınmamış zayıf bir pik olarak ortaya çıkmıştır. Ligantın salisil aldimin kısmındaki O-H_c protonu ise imin azotu ile 5'li halka oluşturacak biçimde hidrojen bağı yapabilir. Bu yapının kararsızlığından dolayı bileşiğin bu kısmında tautomeri beklenmez [70]. O-H_c protonu $\sim 10,3$ ppm'de gözlenmektedir. Ancak integrasyon değerleri bir protondan küçük çıkmıştır.

Çizelge 5.5. Bileşik L-1'in $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri (δ , ppm)

$\text{N}=\text{C}-\text{H}_a$ $\text{N}=\text{C}-\text{H}_b$	$\text{O}-\text{H}_c$ $\text{N}-\text{H}_d$	<i>Furan-H</i>	<i>Ar-H</i>
8,36 (1H, i) 9,49 (1H, i)	10,29 (1H, i) 15,41 (1H, i)	7,65 - 7,81 (2H, i)	6,76 - 7,89 (ç)

Bileşiğe ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu EK-6'da (sayfa 130) verilmiştir. İmin gruplarındaki 27 ve 28 numaralı karbonlara ait pikler 177,1 ve 178,3 ppm'de gözlenmiştir. Çalışmamızda sentezlediğimiz altı adet diimin ligantından sadece L-1 için bu durum ortaya çıkmıştır. Diğer diimin ligantlarının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında tek bir imin piki gözlenmektedir. Bu sonucun açıklaması ileride verilmiştir. Furan halkasındaki 13 ve 14 numaralı karbonlara ait 138,5 ppm'de tek pik, 11 ve 12 numaralı karbonlara ait 108,1 ppm'de yine tek pik gözlenmiştir [65]. Aromatik karbonlara ait diğer pikler ise 116,3-148,6 ppm aralığında gözlenmiştir.

5.1.3. L-1-Ni kompleksi



Şekil 5.3. L-1-Ni kompleksi

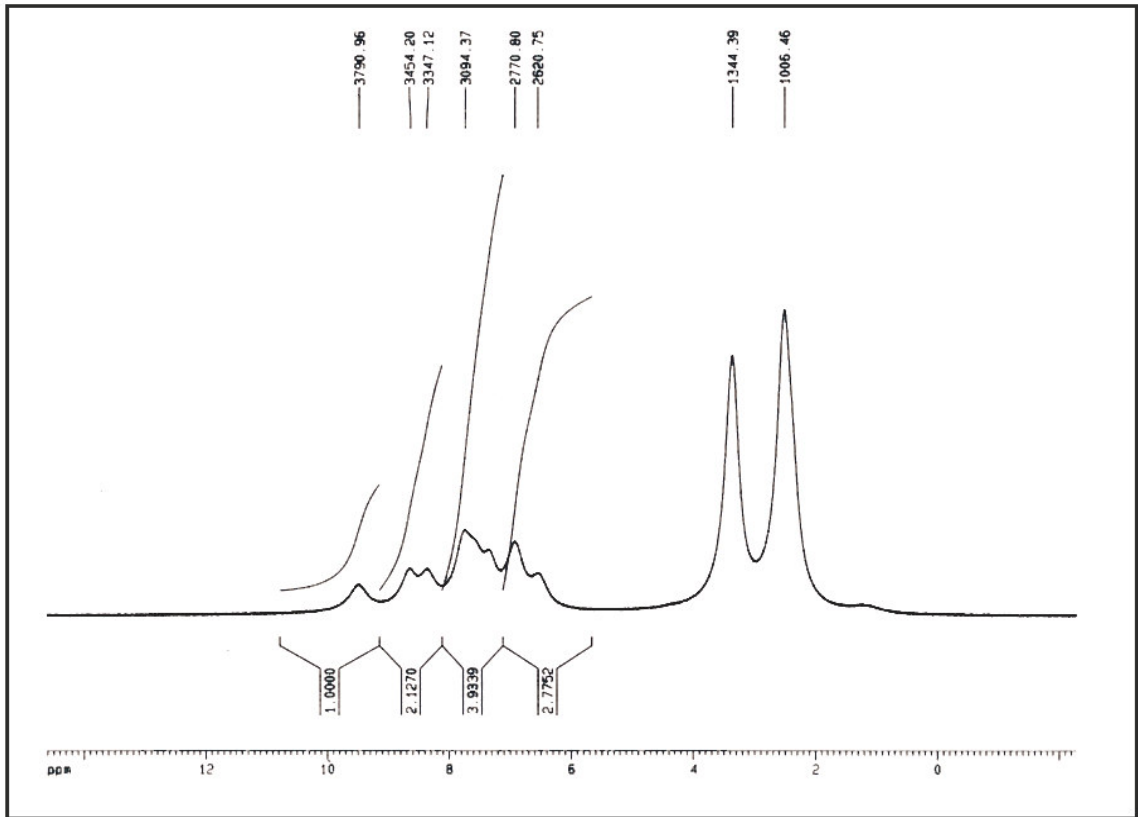
Bileşiğe ait kütle spektrumu EK-8'de (sayfa 132) verilmiştir. Kompleksin hesaplanan mol kütlesi 488 g/mol'dür. Moleküler iyon piki $[(C_{28}H_{18}N_2O_3+^{58}Ni)]^+$ temel pik olarak 487,9 m/z' de gözlenmiştir. $[(C_{28}H_{18}N_2O_3+^{60}Ni)]^+$, $[(C_{28}H_{18}N_2O_3+^{61}Ni)]^+$, $[(C_{28}H_{18}N_2O_3+^{62}Ni)]^+$ pikleri sırasıyla 489,9 m/z, 490,9 m/z ve 491,9 m/z'de gözlenmiştir.

Bileşiğe ait IR spektrumu EK-7'de (sayfa 131), spektrum verileri Çizelge 5.6'da verilmiştir. Liganttaki imin gruplarına ait CH=N gerilme titreşimleri 1631 cm^{-1} ve 1625 cm^{-1} den komplekste 1625 cm^{-1} ve 1599 cm^{-1} e kaymıştır. Bu sonuç kompleksleşmede imin azotları üzerinden bağlanma olduğunu göstergesidir. Furan halkasına ait CO gerilme ve eğilme titreşimleri ligantta sırasıyla 1515 ve 829 cm^{-1} de gözlenirken komplekste 1515 ve 827 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu sonuç kompleksleşmede furan oksijenleri üzerinden bağlanma olmadığını göstermiştir. Komplekste 425 cm^{-1} ve 514 cm^{-1} de ortaya çıkan yeni bantların M-N ve M-O bağlanmasına ait olduğu düşünülmüştür.

Çizelge 5.6. Bileşik L-1-Ni'nin önemli IR titreşim frekansları (cm⁻¹)

$\nu(\text{CO})_{\text{furan}}$ $\delta(\text{CO})_{\text{furan}}$	$\nu(\text{CH}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$
1515 827	1625 1599	1584	3044	425	514

Komplekslerin düşük çözünürlükleri nedeniyle ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları yapı tayininde kullanılamamıştır. ¹³C-NMR spektrumu hiç alınamamış, ¹H-NMR spektrumları kaydedilebilmiştir. Ancak L-3-Ni ve L-6-Ni hariç tüm komplekslerin ¹H-NMR spektrumları Şekil 5.4' te görüldüğü gibi 6-10 ppm aralığında zayıf ve geniş bantlar şeklinde ortaya çıkmıştır ve yapı tayinine bir katkısı görülmemiştir. Bu nedenle diğer komplekslerin ¹H-NMR spektrumları teze konulmamıştır.

Şekil 5.4. L-1-Ni kompleksinin ¹H-NMR spektrumu

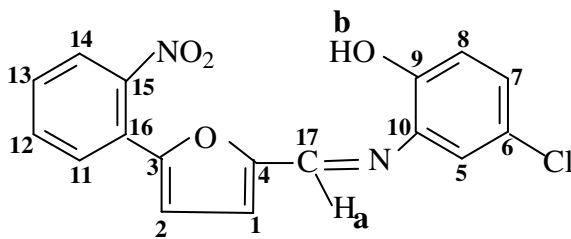
Bileşiğe ait iletkenlik ölçümü Çizelge 5.1'de (sayfa 62) verilmiştir. $1,16 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ değeri kompleksin elektrolit olmadığını göstermektedir.

Bileşiğe ait TGA eğrisi EK-7'de (sayfa 131) verilmiştir. Eğride $220 \text{ }^\circ\text{C}$ ' a kadar belirgin bir kütle kaybı görülmemektedir. Bu durum komplekste kristal veya koordinasyon suyunun olmadığını göstergesidir. %10,62'lik kalıntının NiO'e ait olduğu düşünülmüştür (Teorik % 11,88).

Bileşiğe ait manyetik duyarlılık ölçümü Çizelge 5.1'de (sayfa 62) verilmiştir. $\mu=0$ yaklaşık değeri kompleksin diamanyetik olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak tüm veriler birlikte değerlendirildiğinde kompleksin $\text{Ni}(\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3)$ kapalı formülünde, monomerik yapıda ve dörtlü koordinasyona sahip olduğu önerilmiştir. Ligant molekülleri iki imin azotu ve iki fenolik oksijen üzerinden nikel atomuna dört dişli şelat olarak bağlanmıştır. Kompleksin diamanyetik özellik göstermesi kare düzlem geometride olduğunu kanıtlar.

5.1.4. 5-(2-nitrofenil)-2-furiliden-2-hidroksi-5-kloroanilin (SB-2)



Şekil 5.5. SB-2 Schiff bazı

Bileşiğe ait IR spektrumu EK-9'da (sayfa 133), spektrum verileri Çizelge 5.7'de verilmiştir. Fenolik OH gerilmesi 3400-3500 cm^{-1} arasında geniş ve yayvan bir pik olarak, nitro grubuna ait asimetrik ve simetrik ONO gerilmeleri 1535 cm^{-1} ve 1355 cm^{-1} de, imin grubuna ait CH=N gerilme titreşimi orta şiddette 1631 cm^{-1} de, furan halkasına ait CO gerilme ve eğilme titreşimleri 1483 cm^{-1} ve 829 cm^{-1} de gözlenmiştir. Aromatik C=C ve CH titreşimleri ise sırasıyla 1567 cm^{-1} ve 3133 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Çizelge 5.7. Bileşik SB-2'nin önemli IR titreşim frekansları (cm^{-1})

$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{ONO})_{\text{asimetrik}}$ $\nu(\text{ONO})_{\text{simetrik}}$	$\nu(\text{CO})_{\text{furan}}$ $\delta(\text{CO})_{\text{furan}}$	$\nu(\text{CH=N})$	$\nu(\text{C=C})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{aromatik}}$
3400-3500 yayvan	1535 1355	1483 829	1618	1567	3133

Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu EK-10'da (sayfa 134), spektrum verileri Çizelge 5.8'de verilmiştir. OH_b protonuna ait tekli pik 9,41 ppm'de, imin grubu protonuna ait tekli pik ise 8,55 ppm'de gözlenmiştir. 6,84 ve 8,47 ppm aralığında görülen piklerin fenil halkalarındaki protonlara, 7,22-7,26 ppm ve 7,32-7,36 ppm aralığındaki birer protona karşılık gelen iki pikin ise furan protonlarına ait olduğu düşünülmüştür.

Çizelge 5.8. Bileşik SB-2'nin $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri (δ , ppm)

<i>N=C-H_a</i>	<i>O-H_b</i>	<i>Furan-H</i>	<i>Ar-H</i>
8,55 (1H, t)	9,41 (1H, t)	7,22 -7,36 (2H, t)	6,84 -8,47(ç)

Bileşiğe ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu EK-11'de (sayfa 135) verilmiştir. Bileşiğin kimyasal çevresi 17 farklı C içermektedir. İmin karbonuna ait pik 178,7 ppm'de, furan halkasındaki 3 ve 4 numaralı karbonlara ait pikler sırasıyla 150,5 ppm ve 151,2 ppm'de, 1 ve 2 numaralı karbonlara ait pikler ise sırasıyla 112,8 ppm ve 117,8 ppm'de gözlenmiştir. Aromatik karbonlara ait diğer pikler ise 118,9 - 153,7 ppm aralığında gözlenmiştir.

Çizelge 5.9. Bileşik L-2'nin önemli IR titreşim frekansları (cm^{-1})

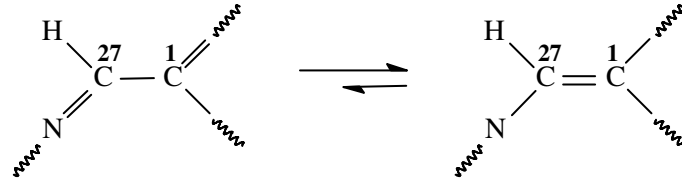
$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CO})_{\text{furan}}$ $\delta(\text{CO})_{\text{furan}}$	$\nu(\text{CH}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{aromatik}}$
2000-2684 yayvan	1510 836	1631 1625	1587	3091

Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu EK-13'te (sayfa 137), spektrum verileri Çizelge 5.10' da verilmiştir. İmin grubu protonlarına ait ikili pikler 8,47 ppm ve 9,54 ppm'de gözlenmiştir. 6,47 ve 7,84 ppm aralığında görülen piklerin aromatik halkalardaki protonlara, 7,29-7,32 ppm ve 7,42-7,46 ppm aralığındaki birer protona karşılık gelen iki pikin ise furan protonlarına ait olduğu düşünülmüştür. $\text{OH}_{\text{c,d}}$ protonlarına ait pikler bileşikteki tautomeri hakkında bilgi vermektedir. Bileşiğin 5-klorosalisilaldimin tarafındaki OH_{c} protonu tekli pik olarak 10,51 ppm'de gözlenmiştir. Bu durum bileşiğin bu kısmında tautomerinin olmadığını göstermektedir. Spektrumda 15,46 ppm'de gözlenen yaklaşık bir protonluk (0,971) pik ise OH_{d} 'den çok N-H_{d} protonunun karakterini göstermektedir. Yani bileşiğin naftaldimin tarafı %90'ın üzerinde keto-amin tautomeri hâlinindedir.

Çizelge 5.10. Bileşik L-2'nin ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri (δ , ppm)

$\text{N}=\text{C}-\text{H}_a$ $\text{N}=\text{C}-\text{H}_b$	$\text{O}-\text{H}_c$ $\text{N}-\text{H}_d$	<i>Furan-H</i>	<i>Ar-H</i>
8,47 (1H, i) 9,54 (1H, i)	10,51 (1H, t) 15,46 (1H, i)	7,29-7,46 (2H, i)	6,47-7,84 (ç)

Bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu EK-14'te (sayfa 138) verilmiştir. İmin karbonlarına ait 177,2 ppm'de tek bir pik gözlenmiştir. Bu pikin tautomeri beklenmeyen 5-klorosalisilaldimin tarafındaki imin karbonuna ait olduğu düşünülmüştür. Naftaldimin tarafında ise keto-amin tautomerinin baskın olduğu ^1H -NMR spektrumundan anlaşılmaktadır. N-H protonunun integral değeri 0,971 olarak bulunmuştur. Bu durumda 27 no'lu imin karbonu aşağıda görüldüğü gibi alken karbonuna dönüşmüş olmaktadır.



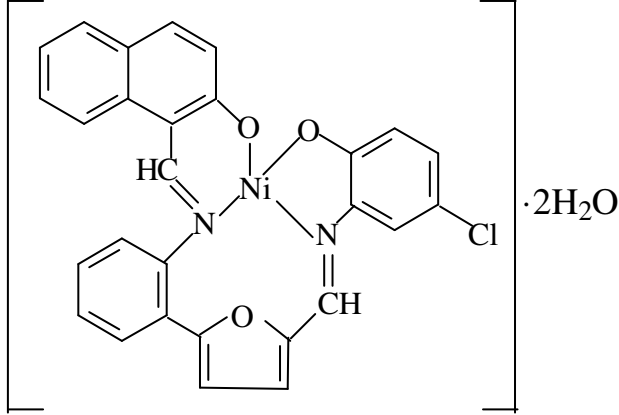
Alken karbonlarının soğurma değerleri;

$$\delta_C = 123,3 + \sum Z_i^\alpha + \sum Z_i^\beta + \sum S \quad (5.2)$$

formülü ile hesaplanır [65].

Bu karbonlar 110-150 ppm aralığında çıkmakta olup spektrumda diğer aromatik piklerle karışmış olmalıdır. Sonuç olarak naftaldimin tarafında keto-amin tautomerinin baskın olduğu hem $^1\text{H-NMR}$ hemde $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarıyla desteklenmiş olmaktadır. Furan halkasındaki 13 ve 14 numaralı karbonlara ait 138,6 ppm'de tek pik, 11 ve 12 numaralı karbonlara ait 108,7 ppm'de yine tek pik gözlenmiştir. Aromatik karbonlara ait diğer pikler ise 117,6 - 150,9 ppm aralığında gözlenmiştir.

5.1.6. L-2-Ni kompleksi



Şekil 5.7. L-2-Ni kompleksi

Bileşiğe ait kütle spektrumu EK-16'da (sayfa 140) verilmiştir. Kompleksin hesaplanan mol kütlesi 586 g/mol olup $[(C_{28}H_{17}ClN_2O_3+^{58}Ni)]^+$ moleküler iyon piki 586,0 m/z' de gözlenmiştir. $[M-(C_{17}H_{11}NO_2+^{61}Ni)]^+$ parçalanması sonucu oluşan temel pik 264,0 m/z' de gözlenmiştir. $[M-(C_{11}H_8NO+^{58}Ni)]^+$ parçalanması sonucu 358,2 m/z' de ve $[M-(C_{17}H_{11}N_2O+^{61}Ni+2H_2O)]^+$ parçalanması sonucu ise 230,1 m/z' de pikler ortaya çıkmıştır.

Bileşiğe ait IR spektrumu EK-15'te (sayfa 139), spektrum verileri Çizelge 5.11'de verilmiştir. Liganttaki imin gruplarına ait CH=N gerilme titreşimleri 1631 cm^{-1} ve 1625 cm^{-1} den komplekste 1618 cm^{-1} ve 1606 cm^{-1} e kaymıştır. Bu sonuç kompleksleşmede imin azotları üzerinden bağlanma olduğunun göstergesidir. Furan halkasına ait CO gerilme ve eğilme titreşimleri ligantta sırasıyla 1510 ve 836 cm^{-1} de gözlenirken komplekste 1510 ve 832 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu sonuç kompleksleşmede furan oksijenleri üzerinden bağlanma olmadığını göstermiştir. Komplekste 425 cm^{-1} ve 508 cm^{-1} de ortaya çıkan yeni bantların M-N ve M-O bağlanmasına ait olduğu düşünülmüştür. H_2O 'ya ait pik ise yaklaşık $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ arasında geniş ve yayvan bir pik olarak gözlenmiştir.

Çizelge 5.11. Bileşik L-2-Ni'nin önemli IR titreşim frekansları (cm^{-1})

$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{CO})_{\text{furan}}$ $\delta(\text{CO})_{\text{furan}}$	$\nu(\text{CH}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$
3300-3500 yayvan	1510 832	1618 1606	1580	3159	425	508

Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumunda 6,0 ve 9,5 ppm aralığında zayıf ve karışık geniş bantlar gözlenmiştir. Yapının belirlenmesine bir katkı sağlamadığından değerlendirilmemiştir.

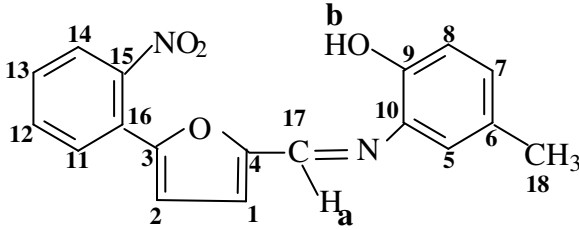
Bileşiğe ait iletkenlik ölçümü Çizelge 5.1'de (sayfa 62) verilmiştir. $1,16 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ değeri kompleksin elektrolit olmadığını göstermektedir.

Bileşiğe ait TGA eğrisi EK-15'te (sayfa 139) verilmiştir. Eğride $32 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de başlayıp $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de tamamlanan % 6,09'luk (0,104 mg) kütle kaybı, 2 mol suyun kaybedildiğini göstermektedir (Teorik % 6,14).

Bileşiğe ait manyetik duyarlılık ölçümü Çizelge 5.1'de (sayfa 62) verilmiştir. $\mu=0$ yaklaşık değeri kompleksin diamanyetik olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak tüm veriler birlikte değerlendirildiğinde kompleksin $[\text{Ni}(\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_3)].2\text{H}_2\text{O}$ kapalı formülünde, monomerik yapıda ve dörtlü koordinasyona sahip olduğu görülmüştür. Ligant molekülleri iki imin azotu ve iki fenolik oksijen üzerinden nikel atomuna dört dişli şelat olarak bağlanmıştır. Kompleksin diamanyetik özellik göstermesi kare düzlem geometride olduğunun kanıtıdır.

5.1.7. 5-(2-nitrofenil)-2-furiliden-2-hidroksi-5-metilanilin (SB-3)



Şekil 5.8. SB-3 Schiff bazı

Bileşiğe ait kütle spektrumu EK-18'de (sayfa 142) verilmiştir. Bileşiğin hesaplanan mol kütlesi 322 g/mol'dür. $[M]^+$ moleküler iyon piki 322,1 m/z' de gözlenmiştir. $[M-C_6H_4N]^+$ parçalanması sonucu 232,1 m/z' de ve $[M-(C_{11}H_7N_2O+3H)]^+$ parçalanması sonucu 134,1 m/z' de pikler ortaya çıkmıştır.

Bileşiğe ait IR spektrumu EK-17'de (sayfa 141), spektrum verileri Çizelge 5.12'de verilmiştir. Fenolik OH gerilmesi 3200-3400 cm^{-1} arasında geniş ve yayvan bir pik olarak, nitro grubuna ait asimetric ve simetric ONO gerilmeleri 1522 cm^{-1} ve 1348 cm^{-1} de, imin grubuna ait CH=N gerilme titreşimi orta şiddette 1606 cm^{-1} de, furan halkasına ait CO gerilme ve eğilme titreşimleri 1464 cm^{-1} ve 809 cm^{-1} de gözlenmiştir. Aromatik C=C ve CH titreşimleri ise sırasıyla 1567 cm^{-1} ve 3133 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Çizelge 5.12. Bileşik SB-3'ün önemli IR titreşim frekansları (cm^{-1})

$\nu(OH)$	$\nu(ONO)_{asimetrik}$ $\nu(ONO)_{simetrik}$	$\nu(CO)_{furan}$ $\delta(CO)_{furan}$	$\nu(CH=N)$	$\nu(C=C)_{aromatik}$	$\nu(CH)_{aromatik}$
3200-3400 yayvan	1522 1348	1464 809	1606	1567	3133

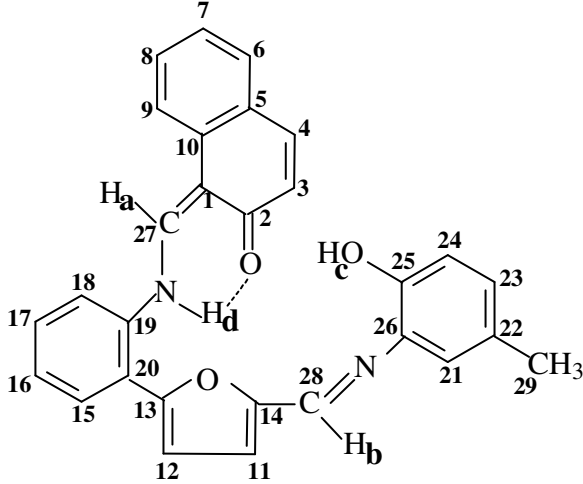
Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu EK-19'da (sayfa 143), spektrum verileri Çizelge 5.13'te verilmiştir. OH_b protonuna ait tekli pik 8,90 ppm'de, imin grubu protonuna ait tekli pik ise 8,55 ppm'de gözlenmiştir. 6,79 ve 7,98 ppm aralığında görülen piklerin fenil halkalarındaki protonlara; 7,27-7,30 ppm ve 7,37-7,41 ppm aralığındaki birer protona karşılık gelen iki pikin furan protonlarına; 2,22 ppm'de görülen ve üç protona karşılık gelen tekli pikin ise metil protonlarına ait olduğu düşünülmüştür.

Çizelge 5.13. Bileşik SB-3'ün $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri (δ , ppm)

<i>N=C-H_a</i>	<i>O-H_b</i>	<i>Furan-H</i>	<i>Ar-CH₃</i>	<i>Ar-H</i>
8,55 (1H, t)	8,90 (1H, t)	7,27 - 7,41 (2H, i)	2,22 (3H, t)	6,79 - 7,98 (ç)

Bileşiğe ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu EK-20'de (sayfa 144) verilmiştir. İmin karbonuna ait pik 178,7 ppm'de; furan halkasındaki 3 ve 4 numaralı karbonlara ait pikler sırasıyla 149,4 ppm ve 150,8 ppm'de; 1 ve 2 numaralı karbonlara ait pikler sırasıyla 112,8 ppm ve 116,3 ppm'de; metil karbonuna ait pik ise 20,6 ppm'de gözlenmiştir. Aromatik karbonlara ait diğer pikler ise 117,8-153,9 ppm aralığında gözlenmiştir.

5.1.8. L-3 ligandı



Şekil 5.9. L-3 ligandı

Bileşiğe ait kütle spektrumu EK-21’de (sayfa 145) verilmiştir. Bileşiğin hesaplanan mol kütlesi 446 g/mol’ dür. $[M-C_{11}H_6NO]^+$ parçalanması sonucu oluşan temel pik 278,1 m/z’ de gözlenmiştir. $[M-C_6H_4N]^+$ parçalanması sonucu 356,3 m/z’ de ve $[M-C_8H_6N]^+$ parçalanması sonucu ise 330,3 m/z’ de pikler ortaya çıkmıştır.

Bileşiğe ait IR spektrumu EK-17’de (sayfa141), spektrum verileri Çizelge 5.14’te verilmiştir. Fenolik OH gerilmeleri 2000-2700 cm^{-1} arasında geniş ve yayvan bir pik olarak, imin gruplarına ait CH=N gerilme titreşimleri 1638 ve 1618 cm^{-1} de şiddetli çift pik olarak gözlenmiştir. Furan halkasına ait CO gerilme ve eğilme titreşimleri 1515 cm^{-1} ve 829 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır. Aromatik C=C ve CH titreşimleri ise sırasıyla 1548 cm^{-1} ve 3024 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Çizelge 5.14. Bileşik L-3'ün önemli IR titreşim frekansları (cm⁻¹)

$\nu(OH)$	$\nu(CO)_{furan}$ $\delta(CO)_{furan}$	$\nu(CH=N)$	$\nu(C=C)_{aromatik}$	$\nu(CH)_{aromatik}$
2000-2700 yayvan	1515 829	1638 1618	1548	3024

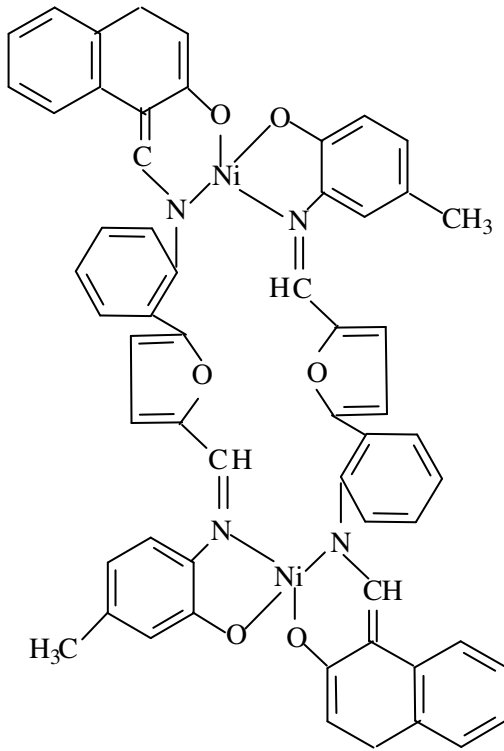
Bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu EK-22'de (sayfa 146), spektrum verileri Çizelge 5.15'te verilmiştir. İmin grubu protonlarına ait ikili pikler 8,39 ppm ve 9,46 ppm'de gözlenmiştir. 6,68 ve 7,80 ppm aralığında görülen piklerin aromatik halkalardaki protonlara; 7,24-7,28 ppm ve 7,46-7,50 ppm aralığındaki birer protona karşılık gelen iki pikin furan protonlarına; 2,32 ppm'de görülen ve üç protona karşılık gelen tekli pikin ise metil protonlarına ait olduğu düşünülmüştür. OH_{c,d} protonlarına ait pikler bileşikteki tautomeri hakkında bilgi vermektedir. Bileşiğin 5-metilsalisilaldimin tarafındaki OH_c protonu tekli pik olarak 10,08 ppm'de gözlenmiştir. Bu durum bileşiğin bu kısmında tautomerinin olmadığını göstermektedir. Spektrumda 15,70 ppm'de gözlenen yaklaşık bir protonluk (0,999) pik ise OH_d 'den çok N-H_d protonunun karakterini göstermektedir. Yani bileşiğin naftaldimin tarafı %90'ın üzerinde keto-amin tautomeri hâlinindedir.

Çizelge 5.15. Bileşik L-3'ün ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm)

N=C-H_a N=C-H_b	O-H_c N-H_d	Furan-H	Ar-H Ar-CH₃
8,39 (1H, i) 9,46 (1H, i)	10,08 (1H, t) 15,70 (1H, i)	7,24-7,50 (2H, i)	6,68-7,80 (ç) 2,32(3H, t)

Bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu EK-23'te (sayfa 147) verilmiştir. İmin karbonlarına ait 178,4 ppm'de tek bir pik gözlenmiştir. Bu pikin tautomeri beklenmeyen 5-metilsalisilaldimin tarafındaki imin karbonuna ait olduğu düşünülmüştür. Furan halkasındaki 13 ve 14 numaralı karbonlara ait 134,5 ppm'de tek pik, 11 ve 12 numaralı karbonlara ait 108,1 ppm'de yine tek pik gözlenmiştir. Metil karbonuna ait pik ise 20,8 ppm'de gözlenmiştir. Aromatik karbonlara ait diğer pikler ise 116,2-149,3 ppm aralığında gözlenmiştir.

5.1.9. L-3-Ni kompleksi



Şekil 5.10. L-3-Ni kompleksi

Bileşiğe ait kütle spektrumu EK-25'te (sayfa 149) verilmiştir. Spektrum kompleksin dimer yapıda olduğunu göstermiştir (Hesaplanan mol kütlesi 1004 g/mol'dür.). L-3-Ni kompleksine ait $[\text{C}_{58}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_6 + ^{58}\text{Ni} + ^{58}\text{Ni}]^+$ moleküler iyon piki düşük şiddette 1004 m/z' de gözlenmiştir. $[\text{M} - (\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3 + ^{58}\text{Ni} + ^{58}\text{Ni})]^+$ parçalanması sonucu oluşan temel pik 278,1 m/z' de gözlenmiştir.

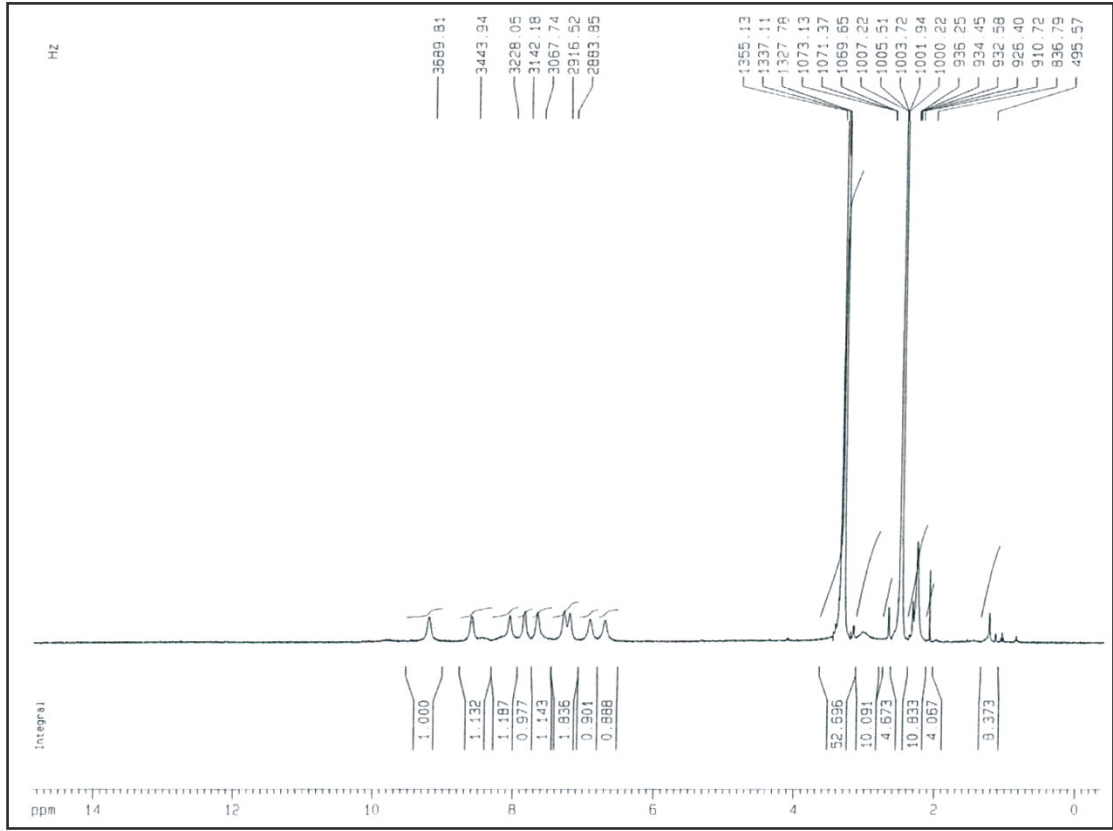
$[M-(C_{18}H_{13}NO_2+^{62}Ni)]^+$ parçalanması sonucu 667,0 m/z' de ve $[M-(C_{30}H_{21}N_2O_3+^{58}Ni+^{58}Ni)]^+$ parçalanması sonucu 571,6 m/z' de pikler ortaya çıkmıştır.

Bileşiğe ait IR spektrumu EK-24'de (sayfa 148), spektrum verileri Çizelge 5.16'da verilmiştir. Liganttaki imin gruplarına ait CH=N gerilme titreşimleri 1638 cm^{-1} ve 1618 cm^{-1} den komplekste 1618 cm^{-1} ve 1612 cm^{-1} e kaymıştır. Bu sonuç kompleksleşmede imin azotları üzerinden bağlanma olduğunun göstergesidir. Furan halkasına ait CO gerilme ve eğilme titreşimleri ligantta sırasıyla 1515 ve 829 cm^{-1} de gözlenirken komplekste 1515 ve 827 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu sonuç kompleksleşmede furan oksijenleri üzerinden bağlanma olmadığını göstermiştir. Komplekste 425 cm^{-1} ve 502 cm^{-1} de ortaya çıkan yeni bantların M-N ve M-O bağlanmasına ait olduğu düşünülmüştür.

Çizelge 5.16. Bileşik L-3-Ni'nin önemli IR titreşim frekansları (cm^{-1})

$\nu(CO)_{furan}$ $\delta(CO)_{furan}$	$\nu(CH=N)$	$\nu(C=C)_{aromatik}$	$\nu(CH)_{aromatik}$	$\nu(M-N)$	$\nu(M-O)$
1515 827	1618 1612	1541	3063	425	502

Bileşiğe ait 1H -NMR spektrumu Şekil 5.11'de verilmiştir. Liganttaki imin protonlarına ait ikili pikler 8,39 ve 9,46 ppm' de gözlenirken komplekste 8,60 ve 9,22 ppm' e kaymıştır. Liganttaki OH_c ve NH_d protonlarına ait 10,08 ve 15,70 ppm' deki ikili piklerin komplekste kaybolması kompleksleşmede fenolik oksijen atomu üzerinden bağlanma olduğunun göstergesidir.



Şekil 5.11. L-3-Ni kompleksinin ¹H-NMR spektrumu

Liganttaki aromatik protonlara ait pikler 6,68 ppm ile 7,80 ppm aralığında gözlenirken komplekste 6,70 ppm ile 8,06 ppm aralığında; ligantta 7,24 ppm ile 7,50 ppm aralığında görülen furan protonları komplekste 7,20 ppm ile 7,47 ppm aralığında; CH₃ protonları ise ligantta 2,32 ppm'de gözlenirken komplekste 2,33 ppm'de ortaya çıkmıştır. Komplekse ait spektrum verileri Çizelge 5.17'de verilmiştir.

Çizelge 5.17. Bileşik L-3-Ni'nin ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm)

<i>N=C-H_a</i> <i>N=C-H_b</i>	<i>Furan-H</i>	<i>Ar-CH₃</i>	<i>Ar-H</i>
8,60 (1H, t) 9,22 (1H, t)	7,20-7,47 (2H, i)	2,33 (3H, t)	6,70 - 8,06 (ç)

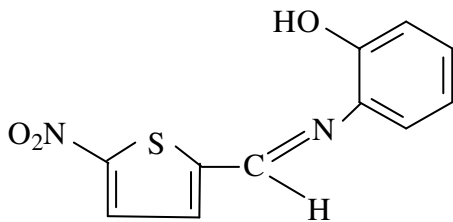
Bileşiğe ait iletkenlik ölçümü Çizelge 5.1'de (sayfa 63) verilmiştir. $1,74 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$ değeri kompleksin elektrolit olmadığını göstermektedir.

Bileşiğe ait TGA eğrisi EK-24'te (sayfa 148) verilmiştir. Eğride $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 'a kadar belirgin bir kütle kaybı görülmemektedir. Bu durum komplekste kristal veya koordinasyon suyunun olmadığını göstergesidir. %11,45'lik kalıntının NiO ' e ait olduğu düşünülmüştür (Teorik % 11,55).

Bileşiğe ait manyetik duyarlılık ölçümü Çizelge 5.1'de (sayfa 63) verilmiştir. $\mu=0,28$ değeri kompleksin diamanyetik olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak tüm veriler birlikte değerlendirildiğinde kompleksin $[\text{Ni}(\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3)]_2$ kapalı formülünde, dimerik yapıda ve dörtlü koordinasyona sahip olduğu görülmüştür. Ligant molekülleri iki imin azotu ve iki fenolik oksijen üzerinden nikel atomuna dört dişli şelat olarak bağlanmıştır. Kompleksin diamanyetik özellik göstermesi kare düzlem geometride olduğunun kanıtıdır.

5.1.10. 5-nitrotiyoliden-2-hidroksianilin Schiff bazı (SB-4)



Şekil 5.12. SB-4 Schiff bazı

Bileşiğe ait IR spektrumu EK-26'da (sayfa 150), spektrum verileri Çizelge 5.18'de verilmiştir. Fenolik OH gerilmesi $3200\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ arasında geniş ve yayvan bir pik olarak, nitro grubuna ait asimetric ve simetric ONO gerilmeleri 1503 cm^{-1} ve 1348 cm^{-1} de, imin grubuna ait $\text{CH}=\text{N}$ gerilme titreşimi orta şiddette 1618 cm^{-1} de, tiyofen halkasına ait CS gerilme ve eğilme titreşimleri

Aromatik C=C ve CH titreşimleri ise sırasıyla 1587 cm^{-1} ve 3054 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Çizelge 5.19. Bileşik L-4'ün önemli IR titreşim frekansları (cm^{-1})

$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CS})_{\text{tiyofen}}$ $\delta(\text{CS})_{\text{tiyofen}}$	$\nu(\text{CH=N})$	$\nu(\text{C=C})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{aromatik}}$
2000-2700 yayvan	1404 829	1625 1618	1587	3054

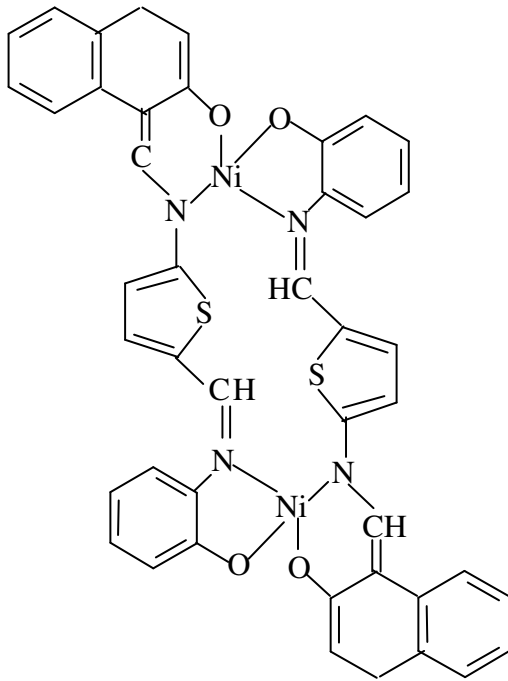
Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu EK-28'de (sayfa 152), spektrum verileri Çizelge 5.20'de verilmiştir. İmin grubu protonlarına ait ikili pikler 8,31 ppm ve 9,41 ppm'de gözlenmiştir. 6,65 ve 7,73 ppm aralığında görülen piklerin aromatik halkalardaki protonlara, 7,39-7,42 ppm ve 7,57-7,60 ppm aralığındaki birer protona karşılık gelen iki pikin ise tiyofen protonlarına ait olduğu düşünülmüştür. $\text{OH}_{\text{c,d}}$ protonlarına ait pikler bileşikteki tautomeri hakkında bilgi vermektedir. Bileşiğin salisilaldimin tarafındaki OH_{c} protonu tekli pik olarak 10,25 ppm'de gözlenmiştir. Bu durum bileşiğin bu kısmında tautomerinin olmadığını göstermektedir. Spektrumda 15,63 ppm'de gözlenen yaklaşık bir protonluk (0,995) pik ise OH_{d} 'den çok N- H_{d} protonunun karakterini göstermektedir. Yani bileşiğin naftaldimin tarafı %90'ın üzerinde keto-amin tautomeri hâindedir.

Çizelge 5.20. Bileşik L-4'ün $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri (δ , ppm)

N=C-H_a N=C-H_b	O-H_c N-H_d	<i>Tiyofen-H</i>	<i>Ar-H</i>
8,31 (1H, i) 9,41 (1H, i)	10,25 (1H, t) 15,63 (1H, i)	7,39 - 7,60 (2H, i)	6,65 - 7,73 (ç)

Bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu EK-29'da (sayfa 153) verilmiştir. İmin karbonlarına ait 178,1 ppm'de tek bir pik gözlenmiştir. Bu pikin tautomeri beklenmeyen salisilaldimin tarafındaki imin karbonuna ait olduğu düşünülmüştür. Tiyofen halkasındaki 11 ve 12 numaralı karbonlara ait pikler sırasıyla 128,8 ppm ve 128,9 ppm'de; 13 ve 14 numaralı karbonlara ait pikler ise sırasıyla 125,6 ppm ve 124,6 ppm'de gözlenmiştir [65]. Aromatik karbonlara ait diğer pikler ise 113,2 - 149,8 ppm aralığında gözlenmiştir.

5.1.12. L-4-Ni kompleksi



Şekil 5.14. L-4-Ni kompleksi

Bileşiğe ait kütle spektrumu EK-31'de (sayfa 155) verilmiştir. Spektrum kompleksin dimer yapıda olduğunu göstermiştir (Kompleksin hesaplanan mol kütlesi 856 g/mol'dür.). Komplekse ait $[\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2+^{58}\text{Ni}+^{60}\text{Ni}]^+$ izotop piki 858,0 m/z' de gözlenmiştir. $[\text{M}-(\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2+^{58}\text{Ni}+^{60}\text{Ni})]^+$ parçalanması sonucu oluşan temel pik 230,3 m/z' de gözlenmiştir.

Bileşiğe ait IR spektrumu EK-30'da (sayfa 154), spektrum verileri Çizelge 5.21'de verilmiştir. Liganttaki imin gruplarına ait CH=N gerilme titreşimleri 1625 cm⁻¹ ve 1618 cm⁻¹ den komplekste 1618 cm⁻¹ ve 1606 cm⁻¹ e kaymıştır. Bu sonuç kompleksleşmede imin azotları üzerinden bağlanma olduğunun göstergesidir. Tiyofen halkasına ait CS gerilme ve eğilme titreşimleri ligantta sırasıyla 1404 ve 829 cm⁻¹ de gözlenirken komplekste 1406 ve 827 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Bu sonuç kompleksleşmede tiyofen kükürtleri üzerinden bağlanma olmadığını göstermiştir. Komplekste 425 cm⁻¹ ve 508 cm⁻¹ de ortaya çıkan yeni bantların M-N ve M-O bağlanmasına ait olduğu düşünülmüştür.

Çizelge 5.21. Bileşik L-4-Ni'nin önemli IR titreşim frekansları (cm⁻¹)

$\nu(CS)_{tiyofen}$ $\delta(CS)_{tiyofen}$	$\nu(CH=N)$	$\nu(C=C)_{aromatik}$	$\nu(CH)_{aromatik}$	$\nu(M-N)$	$\nu(M-O)$
1406 827	1618 1606	1573	3044	425	508

Bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumunda 6,0 ve 9,5 ppm aralığında zayıf ve karışık geniş bantlar gözlenmiştir. Yapının belirlenmesine bir katkı sağlamadığından değerlendirilmemiştir.

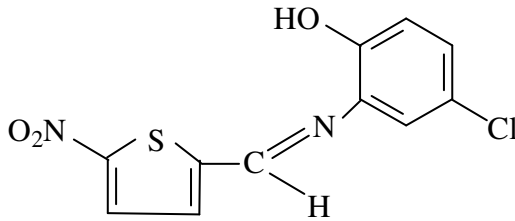
Bileşiğe ait iletkenlik ölçümü Çizelge 5.1' de (sayfa 63) verilmiştir. 2,67 Ω⁻¹ cm⁻¹ mol⁻¹ değeri kompleksin elektrolit olmadığını göstermektedir.

Bileşiğe ait TGA eğrisi EK-30'da (sayfa 154) verilmiştir. Eğride 220 °C'a kadar belirgin bir kütle kaybı görülmemektedir. Bu durum komplekste kristal veya koordinasyon suyunun olmadığını göstergesidir. %11,09'luk kalıntının NiO'e ait olduğu düşünülmüştür (Teorik % 13,55).

Bileşiğe ait manyetik duyarlılık ölçümü Çizelge 5.1'de (sayfa 63) verilmiştir. μ=0 değeri kompleksin diamanyetik olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak tüm veriler birlikte değerlendirildiğinde kompleksin $[\text{Ni}(\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})]_2$ kapalı formülünde, dimerik yapıda ve dörtlü koordinasyona sahip olduğu görülmüştür. Ligant molekülleri iki imin azotu ve iki fenolik oksijen üzerinden nikel atomuna dört dişli şelat olarak bağlanmıştır. Kompleksin diamanyetik özellik göstermesi kare düzlem geometride olduğunun kanıtıdır.

5.1.13. 5-nitrotiyoliden-2-hidroksi-5-kloroanilin Schiff bazı (SB-5)



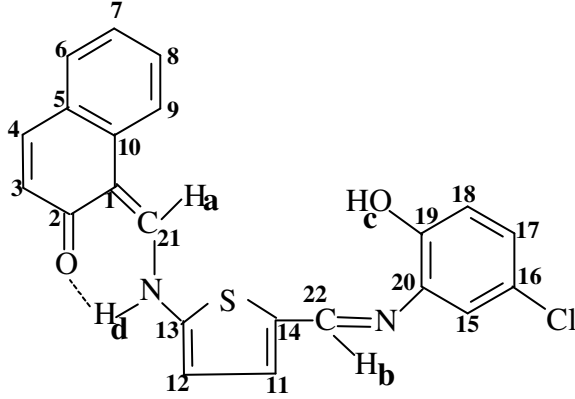
Şekil 5.15. SB-5 Schiff bazı

Bileşiğe ait IR spektrumu EK-32'de (sayfa 156), spektrum verileri Çizelge 5.22'de verilmiştir. Fenolik OH gerilmesi $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ arasında geniş ve yayvan bir pik olarak, nitro grubuna ait asimetric ve simetric ONO gerilmeleri 1505 cm^{-1} ve 1349 cm^{-1} de, imin grubuna ait $\text{CH}=\text{N}$ gerilme titreşimi orta şiddette 1618 cm^{-1} de, tiyofen halkasına ait CS gerilme ve eğilme titreşimleri 1426 cm^{-1} ve 826 cm^{-1} de gözlenmiştir. Aromatik $\text{C}=\text{C}$ ve CH titreşimleri ise sırasıyla 1587 cm^{-1} ve 3061 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Çizelge 5.22. Bileşik SB-5'in önemli IR titreşim frekansları (cm^{-1})

$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{ONO})_{\text{asimetrik}}$ $\nu(\text{ONO})_{\text{simetrik}}$	$\nu(\text{CS})_{\text{tiyofen}}$ $\delta(\text{CS})_{\text{tiyofen}}$	$\nu(\text{CH}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{aromatik}}$
3200-3400 yayvan	1505 1349	1426 826	1618	1587	3061

5.1.14. L-5 ligandı



Şekil 5.16. L-5 ligandı

Bileşiğe ait kütle spektrumu EK-33'te (sayfa 157) verilmiştir. Bileşiğin hesaplanan mol kütlesi 406 g/mol'dür. L-5 ligantına ait moleküler iyon piki gözlenememiştir. $[M-(C_6H_4+^{37}Cl+NO)]^+$ parçalanması sonucu oluşan temel pik 264,0 m/z' de gözlenmiştir. $[M-(C_6H_3+2H)]^+$ parçalanması sonucu 330,2 m/z' de, $[M-(C_6H_3ClN-3H)]^+$ parçalanması sonucu 286,2 m/z' de ve $[M-(C_7H_5ClNO-3H)]^+$ parçalanması sonucu ise 256,2 m/z' de pikler ortaya çıkmıştır.

Bileşiğe ait IR spektrumu EK-32'de (sayfa 156), spektrum verileri Çizelge 5.23'de verilmiştir. Fenolik OH gerilmeleri 2000-2700 cm^{-1} arasında geniş ve yayvan bir pik olarak, imin gruplarına ait CH=N gerilme titreşimleri 1625 ve 1618 cm^{-1} de orta şiddette çift pik olarak gözlenmiştir. Tiyofen halkasına ait CS gerilme ve eğilme titreşimleri 1406 cm^{-1} ve 832 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır. Aromatik C=C ve CH titreşimleri ise sırasıyla 1592 cm^{-1} ve 3018 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Çizelge 5.23. Bileşik L-5'in önemli IR titreşim frekansları (cm^{-1})

$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CS})_{\text{tiyofen}}$ $\delta(\text{CS})_{\text{tiyofen}}$	$\nu(\text{CH}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{aromatik}}$
2000-2700 (yayvan)	1406 832	1625 1618	1592	3018

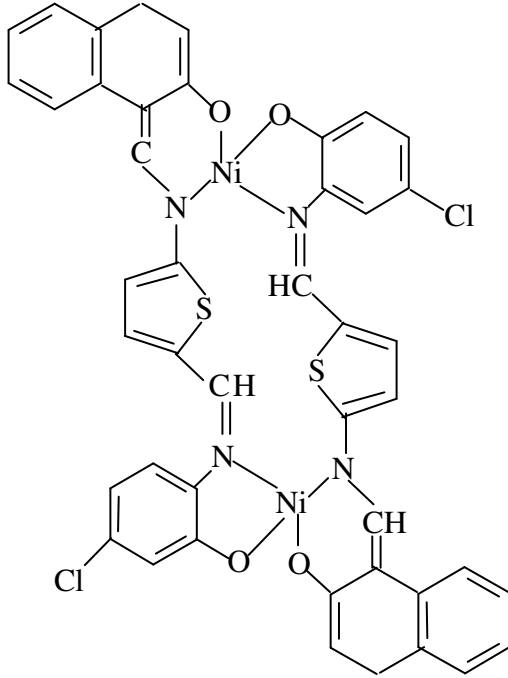
Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu EK-34'te (sayfa 158), spektrum verileri Çizelge 5.24'te verilmiştir. İmin grubu protonlarına ait ikili pikler 8,38 ppm ve 9,44 ppm'de gözlenmiştir. 6,64 ve 7,61 ppm aralığında görülen piklerin aromatik halkalardaki protonlara, 7,41-7,44 ppm ve 7,58-7,62 ppm aralığındaki birer protona karşılık gelen iki pikin ise tiyofen protonlarına ait olduğu düşünülmüştür. $\text{OH}_{\text{c,d}}$ protonlarına ait pikler bileşikteki tautomeri hakkında bilgi vermektedir. Bileşiğin 5-klorosalisilaldimin tarafındaki OH_{c} protonu 10,53 ppm'de gözlenmiştir. Bu durum bileşiğin bu kısmında tautomerinin olmadığını göstermektedir. Spektrumda 15,58 ppm'de gözlenen yaklaşık bir protonluk (0,963) pik ise OH_{d} 'den çok N-H_{d} protonunun karakterini göstermektedir. Yani bileşiğin naftaldimin tarafı %90'ın üzerinde keto-amin tautomeri hâlinindedir.

Çizelge 5.24. Bileşik L-5'in ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri (δ , ppm)

$\text{N}=\text{C}-\text{H}_{\text{a}}$ $\text{N}=\text{C}-\text{H}_{\text{b}}$	$\text{O}-\text{H}_{\text{c}}$ $\text{N}-\text{H}_{\text{d}}$	<i>Tiyofen-H</i>	<i>Ar-H</i>
8,38 (1H, i) 9,44 (1H, i)	10,53 (1H, y) 15,58 (1H, i)	7,4 -7,62 (2H, i)	6,64-7,61 (ç)

Bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu EK-35'te (sayfa 159) verilmiştir. İmin karbonlarına ait 177,7 ppm'de tek bir pik gözlenmiştir. Bu pikin tautomeri beklenmeyen 5-klorosalisilaldimin tarafındaki imin karbonuna ait olduğu düşünülmüştür. Tiyofen halkasındaki 11 ve 12 numaralı karbonlara ait pikler sırasıyla 128,5 ppm ve 129,4 ppm'de; 13 ve 14 numaralı karbonlara ait pikler ise sırasıyla 126,4 ppm ve 125,2 ppm'de gözlenmiştir. Aromatik karbonlara ait diğer pikler ise 108,6 - 150,6 ppm aralığında gözlenmiştir.

5.1.15. L-5-Ni kompleksi



Şekil 5.17. L-5-Ni kompleksi

Bileşiğe ait kütle spektrumu EK-37'de (sayfa 161) verilmiştir. Spektrum kompleksin dimer yapıda olduğunu göstermiştir (Kompleksin hesaplanan mol kütlesi 924 g/mol'dür.). Komplekse ait $[C_{44}H_{26}Cl_2N_4O_4S_2+^{58}Ni+^{60}Ni]^+$ izotop piki düşük şiddette 926,0 m/z' de gözlenmiştir. $[M-(C_{33}H_{18}ClN_2O_2S_2Ni-6H)]^+$ parçalanması sonucu oluşan temel pik 298,0 m/z' de gözlenmiştir. $[M-(C_{33}H_{18}ClN_2OS_2Ni-6H)]^+$ parçalanması sonucu 314,2 m/z' de ve $[M-(C_{11}H_8ClN_2O_2S)]^+$ parçalanması sonucu 657,3 m/z' de pikler ortaya çıkmıştır.

Bileşiğe ait IR spektrumu EK-36'da (sayfa 160), spektrum verileri Çizelge 5.25'te verilmiştir. Liganttaki imin gruplarına ait CH=N gerilme titreşimleri 1625 cm^{-1} ve 1618 cm^{-1} den komplekste 1618 cm^{-1} ve 1606 cm^{-1} e kaymıştır. Bu sonuç kompleksleşmede imin azotları üzerinden bağlanma olduğunun göstergesidir. Tiyofen halkasına ait CS gerilme ve eğilme titreşimleri ligantta sırasıyla 1406 ve 832 cm^{-1} de gözlenirken komplekste 1406 ve 829 cm^{-1} de

gözlenmiştir. Bu sonuç kompleksleşmede tiyofen kükürtleri üzerinden bağlanma olmadığını göstermiştir. Komplekste 425 cm^{-1} ve 514 cm^{-1} de ortaya çıkan yeni bantların M-N ve M-O bağlanmasına ait olduğu düşünülmüştür.

Çizelge 5.25. Bileşik L-5-Ni'nin önemli IR titreşim frekansları (cm^{-1})

$\nu(\text{CS})_{\text{tiyofen}}$ $\delta(\text{CS})_{\text{tiyofen}}$	$\nu(\text{CH}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$
1406 829	1618 1606	1573	3044	425	514

Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 6,5 ve 9,5 ppm aralığında zayıf ve karışık geniş bantlar gözlenmiştir. Yapının belirlenmesine bir katkı sağlamadığından değerlendirilmemiştir.

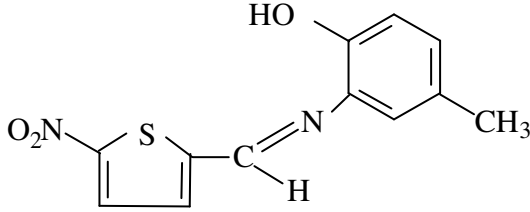
Bileşiğe ait iletkenlik ölçümü Çizelge 5.1'de (sayfa 64) verilmiştir. $1,16\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ değeri kompleksin elektrolit olmadığını göstermektedir.

Bileşiğe ait TGA eğrisi EK-36'da (sayfa 160) verilmiştir. Eğride $220\text{ }^\circ\text{C}$ 'a kadar belirgin bir kütle kaybı görülmemektedir. Bu durum komplekste kristal veya koordinasyon suyunun olmadığını göstergesidir. %14,07'lik kalıntının NiO'e ait olduğu düşünülmüştür (Teorik % 12,55).

Bileşiğe ait manyetik duyarlılık ölçümü Çizelge 5.1'de (sayfa 64) verilmiştir. $\mu=0$ değeri kompleksin diamanyetik olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak tüm veriler birlikte değerlendirildiğinde kompleksin $[\text{Ni}(\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S})_2]$ kapalı formülünde, dimerik yapıda ve dörtlü koordinasyona sahip olduğu görülmüştür. Ligant molekülleri iki imin azotu ve iki fenolik oksijen üzerinden nikel atomuna dört dişli şelat olarak bağlanmıştır. Kompleksin diamanyetik özellik göstermesi kare düzlem geometride olduğunun kanıtıdır.

5.1.16. 5-nitrotiyoliden-2-hidroksi-5-metilanilin Schiff bazı (SB-6)



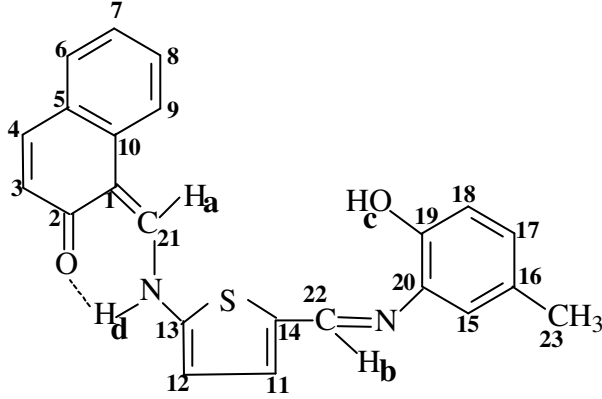
Şekil 5.18. SB-6 Schiff bazı

Bileşiğe ait IR spektrumu EK-38'de (sayfa 162), spektrum verileri Çizelge 5.26'da verilmiştir. Fenolik OH gerilmesi 3200-3400 cm^{-1} arasında geniş ve yayvan bir pik olarak, nitro grubuna ait asimetric ve simetric ONO gerilmeleri 1510 cm^{-1} ve 1348 cm^{-1} de, imin grubuna ait CH=N gerilme titreşimi orta şiddette 1599 cm^{-1} de, tiyofen halkasına ait CS gerilme ve eğilme titreşimleri 1432 cm^{-1} ve 816 cm^{-1} de gözlenmiştir. Aromatik C=C ve CH titreşimleri ise sırasıyla 1535 cm^{-1} ve 3101 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Çizelge 5.26. Bileşik SB-6'nın önemli IR titreşim frekansları (cm^{-1})

$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{ONO})_{\text{asimetrik}}$ $\nu(\text{ONO})_{\text{simetrik}}$	$\nu(\text{CS})_{\text{tiyofen}}$ $\delta(\text{CS})_{\text{tiyofen}}$	$\nu(\text{CH=N})$	$\nu(\text{C=C})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{aromatik}}$
3200-3400 yayvan	1510 1348	1432 816	1599	1535	3101

5.1.17. L-6 ligantı



Şekil 5.19. L-6 ligantı

Bileşiğe ait kütle spektrumu EK-39'da (sayfa 163) verilmiştir. Bileşiğin hesaplanan mol kütlesi 386 g/mol'dür. L-6 ligantına ait $[M]^+$ moleküler iyon piki düşük şiddette 386,0 m/z' de gözlenmiştir. $[M-(C_6H_5NO+H)]^+$ parçalanması sonucu oluşan temel pik 278,1 m/z' de gözlenmiştir. $[M-C_6H_4N]^+$ parçalanması sonucu 300,1 m/z' de ve $[M-(C_2H_2O_2+2H)]^+$ parçalanması sonucu 330,3 m/z' de pikler ortaya çıkmıştır.

Bileşiğe ait IR spektrumu EK-38'de (sayfa 162), spektrum verileri Çizelge 5.27'de verilmiştir. Fenolik OH gerilmeleri 2000-2700 cm^{-1} arasında geniş ve yayvan bir pik olarak, imin gruplarına ait CH=N gerilme titreşimleri 1631 ve 1612 cm^{-1} de orta şiddette çift pik olarak gözlenmiştir. Tiyofen halkasına ait CS gerilme ve eğilme titreşimleri 1408 cm^{-1} ve 822 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır. Aromatik C=C ve CH titreşimleri ise sırasıyla 1585 cm^{-1} ve 3031 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Çizelge 5.27. Bileşik L-6'nın önemli IR titreşim frekansları (cm^{-1})

$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CS})_{\text{tiyofen}}$ $\delta(\text{CS})_{\text{tiyofen}}$	$\nu(\text{CH}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{aromatik}}$
2000-2700 yayvan	1408 822	1631 1612	1585	3031

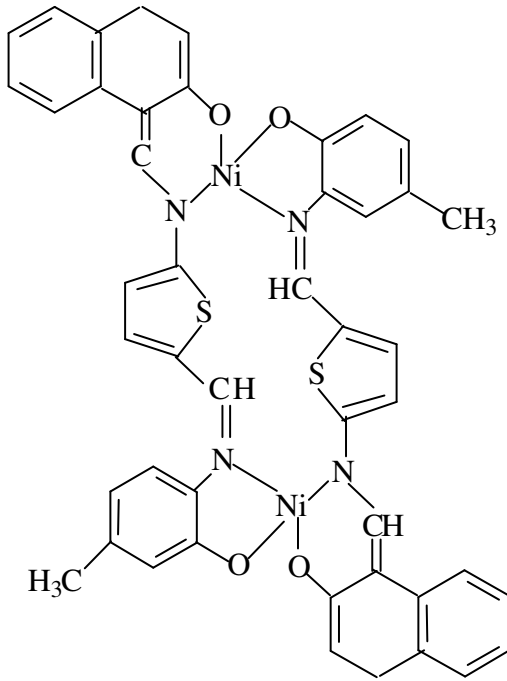
Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu EK-40'da (sayfa 164), spektrum verileri Çizelge 5.28'de verilmiştir. İmin grubu protonlarına ait ikili pikler 8,41 ppm ve 9,39 ppm'de gözlenmiştir. 6,68 ve 7,80 ppm aralığında görülen piklerin aromatik halkalardaki protonlara; 7,24-7,28 ppm ve 7,46-7,50 ppm aralığındaki birer protona karşılık gelen iki pikin tiyofen protonlarına; 2,31 ppm'de görülen ve üç protona karşılık gelen tekli pikin ise metil protonlarına ait olduğu düşünülmüştür. $\text{OH}_{\text{c,d}}$ protonlarına ait pikler bileşikteki tautomeri hakkında bilgi vermektedir. Bileşiğin 5-metilsalisilaldimin tarafındaki OH_{c} protonu tekli pik olarak 10,12 ppm'de gözlenmiştir. Bu durum bileşiğin bu kısmında tautomerinin olmadığını göstermektedir. Spektrumda 15,68 ppm'de gözlenen yaklaşık bir protonluk (1,078) pik ise OH_{d} 'den çok N-H_{d} protonunun karakterini göstermektedir. Yani bileşiğin naftaldimin tarafı %90'ın üzerinde keto-amin tautomeri hâindedir.

Çizelge 5.28. Bileşik L-6'nın $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri (δ , ppm)

$\text{N}=\text{C}-\text{H}_a$ $\text{N}=\text{C}-\text{H}_b$	$\text{O}-\text{H}_c$ $\text{N}-\text{H}_d$	<i>Tiyofen-H</i>	<i>Ar-H</i> <i>Ar-CH₃</i>
8,41 (1H, i) 9,39 (1H, i)	10,12 (1H, t) 15,68 (1H, i)	7,24-7,50 (2H, i)	6,68-7,80 (ç) 2,31 (3H, t)

Bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu EK-41'de (sayfa 165) verilmiştir. İmin karbonlarına ait 178,4 ppm'de tek bir pik gözlenmiştir. Bu pikin tautomeri beklenmeyen 5-metilsalisilaldimin tarafındaki imin karbonuna ait olduğu düşünülmüştür. Tiyofen halkasındaki 13 ve 14 numaralı karbonlara ait 125,7 ppm'de tek pik, 11 ve 12 numaralı karbonlara ait 128,4 ppm'de yine tek pik gözlenmiştir. Metil karbonuna ait pik ise 20,8 ppm'de gözlenmiştir. Aromatik karbonlara ait diğer pikler ise 108,8 - 149,3 ppm aralığında gözlenmiştir.

5.1.18. L-6-Ni kompleksi



Şekil 5.20. L-6-Ni kompleksi

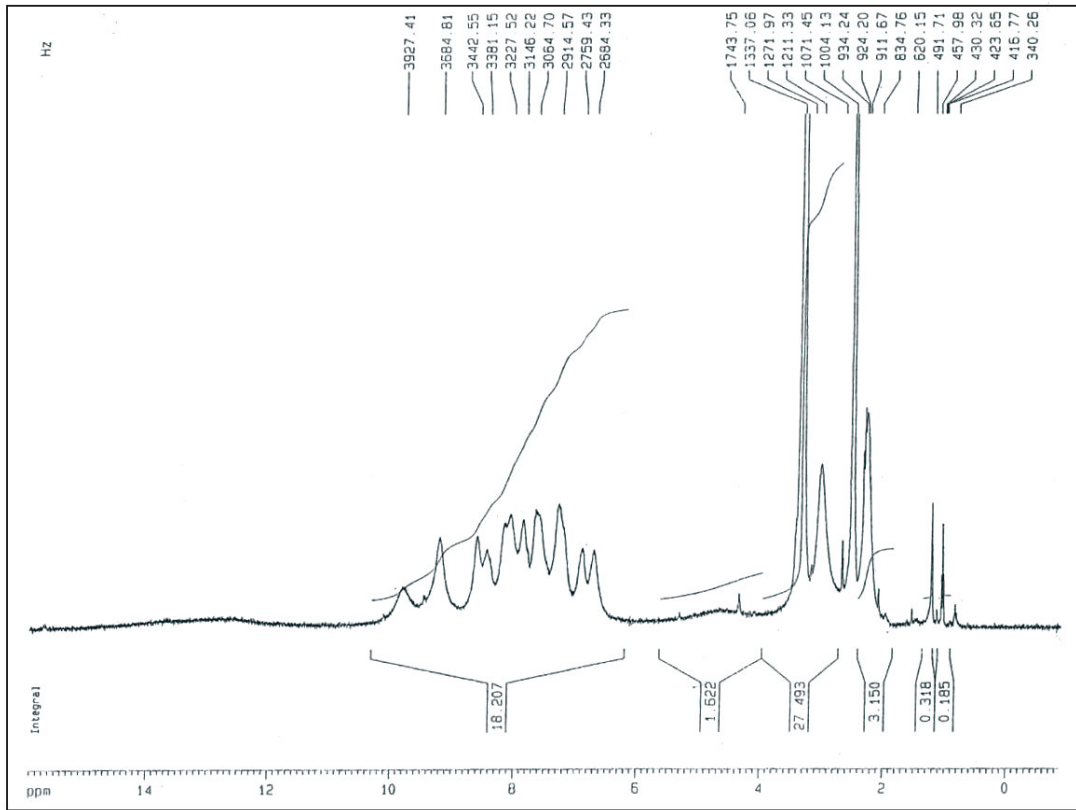
Bileşiğe ait kütle spektrumu EK-43'te (sayfa 167) verilmiştir. Spektrum kompleksin dimer yapıda olduğunu göstermiştir (Kompleksin hesaplanan mol kütlesi 884 g/mol'dür.). L-6-Ni kompleksine ait $[\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2 + ^{58}\text{Ni} + ^{60}\text{Ni}]^+$ izotop piki düşük şiddette 886 m/z' de gözlenmiştir. $[\text{M}-(\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2\text{Ni})]^+$ parçalanması sonucu oluşan temel pik 278,1 m/z' de gözlenmiştir.

Bileşiğe ait IR spektrumu EK-42'de (sayfa 166), spektrum verileri Çizelge 5.29'da verilmiştir. Liganttaki imin gruplarına ait CH=N gerilme titreşimleri 1631 cm^{-1} ve 1612 cm^{-1} den komplekste 1625 cm^{-1} ve 1606 cm^{-1} e kaymıştır. Bu sonuç kompleksleşmede imin azotları üzerinden bağlanma olduğunun göstergesidir. Tiyofen halkasına ait CS gerilme ve eğilme titreşimleri ligantta sırasıyla 1408 ve 822 cm^{-1} de gözlenirken komplekste 1406 ve 822 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu sonuç kompleksleşmede tiyofen kükürtleri üzerinden bağlanma olmadığını göstermiştir. Komplekste 425 cm^{-1} ve 514 cm^{-1} de ortaya çıkan yeni bantların M-N ve M-O bağlanmasına ait olduğu düşünülmüştür.

Çizelge 5.29. Bileşik L-6-Ni'nin önemli IR titreşim frekansları (cm^{-1})

$\nu(\text{CS})_{\text{tiyofen}}$ $\delta(\text{CS})_{\text{tiyofen}}$	$\nu(\text{CH}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$
1406 822	1625 1606	1585	3037	425	514

Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.21'de verilmiştir. Liganttaki imin protonlarına ait ikili pikler 8,41 ve 9,49 ppm' de gözlenirken komplekste 8,60 ve 9,20 ppm' e kaymıştır. Liganttaki OH ve NH protonlarına ait 10,12 ve 15,68 ppm' deki ikili piklerin komplekste kaybolması kompleksleşmede fenolik oksijen atomu üzerinden bağlanma olduğunun göstergesidir.



Şekil 5.21. L-6-Ni kompleksinin ^1H -NMR spektrumu

Liganttaki aromatik protonlara ait pikler 6,68 ppm ile 7,80 ppm aralığında gözlenirken komplekste 6,71 ppm ile 8,06 ppm aralığında; ligantta 7,24 ppm ile 7,50 ppm aralığında görülen tiyofen protonları komplekste 7,28 ppm ile 7,65 ppm aralığında; CH_3 protonları ise ligantta 2,31 ppm'de gözlenirken komplekste 2,33 ppm'de ortaya çıkmıştır. Komplekse ait spektrum verileri Çizelge 5.30'da verilmiştir.

Çizelge 5.30. Bileşik L-6-Ni'nin ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri (δ , ppm)

<i>N=C-H</i>	<i>Tiyofen-H</i>	<i>Ar-CH₃</i>	<i>Ar-H</i>
a 8,60 (1H, i) b 9,20 (1H, i)	7,28-7,65 (2H, i)	2,33 (3H, t)	6,71 - 8,06 (ç)

Bileşiğe ait iletkenlik ölçümü Çizelge 5.1'de (sayfa 64) verilmiştir. $2,89 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$ değeri kompleksin elektrolit olmadığını göstermektedir.

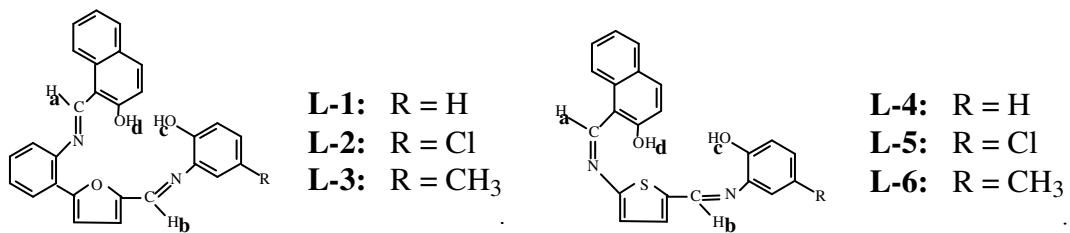
Bileşiğe ait TGA eğrisi EK-42'de (sayfa 166) verilmiştir. Eğride $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 'a kadar belirgin bir kütle kaybı görülmemektedir. Bu durum komplekste kristal veya koordinasyon suyunun olmadığını göstergesidir. %12,32'lik kalıntının NiO ' e ait olduğu düşünülmüştür (Teorik % 13,12).

Bileşiğe ait manyetik duyarlılık ölçümü Çizelge 5.1'de (sayfa 64) verilmiştir. $\mu=0,31$ değeri kompleksin diamanyetik olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak tüm veriler birlikte değerlendirildiğinde kompleksin $\text{Ni}(\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2$ kapalı formülünde, dimerik yapıda ve dörtlü koordinasyona sahip olduğu görülmüştür. Ligant molekülleri iki imin azotu ve iki fenolik oksijen üzerinden nikel atomuna dört dişli şelat olarak bağlanmıştır. Kompleksin diamanyetik özellik göstermesi kare düzlem geometride olduğunun kanıtıdır.

5.2. Diimin Ligantlarının $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumlarında Sübstitüent Etkilerinin İncelenmesi

Diimin ligantlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında sübstitüent etkileri fenolik protonlarda (H_c) ve salisil aldimin tarafındaki H_b protonlarında net olarak gözlenebilir. Bu değerler toplu olarak Çizelge 5.31’de verilmektedir.



L-2 ve L-5 ligantlarındaki klor, L-1 ve L-4 ligantlarındaki hidrojene göre daha elektronegatif olduğundan c protonundaki soğurmayı düşük alana kaydırmış ve δ artırmıştır. L-3 ve L-6 ligantlarındaki elektron sağlayıcı metil grubu ise c protonu etrafındaki elektron yoğunluğunu artırmış ve protonu perdeleyerek soğurmanın daha yüksek alana kaymasına neden olmuştur. Böylece δ azalmıştır. Sübstitüentlerin bu etkisi aynı şekilde imin grubu protonlarına (H_b) ve ligantların salisilaldimin tarafındaki imin karbonlarına ait piklerde de benzer şekilde görülmektedir.

Çizelge 5.31. Ligantların $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma değerleri

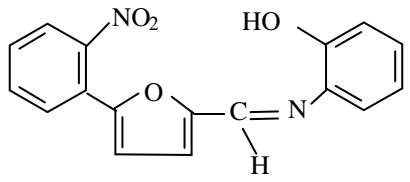
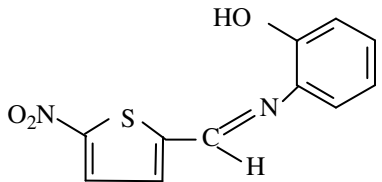
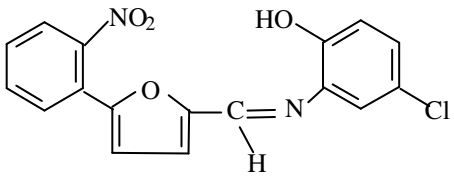
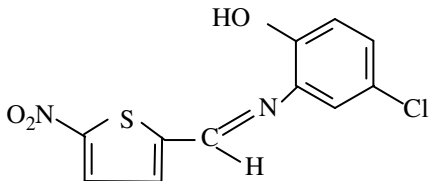
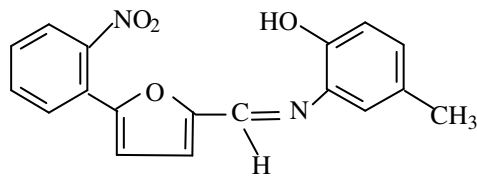
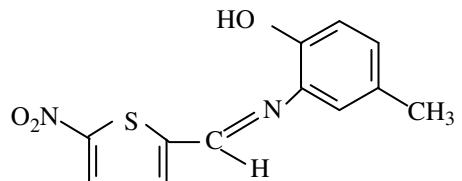
Ligant	O-H _c	CH _b =N	CH _b =N
L-1	10,29	9,49	178,3
L-2	10,51	9,54	177,2
L-3	10,08	9,46	178,4
L-4	10,25	9,41	178,1
L-5	10,53	9,44	177,7
L-6	10,12	9,39	178,4

5.3. Potansiyometrik Kısım Sonuçlarının Değerlendirilmesi

5.3.1. Schiff bazları ve diimin ligantlarının protonlanma sabitlerine süstitüent etkilerinin incelenmesi

Her bir Schiff bazı ve diimin ligantı için elde edilen veriler PKAS programında değerlendirilmiştir. Elde edilen verilerin dökümleri EK-44 ile EK-55 arasında (sayfa 168-179); sonuçlar ise tek imin grubu içeren Schiff bazları için Çizelge 5.32'de, diimin ligantları için Çizelge 5.33'te verilmiştir.

Çizelge 5.32. Tek imin grubu içeren ligantların proton-ligant kararlılık sabitleri

SB-1	SB-4
 $\log K_1^H = 9,37 \pm 0,05$ $\log K_2^H = 6,50 \pm 0,01$	 $\log K_1^H = 9,47 \pm 0,03$ $\log K_2^H = 6,49 \pm 0,01$
SB-2	SB-5
 $\log K_1^H = 9,79 \pm 0,01$ $\log K_2^H = 6,42 \pm 0,01$	 $\log K_1^H = 9,39 \pm 0,01$ $\log K_2^H = 6,40 \pm 0,02$
SB-3	SB-6
 $\log K_1^H = 9,54 \pm 0,04$ $\log K_2^H = 6,66 \pm 0,01$	 $\log K_1^H = 9,57 \pm 0,06$ $\log K_2^H = 6,69 \pm 0,02$

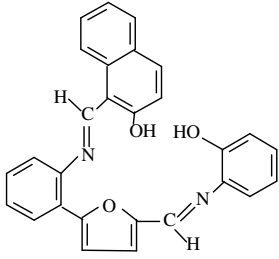
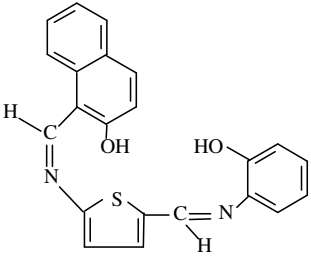
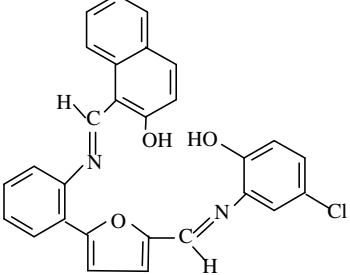
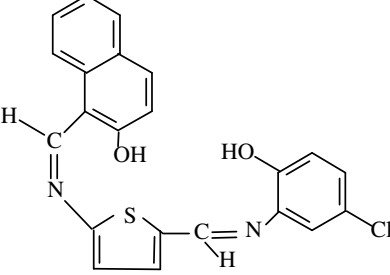
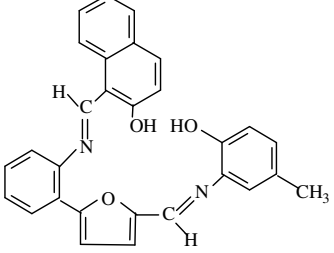
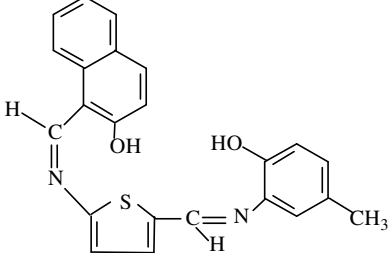
Çizelge 5.41' de görüldüğü gibi tek imin grubu içeren ligantlar için 9,5-9,8 civarında bulunan ilk sabitler ($\log K_1^H$) fenolat grubunun protonlanmasına, 6,4-6,7 civarında bulunan ikinci sabitler ($\log K_2^H$) ise imin azotunun protonlanmasına aittir.

PKAS programından alınan verilerde üçüncü bir protonlanma sabitinin olmaması furan oksijeninin ve tiyofen kükürdünün protonlanmadığını göstermektedir.

Fenol halkasında sübstitüent içermeyen SB-1 ve SB-4 ligantları CH_3 grubu içeren SB-3 ve SB-6 ligantları ile kıyaslandığında metil grubunun elektron sağlayıcı etkisi hem imin azotunun bazlığının hemde fenolat oksijeninin bazlığının artmasına neden olmuştur. Bu sonuç imin azotları için $\log K_2^H$ değerlerinin SB-1'de 6,50 iken SB-3'te 6,66'ya ve SB-4'te 6,49 iken SB-6'da 6,69'a çıkmasından görülmektedir. Aynı şekilde fenolat oksijenleri için bazlık SB-1'de 9,37'den SB-3'te 9,54'e ve SB-4'te 9,47'den SB-6'da 9,57'ye artmıştır.

Klor içeren ligantlarda ise klorun indüktif elektron çekici etkisi bazlığın azalmasına neden olmuştur. Bu etki hem $\log K_1^H$ hemde $\log K_2^H$ değerlerinde görülmektedir. İmin azotları için $\log K_2^H$ değerleri SB-1'de 6,50'den SB-2'de 6,42'ye ve SB-4'te 6,49'dan SB-5'te 6,40'a düşmüştür. Fenolat oksijenleri için $\log K_1^H$ değerleri SB-4'te 9,47'den SB-5'te 9,39'a düşmüştür. SB-1'de 9,37'den SB-2'de 9,79'a olan artma tek sapma olarak gözlenmiştir.

Çizelge 5.33. Diimin grubu içeren ligantların proton-ligant kararlılık sabitleri

L-1	L-4
 <p data-bbox="443 752 699 891"> $\log K_1^H = 10,19 \pm 0,04$ $\log K_2^H = 9,30 \pm 0,03$ $\log K_3^H = 6,46 \pm 0,01$ </p>	 <p data-bbox="986 752 1241 891"> $\log K_1^H = 9,96 \pm 0,03$ $\log K_2^H = 9,49 \pm 0,01$ $\log K_3^H = 6,48 \pm 0,01$ </p>
L-2	L-5
 <p data-bbox="443 1312 699 1451"> $\log K_1^H = 10,09 \pm 0,01$ $\log K_2^H = 9,74 \pm 0,01$ $\log K_3^H = 6,37 \pm 0,01$ </p>	 <p data-bbox="978 1312 1233 1451"> $\log K_1^H = 10,07 \pm 0,01$ $\log K_2^H = 9,26 \pm 0,03$ $\log K_3^H = 6,44 \pm 0,01$ </p>
L-3	L-6
 <p data-bbox="435 1845 691 1984"> $\log K_1^H = 10,22 \pm 0,01$ $\log K_2^H = 9,52 \pm 0,01$ $\log K_3^H = 6,62 \pm 0,04$ </p>	 <p data-bbox="978 1845 1233 1984"> $\log K_1^H = 9,59 \pm 0,03$ $\log K_2^H = 7,63 \pm 0,03$ $\log K_3^H = 6,04 \pm 0,03$ </p>

Çizelge 5.42' de görüldüğü gibi diimin ligantları için 9,9-10,2 civarında bulunan ilk sabitler ($\log K_1^H$) naftolat grubunun protonlanmasına; 9,3-9,7 civarında bulunan ikinci sabitler ($\log K_2^H$) fenolat grubunun protonlanmasına; 6,0-6,6 civarında bulunan üçüncü sabitler ($\log K_3^H$) ise imin azotlarından birinin protonlanmasına aittir. PKAS programından alınan verilere göre, dördüncü (diğer imin azotu) ve beşinci protonlanma (furan oksijeni veya tiyofen kükürdü) gerçekleşmemiştir. Bu durum deney koşullarında bir imin protonlanması ile +1 yüklü hâle gelen molekülün ikinci bir protonlanma yapmaması ile açıklanabilir. Tek imin grubu içeren Schiff bazlarında olduğu gibi sübstitüentler, diimin grubu içeren ligantların fenolat ve naftolat grupları ile imin azotunun bazlığını genelde beklenen şekilde etkilemiştir.

Fenol halkasında sübstitüent içermeyen L-1 ve L-4 ligantları CH_3 grubu içeren L-3 ve L-6 ligantları ile kıyaslandığında metil grubunun elektron sağlayıcı etkisi hem imin azotunun bazlığının hemde fenolat oksijeninin bazlığının artmasına neden olmuştur. Bu sonuç imin azotları için $\log K_3^H$ değerlerinin L-1'de 6,46 iken L-3'te 6,62'ye ve L-4'te 6,48 iken L-6'da 7,63'e çıkmasından görülmektedir. Aynı şekilde fenolat oksijenleri için bazlık L-1'de 9,30'dan L-3'te 9,52'ye ve L-4'te 9,49'dan L-6'da 9,59'a artmıştır.

Klor içeren ligantlarda ise klorun indüktif elektron çekici etkisi bazlığın azalmasına neden olmuştur. Bu etki hem $\log K_2^H$ hemde $\log K_3^H$ değerlerinde görülmektedir. İmin azotları için $\log K_3^H$ değerleri L-1'de 6,46'dan L-2'de 6,37'ye ve L-4'te 6,48'den L-5'te 6,44'e düşmüştür. Fenolat oksijenleri için $\log K_2^H$ değerleri L-4'te 9,49'dan L-5'te 9,26'ya düşmüştür. L-1'de 9,30'dan L-2'de 9,74'e olan artma tek sapma olarak gözlenmiştir. Bununla birlikte tüm ligantlardan farklı olarak L-6 ligantı için bulunan protonlanma sabitleri diğer ligantların protonlanma sabitleriyle paralellik göstermemektedir. Bu bileşikte iki imin grubunun protonlandığı (7,63 ve 6,04 değerleri), fenolat ve naftolat gruplarından sadece birinin protonlandığı düşünülebilir.

5.3.2. Diimin ligant komplekslerinin metal-ligant kararlılık sabitleri

Diimin ligantlarının oluşturduğu nikel komplekslerinin metal-ligant kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında ilk olarak aynı pH değerlerine ait V_2 ve V_3 hacimleri belirlenmiş ardından (2.14), (2.15) ve (2.16) no'lu eşitliklerden yararlanarak sırasıyla \tilde{n} , pL ve $\log K$ değerleri bulunmuştur.

Titrasyonlar %50 etanol-su ortamında yapıldığı için pH metreden okunan değerler gerçek değerleri göstermemektedir. Gerçek pH değerleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$-\log[H^+] = pH_{okunan} + \log U_H$$

Burada; pH_{okunan} : pH metreden okunan değer, $\log U_H$: Çözücü bileşimine ve çözeltinin iyon şiddetine bağlı düzeltme faktörüdür. Bu çalışmada faktör $\log U_H$ -0,25 olarak bulunmuştur.

Kararlılık sabitlerinin standart sapması

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (X_i - X)^2}{n - 1}} \quad (5.3)$$

bağıntısıyla hesaplanmıştır.

L-1-Ni kompleksinin kararlılık sabitinin hesaplanması

L-1-Ni kompleksi için Çizelge 5.34'teki veriler kullanılarak ortalama logK değeri $7,29 \pm 0,16$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.34. L-1-Ni kompleksine ait KOH hacimleri, \bar{n} , pL ve logK değerleri

pH _{okunan}	pH _{düzeltilmiş}	V ₂	V ₃	\bar{n}	pL	logK
7,75	7,50	5,65	6,55	0,480	7,53	7,49
7,80	7,55	5,70	6,60	0,484	7,42	7,39
7,85	7,60	5,75	6,65	0,490	7,31	7,29
7,90	7,65	5,80	6,70	0,494	7,20	7,19
7,95	7,70	5,85	6,80	0,526	7,05	7,09

L-2-Ni kompleksinin kararlılık sabitinin hesaplanması

L-2-Ni kompleksi için Çizelge 5.35'teki veriler kullanılarak ortalama logK değeri $7,66 \pm 0,14$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.35. L-2-Ni kompleksine ait KOH hacimleri, \bar{n} , pL ve logK değerleri

pH _{okunan}	pH _{düzeltilmiş}	V ₂	V ₃	\bar{n}	pL	logK
7,70	7,45	5,65	6,55	0,491	7,87	7,85
7,76	7,51	5,70	6,60	0,493	7,75	7,74
7,80	7,55	5,75	6,65	0,497	7,67	7,66
7,85	7,60	5,80	6,70	0,499	7,57	7,57
7,90	7,65	5,85	6,80	0,528	7,43	7,48

L-3-Ni kompleksinin kararlılık sabitinin hesaplanması

L-3-Ni kompleksi için Çizelge 5.36'daki veriler kullanılarak ortalama logK değeri $6,85 \pm 0,29$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.36. L-3-Ni kompleksine ait KOH hacimleri, \bar{n} , pL ve logK değerleri

pH _{okunan}	pH _{düzeltilmiş}	V ₂	V ₃	\bar{n}	pL	logK
8,00	7,75	6,00	6,70	0,393	7,48	7,29
8,25	8,00	6,60	7,40	0,460	6,84	6,77
8,28	8,03	6,65	7,45	0,500	6,70	6,70
8,30	8,05	6,70	7,60	0,521	6,63	6,66

L-4-Ni kompleksinin kararlılık sabitinin hesaplanması

L-4-Ni kompleksi için Çizelge 5.37'deki veriler kullanılarak ortalama logK değeri $6,61 \pm 0,03$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.37. L-4-Ni kompleksine ait KOH hacimleri, \bar{n} , pL ve logK değerleri

pH _{okunan}	pH _{düzeltilmiş}	V ₂	V ₃	\bar{n}	pL	logK
8,15	7,90	6,20	7,00	0,447	6,74	6,65
8,16	7,91	6,21	7,10	0,497	6,63	6,62
8,17	7,92	6,22	7,15	0,521	6,57	6,60
8,18	7,93	6,25	7,20	0,532	6,54	6,59
8,20	7,95	6,28	7,30	0,591	6,43	6,58

L-5-Ni kompleksinin kararlılık sabitinin hesaplanması

L-5-Ni kompleksi için Çizelge 5.38'deki veriler kullanılarak ortalama logK değeri $6,29 \pm 0,02$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.38. L-5-Ni kompleksine ait KOH hacimleri, \bar{n} , pL ve logK değerleri

pH _{okunan}	pH _{düzeltilmiş}	V ₂	V ₃	\bar{n}	pL	logK
8,25	8,00	6,30	7,00	0,423	6,46	6,32
8,26	8,01	6,31	7,05	0,450	6,39	6,30
8,27	8,02	6,32	7,10	0,474	6,33	6,28
8,28	8,03	6,33	7,15	0,501	6,27	6,27
8,29	8,04	6,34	7,20	0,528	6,21	6,26

L-6-Ni kompleksinin kararlılık sabitinin hesaplanması

L-6-Ni kompleksi için Çizelge 5.39'deki veriler kullanılarak ortalama logK değeri $6,81 \pm 0,32$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.39. L-6-Ni kompleksine ait KOH hacimleri, \bar{n} , pL ve logK değerleri

pH _{okunan}	pH _{düzeltilmiş}	V ₂	V ₃	\bar{n}	pL	logK
7,94	7,69	7,60	7,75	0,398	7,46	7,20
8,18	7,93	7,80	8,00	0,474	6,79	6,86
8,25	8,00	8,00	8,25	0,523	6,67	6,75
8,41	8,16	8,10	8,40	0,582	6,59	6,43

5.3.3. Komplekslerin metal-ligant kararlılık sabitlerine sübstitüent etkilerinin incelenmesi

Komplekslerin metal-ligant kararlılık sabitleri ($\log K_{ML}$)nin değerleri toplu olarak Çizelge 5.40'ta verilmiştir.

Çizelge 5.40. Komplekslerin metal-ligant kararlılık sabitleri

<i>Kompleks</i>	<i>L-1-Ni</i>	<i>L-2-Ni</i>	<i>L-3-Ni</i>	<i>L-4-Ni</i>	<i>L-5-Ni</i>	<i>L-6-Ni</i>
<i>log K_{ML}</i>	7,29±0,16	7,66±0,17	6,85±0,29	6,61±0,03	6,29±0,02	6,81±0,32

Çizelge 5.49'dan Ni²⁺ komplekslerinin kararlılık sabitleri incelendiğinde en kararlı yapının 7,66±0,17 değeriyle L-2 ligantının oluşturduğu kompleks, ardından 7,29±0,16 değeriyle L-1 ligantının oluşturduğu kompleks olduğu görülmektedir. Sübstitüentlerin kararlılık sabitine etkisi düşünüldüğünde bu beklenen bir durum değildir. Ancak bu durum, iki kompleksinde diğer tüm komplekslerden farklı olarak monomerik yapıya sahip olmasından kaynaklanmış olabilir.

Tiyofen halkasının bulunduğu L-4, L-5 ve L-6 ligantlarının oluşturduğu diğer Ni²⁺ komplekslerinde ise sübstitüentlerin kararlılık sabitine etkisi olduğu düşünülmektedir. Metil grubu içeren L-6-Ni kompleksinin kararlılık sabiti 6,81±0,32 iken klor grubu içeren L-5-Ni kompleksinin kararlılık sabiti 6,29±0,02'dir. Sübstitüentin bulunmadığı L-4 ligantının oluşturduğu L-4-Ni kompleksinin kararlılık sabiti ise 6,61±0,03 olup beklenen sonuçlarla uyumludur.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1. Schiff Bazları ve Nikel Kompleksleri

Çalışmamızda 5-(2-nitrofenil)furfural ile 5-nitrotiyofen-2-aldehit'in o-aminofenol, 2-amino-5-klorfenol ve 2-amino-p-kresol ile etkileştirilmesi sonucu nitro grubu taşıyan altı Schiff bazı elde edilmiş ve bu Schiff bazlarındaki nitro grubu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ile indirgenmiştir. Oluşan amin bileşiklerinin 2-hidroksi-1-naftaldehit ile etkileştirilmesi sonucu ise altı yeni asimetrik diimin bileşiği ve bunların Ni(II) kompleksleri elde edilmiştir.

Ligantların ve komplekslerin yapıları element analizi, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, TGA ve kütle spektrum verileri yanısıra manyetik duyarlılık ölçümleri ve iletkenlik ölçümleriyle aydınlatılmıştır. İmin gruplarının asimetrik yapıda bulunması elektron yoğunluğunun geniş alanda hareketini sağlaması nedeniyle iletkenlik ve dayanıklılık gibi özelliklerin simetrik yapılara göre daha büyük olmasını sağlayabilir.

Diimin bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarından yararlanılarak metil ve klor sübstitüentlerinin kimyasal kayma üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Komplekslerin tümü dörtlü koordinasyona sahip olup diamanyetik özellik göstermekte ve kare düzlem geometride bulunmaktadır. L-1-Ni ve L-2-Ni kompleksleri monomerik, diğer kompleksler ise dimerik yapıdadır.

6.2. Potansiyometrik Kısım

Ligantların protonlanma ve komplekslerin kararlılık sabitleri %50 alkol-su ortamında belirlenmiştir. $7,66 \pm 0,17$ değeriyle L-2 ligantının oluşturduğu ML kompleksi en kararlı yapıdır. Monomerik ve dimerik yapıda olan komplekslerin kararlılık sabitleri karşılaştırıldığında monomerik yapıdaki komplekslerin dimerik yapıda olanlardan daha kararlı olduğu görülmektedir. Schiff bazlarının ve diimin bileşiklerinin proton-ligant kararlılık sabitleri kıyaslanarak sübstitüentlerin protonlanma üzerindeki etkileri incelenmiştir.

6.3. Öneriler

Elde ettiğimiz asimetrik diimin bileşikleri ve kompleksleri yeni bileşiklerdir. Bu nedenle kararlılık sabitlerinin incelenmesi dışında diğer özellikleri çalışılmamıştır. Sentezlenen bileşiklerin biyolojik aktiviteleri, elektrokimyasal ve korozif özellikleri araştırılabilir ve bunların kararlılık sabitleriyle bağlantısı incelenebilir. Çalışmalarımız yeni sentezlerle ve bileşiklerin kristallerini elde etme amacıyla devam edecektir.

KAYNAKLAR

1. Schiff, H., *Liebigs Annalen der Chemie*, 150-197 (1869).
2. Pfeiffer, P., Hesse, T., Pfitzner, H., Scholl, W., Thielent, H., *J. Prakt. Chem.*, 149:217 (1937).
3. Nartop, D., Gürkan, P., Sarı, N., Çete, S., "Novel Tetradentate Asymmetric Schiff Bases and their Ni(II) and Fe(III) complexes. A new synthetic method", *J. Coord. Chem.*, inpress (2008).
4. Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., "Organik Kimya", Uyar, T., *Güneş Kitapevi*, Ankara, 610-612 (1992).
5. Cianga, I., Ivanoiu, M., "Synthesis of poly(Schiff-base)s by organometallic processes", *European Polymer Journal.*, 42:1922-1933 (2006).
6. Tagenine, J., Bhowon, M.G., Wah, H.L., "Synthesis, characterization and antibacterial properties of Schiff bases and Schiff base metal complexes derived from 2,3-diaminopyridine", *Transition Met. Chem.*, 24:445-448 (1999).
7. Gholivand, M.B., Ahmadi, F., Rafiee, E., "A Novel Al(III) selective electrochemical sensor based on N,N'-bis(salicylidene)-1,2-phenylenediamine complexes", *Electroanalysis*, 18:1620-1626 (2006).
8. Correia, I., Dornyei, A., Jackush, T., Avecilla, F., Kiss, T., Pessoa, J.C., "Water-soluble Sal₂en and reduced Sal₂en-type ligands: Study of their Cu^{II} and Ni^{II} complexes in the solid state and in solution", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2819-2830 (2006).
9. O'Reilly, R.K., Shaver, M.P., Gibson, V.C., "Nickel(II) α -diimine catalysts for the atom transfer radical polymerization of styrene", *Inorganica Chimia Acta*, 359:4417-4420 (2006).
10. Liu, J., Wu, B., Zhang, B., Liu, Y., "Synthesis and Characterization of Metal Complexes of Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) and Cd(II) with Tetradentate Schiff Bases", *Turk J. Chem.*, 30:41-48 (2006).

11. Galic, N., Cimerman, Z., Tomisic, V., "Spectrometric study of tautomeric and protonation equilibria of o-vanillin Schiff base derivatives and their complexes with Cu(II)", ***Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy***, inpress (2008).
12. Nartop, D., "Aromatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesiyle Hazırlanan Aminlerden Yeni Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi", Doktora Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 17-24 (2006).
13. Güngör, Ö., "Yeni Asimetrik Diimin Bileşiklerinin Sentezi, Metal Komplekslerinin Hazırlanması ve Tautomerik Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 9-18 (2008).
14. Shepperson, I., Quici, S., Pozzi, G., Nicoletti, M., O'Hagan, D., "C₂-symmetric fluorus diamines and diimines as ligands for metal-catalysed asymmetric cyclopropanation of styrene", ***Eur. J. Org. Chem.***, 4545-4551 (2004).
15. Borriello, C., Cucciolito, M.E., Panunzi, A., Ruffo, F., "Novel chiral diimines and diamines derived from sugars in copper-catalysed asymmetric cyclopropanation", ***Tetrahedron: Asymmetry***, 12:2467-2471 (2001).
16. Maillard, D., Pozzi, G., Quici, S., Sinou, D., "Asymmetric hydrogen transfer reduction of ketones using chiral perfluorinated diimines and diamines", ***Tetrahedron***, 58:3971-3976 (2002).
17. Gago, S., Rodriguez-Borges, J.E., Teixeria, C., Santos, A.M., Zhao, J., Pillinger, M., Nunes, C.D., Petrovski, Z., Santos, T.M., Kühn, F.E., Romao, C.C., Gonçalves, I.S., "Synthesis, characterization and catalytic studies of bis(chloro)dioxomolybdenum(VI)-chiral diimine complexes", ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***, 236:1-6 (2005).
18. Zhang, H., Liu, H., Cui, X., Mi, A., Jiang, Z., Gong, L., "Development of Chiral Catalysts by Asymmetric Activation for Highly Enantioselective Diethylzinc Addition to Imines", ***Synlett***, 4:615-618 (2005).

19. Mashhadizadeh, M.H., Sheikhshoaie, S., Saeid-Nia, S., "Asymmetrical Schiff bases as Carriers in PVC Membrane Electrodes for Cadmium(II) Ions", ***Electroanalysis***, 17:648-654 (2005).
20. Sheikhshoaie, S., "Preparation, characterization, electronic structures and non-linear optical properties of some asymmetrical Schiff base compounds as model compounds for non-linear optical organic materials", ***Asian Journal Chemistry***, 17:1827-1832 (2005).
21. Tianhao, J., Zhao, J., Wen, G., Shen, B., Zhan, W., "¹H-NMR Spectra of Three New Asymmetric Schiff Bases", ***Peop. Rep. China***, 15:461-464 (1998).
22. Hosseini, M., Mertens, S.F.L., Ghorbani, M., Arshadi, M.R., "Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric acid media", ***Materials Chemistry and Physics***, 78:800-808 (2003).
23. Zhou, F., Detty, M.R., Lachicotte, R.J., "A novel Asymmetric Synthesis of 2-Azetidinones from Achiral Precursors", ***Tetrahedron Letters***, 98:585-588 (1999).
24. Tüzün, C., "Organik Kimya", ***Palme Yayınları***, Ankara, 418 (1996).
25. Pasha, M.A., Jayashankara, V.P., "Reduction of aryl nitro compounds to azoarenes and/or arylamines by Al/NaOH in methanol under ultrasonic conditions", ***Ultrasonics Sonochemistry***, 12:433-435 (2005).
26. Basu, M.K., Becker, F.F., Banik, B.K., "Ultrasound-promoted highly efficient reduction of aromatic nitro compounds to the aromatic amines by samarium/ammonium chloride", ***Tetrahedron Letters***, 41:5603-5606 (2000).
27. Khan, F.A., Dash, J., Sudheer, C., Gupta, R.K., "Chemoselective reduction of aromatic nitro and azo compounds in ionic liquids using zinc and ammonium salts", ***Tetrahedron Lett.***, 44:7783-7787 (2003).

28. Couturier, M., Tucker, J.L., Andresen, B.M., Dube, P., Brenek, S.J., Negri, J.T., "Palladium catalyzed activation of borane-amine adducts: rate enhancement of amine-borane methanolysis in the reduction of nitrobenzenes to anilines", *Tetrahedron Letters*, 42:2285-2288 (2001).
29. Kamal, A., Reddy, G.S.K., Reddy, K.L., "Efficient Reduction of aromatic nitro/azido groups on solid support employing indium: synthesis of pyrolo [2,1-c]-[1-4] benzodiazepine-5,11-diones", *Tetrahedron Lett.*, 42:6969-6971 (2001).
30. Rahaim, R.J.J., Maleczka, R.E.J., "Pd-catalyzed silicon hydride reduction of aromatic and aliphatic nitro groups", *Org. Lett.*, 7:5081-5090 (2005).
31. Pradhan, N., Pal, A., Pal, T., "Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds", *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 196:247-257 (2002).
32. Liu, X., Lu, S., "Selective formation of aromatic amines by selenium catalyzed reduction of nitro compounds with CO/H₂O under atmospheric pressure", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 212:127-130 (2004).
33. Ford, P.C., Rinker, R.G., Mdleleni, M.M., "Reduction of aromatic nitro compounds as catalyzed by rhodium trichloride under water-gas Schiff reaction conditions", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, (204, 205):125-131 (2003).
34. Jiang, J., Mei, J., Wang, Y., Wen, F., Jin, Z., "Thermoregulated phase-transfer ligands and catalysis XV CO selective reduction of nitroarenes by Ru₃(CO)₉(PEO-DPPSA)₃ in two-phasic system", *Applied Catalysis A: General*, 224:21-25 (2002).
35. Selvam, P., Monapatra, S.K., Sonavane, S.U., Jayaram, R.V., "Chemo and regioselective reduction of nitroarenes, carbonyls and azo dyes over nickel-incorporated hexagonal mesoporous alluminophosphate molecular sieves", *Tetrahedron Lett.*, 45:2003-2007 (2004).

36. Chaubal, N.S., Sawant, M.R., "Nitro compounds reduction via hyride transfer using mesoporous mixed oxide catalyst", ***Journal of Molecular Cataysis A:Chemical***, 261:232-241 (2007).
37. Kumarraja, M., Pitchumani, K., "Simple and efficient reduction of nitroarenes by hydrazine in faujasite zeolites", ***Applied Catalysis A:General***, 265:135-139 (2004).
38. Kumar, J.S.D., Ho, M.M., Toyokuni, T., "Simple and chemoselective reduction of aromatic nitro compounds to aromatics amines: Reduction with hydroiodic acid revisited", ***Tetrahedron Lett.***, 42:5601-5603 (2001).
39. Zhang, Z., Lu, R., Zhang, K., Gao, K., "Reduction of aromatic nitro compounds with hydrazin hydrate", ***Jingxi Huagong***, 18:239-242 (2001).
40. Vaas, A., Dudas, J., Toth, J., Varma, R.S., "Solvent-free reduction of aromatic nitro compounds with alumina-supported hydrazine under microwate irradiation", ***Tetrahedron Lett.***, 42:5347-5349 (2001).
41. Watanabe, T., Nukaya, H., Treao, Y., Takahashi, Y., Tada, A., Tokamura, T., Sawanishi, H., Ohe, T., Hirayama, T., Sugimura, T., Wakabayashi, K., "Synthesis of 2-phenylbenzotriazole-type mutagens, PBTA-5 and PBTA-6, and their detection in river water from Japan", ***Mut. Res. / Gen. Tax. And. Env. Mut.***, 498:107-115 (2005).
42. Scheuerman, R.A., Tumelty, D., "The Reduction of Aromatic Nitro Grups on Solid Supports Using Sodium Hydrosulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)", ***Tetrahedron Lett.***, 41:6531-6535 (2000).
43. Costantino, V., Fattorusso, E., Imperatore, C., Mangoni, A., "A New Aspect of the Reactivity of Sodium Dithionite Provides A Fosile Route to 2-Deoxy-a-glycosdes", ***Tetrahedron Lett.***, 43:9047-9050 (2002).
44. Plenkiewicz, H., Dmowski, W., Lipinski, M., "Sodium Dithionite Initiated Reactions of Halothane with Enol Ethers Facile Synthesis of 3-Trifluoromethly Substituted Vinyl Carbonyl Compounds", ***J. F. Chem.***, 111:227-232 (2001).

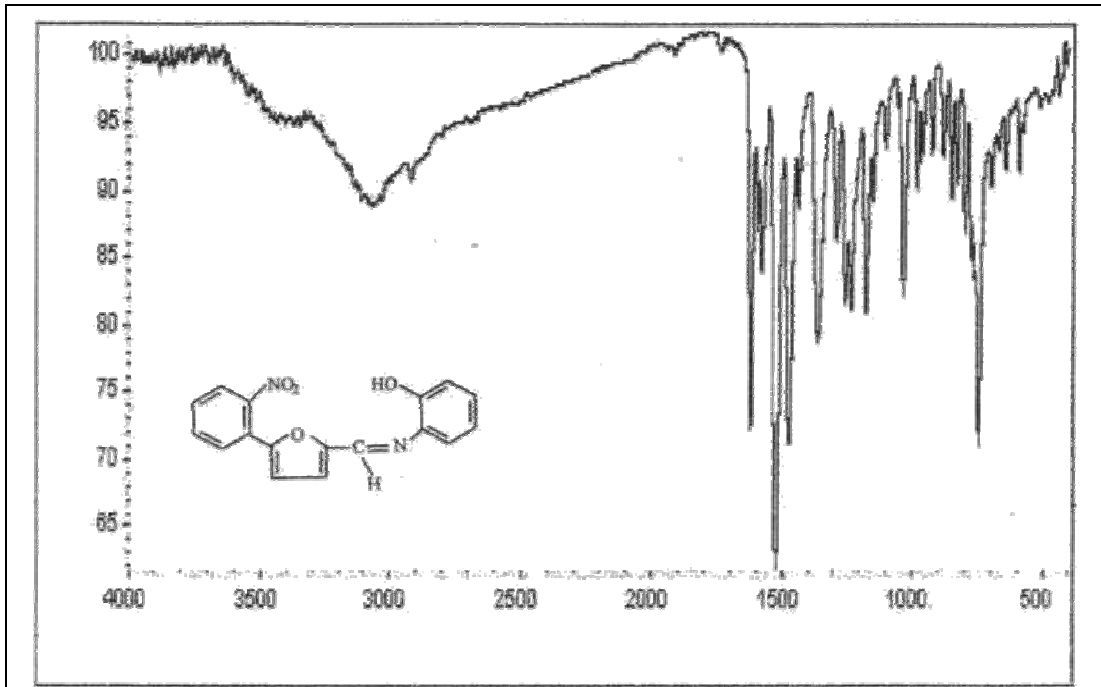
45. Ignatowska, J., Dmowski, W., "Sodium dithionite initiated addition of 1-bromo-1-chloro-2,2,2-trifluoroethane to allylaromatics facile synthesis of conjugated dienes substituted with terminal CF₃ group", **J. Org. Chem.**, 127:720-729 (2006).
46. Wu, F.H., Huang, W.Y., "Studies on Sulfinatodehalogenation: The Addition Reaction of Halocarbons with Olefins Initiated by Sodium Dithionite", **J. F. Chem.**, 110:59-61 (2001).
47. Yang, D., Fokas, D., Li, J., Yu, L., Baldino, C.M., "A Versatile method for the synthesis of benzimidazalos from o-nitroanillines and aldehydes in one step via a reductive", **Synthesis**, 47:56-57 (2005).
48. Dmowski, W., Ignatowska, J., "Sodium Dithionite Initiated Reductions of 1-broma-1-chloro-2,2,2-trifluoroethone with Enol Ethers of Cyclic Ketones", **J. F. Chem.**, 123:37-42 (2003).
49. Tomo, T., Suzuki, T., Hirano, E., Tsuchiya, T., Miyashita, H., Dohmae, N., Mimura, M., "Reversible absorption change of chlorophyll *d* in solutions", **Chem. Phy. Lett.**, 423:282-287 (2006).
50. Liu, F., He, B., Liang, L., Feng, I., "Studies on the selective reduction of nitroarenes mediated by insoluble resins with viologen structure as electron transfer catalysts", **Eur. Polym. J.**, 33:311-315 (1997).
51. Garrigos, M.C., Reche, F., Marin, M.L., Jimenez, A., "Determination of aromatic amines formed from azo colorants in toy products", **Journal of Chromatography A**, 976:309-317 (2002).
52. Heeres, A., Van Doren, H.A., Gotlieb, K.F., Bleeker, I.P., Bergsma, J., Kellogg, R.M., "Synthesis, analysis and reduction of 2-nitropropyl starch", **Carbohydrate Research**, 330:191-204 (2001).
53. Bjerrum, J., "Metal Amine Formation in Aqueous Solution", Phd. Thesis, **H.C. Orsted Institute University of Copenhagen**, Copenhagen, 198-200 (1941).
54. Calvin, M., Wilson, K.W., "Determination of the Protonation Constants", **Journal American Chemical Society**, 67:2003 (1945).
55. Irwing, H., Rossoti, S.H., "Determination of the Protonation Constants", **Journal American Chemical Society**, 71:3397 (1953).

56. Irwing, H., Rossoti, S.H., "Determination of the Protonation Constants", ***Journal American Chemical Society***, 2904 (1954).
57. Martel, A.E., Calvin, M., "Chemistry of the Metal Chelate Compounds", ***Prentice Hall***, New York, 57-65 (1952).
58. Rossoti, F.C., Rossoti, S.H., "The Determination of the Stability Constants", ***McGraw-Hill***, New York, 27-31 (1961).
59. Martel, A.C., Motekaitis, R.J., "The Determination of the Stability Constants", ***VCH***, New York, 87-92 (1988).
60. Benson, D.A., Karsch-Mizrachi, I., Lipman, D.J., Ostell, J., Rapp, B.A., Wheeler, D.L., "Property values tagged with IC are from the ZIC/VINITI data file provided by InfoChem", ***American Chemical Society***, 28:15-18 (2000).
61. Minkin, V.I., Zhdanov, Y.A., Garnovskii, A.D., Sadekov, I.D., "Dipole moments and intramolecular hydrogen bonds. I. o-hydroxyanils of aromatic and heterocyclic aldehydes", ***Zhurnal Fizicheskoi Khimii***, 40:657-66 (1966).
62. Zhdanov, Y.A., Sadekov, I.D., Garnovskii, A.D., Minkin, V.I., "Synthesis of new anils in the heterocyclic and aromatic series", ***Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Khimiyai Khimicheskaya Tekhnologiya***, 8:954-8 (1965).
63. Somer, G., "Kantitatif Analiz", ***Bizim Büro Basımevi***, Ankara, 22-23 (2006).
64. Gündüz, T., "Kantitatif Analiz Laboratuar Kitabı", ***Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları***, Ankara, 87-89, 98-100, 174, 176-177 (1975).
65. Ender, E., "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler", ***Gazi Büro Kitabevi***, Ankara, 334-340 (1993).
66. Ünver, H., Yıldız, M., Kiraz, A., İskeleli, O.N., Erdönmez, A., Dülger, B., Durlu, T.N., "Spectroscopic studies, antimicrobial activities, and crystal structure of N-[2-hydroxy-1-naphthylidene]-3,5-bis(trifluoromethyl) aniline", ***Journal of Chemical Crystallography***, 36:229-237 (2006).

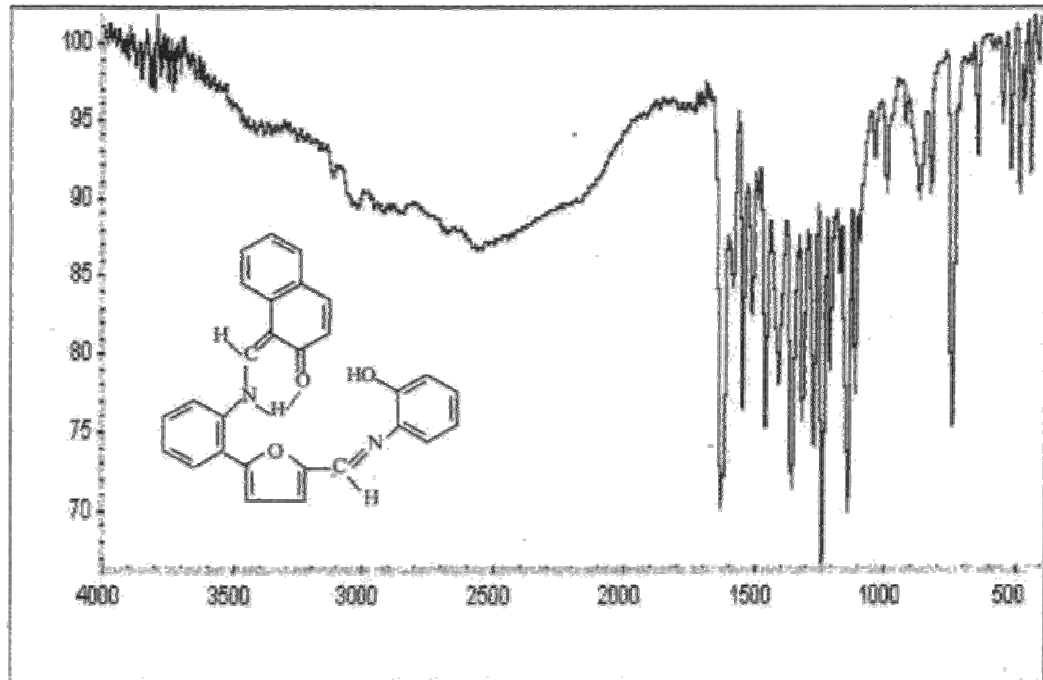
67. Salman, S.R., Kamounah, F.S., "Mass spectral study of tautomerism in some 1-hydroxy-2-naphthaldehyde Schiff bases", ***Spectroscopy Letters***, 35:327-335 (2002).
68. Nazır, H., Yıldız, M., Yılmaz, H., Tahir, M.N., Ülkü, D., "Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Structure of N-(2-pyridil)-2-oxo-1-naphtylidenemethylamine", ***Journal of Molecular Structure***, 524:241-250 (2000).
69. Ünver, H., Kabak, M., Zengin, D.M., Durlu, T.N., "Keto-enol tautomerism, conformations, and structure of 1-[N-(4-chlorophenyl)]-aminomethylidene-2(1H)naphthalenone", ***Journal of Chemical Crystallography***, 31:203-209 (2001).
70. Pita, P., Luzina, E., Dziembowska, T., Kopec, D., Piatkowski, P., Radzewicz, C., Grabowska, A., "Keto-enol tautomerism of two structurally related Schiff bases: Direct and indirect way of creation of the excited keto tautomer", ***Chemical Physics Letters***, 416:305-310 (2005).

EKLER

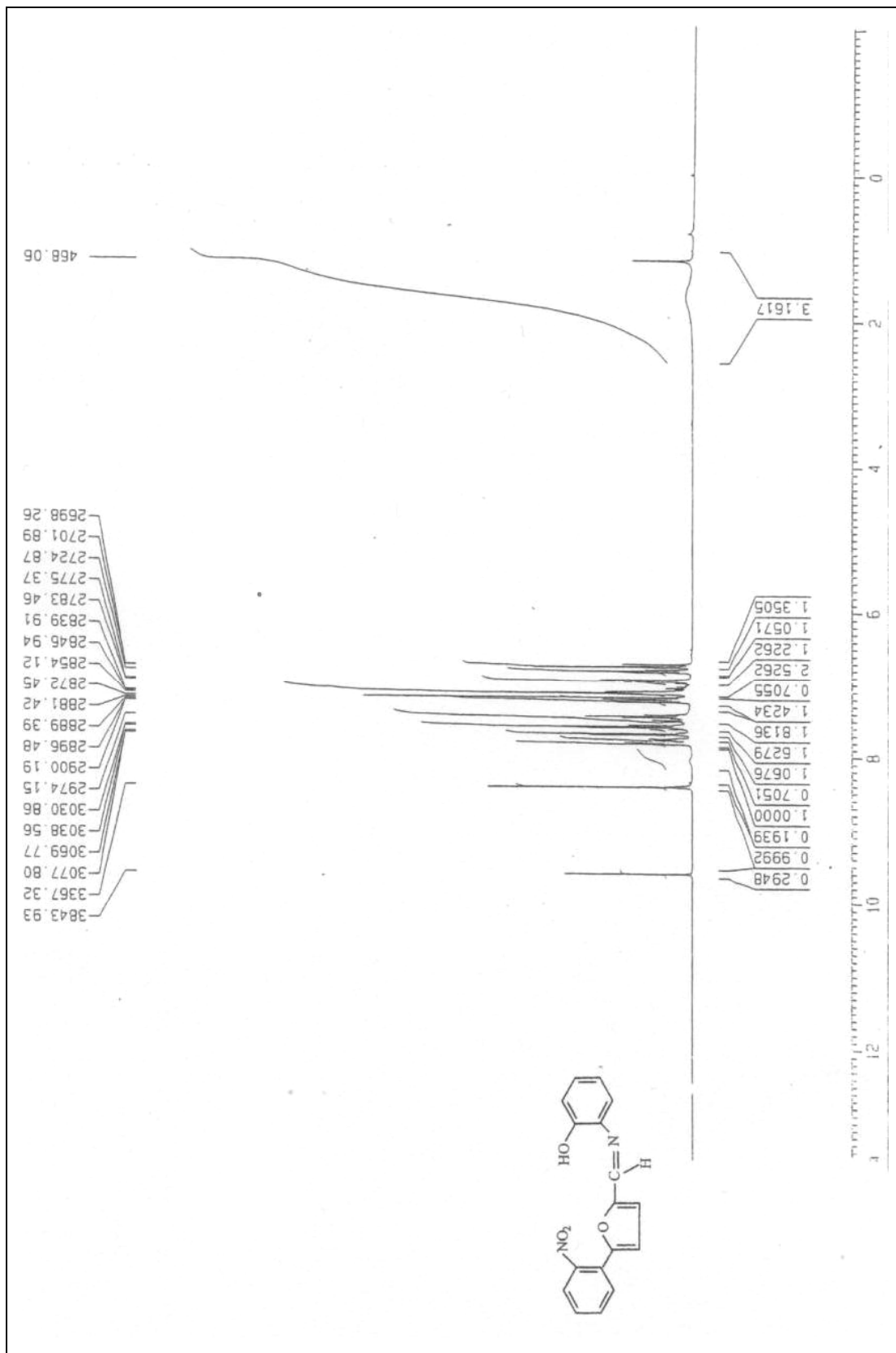
EK-1 Bileşik (SB-1) ve (L-1)'in IR spektrumları

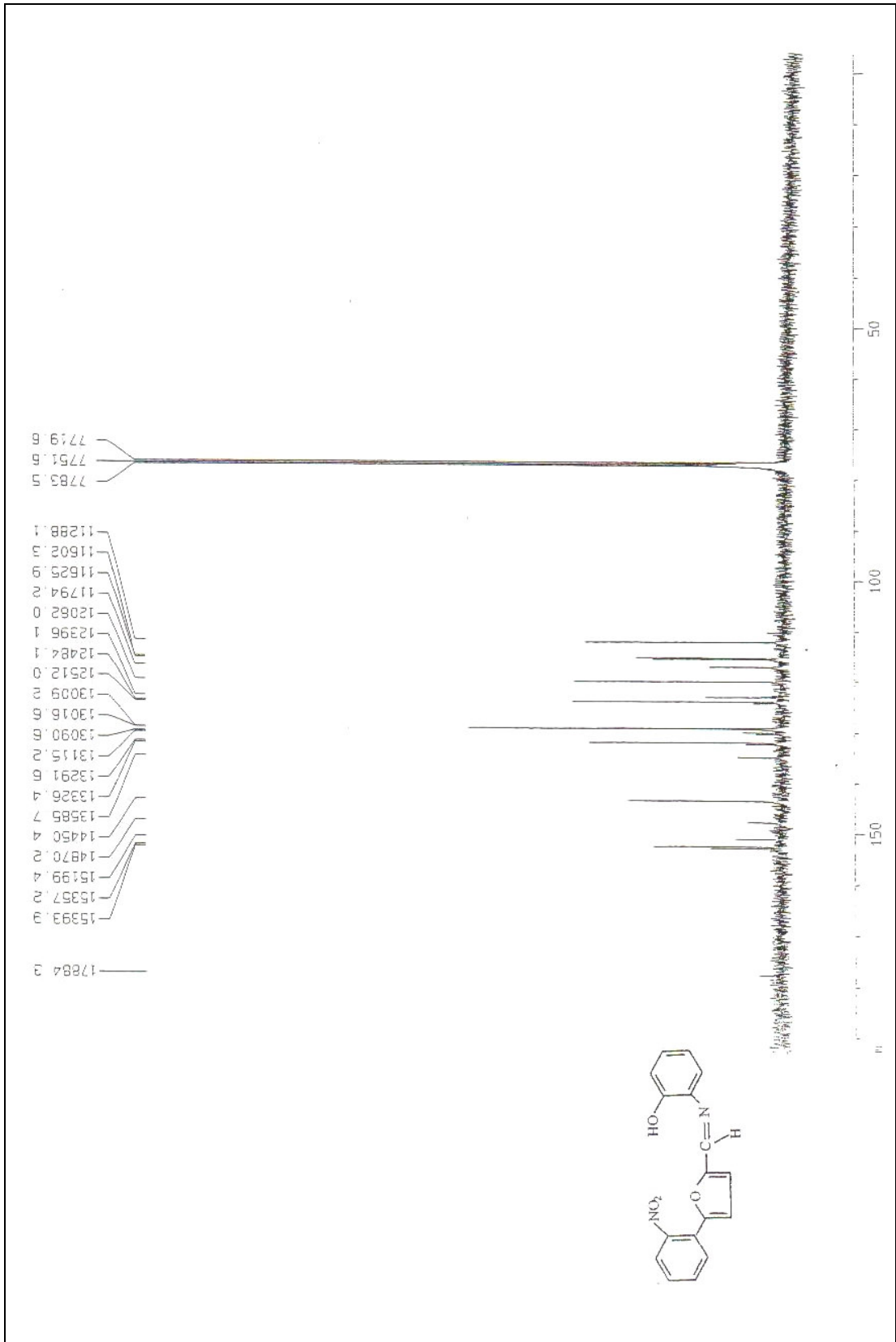


Şekil 1.1. Bileşik (SB-1)

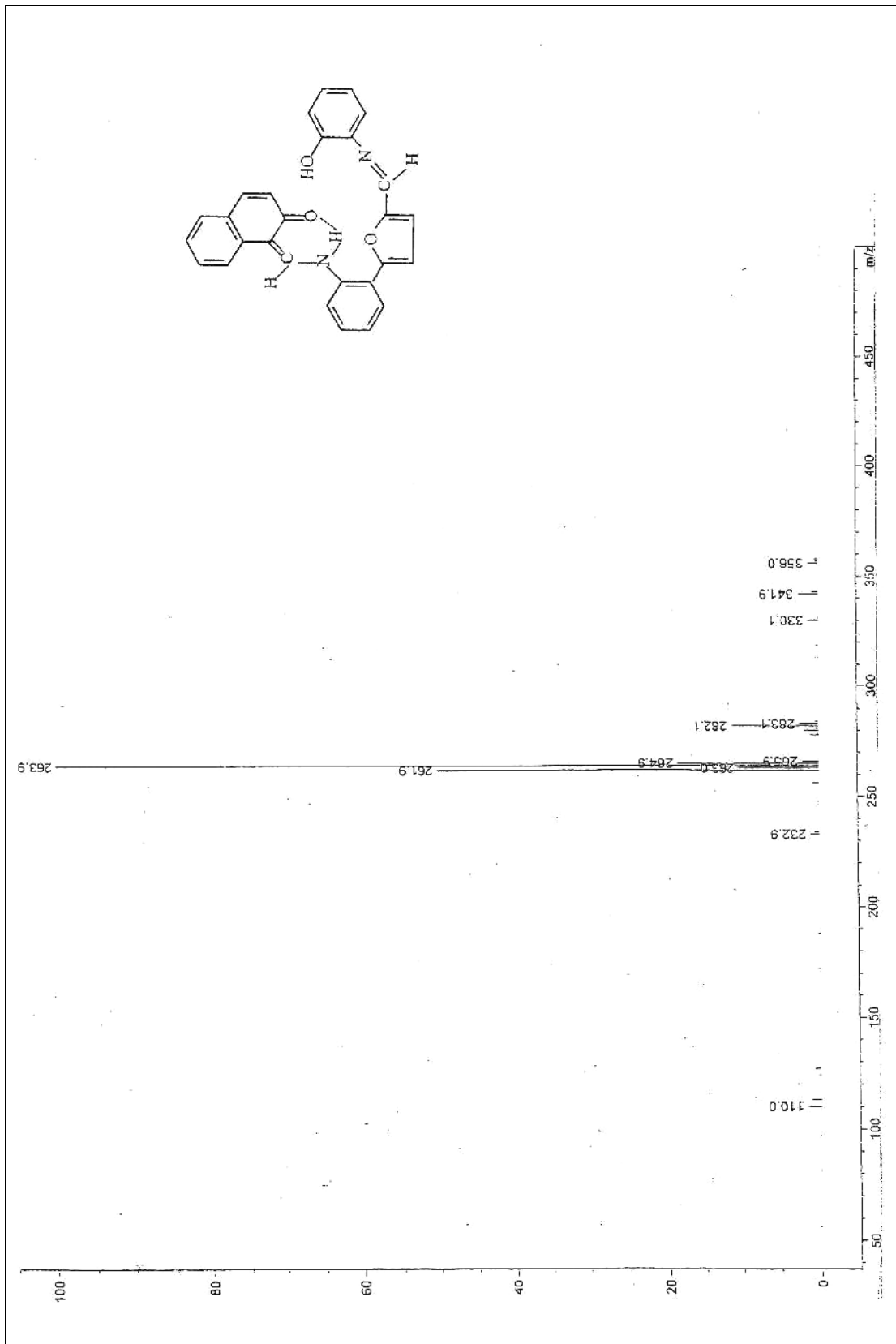


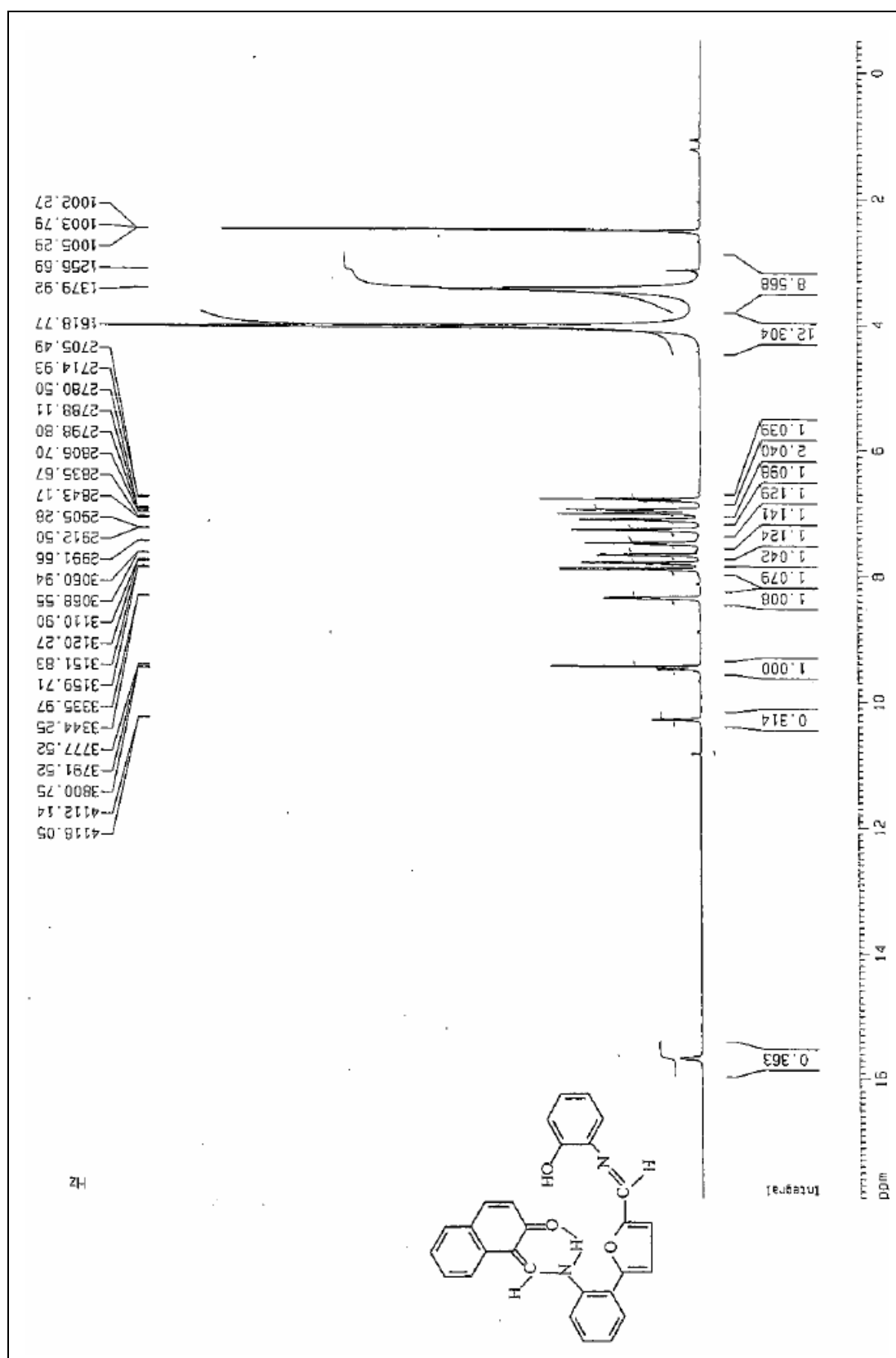
Şekil 1.2. Bileşik (L-1)

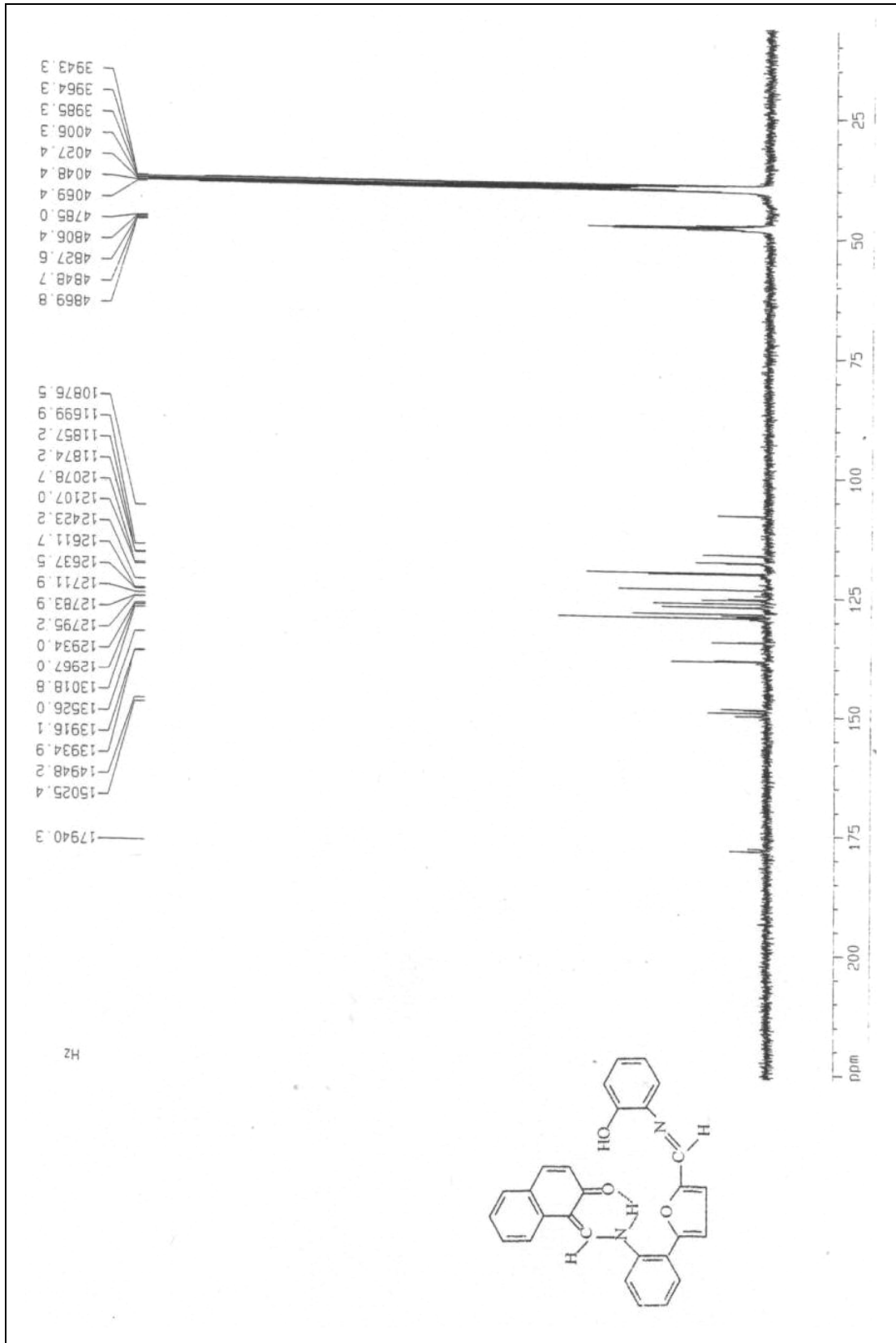
EK-2 Bileşik (SB-1)'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

EK-3 Bileşik (SB-1)'in ^{13}C -NMR spektrumu

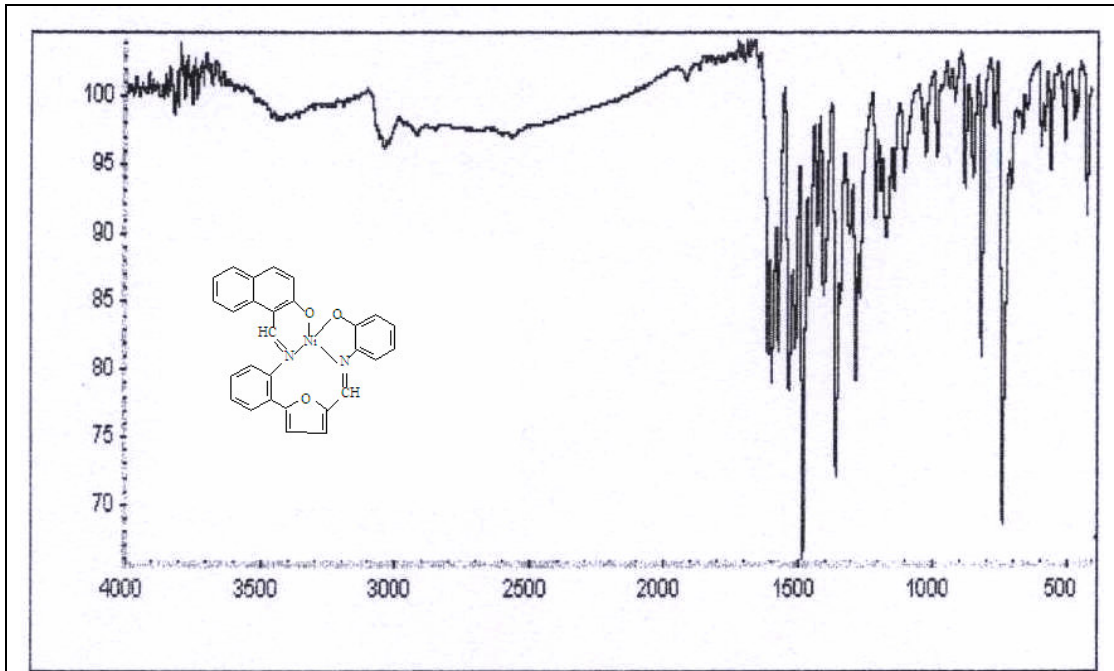
EK-4 Bileşik (L-1)'in LC-MS spektrumu



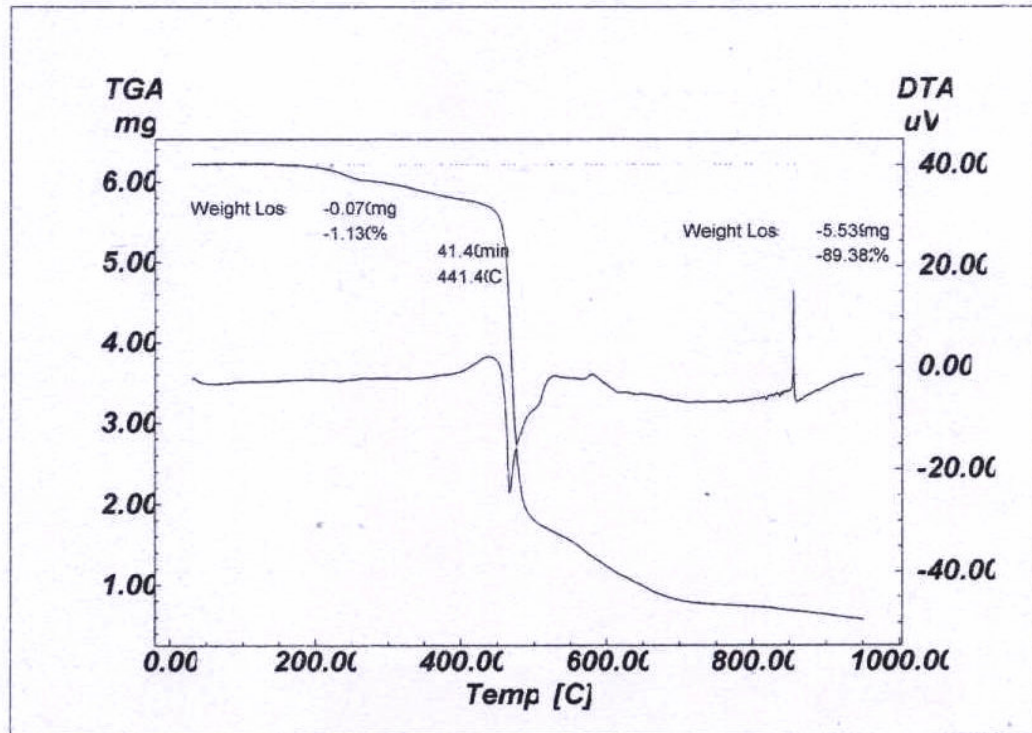
EK-5 Bileşik (L-1)'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

EK-6 Bileşik (L-1)'in ^{13}C -NMR spektrumu

EK-7 Bileşik (L-1-Ni)'nin IR spektrumu ve TGA eğrisi

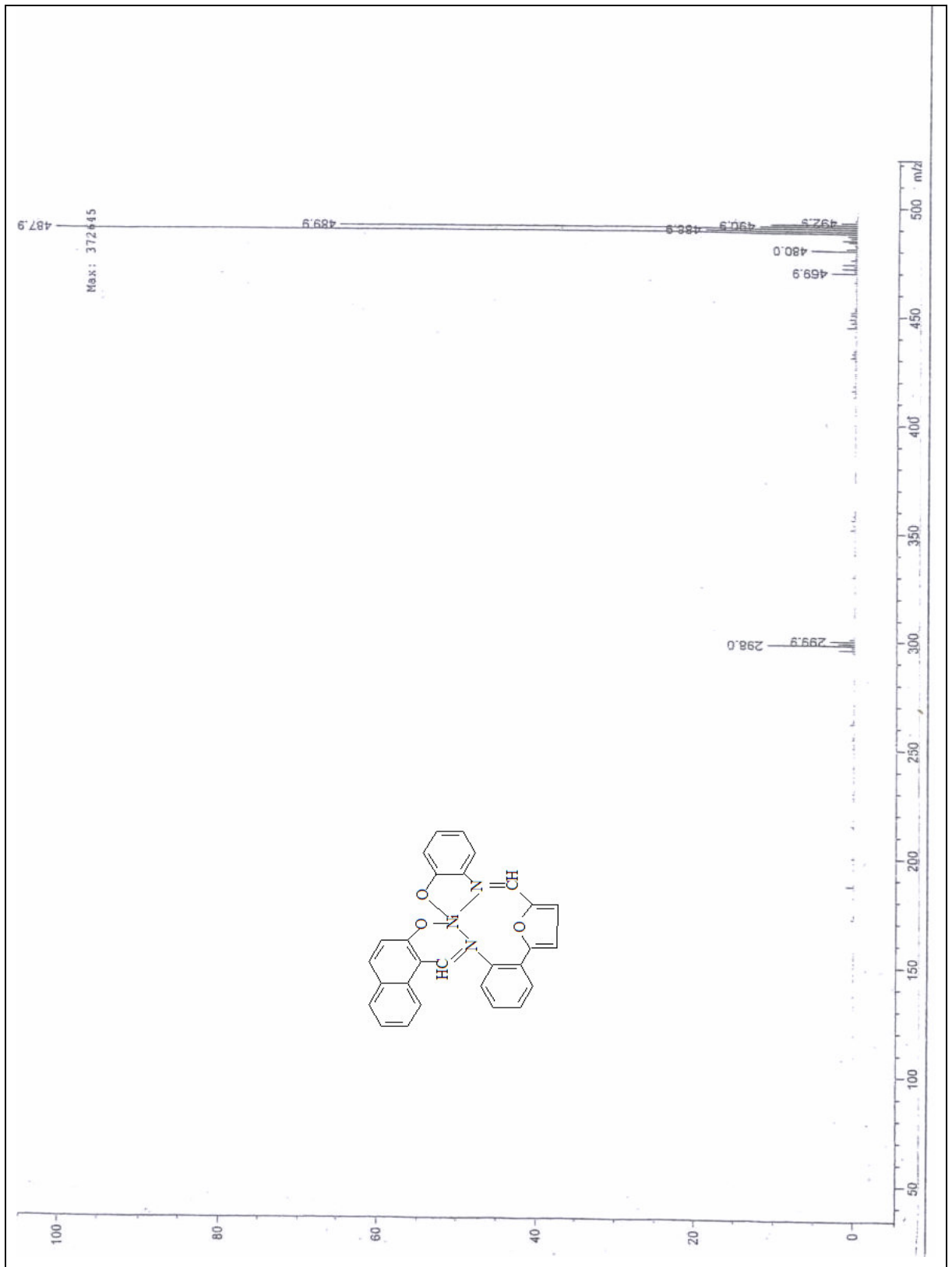


Şekil 7.1. Bileşik (L-1-Ni)

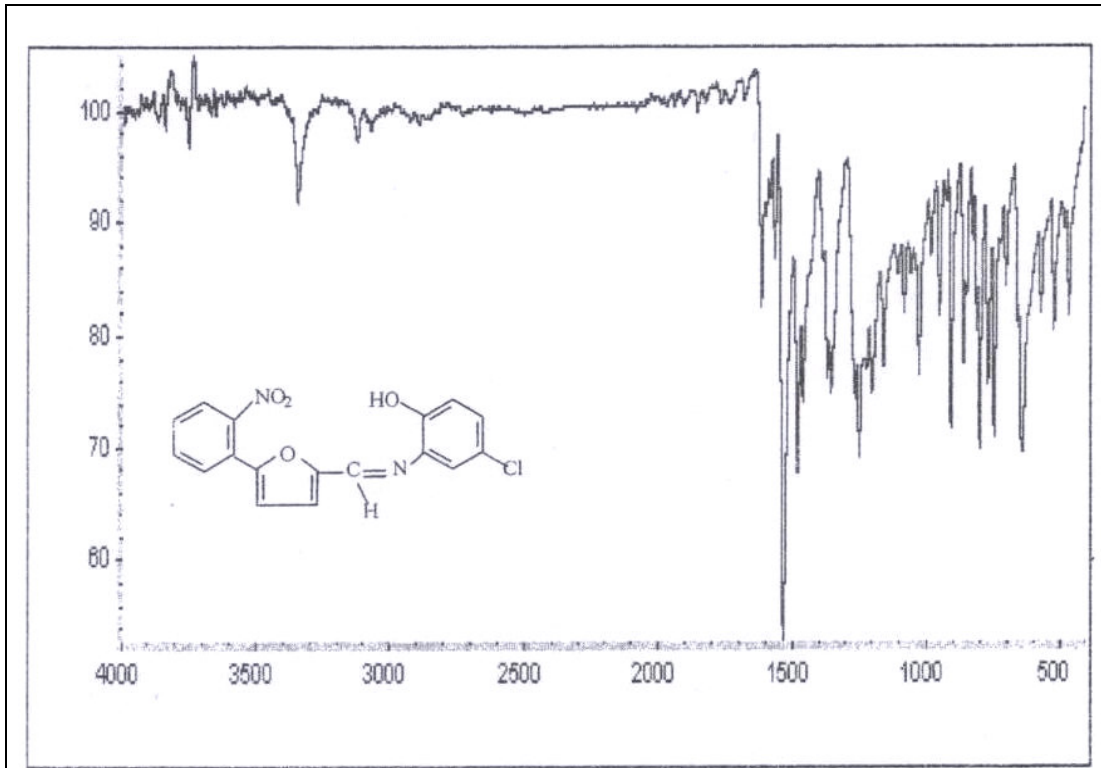


Şekil 7.2. Bileşik (L-1-Ni)

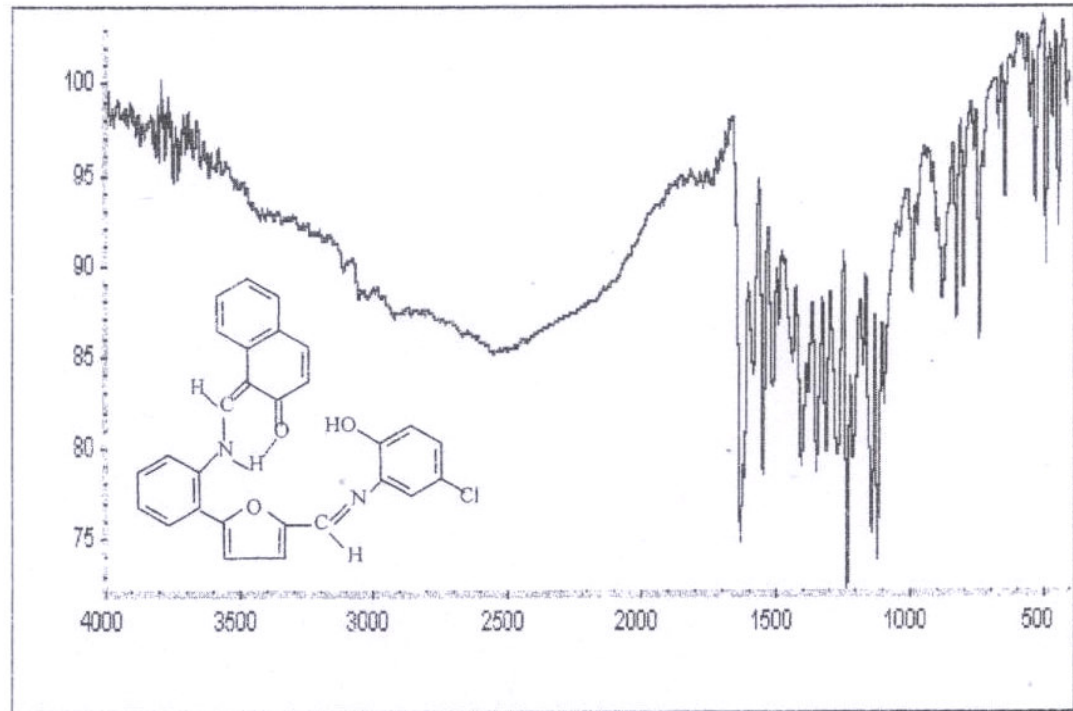
EK-8 Bileşik (L-1-Ni)'nin LC-MS spektrumu



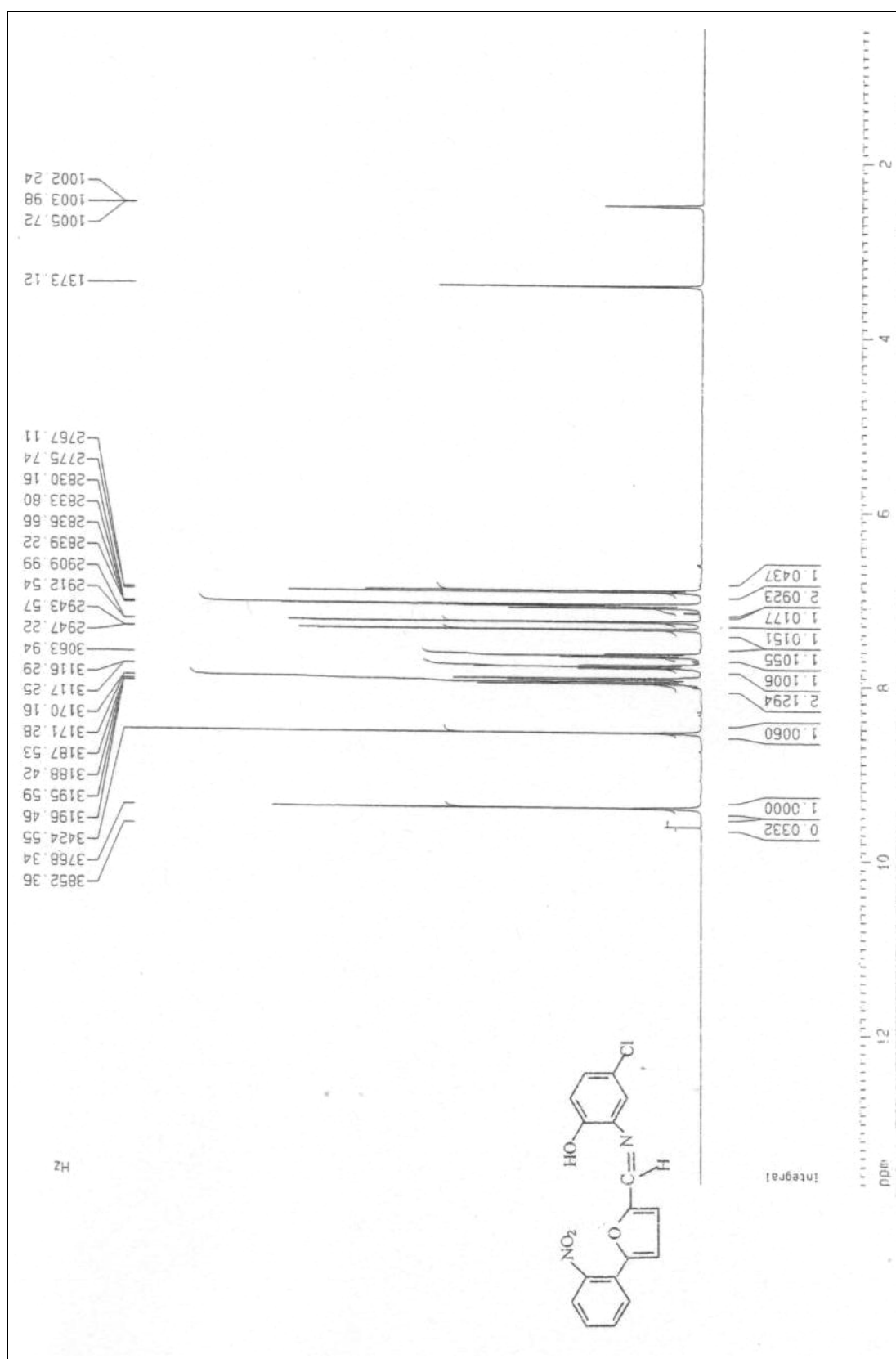
EK-9 Bileşik (SB-2) ve (L-2)'nin IR spektrumları

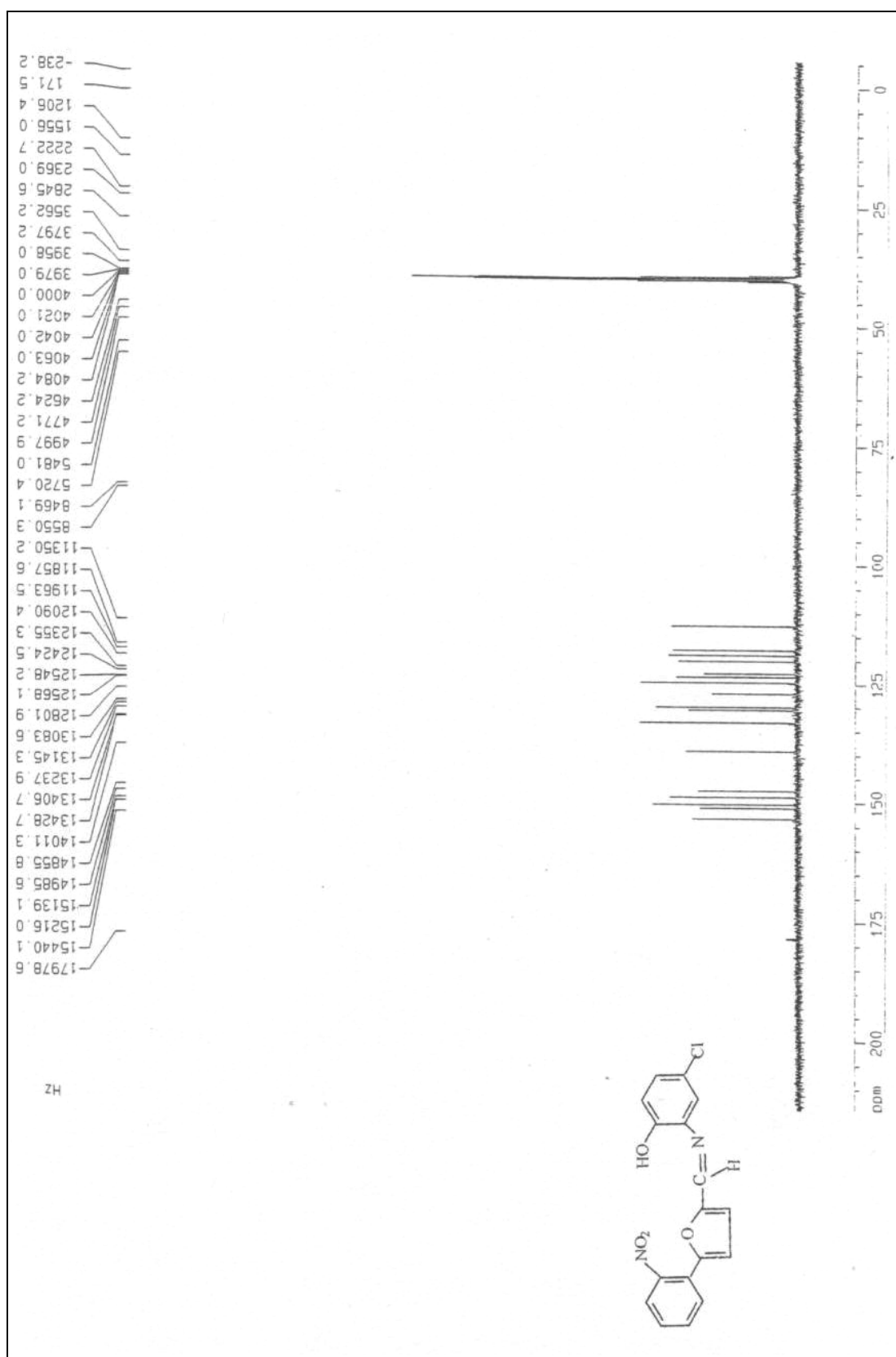


Şekil 9.1. Bileşik (SB-2)

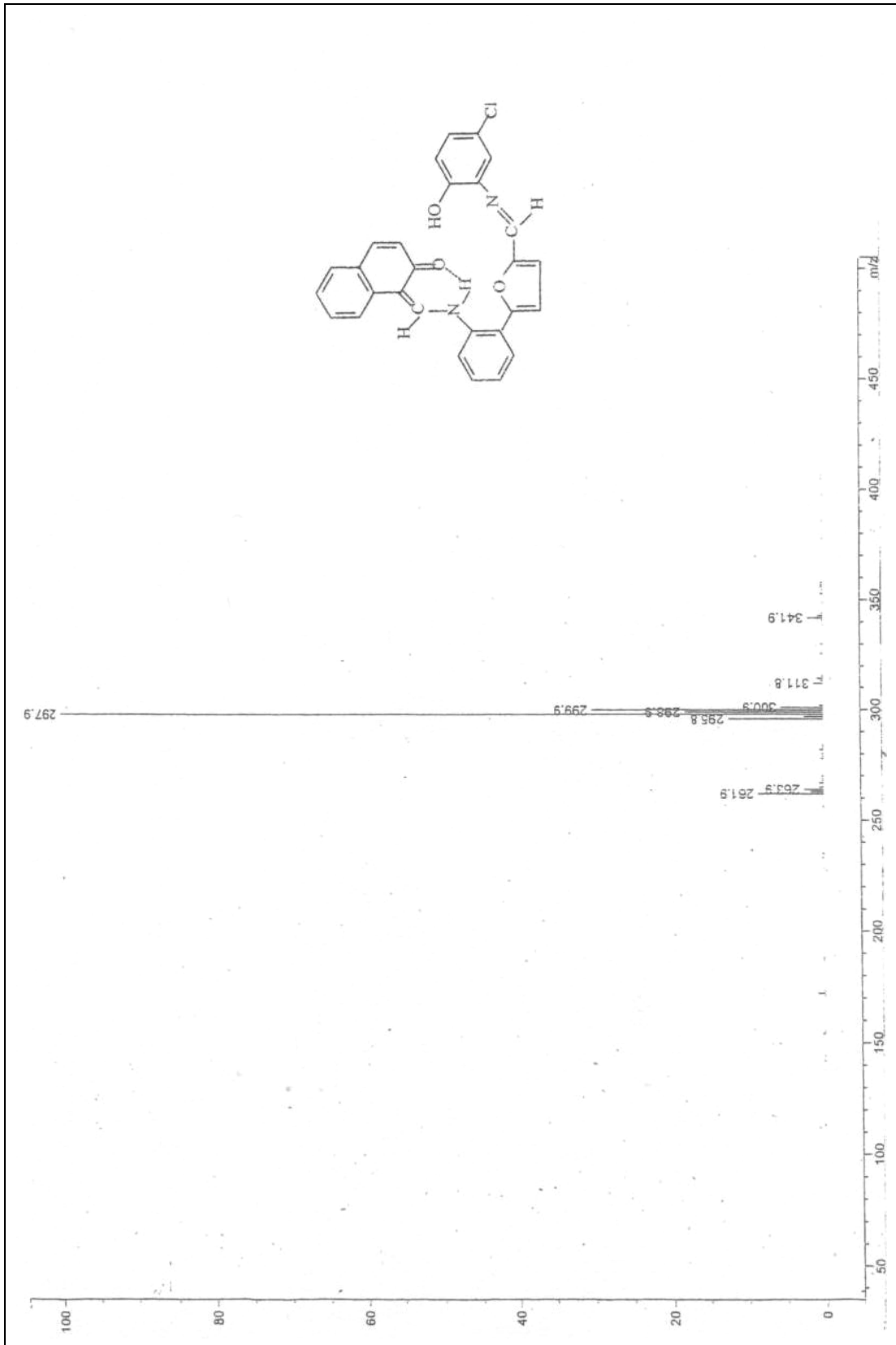


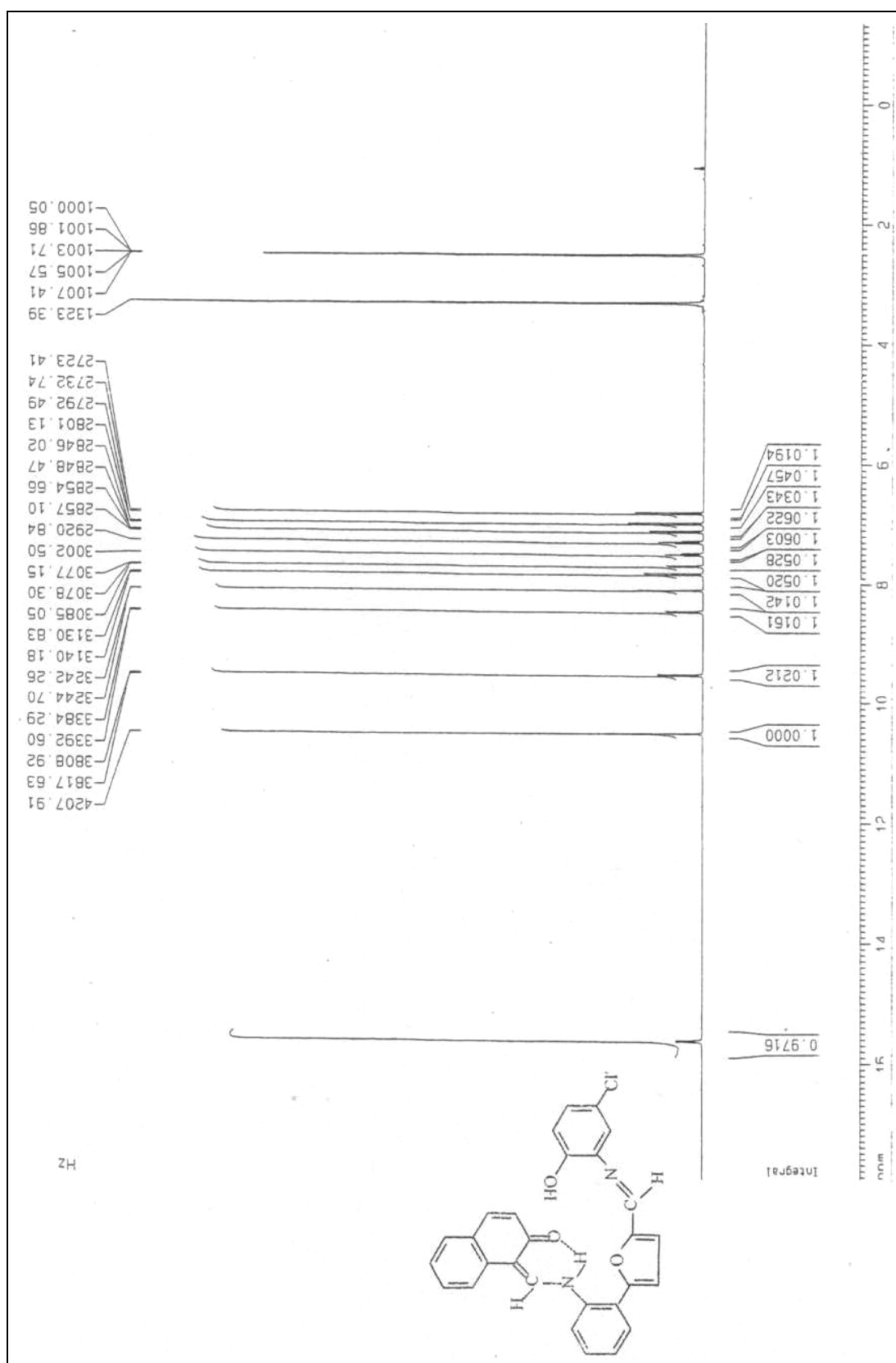
Şekil 9.2. Bileşik (L-2)

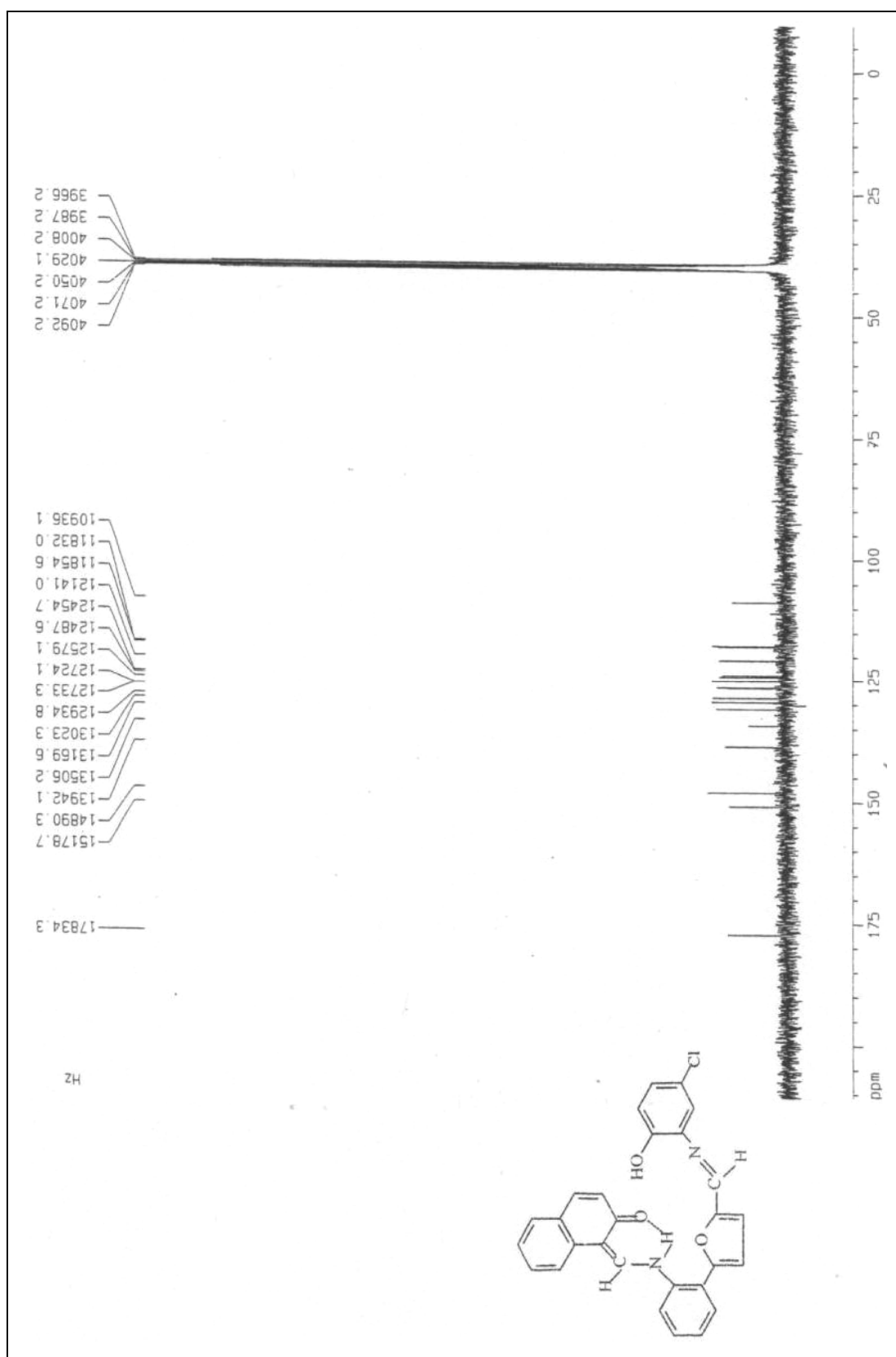
EK-10 Bileşik (SB-2)'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

EK-11 Bileşik (SB-2)'nin ^{13}C -NMR spektrumu

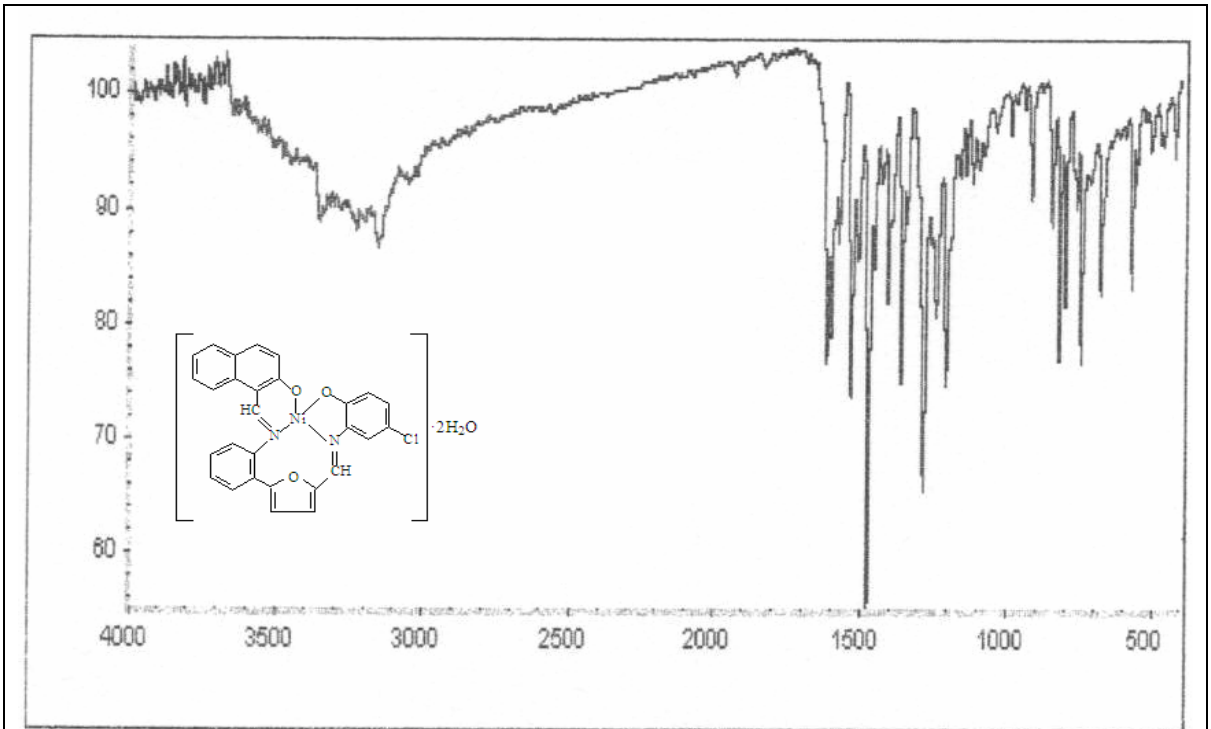
EK-12 Bileşik (L-2)'nin LC-MS spektrumu



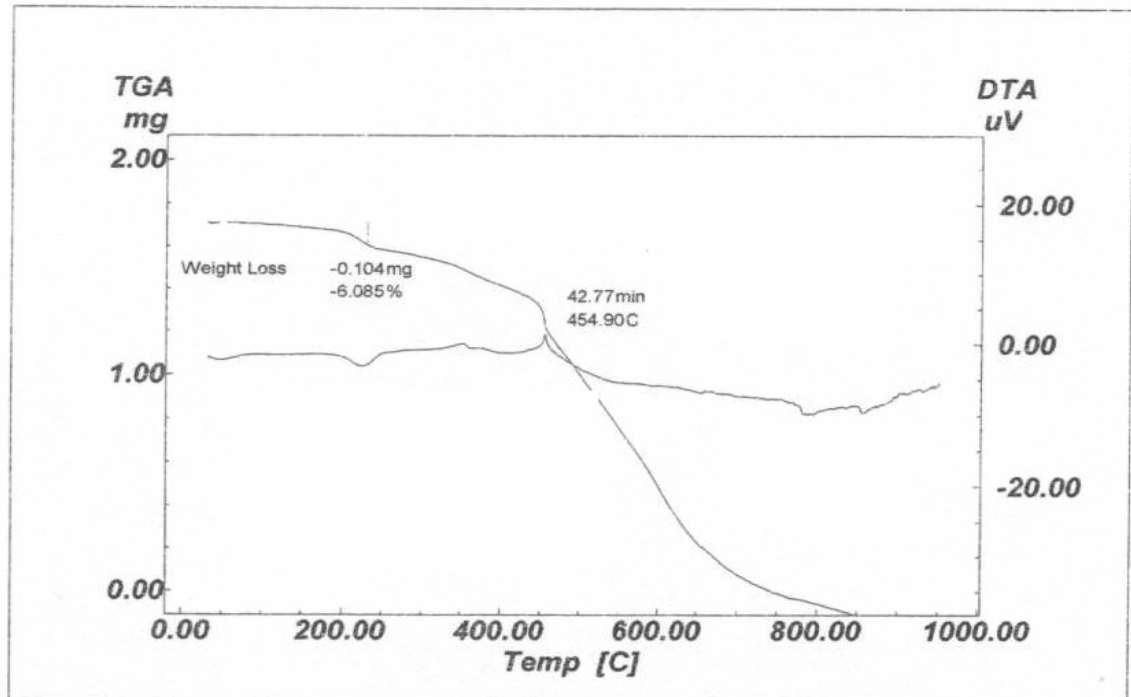
EK-13 Bileşik (L-2)'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

EK-14 Bileşik (L-2)'nin ^{13}C -NMR spektrumu

EK-15 Bileşik (L-2-Ni)'nin IR spektrumu ve TGA eğrisi

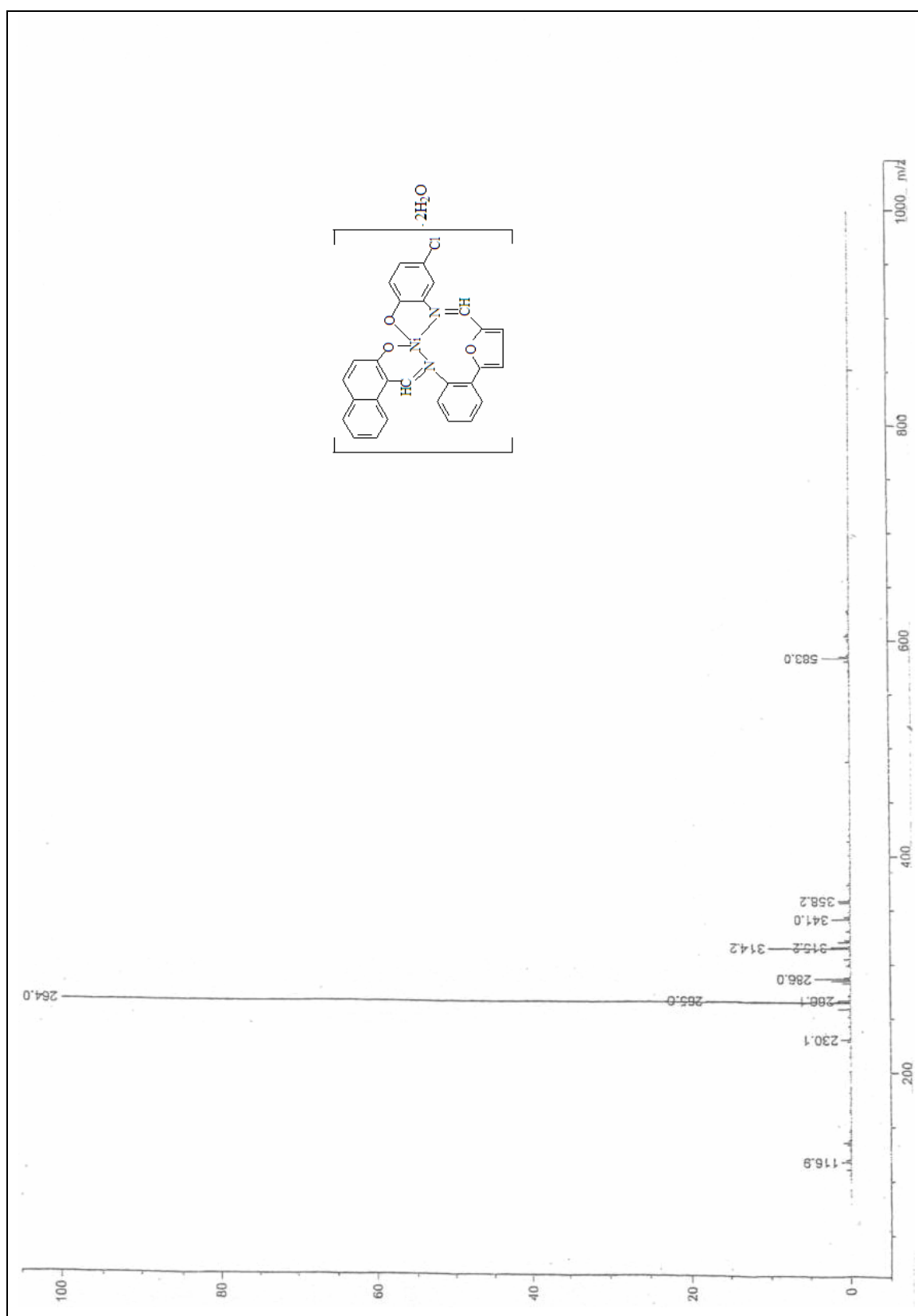


Şekil 15.1. Bileşik (L-2-Ni)

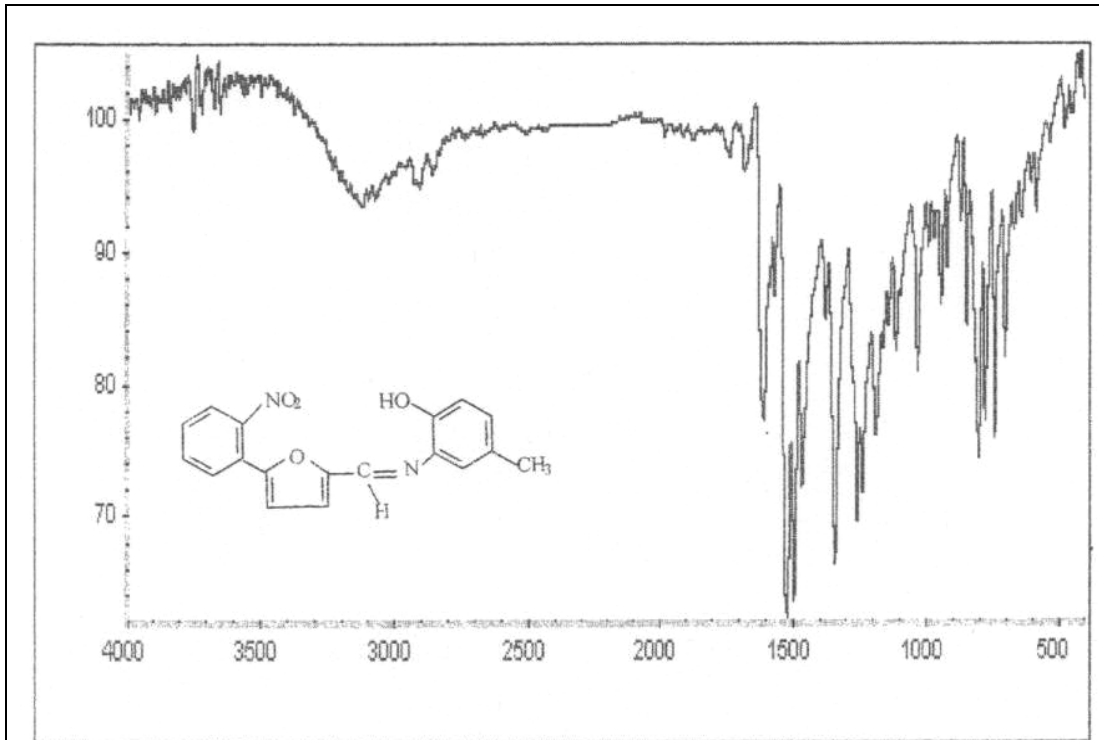


Şekil 15.2. Bileşik (L-2-Ni)

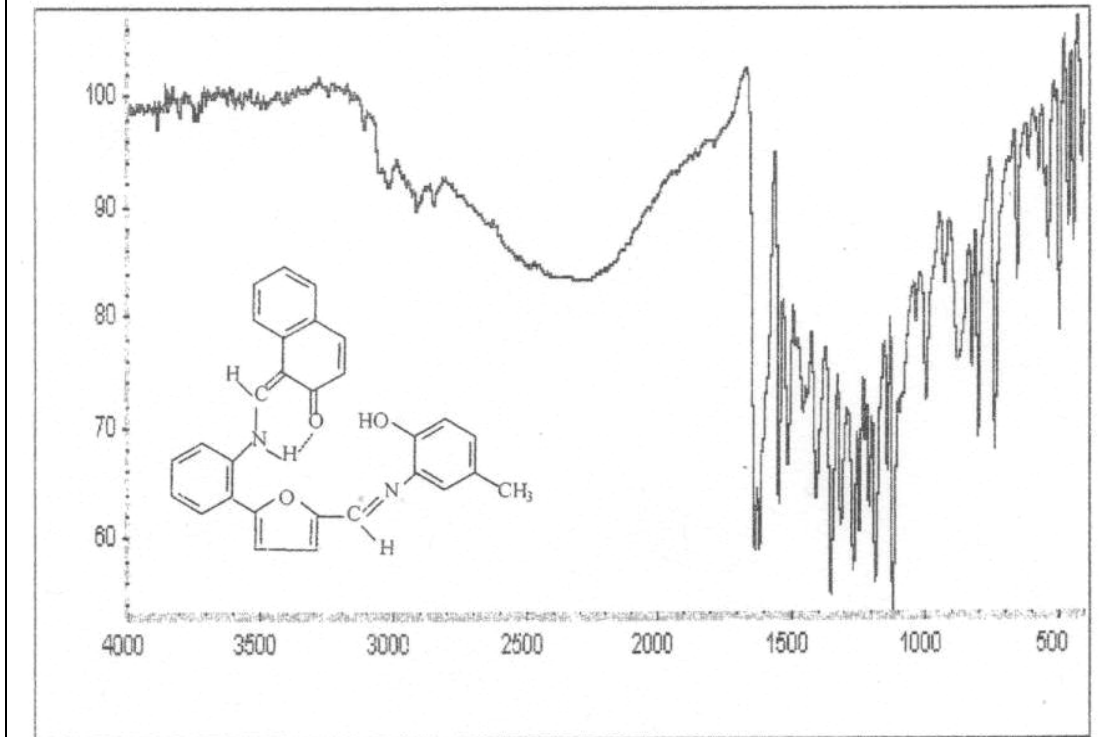
EK-16 Bileşik (L-2-Ni)'nin LC-MS spektrumu



EK-17 Bileşik (SB-3) ve (L-3)'ün IR spektrumları

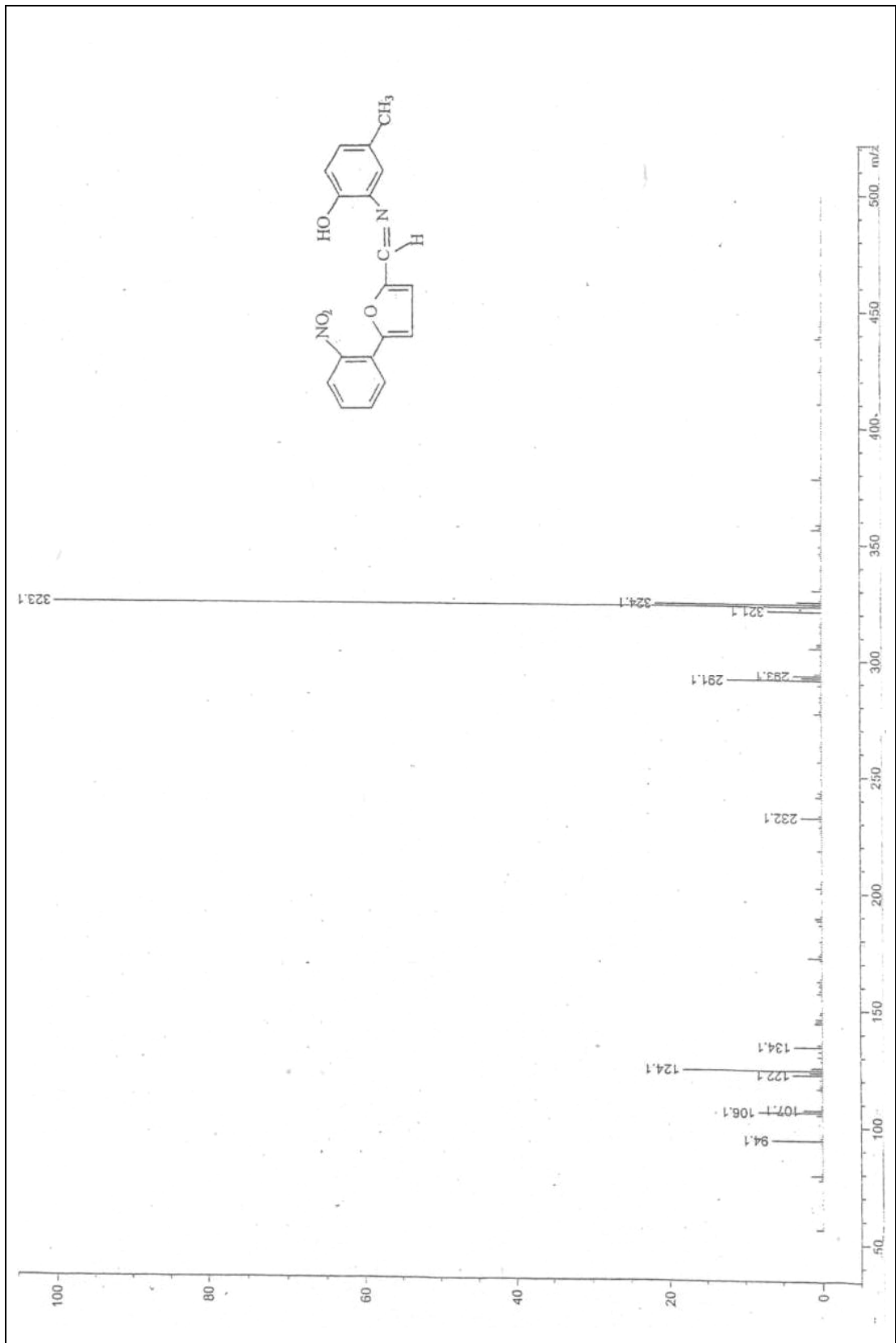


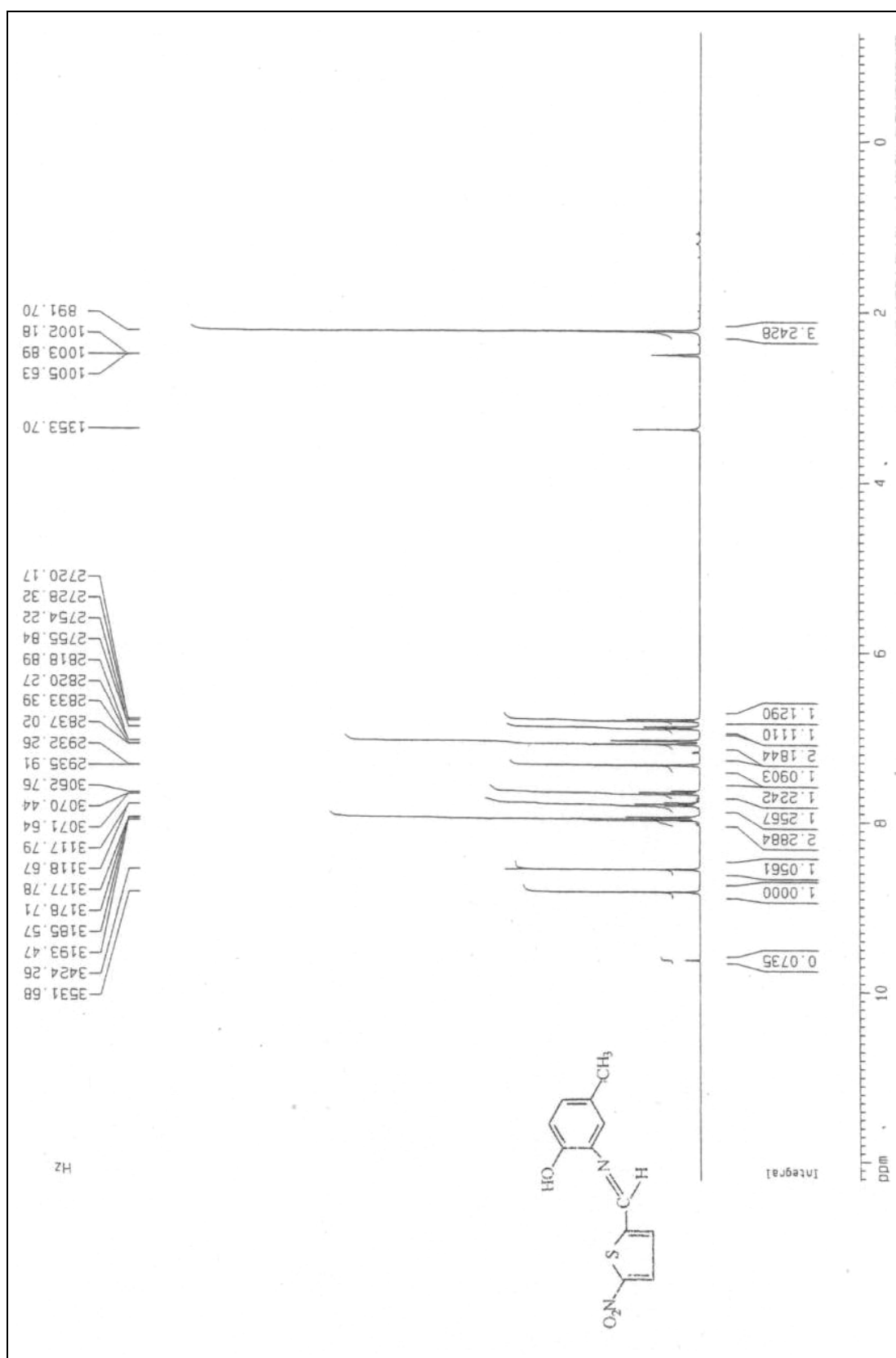
Şekil 17.1. Bileşik (SB-3)

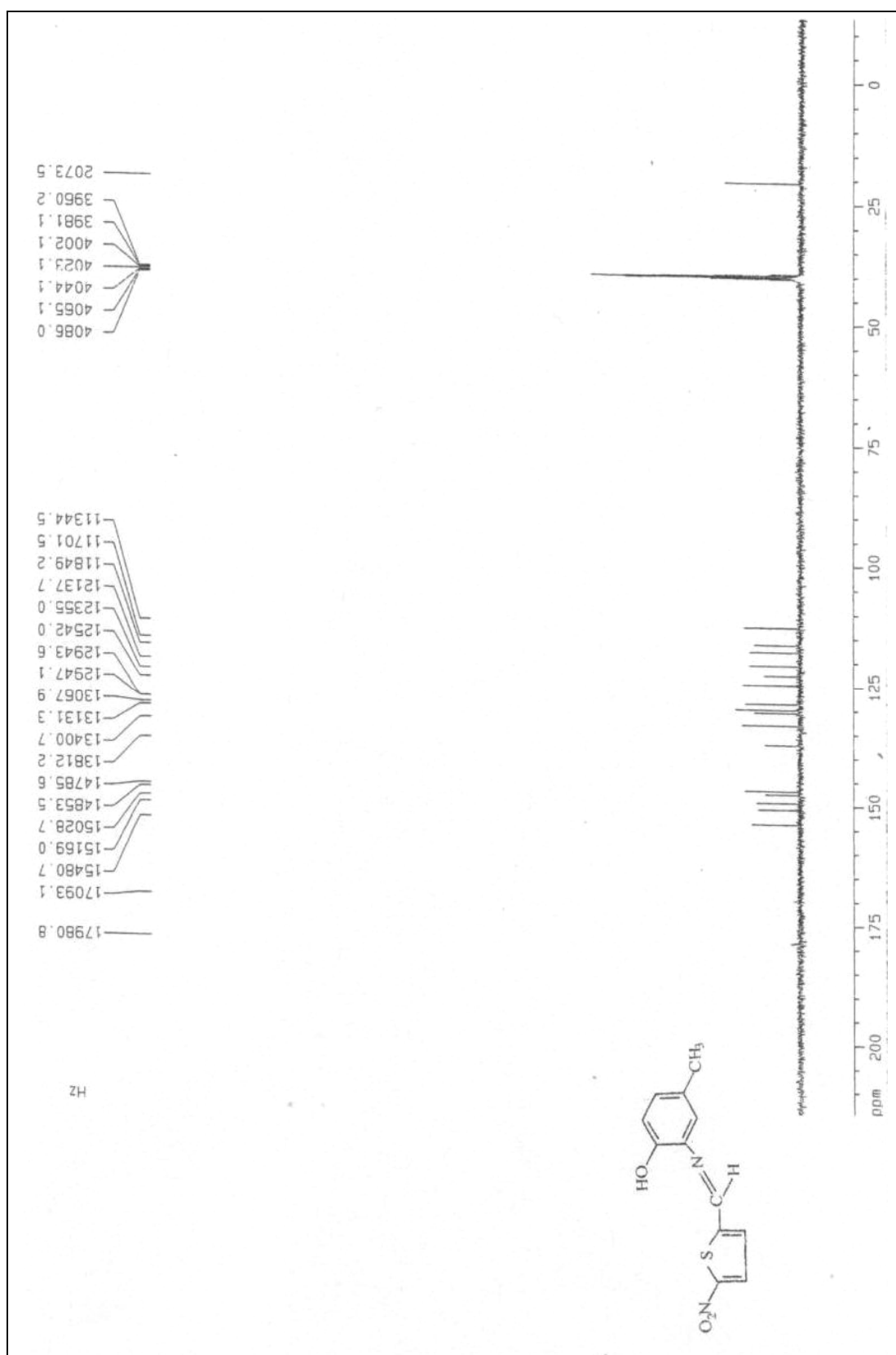


Şekil 17.2. Bileşik (L-3)

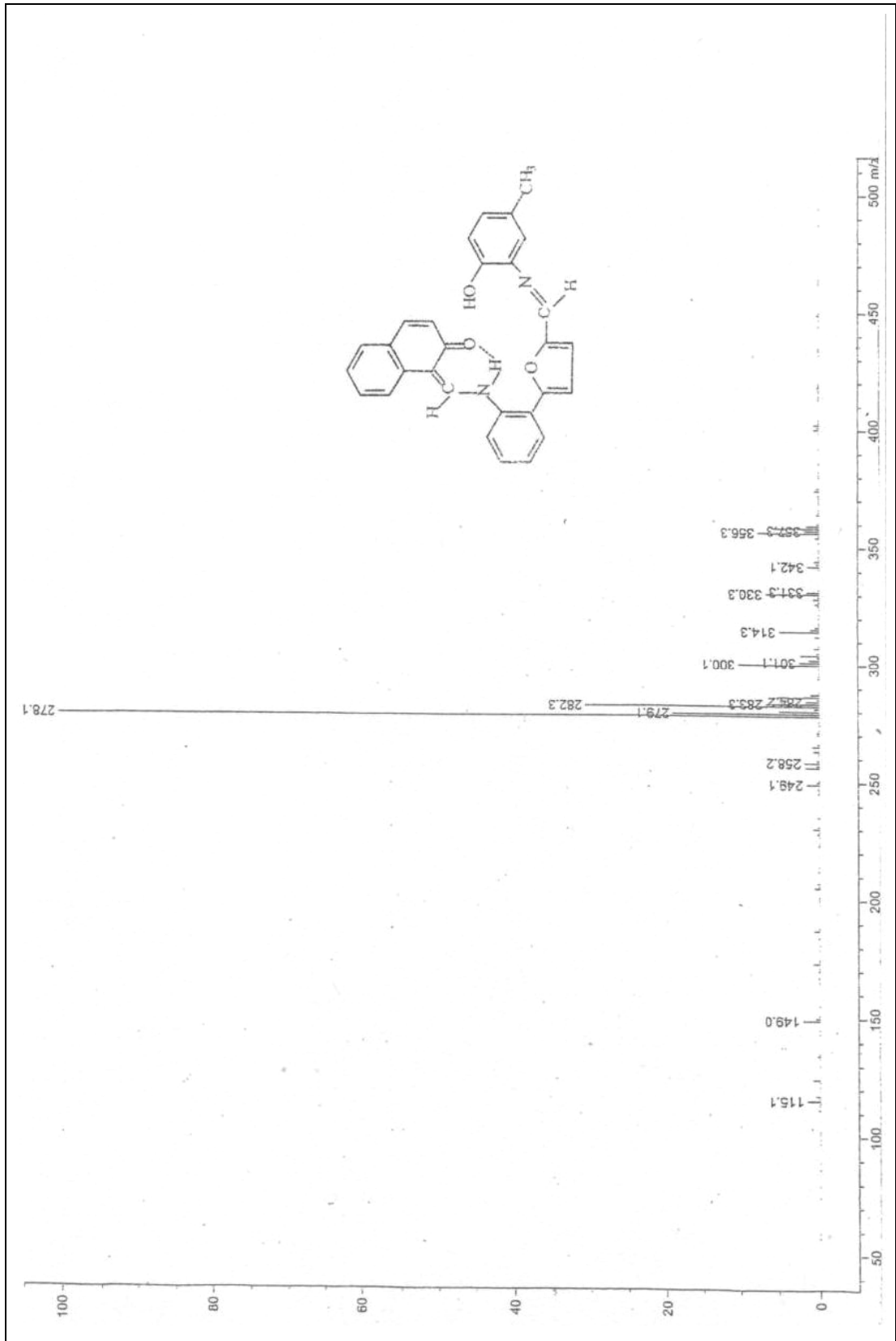
EK-18 Bileşik (SB-3)'ün LC-MS spektrumu

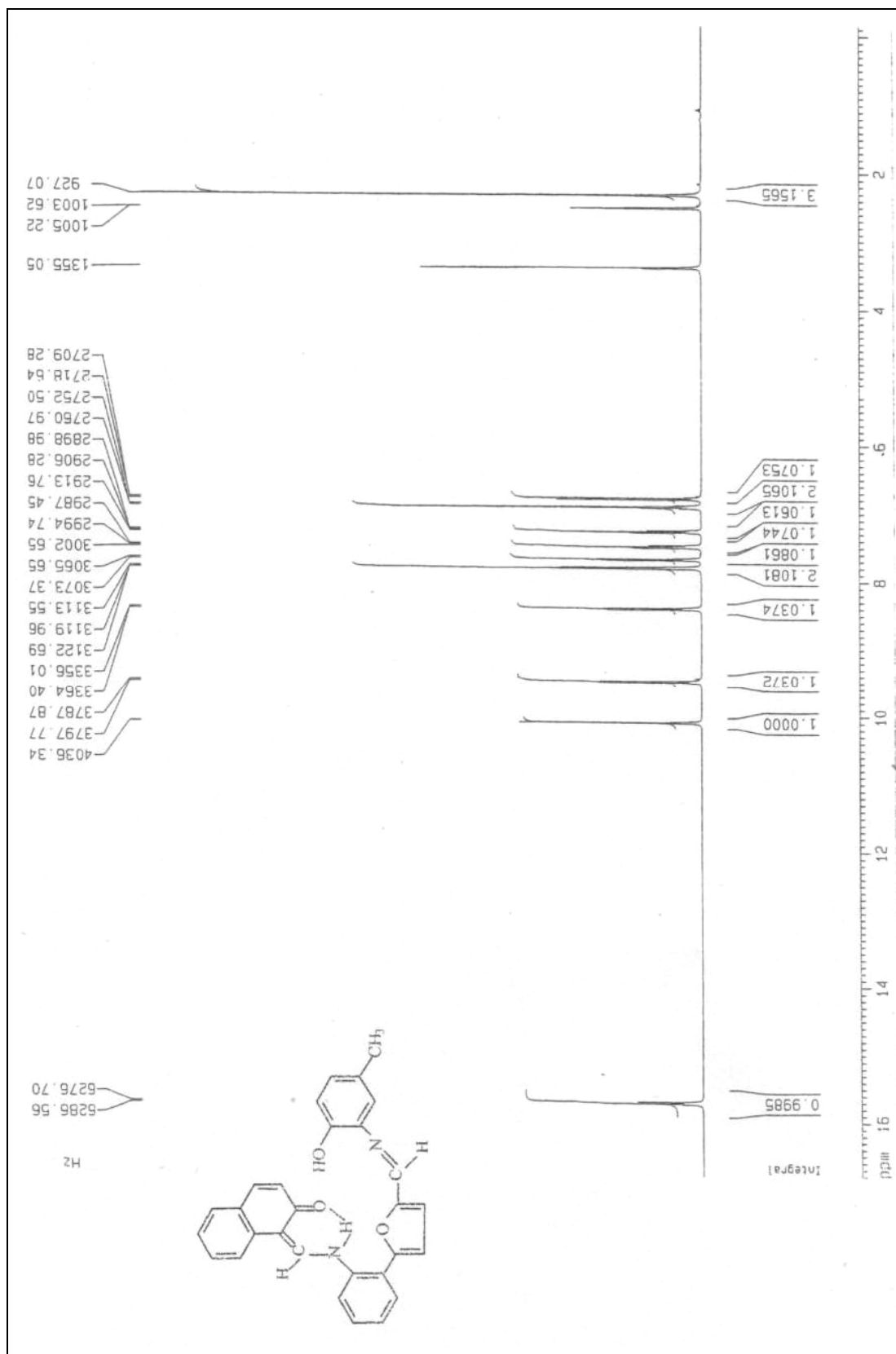


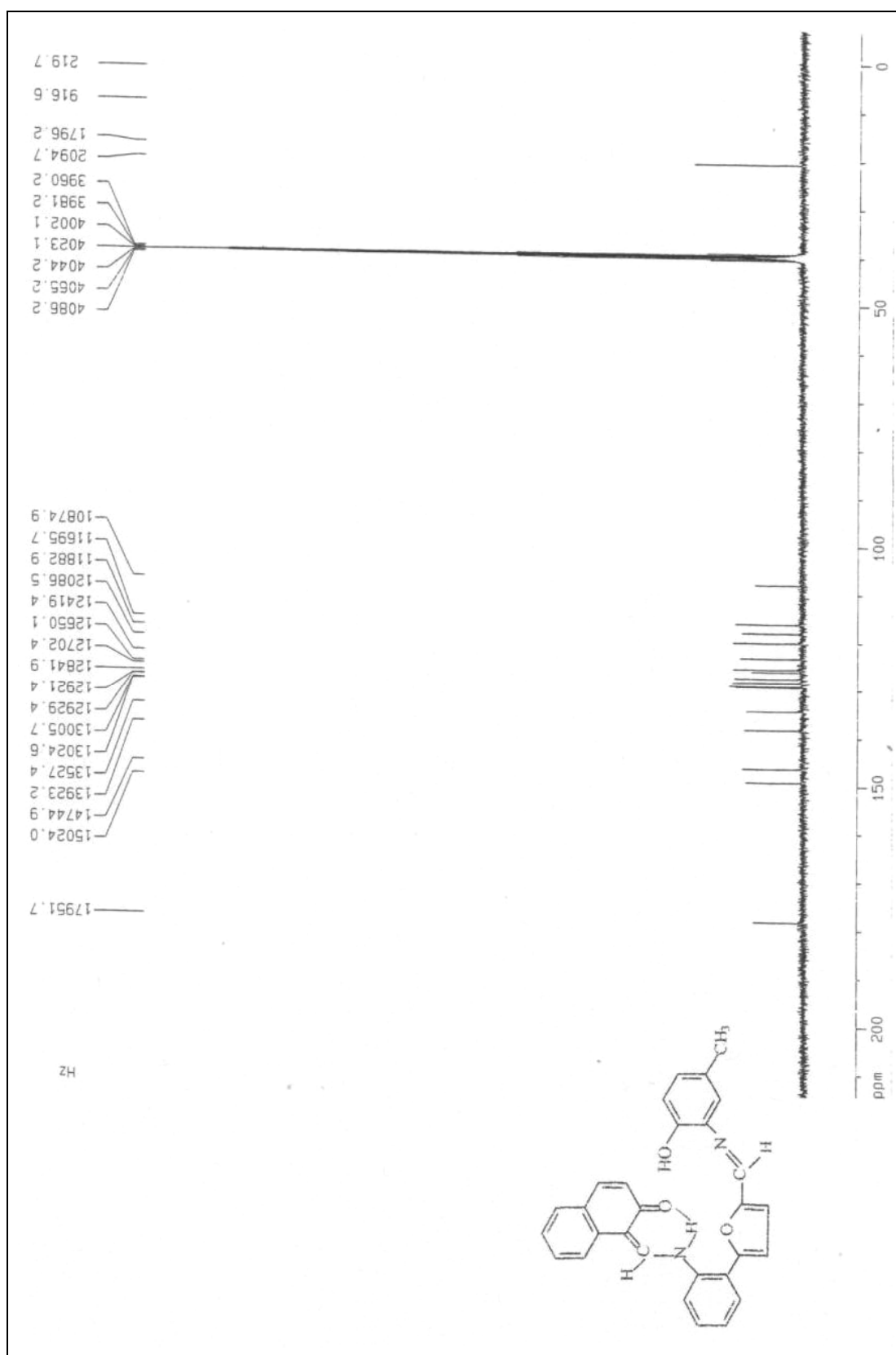
EK-19 Bileşik (SB-3)'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

EK-20 Bileşik (SB-3)'ün ^{13}C -NMR spektrumu

EK-21 Bileşik (L-3)'ün LC-MS spektrumu



EK-22 Bileşik (L-3)'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

EK-23 Bileşik (L-3)'ün ^{13}C -NMR spektrumu

219.7
916.6
1796.2
2094.7
3960.2
3981.2
4002.1
4023.1
4044.2
4065.2
4086.2

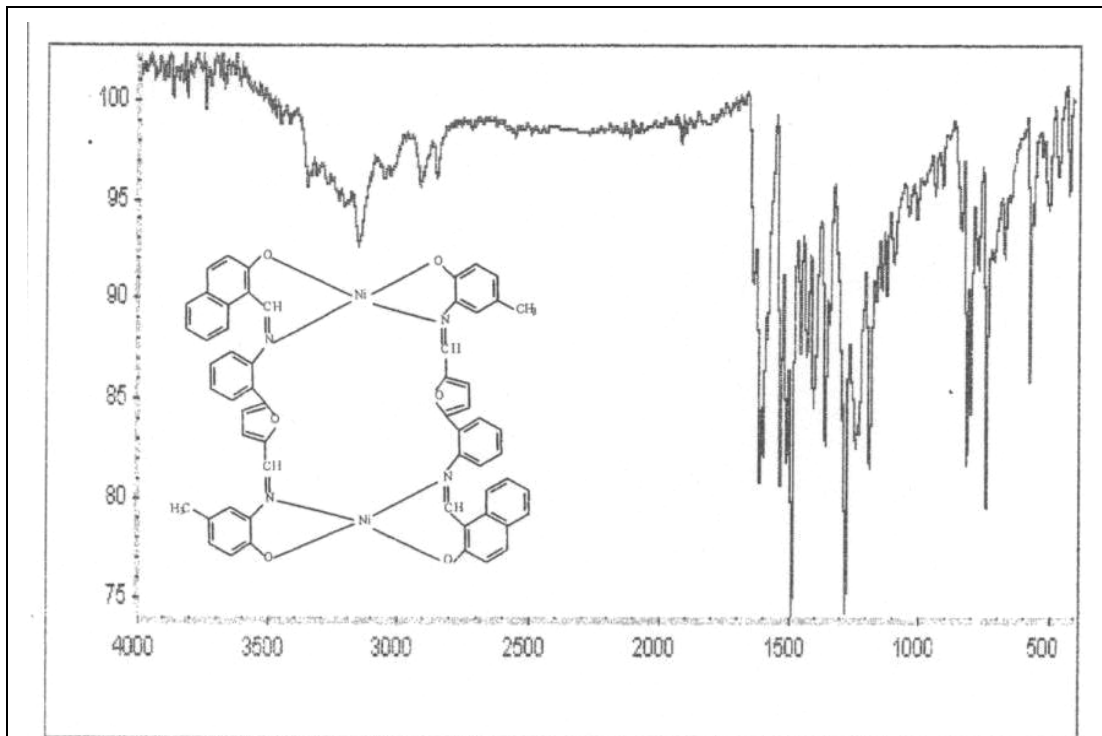
10874.9
11695.7
11882.9
12086.5
12419.4
12650.1
12702.4
12841.9
12921.4
12929.4
13005.7
13024.6
13527.4
13923.2
14744.9
15024.0

17951.7

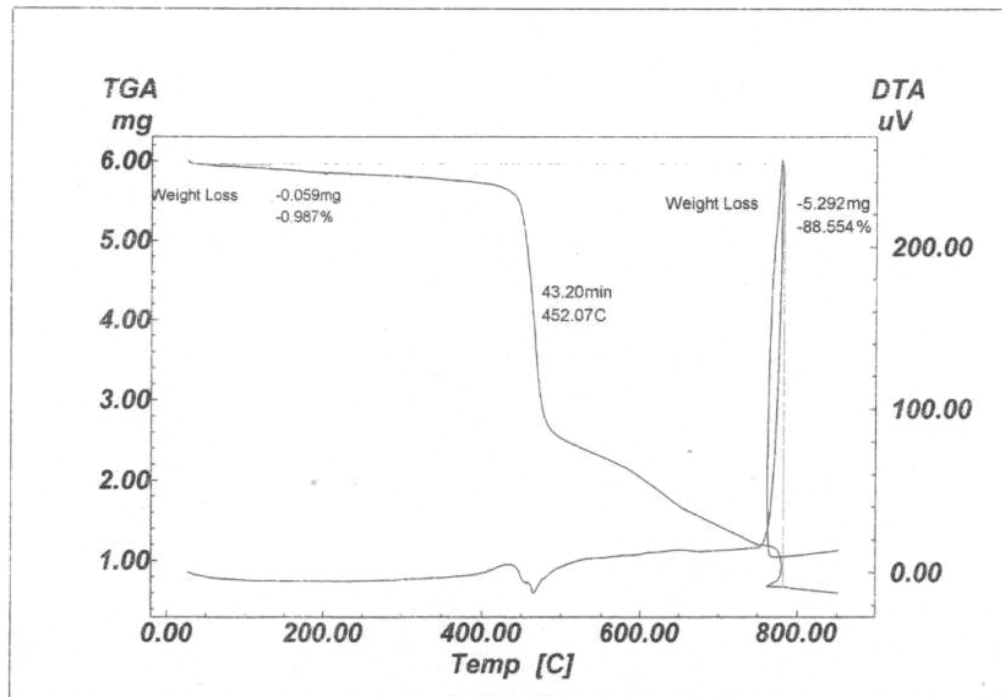
Hz

0 50 100 150 200 ppm

EK-24 Bileşik (L-3-Ni)'nin IR spektrumu ve TGA eğrisi

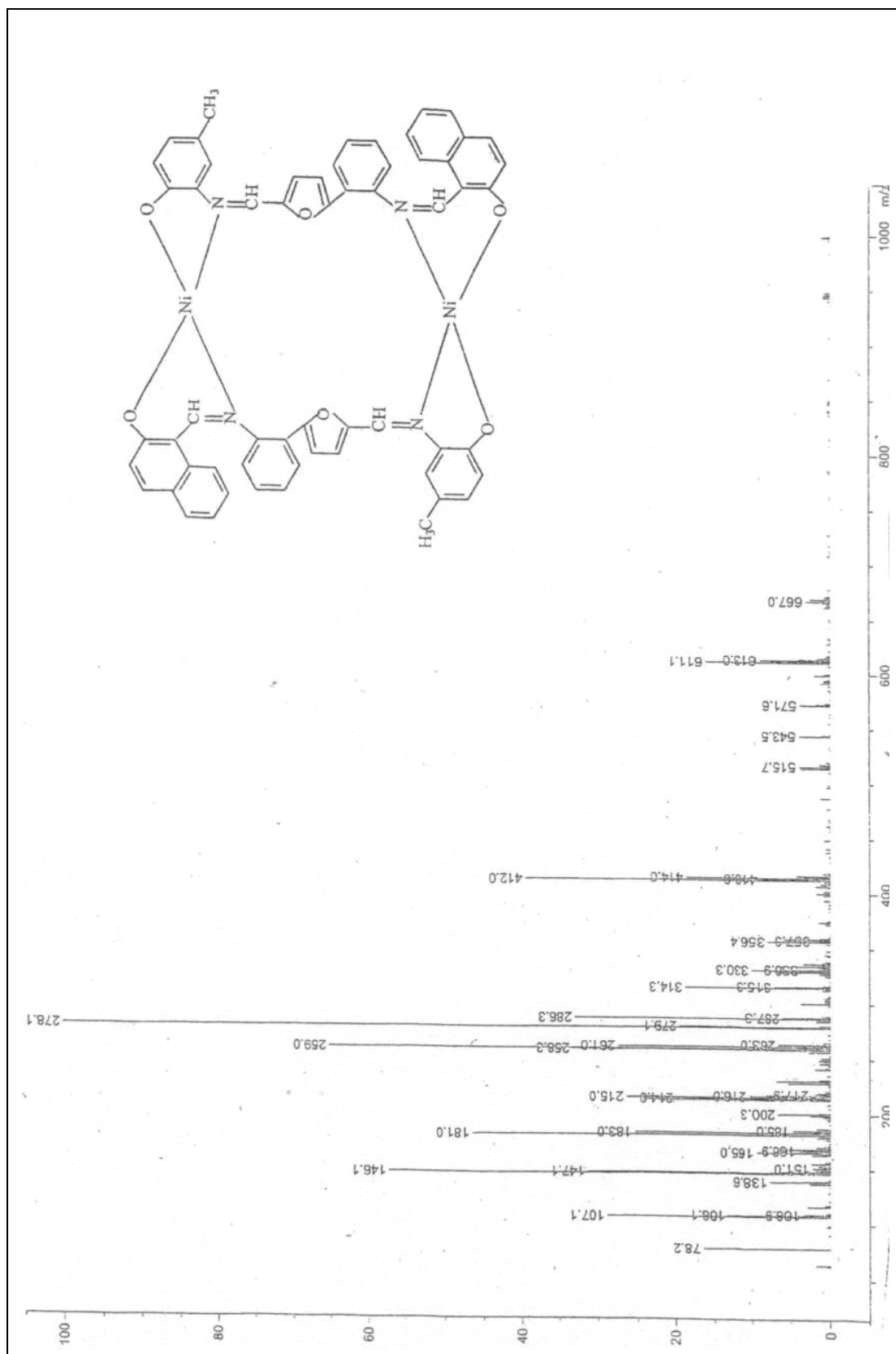


Şekil 24.1. Bileşik (L-3-Ni)

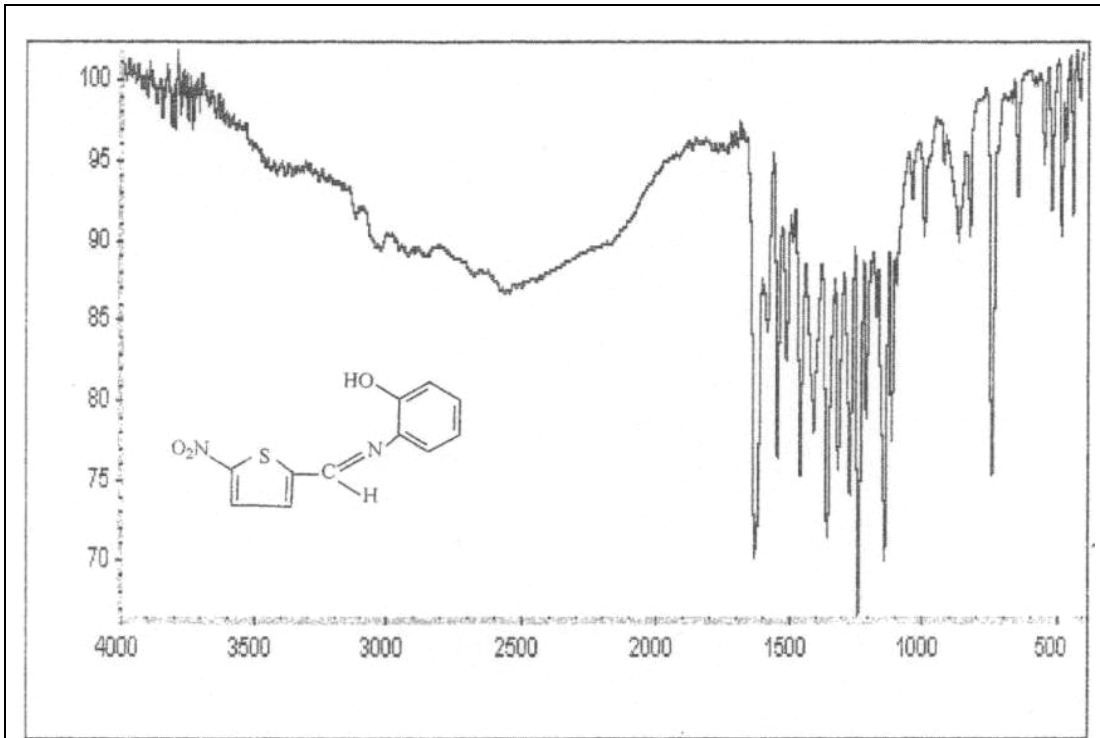


Şekil 24.2. Bileşik (L-3-Ni)

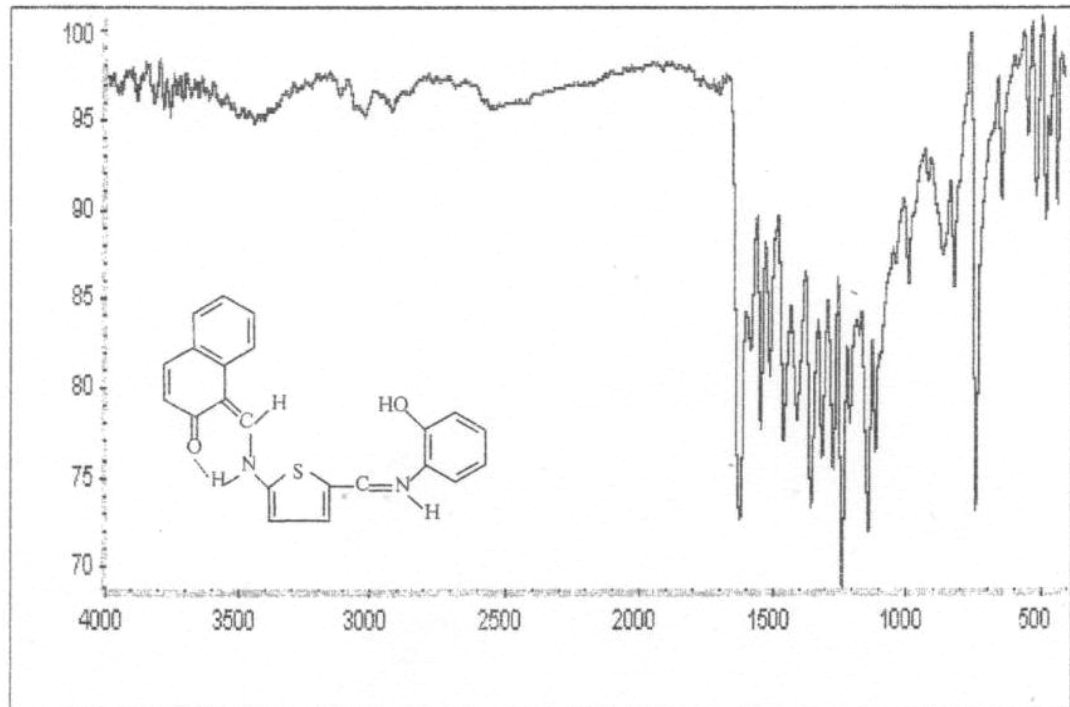
EK-25 Bileşik (L-3-Ni)'nin LC-MS spektrumu



EK-26 Bileşik (SB-4) ve (L-4)'ün IR spektrumları

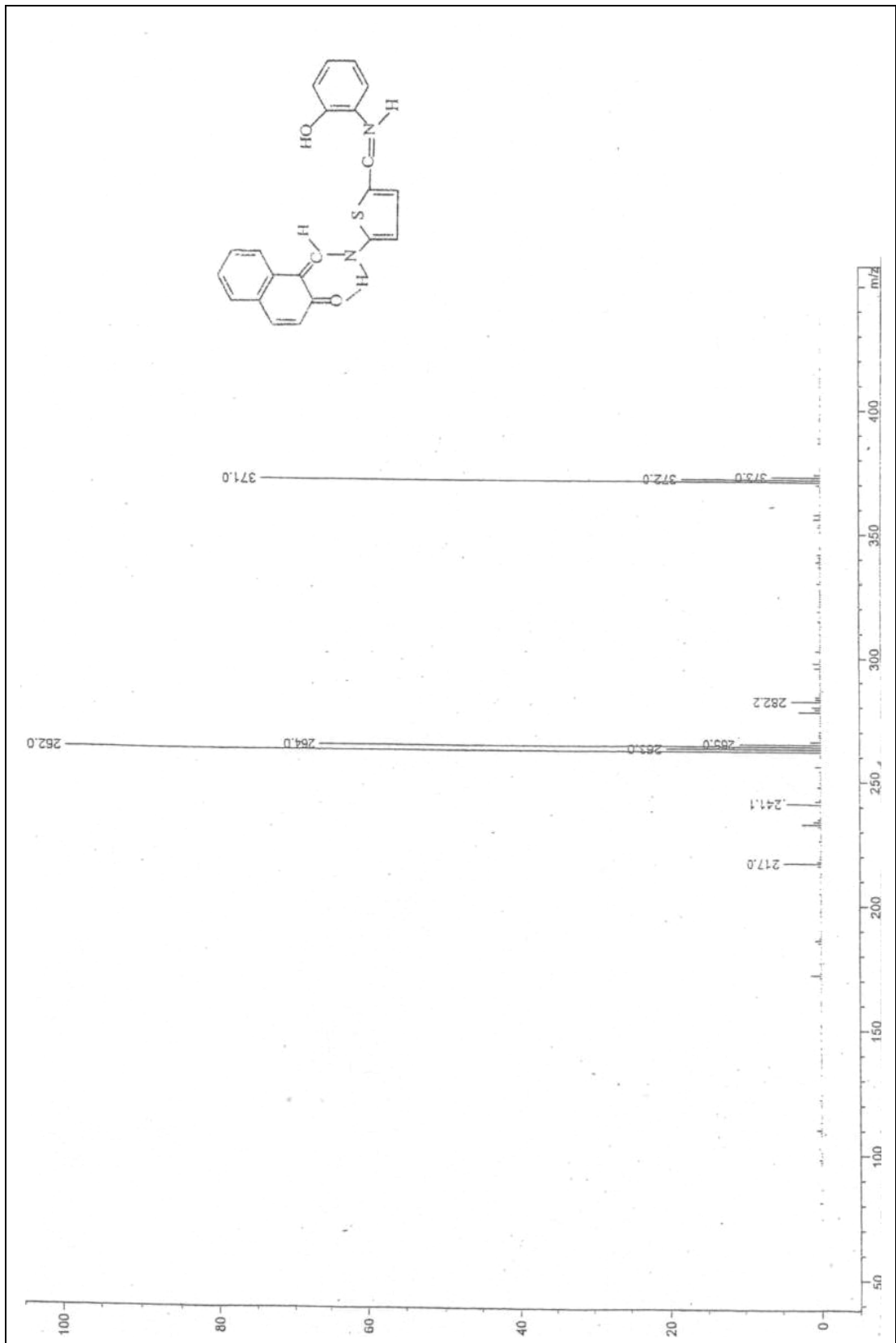


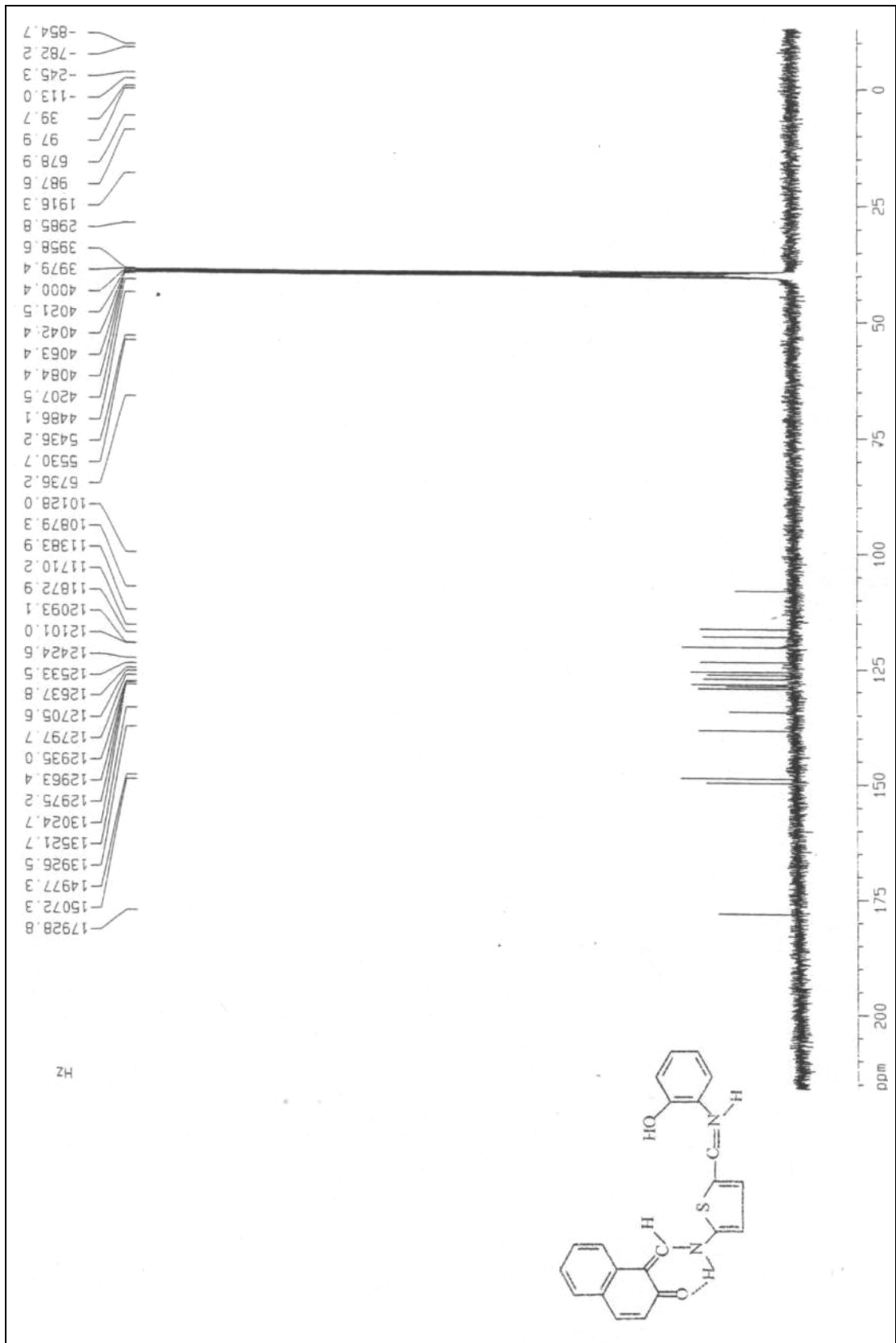
Şekil 26.1. Bileşik (SB-4)



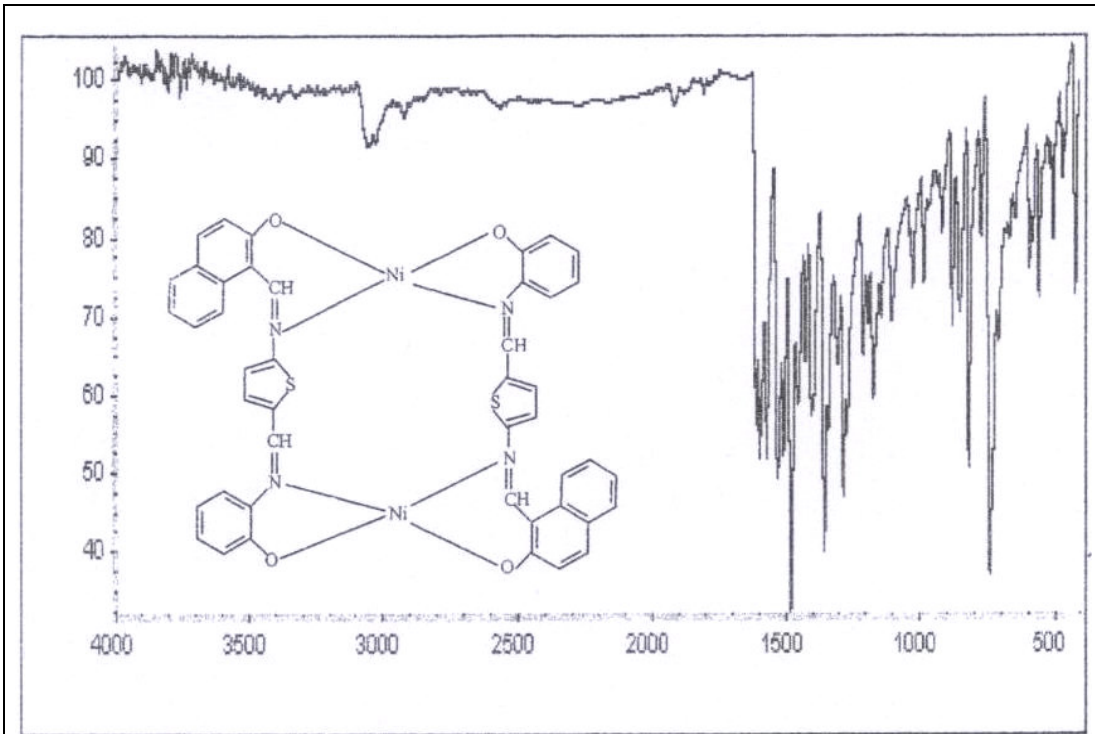
Şekil 26.2. Bileşik (L-4)

EK-27 Bileşik (L-4)'ün LC-MS spektrumu

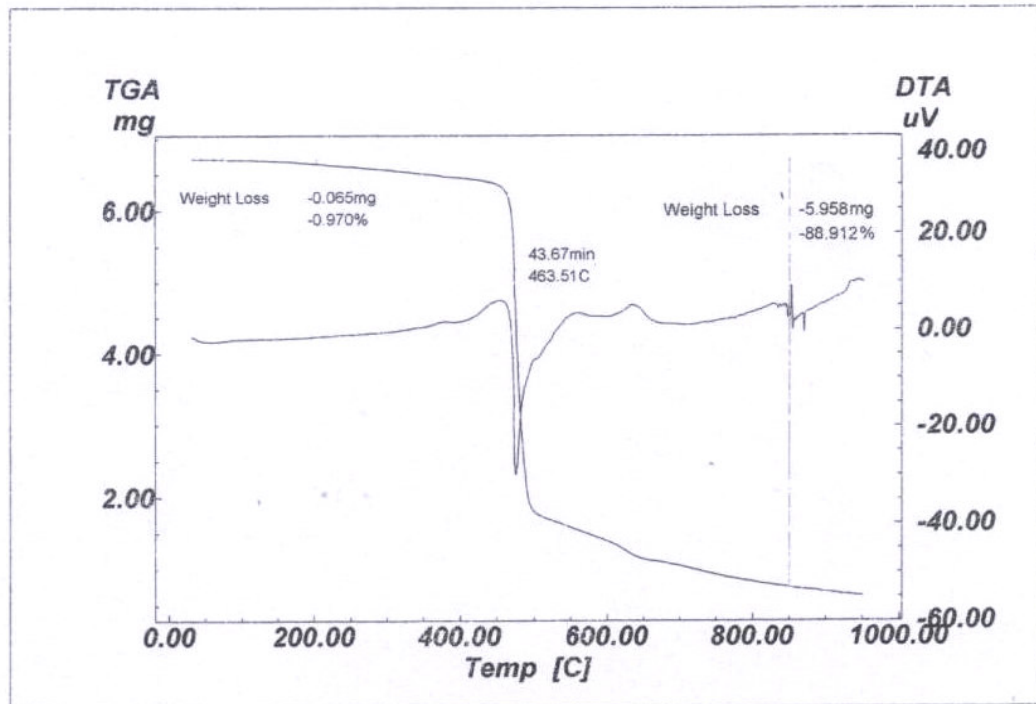


EK-29 Bileşik (L-4)'ün ^{13}C -NMR spektrumu

EK-30 Bileşik (L-4-Ni)'nin IR spektrumu ve TGA eğrisi

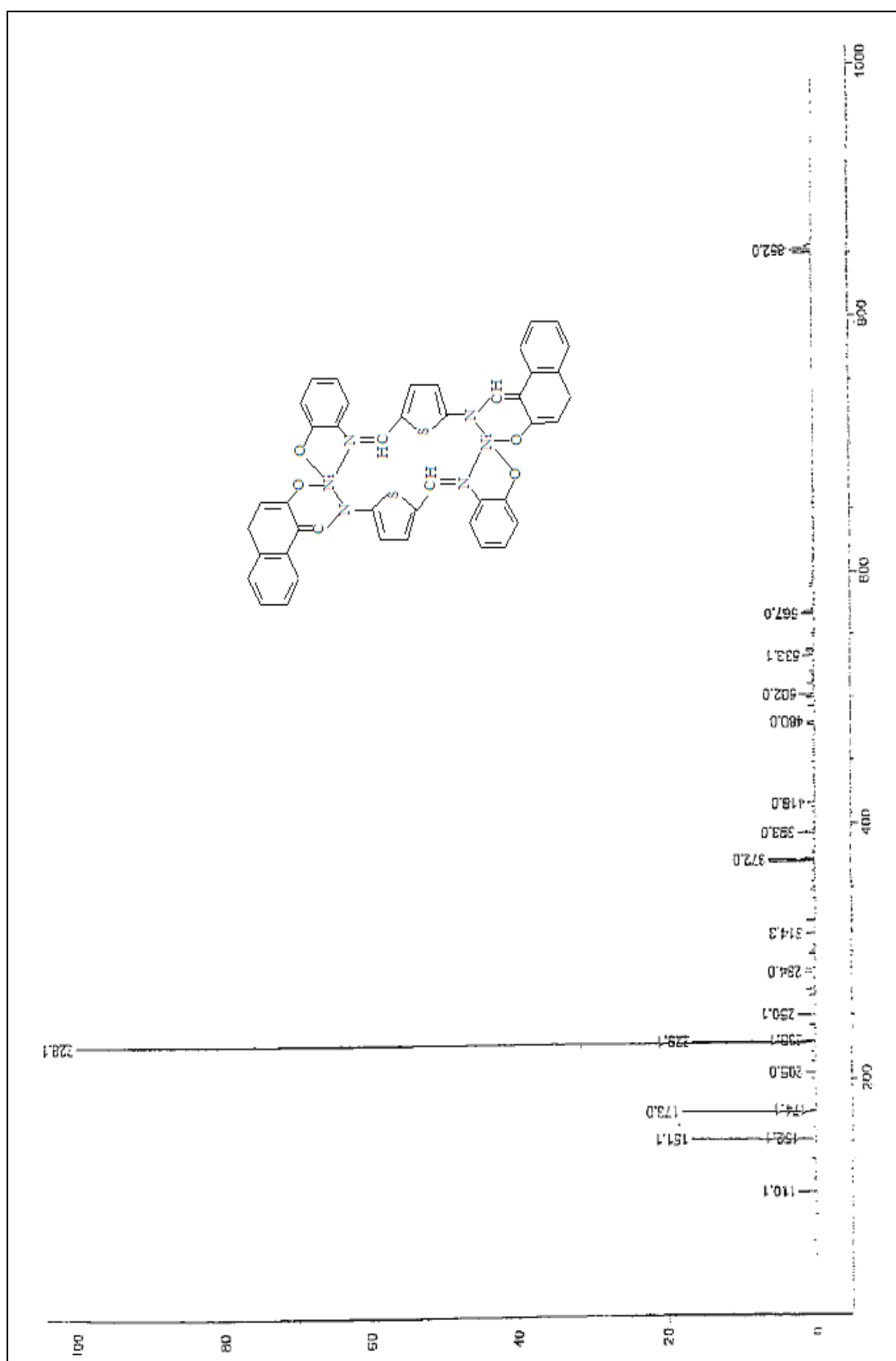


Şekil 30.1. Bileşik (L-4-Ni)

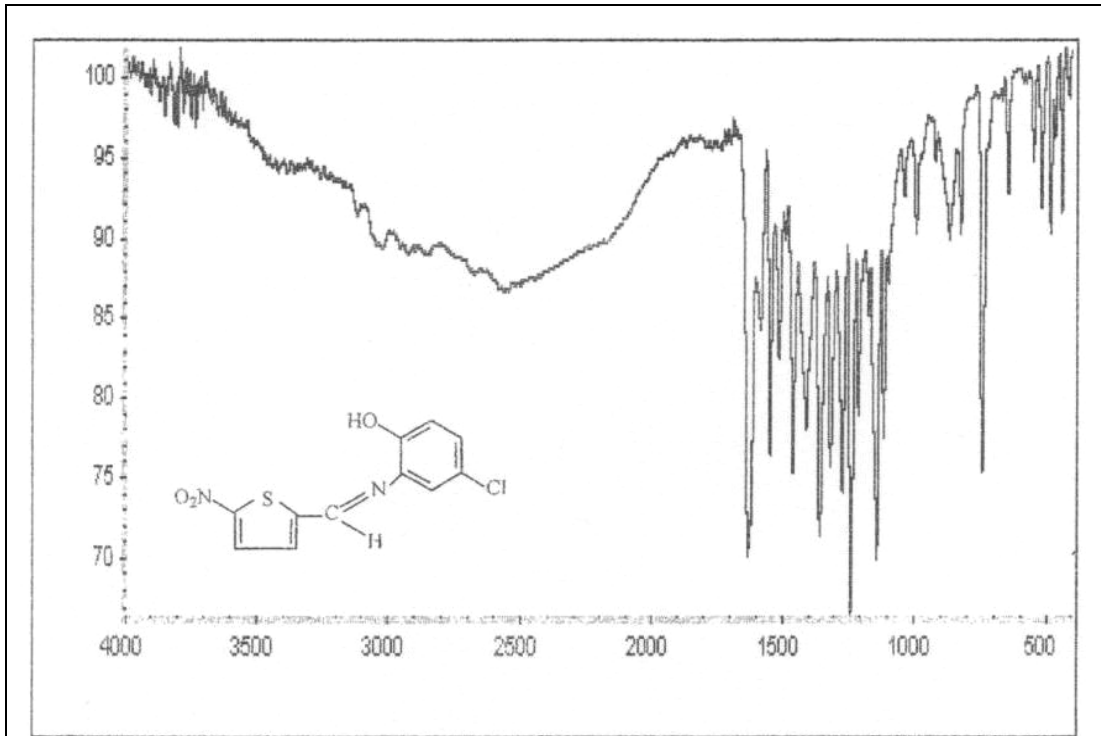


Sekil 30.2. Bilesik (L-4-Ni)

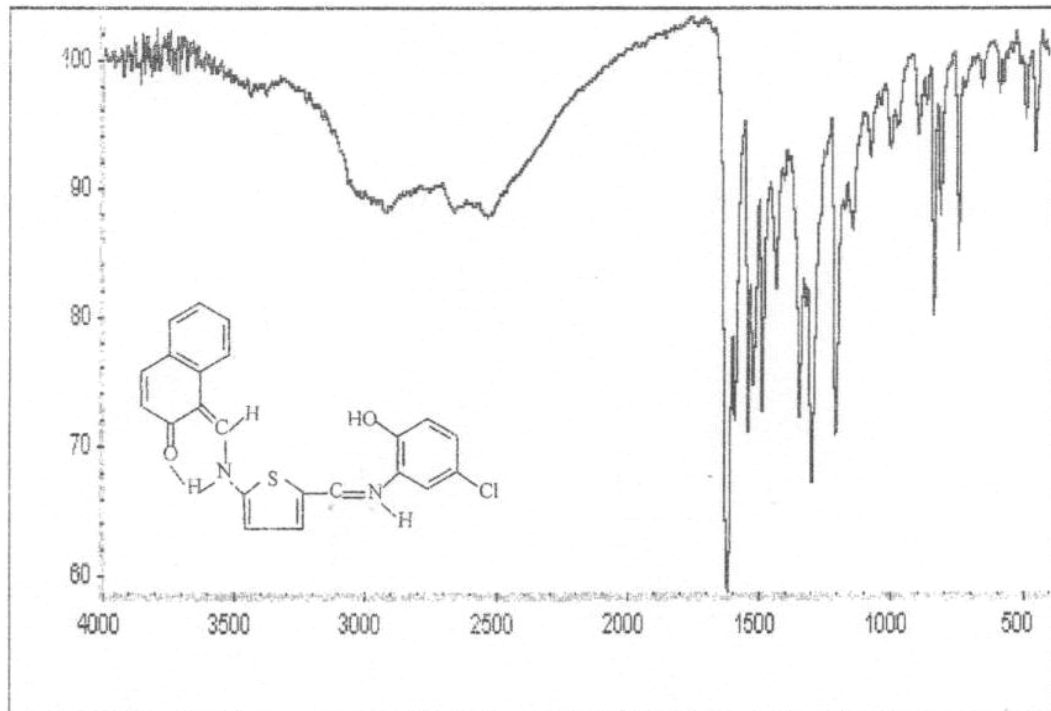
EK-31 Bileşik (L-4-Ni)'nin LC-MS spektrumu



EK-32 Bileşik (SB-5) ve (L-5)'in IR spektrumları

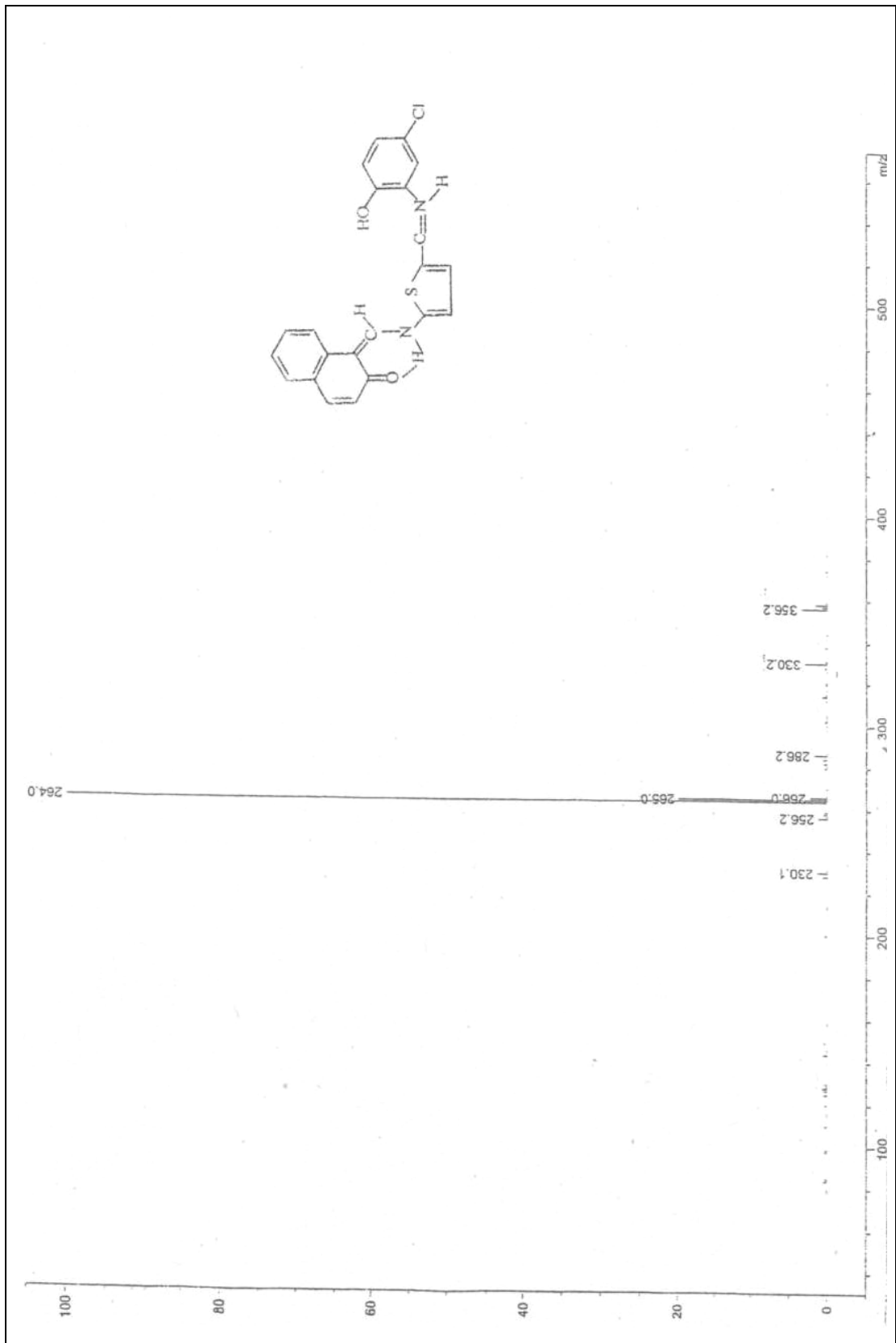


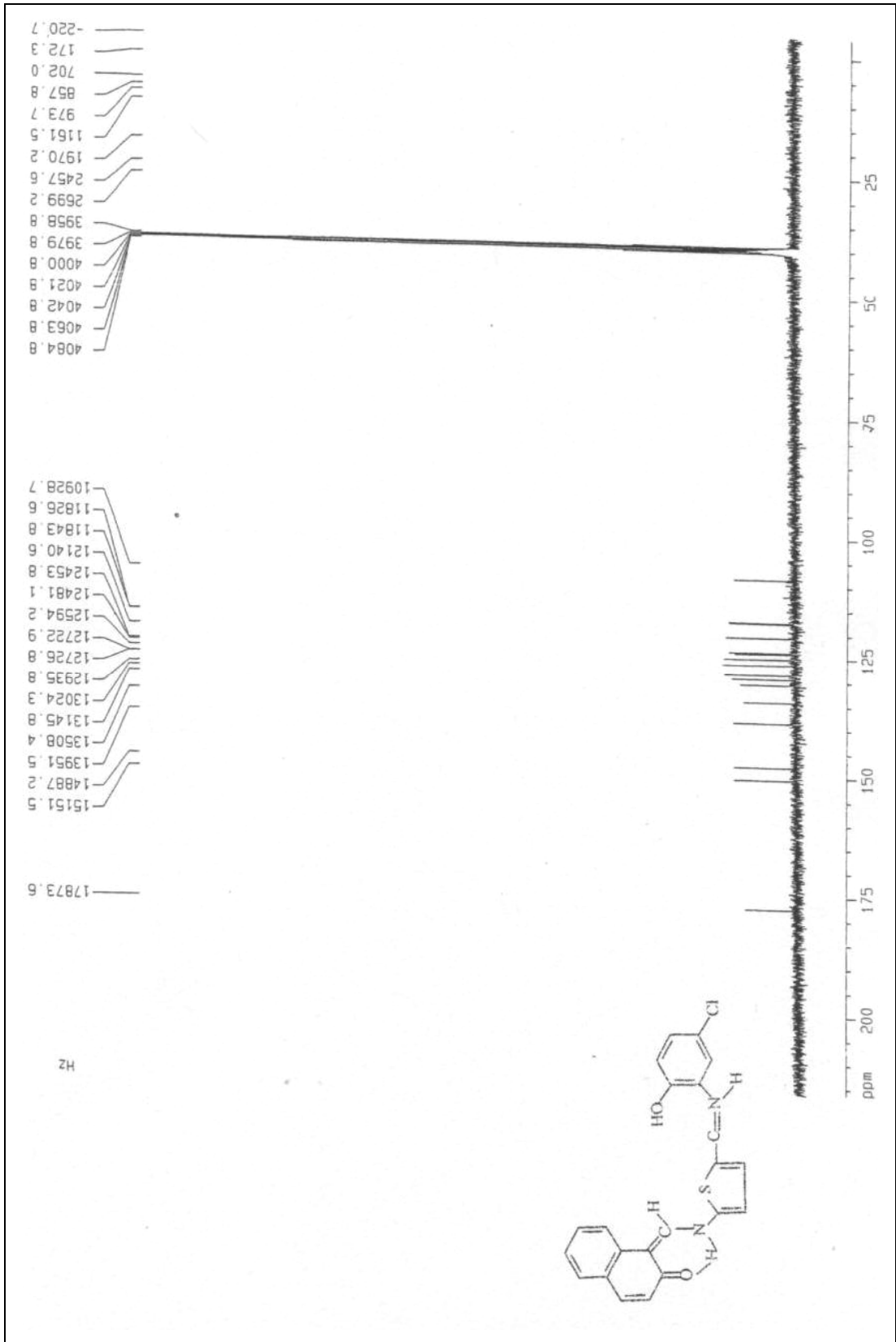
Şekil 32.1. Bileşik (SB-5)



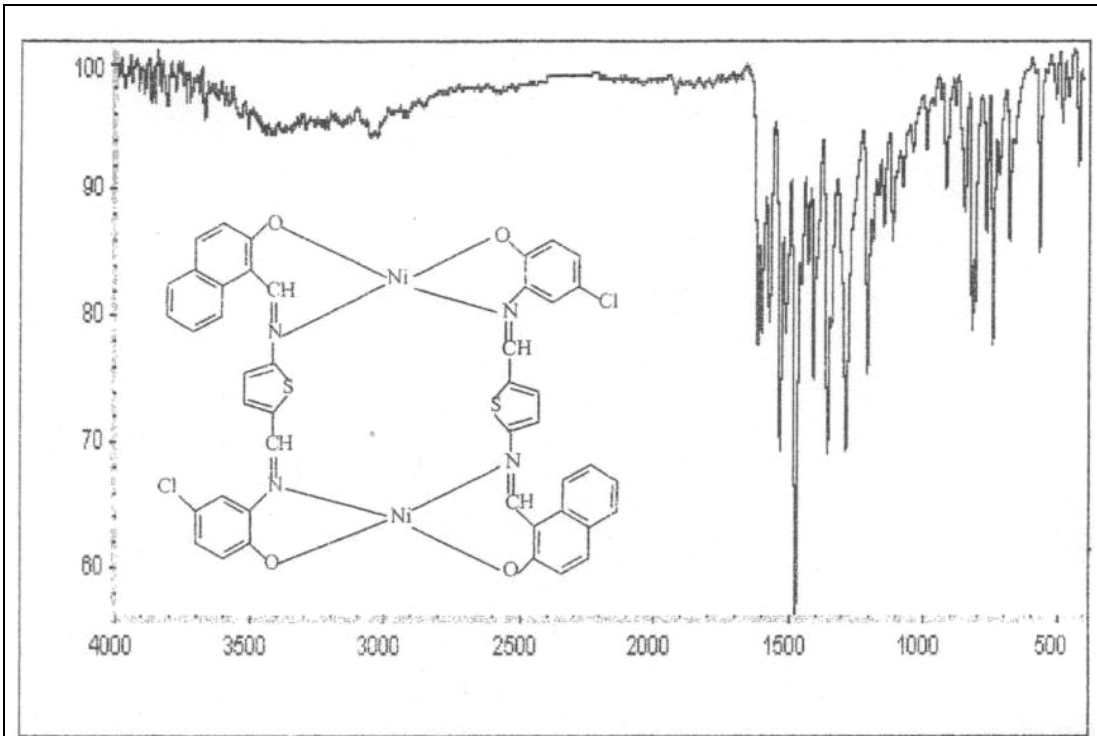
Şekil 32.2. Bileşik (L-5)

EK-33 Bileşik (L-5)'in LC-MS spektrumu

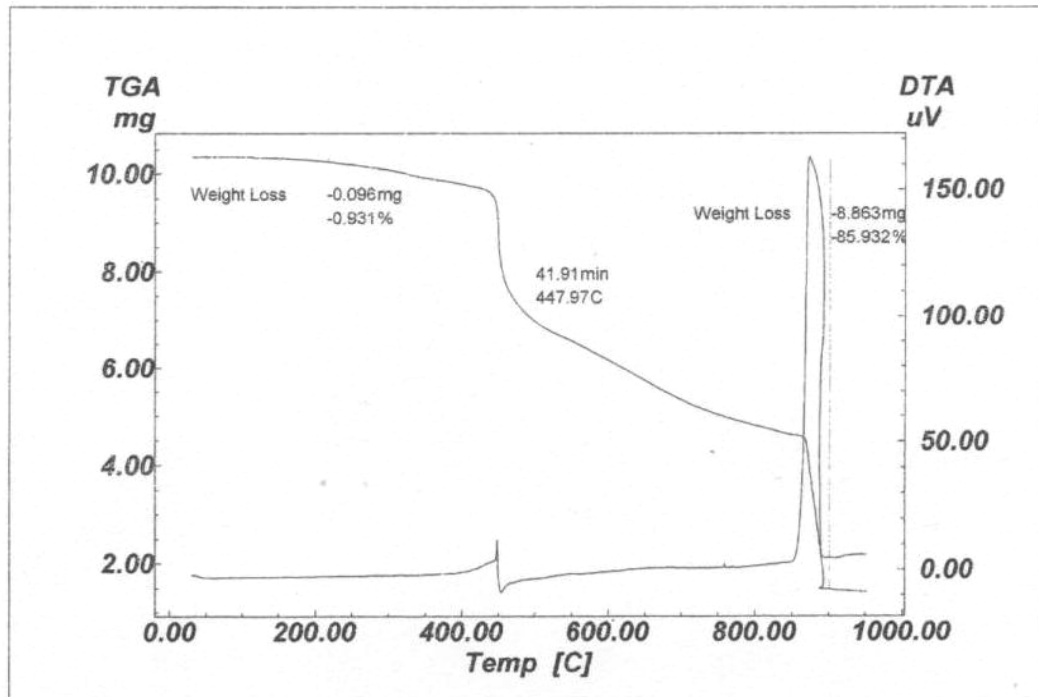


EK-35 Bileşik (L-5)'in ^{13}C -NMR spektrumu

EK-36 Bileşik (L-5-Ni)'nin IR spektrumu ve TGA eğrisi

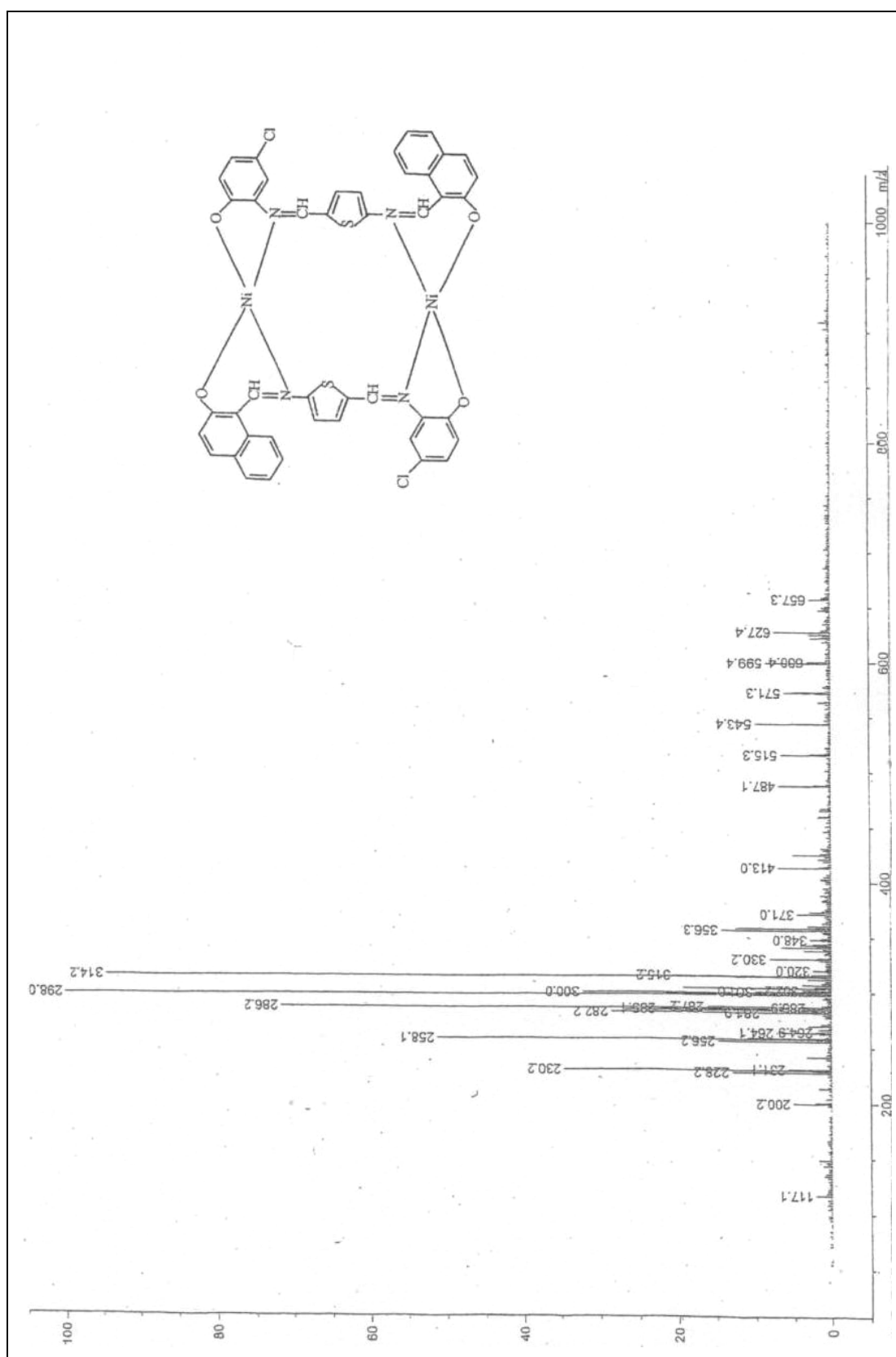


Şekil 36.1. Bileşik (L-5-Ni)

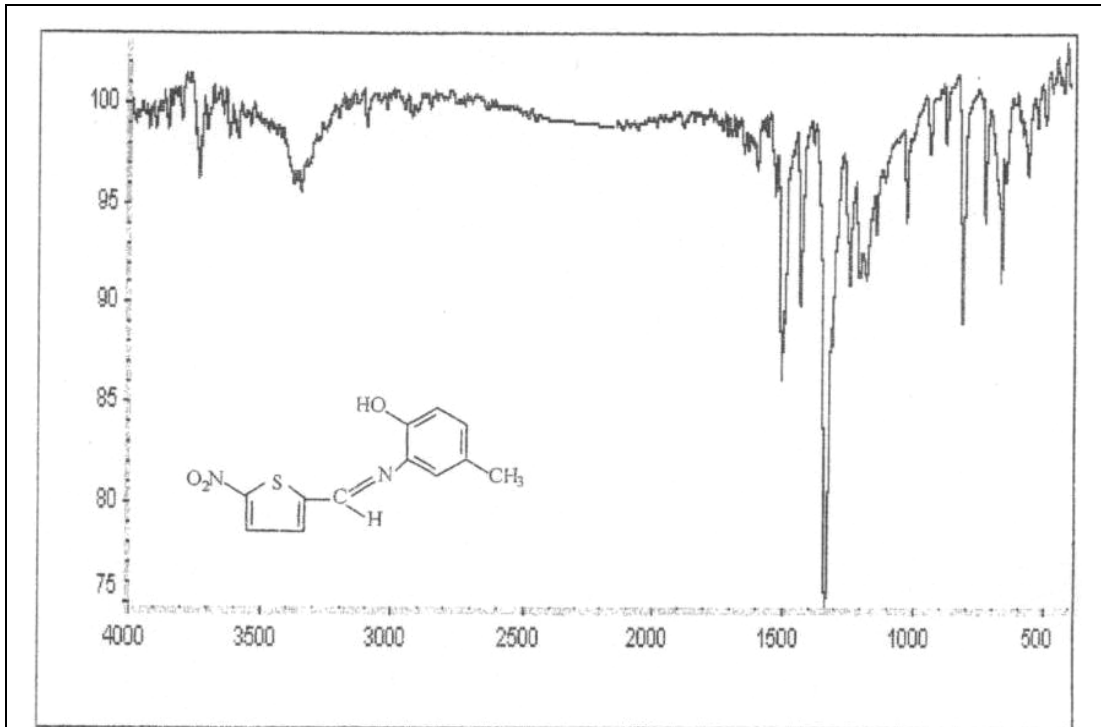


Şekil 36.2. Bileşik (L-5-Ni)

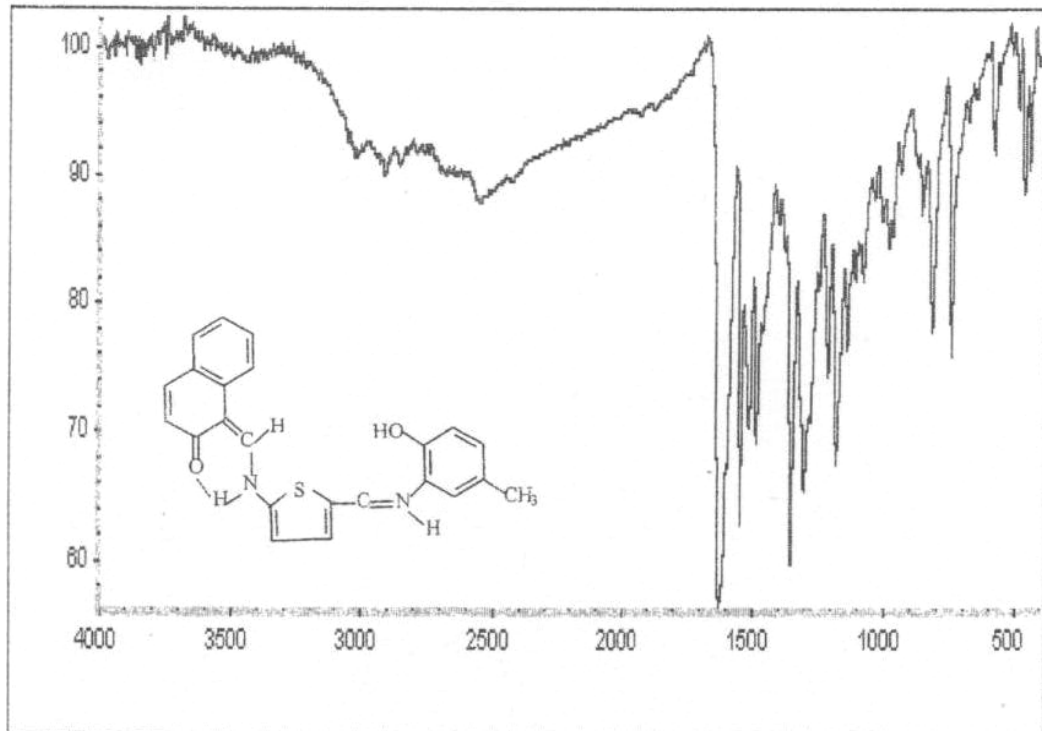
EK-37 Bileşik (L-5-Ni)'nin LC-MS spektrumu



EK-38 Bileşik (SB-6) ve (L-6)'nın IR spektrumları

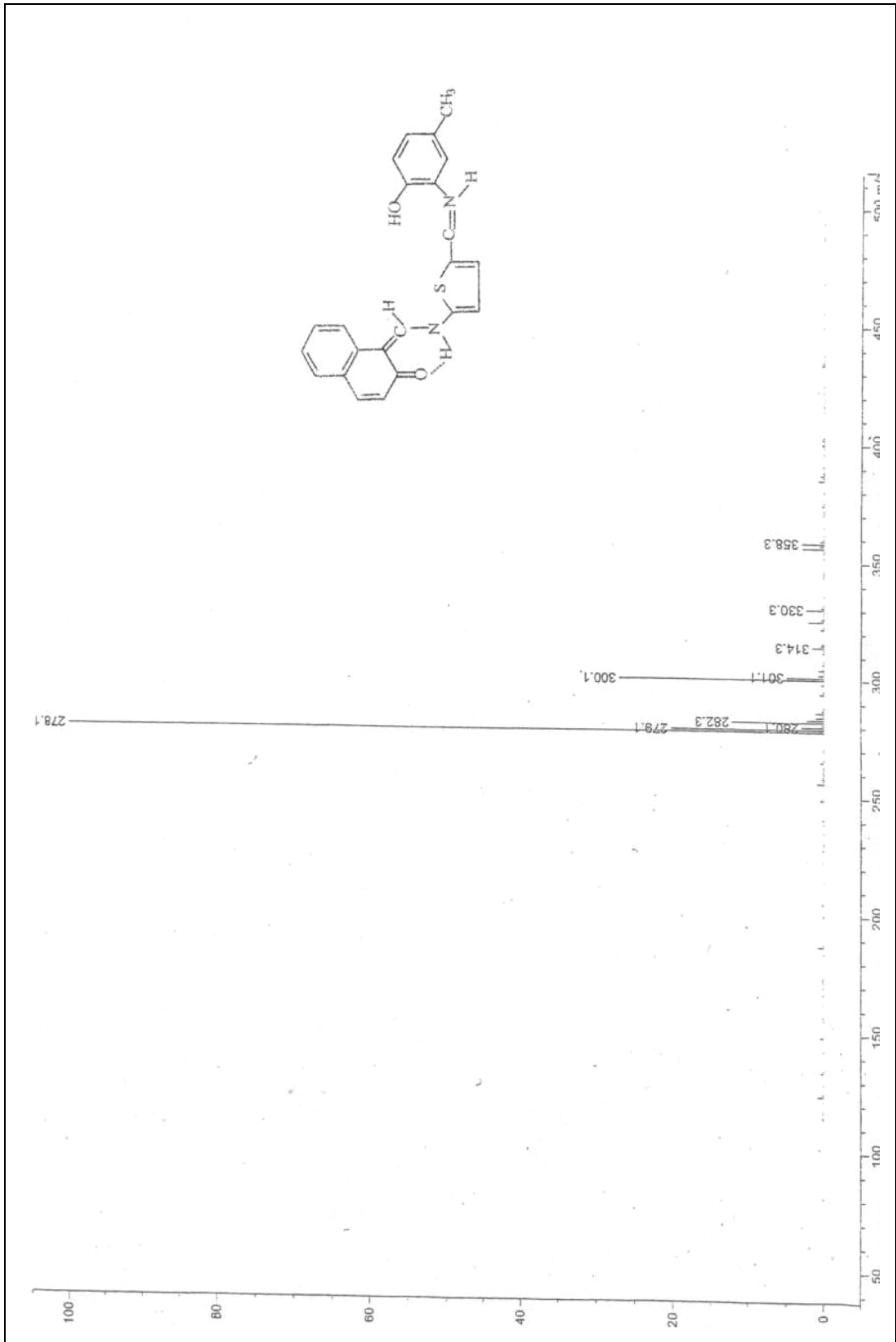


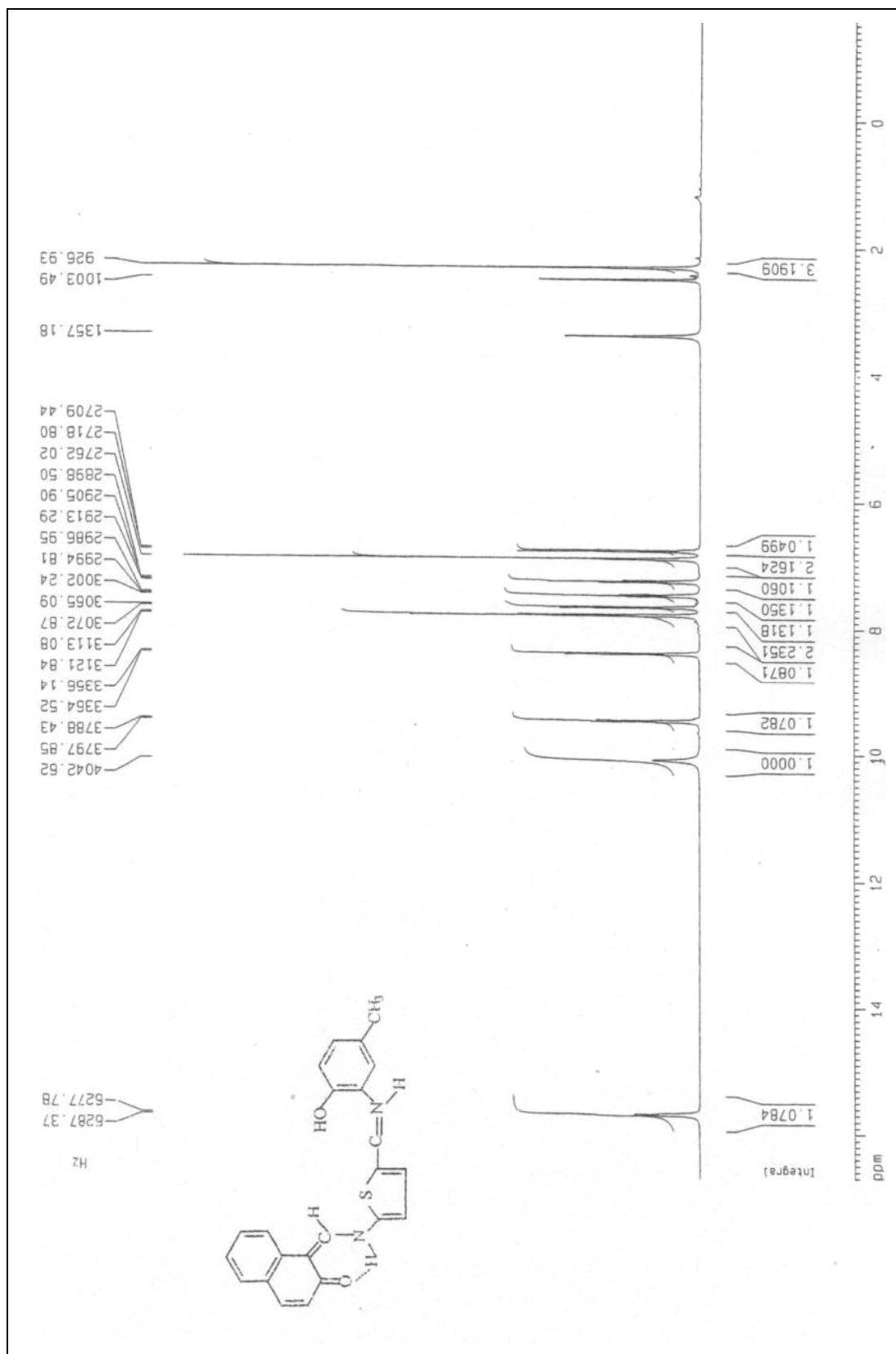
Şekil 38.1. Bileşik (SB-6)

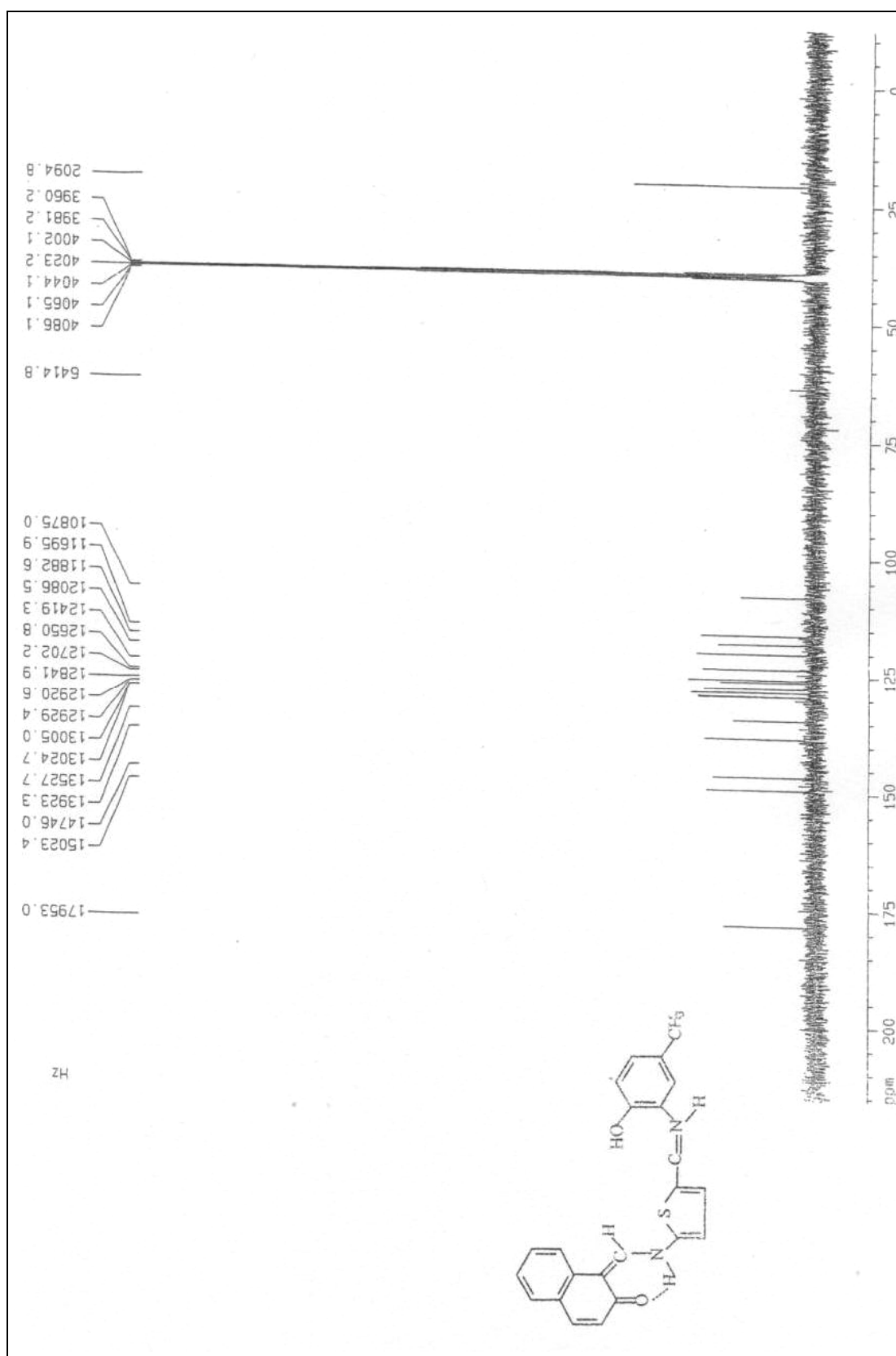


Şekil 38.2. Bileşik (L-6)

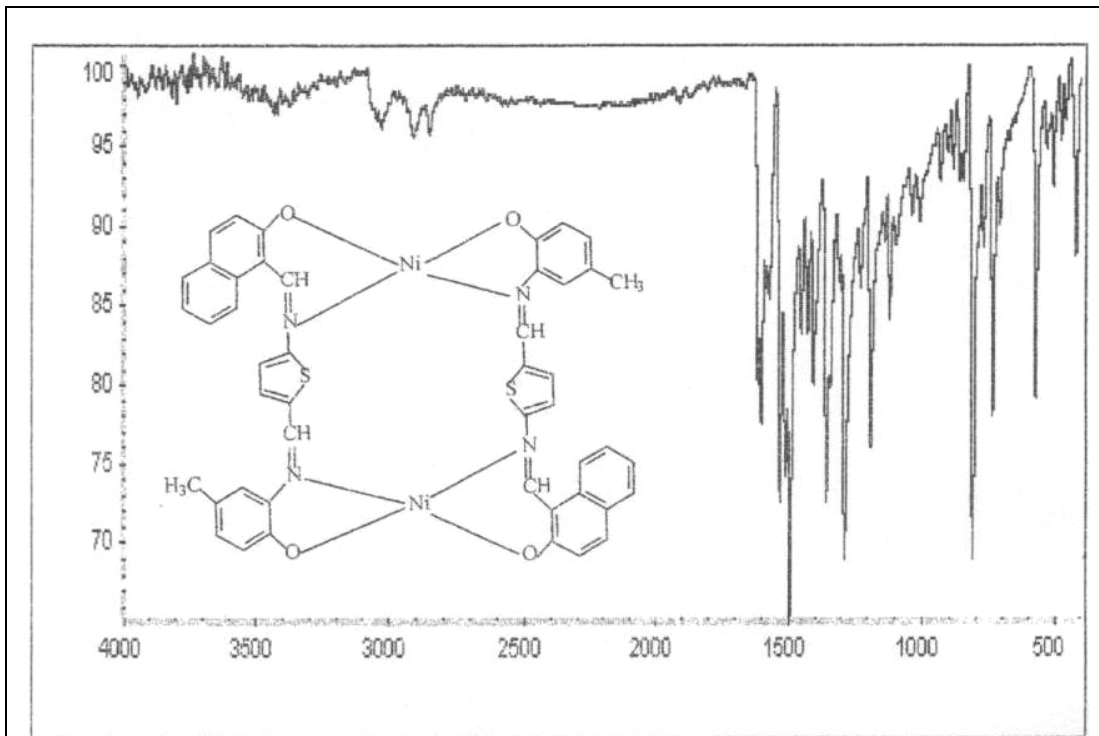
EK-39 Bileşik (L-6)'nın LC-MS spektrumu



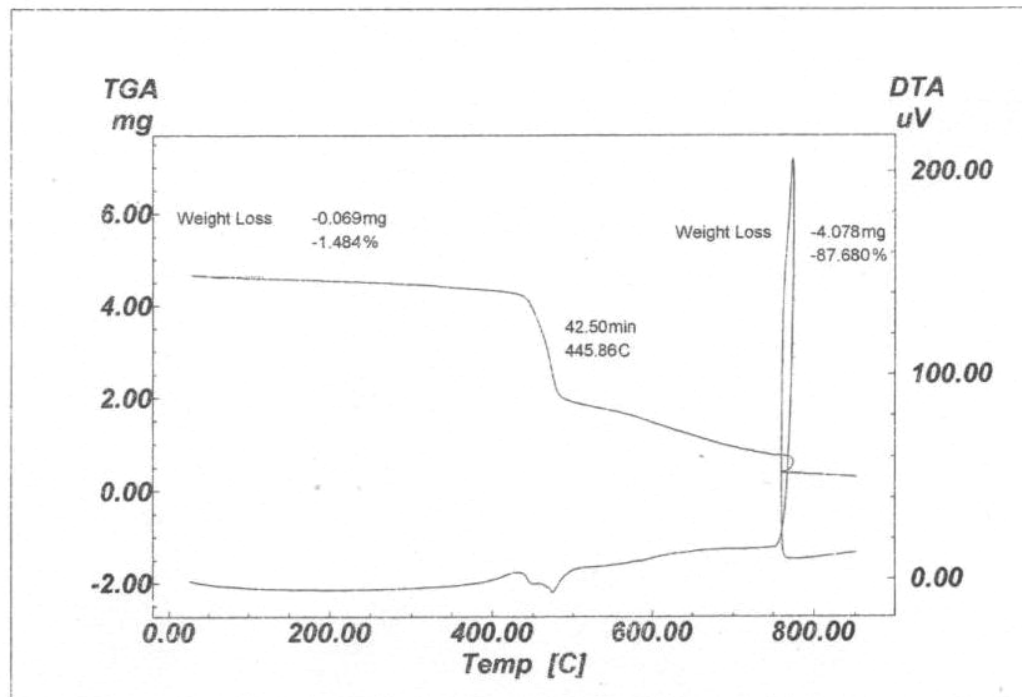
EK-40 Bileşik (L-6)'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

EK-41 Bileşik (L-6)'nın ^{13}C -NMR spektrumu

EK-42 Bileşik (L-6-Ni)'nin IR spektrumu ve TGA eğrisi

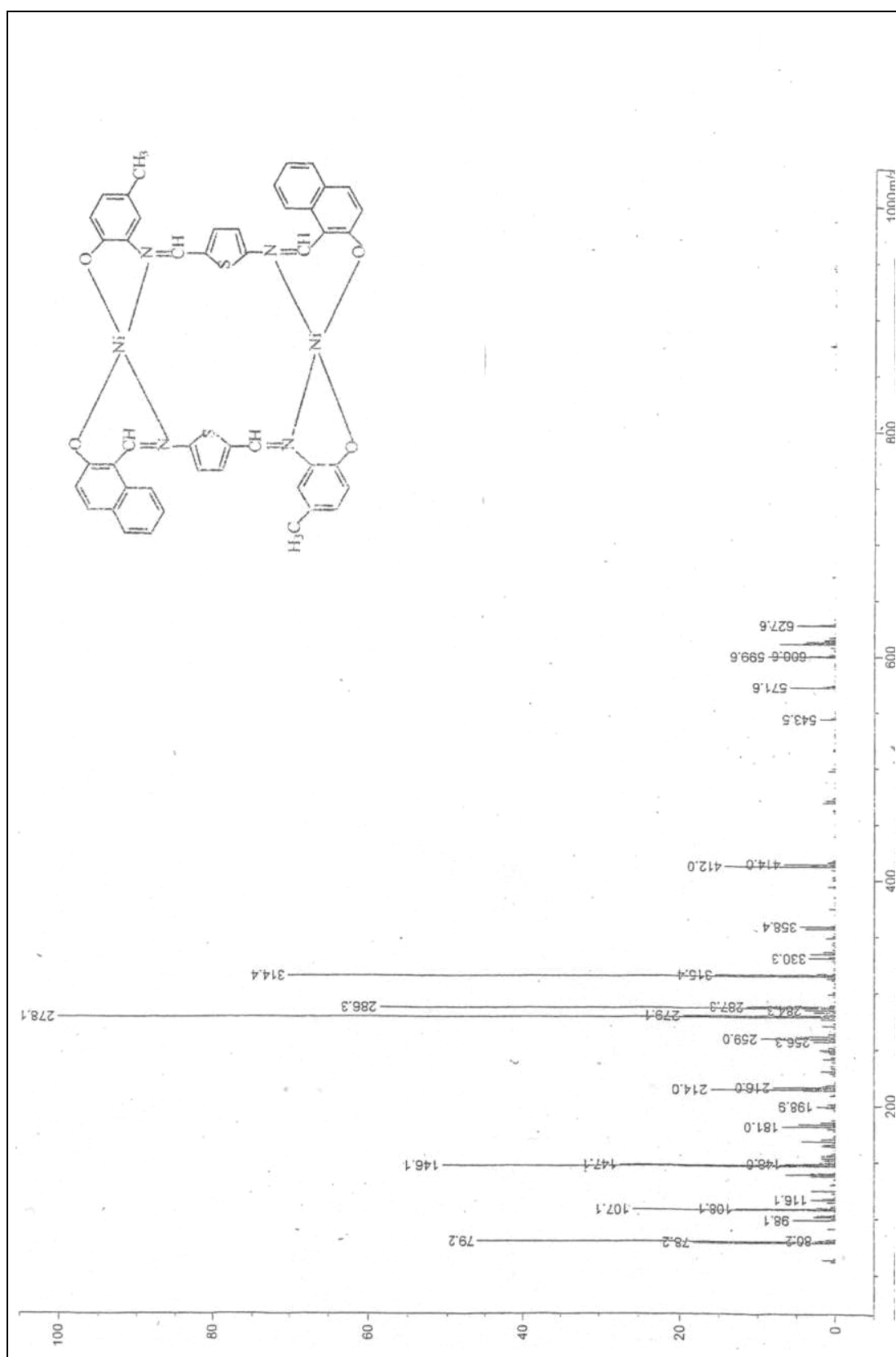


Şekil 42.1. Bileşik (L-6-Ni)



Şekil 42.2. Bileşik (L-6-Ni)

EK-43 Bileşik (L-6-Ni)'nin LC-MS spektrumu



EK-44 SB-1 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması

PKAS PROGRAM BY RAMUNAS J. MOTEKAITIS

VERSION (fortran 77)

MILLIMOLAS LIGAND	.02500	PKW	13.850
NORMALITY OF BASE	.00501	INITIAL VOLUME	25
ADDED ACID (MMOLES)	.07500	PH CORRECTION	.000
DISC INCREMENT	.1000	LIGAND CONCENTRATION AT V0	2.0833E-03

M	SIGMA	LOGK 1	LOGK 2
+12	7.56	9.3713	6.5053

12 ITERATIONS .032481 OVERALL STD DEV IN LOG UNITS 7.559 SIGMA IN %H

LOGK 1 = 9.3713(.0564)

LOGK 2 = 6.5053(.0164)

0	I	VB	A	PH	CAL.PH	DIFF						
							35	14.200	-.214	7.070	7.067	.003
							36	14.250	-.198	7.100	7.110	-.010
							37	14.300	-.181	7.140	7.157	-.017
							38	14.350	-.164	7.190	7.207	-.017
							39	14.400	-.148	7.230	7.260	-.030
							40	14.500	-.114	7.330	7.384	-.054
							41	14.600	-.081	7.440	7.440	.000
							42	14.700	-.047	7.600	7.600	.000
							43	14.800	-.014	7.750	7.750	.000
							44	14.900	.019	7.950	7.950	.000
							45	15.000	.053	8.120	8.120	.000
							46	15.100	.086	8.270	8.270	.000
							47	15.200	.119	8.460	8.460	.000
							48	15.300	.153	9.130	9.192	-.062
							49	15.400	.186	9.200	9.287	-.087
							50	15.500	.220	9.280	9.369	-.089
							51	15.600	.253	9.370	9.442	-.072
							52	15.700	.286	9.450	9.507	-.057
							53	15.800	.320	9.520	9.567	-.047
							54	15.900	.353	9.590	9.622	-.032
							55	16.000	.386	9.650	9.673	-.023
							56	16.100	.420	9.710	9.721	-.011
							57	16.200	.453	9.760	9.766	-.006
							58	16.300	.487	9.810	9.810	.000
							59	16.400	.520	9.860	9.851	.009
							60	16.500	.553	9.910	9.891	.019
							61	16.600	.587	9.960	9.928	.032
							62	16.700	.620	10.000	9.965	.035
							63	16.800	.653	10.040	10.000	.040
							64	16.900	.687	10.080	10.034	.046
							65	17.000	.720	10.150	10.067	.083
							66	17.200	.787	10.220	10.129	.091
							67	17.400	.854	10.290	10.187	.103
							68	17.600	.920	10.360	10.360	.000
							69	17.800	.987	10.430	10.430	.000
							70	18.000	1.054	10.500	10.500	.000

EK-45 L-1 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması

PKAS PROGRAM BY RAMUNAS J. MOTEKAITIS

VERSION (fortran 77)

MILLIMOLES LIGAND	.01100	PKW	13.850
NORMALITY OF BASE	.00501	INITIAL VOLUME	25
ADDED ACID (MMOLES)	.03000	PH CORRECTION	.000
DISC INCREMENT	.1000	LIGAND CONCENTRATION AT V0	2.7500E-03

M	SIGMA	LOGK 1	LOGK 2	LOGK3
+17	5.00	10.1925	9.3017	6.4605

17 ITERATIONS .020175 OVERALL STD DEV IN LOG UNITS 5.003 SIGMA IN %H

LOGK 1 = 10.1925(.0416)

LOGK 2 = 9.3017(.0312)

LOGK 3 = 6.4605(.0032)

0	I	VB	A	PH	CAL.PH	DIFF						
							29	5.850	-.065	7.950	7.950	.000
1		4.000	-.907	3.740	3.740	.000	30	5.900	-.042	8.000	8.000	.000
2		4.200	-.816	3.840	3.840	.000	31	5.950	-.019	8.040	8.040	.000
3		4.400	-.725	3.960	3.960	.000	32	6.000	.003	8.080	8.080	.000
4		4.600	-.634	4.190	4.190	.000	33	6.100	.049	8.180	8.180	.000
5		4.650	-.611	4.290	4.290	.000	34	6.200	.094	8.280	8.280	.000
6		4.700	-.588	4.390	4.390	.000	35	6.300	.140	8.550	8.554	-.004
7		4.750	-.566	4.490	4.490	.000	36	6.400	.185	8.660	8.666	-.006
8		4.800	-.543	4.590	4.590	.000	37	6.500	.231	8.760	8.763	-.003
9		4.850	-.520	4.890	4.890	.000	38	6.600	.276	8.850	8.849	.001
10		4.900	-.497	5.240	5.240	.000	39	6.700	.322	8.920	8.926	-.006
11		4.950	-.475	5.590	5.590	.000	40	6.800	.367	8.990	8.997	-.007
12		5.000	-.452	6.070	6.070	.000	41	6.900	.413	9.060	9.062	-.002
13		5.050	-.429	6.370	6.370	.000	42	7.000	.458	9.120	9.123	-.003
14		5.100	-.406	7.050	7.057	-.007	43	7.200	.549	9.230	9.236	-.006
15		5.150	-.384	7.090	7.097	-.007	44	7.400	.640	9.330	9.339	-.009
16		5.200	-.361	7.130	7.138	-.008	45	7.600	.731	9.430	9.435	-.005
17		5.250	-.338	7.180	7.179	.001	46	7.800	.822	9.510	9.526	-.016
18		5.300	-.315	7.220	7.222	-.002	47	8.000	.913	9.790	9.790	.000
19		5.350	-.293	7.270	7.266	.004	48	8.200	1.004	9.860	9.860	.000
20		5.400	-.270	7.310	7.312	-.002	49	8.400	1.095	9.910	9.910	.000
21		5.450	-.247	7.360	7.360	.000	50	8.600	1.187	9.960	9.859	.101
22		5.500	-.224	7.410	7.410	.000	51	8.800	1.278	10.010	9.936	.074
23		5.550	-.202	7.460	7.462	-.002	52	9.000	1.369	10.060	10.011	.049
24		5.600	-.179	7.520	7.517	.003	53	9.200	1.460	10.090	10.085	.005
25		5.650	-.156	7.580	7.576	.004	54	9.400	1.551	10.120	10.156	-.036
26		5.700	-.133	7.640	7.639	.001	55	9.600	1.642	10.190	10.224	-.034
27		5.750	-.110	7.710	7.706	.004	56	9.800	1.733	10.260	10.290	-.030
28		5.800	-.088	7.900	7.900	.000	57	10.000	1.824	10.320	10.352	-.032

EK-46 SB-2 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması

PKAS PROGRAM BY RAMUNAS J. MOTEKAITIS

VERSION (fortran 77)

MILLIMOLES LIGAND	.02500	PKW	13.850
NORMALITY OF BASE	.00501	INITIAL VOLUME	25
ADDED ACID (MMOLES)	.07500	PH CORRECTION	.000
DISC INCREMENT	.1000	LIGAND CONCENTRATION AT V0	2.0833E-03

M	SIGMA	LOGK 1	LOGK 2
+12	3.14	9.7941	6.4299

12 ITERATIONS .012541 OVERALL STD DEV IN LOG UNITS 3.141 SIGMA IN %H

LOGK 1 = 9.7941(.0037)

LOGK 2 = 6.4299(.0170)

0	I	VB	A	PH	CAL.PH	DIFF						
							35	14.200	-.261	6.880	6.879	.001
							36	14.250	-.244	6.910	6.917	-.007
	1	12.000	-.995	4.360	4.360	.000	37	14.300	-.228	6.950	6.957	-.007
	2	12.100	-.962	4.460	4.460	.000	38	14.350	-.211	7.000	6.999	.001
	3	12.200	-.928	4.560	4.560	.000	39	14.400	-.194	7.130	7.043	.087
	4	12.300	-.895	4.690	4.690	.000	40	14.500	-.161	7.190	7.140	.050
	5	12.400	-.862	4.880	4.880	.000	41	14.600	-.127	7.250	7.254	-.004
	6	12.450	-.845	5.040	5.040	.000	42	14.700	-.094	7.410	7.410	.000
	7	12.500	-.828	5.160	5.160	.000	43	14.800	-.061	7.560	7.560	.000
	8	12.550	-.812	5.250	5.250	.000	44	14.900	-.027	7.750	7.750	.000
	9	12.600	-.795	5.840	5.844	-.004	45	15.000	.006	7.930	7.930	.000
	10	12.650	-.778	5.880	5.887	-.007	46	15.100	.039	8.080	8.080	.000
	11	12.700	-.762	5.920	5.928	-.008	47	15.200	.073	8.270	8.270	.000
	12	12.750	-.745	5.960	5.966	-.006	48	15.300	.106	8.840	8.840	.000
	13	12.800	-.728	6.000	6.004	-.004	49	15.400	.139	8.970	8.964	.006
	14	12.850	-.712	6.040	6.039	.001	50	15.500	.173	9.070	9.067	.003
	15	12.900	-.695	6.080	6.074	.006	51	15.600	.206	9.160	9.156	.004
	16	12.950	-.678	6.100	6.107	-.007	52	15.700	.240	9.230	9.233	-.003
	17	13.000	-.661	6.140	6.140	.000	53	15.800	.273	9.300	9.303	-.003
	18	13.050	-.645	6.170	6.172	-.002	54	15.900	.306	9.370	9.367	.003
	19	13.100	-.628	6.200	6.203	-.003	55	16.000	.340	9.430	9.427	.003
	20	13.150	-.611	6.230	6.234	-.004	56	16.100	.373	9.480	9.482	-.002
	21	13.200	-.595	6.260	6.264	-.004	57	16.200	.406	9.540	9.534	.006
	22	13.250	-.578	6.290	6.294	-.004	58	16.300	.440	9.590	9.584	.006
	23	13.300	-.561	6.320	6.323	-.003	59	16.400	.473	9.630	9.632	-.002
	24	13.350	-.545	6.350	6.352	-.002	60	16.500	.507	9.680	9.677	.003
	25	13.400	-.528	6.380	6.381	-.001	61	16.600	.540	9.720	9.721	-.001
	26	13.500	-.495	6.440	6.439	.001	62	16.700	.573	9.760	9.764	-.004
	27	13.600	-.461	6.500	6.497	.003	63	16.800	.607	9.800	9.805	-.005
	28	13.700	-.428	6.560	6.556	.004	64	16.900	.640	9.840	9.845	-.005
	29	13.800	-.394	6.610	6.615	-.005	65	17.000	.673	9.880	9.884	-.004
	30	13.900	-.361	6.670	6.677	-.007	66	17.200	.740	9.960	9.958	.002
	31	14.000	-.328	6.740	6.741	-.001	67	17.400	.807	10.030	10.029	.001
	32	14.050	-.311	6.770	6.774	-.004	68	17.600	.874	10.100	10.096	.004
	33	14.100	-.294	6.800	6.808	-.008	69	17.800	.940	10.210	10.210	.000
	34	14.150	-.278	6.840	6.843	-.003	70	18.000	1.007	10.260	10.260	.000

EK-47 L-2 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması

PKAS PROGRAM BY RAMUNAS J. MOTEKAITIS
VERSION (fortran 77)

MILLIMOLES LIGAND	.01000	PKW	13.850
NORMALITY OF BASE	.00501	INITIAL VOLUME	25
ADDED ACID (MMOLES)	.03000	PH CORRECTION	.000
DISC INCREMENT	.1000	LIGAND CONCENTRATION AT V0	2.5000E-03

M	SIGMA	LOGK 1	LOGK 2	LOGK3
+40	.89	10.0900	9.7364	6.3735

40 ITERATIONS .003886 OVERALL STD DEV IN LOG UNITS .893 SIGMA IN %H

LOGK 1 = 10.0900(.0000)

LOGK 2 = 9.7364(.0056)

LOGK 3 = 6.3735(.0039)

0	I	VB	A	PH	CAL.PH	DIFF						
1	4.000	-.515	3.700	3.700	.000		30	5.900	.013	7.960	7.960	.000
2	4.200	-.460	3.800	3.800	.000		31	5.950	.027	8.000	8.000	.000
3	4.400	-.404	3.920	3.920	.000		32	6.000	.041	8.040	8.040	.000
4	4.600	-.348	4.150	4.150	.000		33	6.100	.069	8.140	8.140	.000
5	4.650	-.335	4.250	4.250	.000		34	6.200	.097	8.240	8.240	.000
6	4.700	-.321	4.350	4.350	.000		35	6.300	.124	8.810	8.825	-.015
7	4.750	-.307	4.450	4.450	.000		36	6.400	.152	8.900	8.911	-.011
8	4.800	-.293	4.550	4.550	.000		37	6.500	.180	8.980	8.983	-.003
9	4.850	-.279	4.850	4.850	.000		38	6.600	.208	9.040	9.046	-.006
10	4.900	-.265	5.200	5.200	.000		39	6.700	.236	9.100	9.101	-.001
11	4.950	-.251	5.550	5.550	.000		40	6.800	.263	9.150	9.151	-.001
12	5.000	-.237	6.030	6.030	.000		41	6.900	.291	9.190	9.197	-.007
13	5.050	-.223	6.910	6.911	-.001		42	7.000	.319	9.240	9.239	.001
14	5.100	-.209	6.950	6.947	.003		43	7.200	.375	9.310	9.313	-.003
15	5.150	-.196	6.980	6.983	-.003		44	7.400	.430	9.380	9.379	.001
16	5.200	-.182	7.020	7.022	-.002		45	7.600	.486	9.440	9.438	.002
17	5.250	-.168	7.060	7.063	-.003		46	7.800	.541	9.490	9.491	-.001
18	5.300	-.154	7.110	7.106	.004		47	8.000	.597	9.540	9.541	-.001
19	5.350	-.140	7.150	7.153	-.003		48	8.200	.653	9.590	9.587	.003
20	5.400	-.126	7.200	7.203	-.003		49	8.400	.708	9.630	9.630	-.000
21	5.450	-.112	7.260	7.258	.002		50	8.600	.764	9.680	9.671	.009
22	5.500	-.098	7.510	7.510	.000		51	8.800	.820	9.720	9.711	.009
23	5.550	-.084	7.570	7.570	.000		52	9.000	.875	9.760	9.748	.012
24	5.600	-.070	7.630	7.630	.000		53	9.200	.931	10.050	10.050	.000
25	5.650	-.056	7.700	7.700	.000		54	9.400	.986	10.070	10.070	.000
26	5.700	-.043	7.760	7.760	.000		55	9.600	1.042	10.090	10.090	.000
27	5.750	-.029	7.810	7.810	.000		56	9.800	1.098	10.110	10.110	.000
28	5.800	-.015	7.860	7.860	.000		57	10.000	2.054	10.140	10.140	.000
29	5.850	-.001	7.910	7.910	.000							

EK-48 SB-3 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması

PKAS PROGRAM BY RAMUNAS J. MOTEKAITIS

VERSION (fortran 77)

MILLIMOLES LIGAND	.01030	PKW	13.850
NORMALITY OF BASE	.00501	INITIAL VOLUME	25
ADDED ACID (MMOLES)	.03000	PH CORRECTION	.000
DISC INCREMENT	.1000	LIGAND CONCENTRATION AT V0	2.5750E-03

M	SIGMA	LOGK 1	LOGK 2
+10	6.91	9.5431	6.6634

10 ITERATIONS .029189 OVERALL STD DEV IN LOG UNITS 6.908 SIGMA IN %H

LOGK 1 = 9.5431(.0459)

LOGK 2 = 6.6634(.0094)

0	I	VB	A	PH	CAL.PH	DIFF						
	1	4.000	-1.005	4.910	4.910	.000	30	5.950	-.058	7.910	7.910	.000
	2	4.100	-.957	4.970	4.970	.000	31	6.000	-.033	7.980	7.980	.000
	3	4.200	-.908	5.060	5.060	.000	32	6.100	.015	8.120	8.120	.000
	4	4.300	-.860	5.120	5.120	.000	33	6.200	.064	8.250	8.250	.000
	5	4.400	-.811	5.230	5.230	.000	34	6.300	.112	8.630	8.669	-.039
	6	4.500	-.762	5.310	5.310	.000	35	6.400	.161	8.780	8.828	-.048
	7	4.600	-.714	5.420	5.420	.000	36	6.500	.210	8.910	8.958	-.048
	8	4.700	-.665	5.580	5.580	.000	37	6.550	.234	8.970	9.015	-.045
	9	4.800	-.617	5.740	5.740	.000	38	6.600	.258	9.030	9.069	-.039
	10	4.900	-.568	5.900	5.900	.000	39	6.650	.283	9.080	9.119	-.039
	11	5.000	-.519	6.610	6.628	-.018	40	6.700	.307	9.130	9.167	-.037
	12	5.050	-.495	6.670	6.670	-.000	41	6.750	.331	9.170	9.213	-.043
	13	5.100	-.471	6.710	6.712	-.002	42	6.800	.355	9.220	9.256	-.036
	14	5.150	-.447	6.750	6.754	-.004	43	6.850	.380	9.260	9.299	-.039
	15	5.200	-.422	6.800	6.797	.003	44	6.900	.404	9.300	9.340	-.040
	16	5.250	-.398	6.840	6.840	-.000	45	6.950	.428	9.350	9.380	-.030
	17	5.300	-.374	6.890	6.884	.006	46	7.000	.453	9.410	9.418	-.008
	18	5.350	-.349	6.930	6.929	.001	47	7.050	.477	9.470	9.457	.013
	19	5.400	-.325	6.980	6.976	.004	48	7.100	.501	9.500	9.494	.006
	20	5.450	-.301	7.030	7.024	.006	49	7.200	.550	9.600	9.568	.032
	21	5.500	-.276	7.080	7.074	.006	50	7.300	.598	9.700	9.640	.060
	22	5.550	-.252	7.130	7.127	.003	51	7.400	.647	9.780	9.711	.069
	23	5.600	-.228	7.180	7.183	-.003	52	7.500	.696	9.860	9.781	.079
	24	5.650	-.204	7.250	7.243	.007	53	7.600	.744	9.920	9.851	.069
	25	5.700	-.179	7.310	7.308	.002	54	7.700	.793	9.980	9.921	.059
	26	5.750	-.155	7.380	7.378	.002	55	7.800	.841	10.040	9.990	.050
	27	5.800	-.131	7.460	7.456	.004	56	7.900	.890	10.100	10.058	.042
	28	5.850	-.106	7.540	7.544	-.004	57	8.000	.939	10.140	10.140	.000
	29	5.900	-.082	7.840	7.840	.000						

EK-49 L-3 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması

PKAS PROGRAM BY RAMUNAS J. MOTEKAITIS

VERSION (fortran 77)

MILLIMOLES LIGAND	.01000	PKW	13.850
NORMALITY OF BASE	.00501	INITIAL VOLUME	25
ADDED ACID (MMOLES)	.03000	PH CORRECTION	.000
DISC INCREMENT	.1000	LIGAND CONCENTRATION AT V0	2.5000E-03

M	SIGMA	LOGK 1	LOGK 2	LOGK3
+10	8.57	10.2249	9.5200	6.6204

10 ITERATIONS .029092 OVERALL STD DEV IN LOG UNITS 8.570 SIGMA IN %H

LOGK 1 = 10.2249(.0046)

LOGK 2 = 9.5200(.0025)

LOGK 3 = 6.6204(.0463)

0	I	VB	A	PH	CAL.PH	DIFF						
1	4.000	-.816	4.630	4.630	.000		29	6.200	.185	8.040	7.827	.213
2	4.100	-.770	4.740	4.740	.000		30	6.600	.367	8.130	8.130	-.000
3	4.200	-.725	4.850	4.850	.000		31	6.800	.458	8.270	8.271	-.001
4	4.300	-.679	4.990	4.990	.000		32	7.000	.549	8.410	8.410	-.000
5	4.450	-.611	5.150	5.150	.000		33	7.200	.640	8.550	8.554	-.004
6	4.500	-.588	5.340	5.340	.000		34	7.400	.731	8.710	8.706	.004
7	4.550	-.566	5.450	5.450	.000		35	7.600	.822	8.870	8.871	-.001
8	4.600	-.543	5.570	5.570	.000		36	7.800	.913	8.880	8.880	.000
9	4.650	-.520	5.700	5.700	.000		37	8.100	1.050	9.040	9.040	.000
10	4.700	-.497	5.880	5.880	.000		38	8.200	1.095	9.120	9.120	.000
11	4.750	-.475	6.630	6.638	-.008		39	8.300	1.141	9.520	9.521	-.001
12	4.800	-.452	6.660	6.674	-.014		40	8.400	1.186	9.600	9.602	-.002
13	4.850	-.429	6.700	6.711	-.011		41	8.500	1.232	9.680	9.678	.002
14	4.900	-.406	6.740	6.747	-.007		42	8.600	1.277	9.750	9.749	.001
15	4.950	-.384	6.770	6.784	-.014		43	8.700	1.323	9.810	9.814	-.004
16	5.000	-.361	6.810	6.821	-.011		44	8.800	1.368	9.880	9.875	.005
17	5.050	-.338	6.850	6.858	-.008		45	8.900	1.414	9.940	9.933	.007
18	5.100	-.315	6.880	6.895	-.015		46	9.000	1.459	9.990	9.987	.003
19	5.150	-.293	6.920	6.933	-.013		47	9.100	1.505	10.040	10.038	.002
20	5.200	-.270	6.960	6.971	-.011		48	9.200	1.550	10.090	10.086	.004
21	5.300	-.224	7.040	7.050	-.010		49	9.300	1.596	10.130	10.132	-.002
22	5.400	-.179	7.120	7.131	-.011		50	9.400	1.641	10.180	10.176	.004
23	5.500	-.133	7.200	7.215	-.015		51	9.500	1.687	10.220	10.217	.003
24	5.600	-.088	7.710	7.710	.000		52	9.600	1.733	10.260	10.257	.003
25	5.700	-.042	7.780	7.780	.000		53	9.700	1.778	10.300	10.295	.005
26	5.800	.003	7.850	7.850	.000		54	9.800	1.824	10.330	10.331	-.001
27	5.900	.049	7.910	7.910	.000		55	9.900	1.869	10.370	10.365	.005
28	6.000	.094	7.970	7.970	.000		56	10.000	1.915	10.410	10.410	.000

EK-50 SB-4 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması

PKAS PROGRAM BY RAMUNAS J. MOTEKAITIS

VERSION (fortran 77)

MILLIMOLES LIGAND	.01120	PKW	13.850
NORMALITY OF BASE	.00501	INITIAL VOLUME	25
ADDED ACID (MMOLES)	.03000	PH CORRECTION	.000
DISC INCREMENT	.1000	LIGAND CONCENTRATION AT V0	2.8000E-03

M	SIGMA	LOGK 1	LOGK 2
+22	3.89	9.4749	6.4992

22 ITERATIONS .018917 OVERALL STD DEV IN LOG UNITS 3.888 SIGMA IN %H

LOGK 1 = 9.4749(.0310)

LOGK 2 = 6.4992(.0062)

0	I	VB	A	PH	CAL.PH	DIFF						
	1	4.000	-.925	4.090	4.090	.000	32	6.050	-.008	8.260	8.260	.000
	2	4.100	-.880	4.170	4.170	.000	33	6.100	.014	8.330	8.330	.000
	3	4.200	-.835	4.250	4.250	.000	34	6.150	.036	8.370	8.370	.000
	4	4.300	-.791	4.330	4.330	.000	35	6.200	.059	8.440	8.440	.000
	5	4.400	-.746	4.410	4.410	.000	36	6.250	.081	8.530	8.530	.000
	6	4.500	-.701	4.510	4.510	.000	37	6.300	.103	8.590	8.562	.028
	7	4.600	-.656	4.610	4.610	.000	38	6.350	.126	8.660	8.646	.014
	8	4.700	-.612	4.720	4.720	.000	39	6.400	.148	8.730	8.720	.010
	9	4.800	-.567	4.840	4.840	.000	40	6.450	.170	8.790	8.788	.002
	10	4.900	-.522	4.990	4.990	.000	41	6.500	.193	8.840	8.849	-.009
	11	5.000	-.478	5.190	5.190	.000	42	6.600	.237	8.970	8.958	.012
	12	5.050	-.455	5.290	5.290	.000	43	6.700	.282	9.060	9.054	.006
	13	5.100	-.433	5.430	5.430	.000	44	6.800	.327	9.140	9.141	-.001
	14	5.150	-.411	5.580	5.580	.000	45	6.900	.372	9.230	9.222	.008
	15	5.200	-.388	6.690	6.694	-.004	46	7.000	.416	9.310	9.299	.011
	16	5.250	-.366	6.730	6.735	-.005	47	7.100	.461	9.380	9.372	.008
	17	5.300	-.344	6.780	6.777	.003	48	7.200	.506	9.450	9.442	.008
	18	5.350	-.321	6.820	6.820	-.000	49	7.300	.550	9.520	9.511	.009
	19	5.400	-.299	6.860	6.865	-.005	50	7.400	.595	9.590	9.580	.010
	20	5.450	-.277	6.910	6.911	-.001	51	7.500	.640	9.650	9.648	.002
	21	5.500	-.254	6.960	6.960	.000	52	7.600	.684	9.720	9.715	.005
	22	5.550	-.232	7.010	7.011	-.001	53	7.800	.774	9.790	9.851	-.061
	23	5.600	-.210	7.070	7.066	.004	54	8.000	.863	9.860	9.988	-.128
	24	5.650	-.187	7.120	7.125	-.005	55	8.200	.953	9.910	9.910	.000
	25	5.700	-.165	7.190	7.188	.002	56	8.400	1.042	9.960	9.960	.000
	26	5.750	-.142	7.260	7.258	.002	57	9.000	1.310	10.110	10.110	.000
	27	5.800	-.120	7.330	7.335	-.005	58	9.200	1.400	10.160	10.160	.000
	28	5.850	-.098	7.990	7.990	.000	59	9.400	1.489	10.200	10.200	.000
	29	5.900	-.075	8.060	8.060	.000	60	9.600	1.578	10.240	10.240	.000
	30	5.950	-.053	8.130	8.130	.000	61	9.800	1.668	10.280	10.280	.000
	31	6.000	-.031	8.190	8.190	.000	62	10.000	1.757	10.320	10.320	.000

EK-51 L-4 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması

PKAS PROGRAM BY RAMUNAS J. MOTEKAITIS

VERSION (fortran 77)

MILLIMOLES LIGAND	.01000	PKW	13.850
NORMALITY OF BASE	.00501	INITIAL VOLUME	25
ADDED ACID (MMOLES)	.03000	PH CORRECTION	.000
DISC INCREMENT	.1000	LIGAND CONCENTRATION AT V0	2.7500E-03

M	SIGMA	LOGK 1	LOGK 2	LOGK3
+7	5.31	9.9663	9.4922	6.4857

7 ITERATIONS .151464 OVERALL STD DEV IN LOG UNITS 5.309 SIGMA IN %H

LOGK 1 = 9.9663(.0127)

LOGK 2 = 9.4922(.0333)

LOGK 3 = 6.4857(.0154)

0	I	VB	A	PH	CAL.PH	DIFF						
1	4.000	-.623	3.800	3.800	.000		34	6.200	.065	8.150	8.150	.000
2	4.200	-.561	3.930	3.930	.000		35	6.300	.096	8.230	8.230	.000
3	4.400	-.498	4.100	4.100	.000		36	6.400	.127	8.630	8.633	-.003
4	4.500	-.467	4.200	4.200	.000		37	6.500	.159	8.720	8.725	-.005
5	4.600	-.436	4.330	4.330	.000		38	6.600	.190	8.800	8.803	-.003
6	4.700	-.404	4.500	4.500	.000		39	6.700	.221	8.870	8.871	-.001
7	4.750	-.389	4.600	4.600	.000		40	6.800	.253	8.930	8.932	-.002
8	4.800	-.373	4.700	4.700	.000		41	6.900	.284	8.980	8.987	-.007
9	4.850	-.358	4.850	4.850	.000		42	7.000	.315	9.020	9.037	-.017
10	4.900	-.342	5.000	5.000	.000		43	7.200	.378	9.120	9.126	-.006
11	4.950	-.326	5.210	5.210	.000		44	7.400	.440	9.210	9.214	.004
12	5.000	-.311	5.460	5.460	.000		45	7.600	.503	9.280	9.273	.007
13	5.050	-.608	5.750	5.750	.000		46	7.800	.565	9.340	9.337	.003
14	5.100	-.592	6.320	6.323	-.003		47	8.000	.628	9.400	9.397	.003
15	5.150	-.577	6.350	6.351	-.001		48	8.200	.691	9.460	9.452	.008
16	5.200	-.248	6.960	6.961	-.001		49	8.400	.753	9.520	9.505	.015
17	5.250	-.232	6.990	6.997	-.007		50	8.600	.816	9.570	9.556	.014
18	5.300	-.217	7.040	7.035	.005		51	8.800	.878	9.620	9.605	.015
19	5.350	-.201	7.060	7.055	.005		52	9.000	.941	9.880	9.880	.000
20	5.400	-.185	7.120	7.117	.003		53	9.200	1.003	9.910	9.910	.000
21	5.450	-.170	7.170	7.161	.009		54	9.400	1.066	9.930	9.930	.000
22	5.500	-.154	7.210	7.208	.002		55	10.000	1.254	9.980	9.972	.008
23	5.550	-.139	7.260	7.259	.001		56	10.500	1.410	10.000	9.997	.003
24	5.600	-.123	7.320	7.313	.007		57	11.000	1.567	10.020	10.013	.007
25	5.650	-.107	7.380	7.373	.007		58	11.500	1.723	10.040	10.033	.007
26	5.700	-.092	7.660	7.660	.000		59	12.000	1.879	10.060	10.051	.009
27	5.750	-.076	7.720	7.720	.000		60	12.500	2.036	10.080	10.080	.000
28	5.800	-.060	7.770	7.770	.000		61	13.000	2.192	10.100	10.100	.000
29	5.850	-.045	7.820	7.820	.000		62	13.500	2.349	10.120	10.120	.000
30	5.900	-.029	7.870	7.870	.000		63	14.000	2.505	10.160	10.160	.000
31	5.950	-.013	7.920	7.920	.000		64	14.500	2.662	10.200	10.200	.000
32	6.000	.002	7.970	7.970	.000		65	15.000	2.818	10.240	10.240	.000
33	6.100	.034	8.060	8.060	.000		66	15.500	2.975	10.280	10.28	.000

EK-52 SB-5 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması

PKAS PROGRAM BY RAMUNAS J. MOTEKAITIS

VERSION (fortran 77)

MILLIMOLES LIGAND	.01000	PKW	13.850
NORMALITY OF BASE	.00501	INITIAL VOLUME	25
ADDED ACID (MMOLES)	.03000	PH CORRECTION	.000
DISC INCREMENT	.1000	LIGAND CONCENTRATION AT V0	2.0000E-03

M	SIGMA	LOGK 1	LOGK 2
+15	9.10	9.3979	6.4036

15 ITERATIONS .039380 OVERALL STD DEV IN LOG UNITS 9.101 SIGMA IN %H

LOGK 1 = 9.3979(.0571)

LOGK 2 = 6.4036(.0234)

0	I	VB	A	PH	CAL.PH	DIFF						
1	4.000	-1.247	3.300	3.305	-.005		35	6.300	.192	8.830	8.768	.062
2	4.200	-1.122	3.620	3.629	-.009		36	6.350	.224	8.900	8.846	.054
3	4.400	-.997	3.840	3.840	.000		37	6.400	.255	8.970	8.917	.053
4	4.600	-.872	3.960	3.960	.000		38	6.450	.286	9.050	8.982	.068
5	4.800	-.746	4.140	4.140	.000		39	6.500	.317	9.110	9.044	.066
6	4.850	-.715	4.210	4.210	.000		40	6.550	.349	9.160	9.101	.059
7	4.900	-.684	4.280	4.280	.000		41	6.600	.380	9.200	9.157	.043
8	4.950	-.653	4.350	4.350	.000		42	6.650	.411	9.260	9.210	.050
9	5.000	-.621	4.440	4.440	.000		43	6.700	.443	9.300	9.261	.039
10	5.050	-.590	4.570	4.570	.000		44	6.750	.474	9.350	9.311	.039
11	5.100	-.559	4.710	4.710	.000		45	6.800	.505	9.390	9.360	.030
12	5.150	-.527	4.890	4.890	.000		46	6.900	.568	9.480	9.456	.024
13	5.200	-.496	5.060	5.060	.000		47	7.000	.630	9.560	9.550	.010
14	5.250	-.465	6.490	6.464	.026		48	7.100	.693	9.690	9.644	.046
15	5.300	-.434	6.530	6.518	.012		49	7.200	.755	9.730	9.738	-.008
16	5.350	-.402	6.590	6.574	.016		50	7.300	.818	9.810	9.831	-.021
17	5.400	-.371	6.620	6.630	-.010		51	7.400	.881	9.890	9.925	-.035
18	5.450	-.340	6.670	6.689	-.019		52	7.500	.943	9.970	9.970	.000
19	5.500	-.308	6.730	6.750	-.020		53	7.600	1.006	10.050	10.050	.000
20	5.550	-.277	6.800	6.815	-.015		54	7.700	1.068	10.180	10.180	.000
21	5.600	-.246	6.870	6.884	-.014		55	7.800	1.131	10.220	10.261	-.041
22	5.650	-.215	6.940	6.958	-.018		56	7.900	1.193	10.260	10.330	-.070
23	5.700	-.183	7.020	7.040	-.020		57	8.000	1.256	10.300	10.391	-.091
24	5.750	-.152	7.100	7.133	-.033		58	8.200	1.381	10.400	10.497	-.097
25	5.800	-.121	7.240	7.239	.001		59	8.400	1.506	10.500	10.583	-.083
26	5.850	-.089	7.880	7.880	.000		60	8.600	1.631	10.590	10.653	-.063
27	5.900	-.058	7.980	7.980	.000		61	8.800	1.757	10.650	10.713	-.063
28	5.950	-.027	8.150	8.150	.000		62	9.000	1.882	10.710	10.764	-.054
29	6.000	.004	8.250	8.250	.000		63	9.200	2.007	10.770	10.770	.000
30	6.050	.036	8.350	8.350	.000		64	9.400	2.132	10.810	10.847	-.037
31	6.100	.067	8.450	8.450	.000		65	9.600	2.257	10.840	10.881	-.041
32	6.150	.098	8.550	8.550	.000		66	9.800	2.382	10.870	10.911	-.041
33	6.200	.130	8.670	8.580	.090		67	10.000	2.508	10.900	10.939	-.039
34	6.250	.161	8.770	8.680	.090							

EK-53 L-5 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması

PKAS PROGRAM BY RAMUNAS J. MOTEKAITIS

VERSION (fortran 77)

MILLIMOLES LIGAND	.01000	PKW	13.850
NORMALITY OF BASE	.00501	INITIAL VOLUME	25
ADDED ACID (MMOLES)	.03000	PH CORRECTION	.000
DISC INCREMENT	.1000	LIGAND CONCENTRATION AT V0	2.3250E-03

M	SIGMA	LOGK 1	LOGK 2	LOGK3
+16	5.43	10.0700	9.2613	6.4417

16 ITERATIONS .023905 OVERALL STD DEV IN LOG UNITS 5.425 SIGMA IN %H

LOGK 1 = 10.0700(.0000)

LOGK 2 = 9.2612(.0372)

LOGK 3 = 6.4417(.0114)

0	I	VB	A	PH	CAL.PH	DIFF						
1	4.000	-1.073	3.620	3.620	.000		28	6.100	.058	7.960	7.960	.000
2	4.200	-.965	3.710	3.710	.000		29	6.200	.112	8.330	8.380	-.050
3	4.400	-.857	3.810	3.810	.000		30	6.300	.165	8.490	8.544	-.054
4	4.600	-.750	3.930	3.930	.000		31	6.400	.219	8.610	8.674	-.064
5	4.800	-.642	4.110	4.110	.000		32	6.450	.246	8.680	8.730	-.050
6	4.900	-.588	4.230	4.230	.000		33	6.500	.273	8.730	8.782	-.052
7	5.000	-.534	4.400	4.400	.000		34	6.550	.300	8.780	8.830	-.050
8	5.050	-.507	4.510	4.510	.000		35	6.600	.327	8.860	8.875	-.015
9	5.100	-.481	4.650	4.650	.000		36	6.650	.354	8.910	8.918	-.008
10	5.150	-.454	4.850	4.850	.000		37	6.700	.381	8.940	8.958	-.018
11	5.200	-.427	5.110	5.110	.000		38	6.750	.408	8.990	8.997	-.007
12	5.250	-.400	6.610	6.615	-.005		39	6.800	.434	9.020	9.033	-.013
13	5.300	-.373	6.660	6.664	-.004		40	6.850	.461	9.050	9.068	-.018
14	5.350	-.346	6.710	6.714	-.004		41	6.900	.488	9.100	9.102	-.002
15	5.400	-.319	6.770	6.765	.005		42	6.950	.515	9.160	9.135	.025
16	5.450	-.292	6.820	6.819	.001		43	7.000	.542	9.220	9.167	.053
17	5.500	-.265	6.880	6.876	.004		44	7.100	.596	9.270	9.228	.042
18	5.550	-.238	6.940	6.936	.004		45	7.200	.650	9.330	9.285	.045
19	5.600	-.211	7.000	7.000	.000		46	7.300	.704	9.380	9.341	.039
20	5.650	-.185	7.070	7.069	.001		47	7.400	.757	9.420	9.394	.026
21	5.700	-.158	7.150	7.146	.004		48	7.500	.811	9.480	9.446	.034
22	5.750	-.131	7.230	7.230	-.000		49	7.600	.865	9.530	9.496	.034
23	5.800	-.104	7.330	7.327	.003		50	7.700	.919	9.930	9.930	.000
24	5.850	-.077	7.620	7.620	.000		51	7.800	.973	10.000	10.000	.000
25	5.900	-.050	7.680	7.680	.000		52	7.900	1.027	10.070	10.070	.000
26	5.950	-.023	7.750	7.750	.000		53	8.000	1.080	10.140	10.140	.000
27	6.000	.004	7.820	7.820	.000							

EK-54 SB-6 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması

PKAS PROGRAM BY RAMUNAS J. MOTEKAITIS

VERSION (fortran 77)

MILLIMOLES LIGAND	.01000	PKW	13.850
NORMALITY OF BASE	.00501	INITIAL VOLUME	25
ADDED ACID (M MOLES)	.03000	PH CORRECTION	.000
DISC INCREMENT	.1000	LIGAND CONCENTRATION AT V0	2.5000E-03

M	SIGMA	LOGK 1	LOGK 2
+9	9.07	9.5773	6.6945

9 ITERATIONS .043436 OVERALL STD DEV IN LOG UNITS 9.067 SIGMA IN %H

LOGK 1 = 9.5773(.0604)

LOGK 2 = 6.6945(.0277)

0	I	VB	A	PH	CAL.PH	DIFF						
1		4.000	-.870	4.910	4.910	.000	35	6.400	.139	8.700	8.797	-.097
2		4.100	-.828	4.970	4.970	.000	36	6.500	.181	8.750	8.921	-.171
3		4.200	-.786	5.060	5.060	.000	37	6.550	.202	8.830	8.976	-.146
4		4.300	-.744	5.120	5.120	.000	38	6.600	.223	8.900	9.027	-.127
5		4.400	-.702	5.230	5.230	.000	39	6.650	.245	8.970	9.075	-.105
6		4.500	-.660	5.310	5.310	.000	40	6.700	.266	9.040	9.120	-.080
7		4.600	-.618	5.420	5.420	.000	41	6.750	.287	9.110	9.163	-.053
8		4.700	-.576	5.580	5.580	.000	42	6.800	.308	9.170	9.204	-.034
9		4.800	-.534	5.740	5.740	.000	43	6.850	.329	9.230	9.244	-.014
10		4.900	-.492	5.900	5.900	.000	44	6.900	.350	9.290	9.282	.008
11		5.000	-.450	6.760	6.780	-.020	45	6.950	.371	9.350	9.319	.031
12		5.050	-.429	6.800	6.817	-.017	46	7.000	.392	9.400	9.355	.045
13		5.100	-.408	6.830	6.854	-.024	47	7.050	.413	9.440	9.390	.050
14		5.150	-.386	6.870	6.892	-.022	48	7.100	.434	9.470	9.425	.045
15		5.200	-.365	6.910	6.931	-.021	49	7.200	.476	9.540	9.491	.049
16		5.250	-.344	6.950	6.970	-.020	50	7.300	.518	9.600	9.556	.044
17		5.300	-.323	7.000	7.010	-.010	51	7.400	.560	9.660	9.620	.040
18		5.350	-.302	7.030	7.052	-.022	52	7.500	.602	9.720	9.682	.038
19		5.400	-.281	7.070	7.095	-.025	53	7.600	.644	9.780	9.744	.036
20		5.450	-.260	7.130	7.140	-.010	54	7.700	.686	9.840	9.805	.035
21		5.500	-.239	7.220	7.188	.032	55	7.800	.728	9.900	9.867	.033
22		5.550	-.218	7.270	7.238	.032	56	7.900	.770	9.930	9.927	.003
23		5.600	-.197	7.320	7.291	.029	57	8.000	.812	9.990	9.988	.002
24		5.650	-.176	7.380	7.347	.033	58	8.200	.897	10.100	10.107	-.007
25		5.700	-.155	7.440	7.409	.031	59	8.400	.981	10.280	10.280	.000
26		5.750	-.134	7.500	7.476	.024	60	8.600	1.065	10.340	10.340	.000
27		5.800	-.113	7.580	7.550	.030	61	8.800	1.149	10.420	10.420	.000
28		5.850	-.092	7.770	7.770	.000	62	9.000	1.233	10.500	10.502	-.002
29		5.900	-.071	7.840	7.840	.000	63	9.200	1.317	10.570	10.573	-.003
30		5.950	-.050	7.910	7.910	.000	64	9.400	1.401	10.630	10.635	-.005
31		6.000	-.029	7.980	7.980	.000	65	9.600	1.486	10.690	10.689	.001
32		6.100	.013	8.120	8.120	.000	66	9.800	1.570	10.740	10.737	.003
33		6.200	.055	8.250	8.250	.000	67	10.000	1.654	10.780	10.779	.001
34		6.300	.097	8.320	8.320	.000						

EK-55 L-6 ligantının proton-ligant kararlılık sabitinin hesaplanması

PKAS PROGRAM BY RAMUNAS J. MOTEKAITIS
VERSION (fortran 77)

MILLIMOLES LIGAND	.01000	PKW	13.850
NORMALITY OF BASE	.00501	INITIAL VOLUME	25
ADDED ACID (MMOLES)	.03000	PH CORRECTION	.000
DISC INCREMENT	.1000	LIGAND CONCENTRATION AT V0	2.9750E-03

M	SIGMA	LOGK 1	LOGK 2	LOGK3
+8	7.22	9.5858	7.6336	6.0465

8 ITERATIONS .028894 OVERALL STD DEV IN LOG UNITS 7.223 SIGMA IN %H

LOGK 1 = 9.5858(.0270)

LOGK 2 = 7.6336(.0324)

LOGK 3 = 6.0465(.0341)

0	I	VB	A	PH	CAL.PH	DIFF						
1	4.000	-.915	4.620	4.620	.000		30	6.000	.003	6.940	6.940	.000
2	4.100	-.869	4.680	4.680	.000		31	6.400	.187	7.160	7.074	.086
3	4.300	-.777	4.810	4.810	.000		32	6.600	.279	7.210	7.212	-.002
4	4.400	-.732	4.880	4.880	.000		33	6.800	.371	7.350	7.347	.003
5	4.500	-.686	4.960	4.960	.000		34	7.000	.463	7.500	7.479	.021
6	4.600	-.640	5.030	5.030	.000		35	7.200	.554	7.620	7.613	.007
7	4.700	-.594	5.120	5.120	.000		36	7.400	.646	7.770	7.752	.018
8	4.800	-.548	5.230	5.230	.000		37	7.600	.738	7.920	7.901	.019
9	4.900	-.502	5.320	5.320	.000		38	7.800	.830	7.980	8.063	-.083
10	5.000	-.456	5.510	5.510	.000		39	8.000	.922	8.120	8.120	.000
11	5.050	-.433	5.580	5.580	.000		40	8.100	1.014	8.230	8.230	.000
12	5.100	-.410	6.140	6.145	-.005		41	8.200	1.060	8.340	8.340	.000
13	5.150	-.387	6.180	6.180	.000		42	8.300	1.106	8.440	8.440	.000
14	5.200	-.364	6.210	6.214	-.004		43	8.400	1.151	8.520	8.617	-.097
15	5.250	-.341	6.240	6.249	-.009		44	8.500	1.197	8.640	8.706	-.066
16	5.300	-.318	6.270	6.283	-.013		45	8.600	1.243	8.760	8.792	-.032
17	5.350	-.295	6.300	6.318	-.018		46	8.700	1.289	8.820	8.873	-.053
18	5.400	-.272	6.340	6.353	-.013		47	8.800	1.335	8.930	8.951	-.021
19	5.450	-.249	6.380	6.388	-.008		48	8.900	1.381	9.030	9.026	.004
20	5.500	-.226	6.420	6.423	-.003		49	9.000	1.427	9.130	9.098	.032
21	5.550	-.203	6.460	6.458	.002		50	9.100	1.473	9.200	9.169	.031
22	5.600	-.180	6.500	6.493	.007		51	9.200	1.565	9.260	9.238	.022
23	5.650	-.157	6.530	6.529	.001		52	9.400	1.657	9.400	9.375	.025
24	5.700	-.134	6.570	6.565	.005		53	9.600	1.749	9.560	9.512	.048
25	5.750	-.112	6.600	6.601	-.001		54	9.800	1.840	9.600	9.653	-.053
26	5.800	-.089	6.780	6.780	.000		55	10.000	2.300	9.700	9.798	-.098
27	5.850	-.066	6.820	6.820	.000		56	11.000	2.448	10.000	10.000	.000
28	5.900	-.043	6.860	6.860	.000		57	12.000	2.759	10.120	10.120	.000
29	5.950	-.020	6.900	6.900	.000							

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : SÜRÜCÜOĞLU, Koray
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 24.05.1974 Ankara
Medeni Hâli : Evli
Telefon : 0 505 486 74 31
e-mail : chemistkoray@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Doktora	Gazi Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü	-
Yüksek lisans	Gazi Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü	2001
Lisans	Gazi Üni. Fen-Edebiyat Fakültesi	1997
Lise	Bahçelievler Deneme Lisesi	1991

İş Deneyimi

Görev	Yer	Yıl
Kimya Öğretmeni	Milli Eğitim Bakanlığı	1997 -
Kimyager	Özel sektör	1996 - 1997

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Müzik dinlemek, fotoğraf çekmek, yüzmek