

167838

T.C.  
MUĞLA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**5-(p-SUBSTİTUE FENİLAZO)BARBİTÜRİK ASİT TÜREVLERİNİN  
SENTEZİ VE BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Bülent KIRKAN**

MUĞLA 2005

.....Yrd. Doç. Dr. Ramazan...GÜP.....danışmanlığında  
.....Bülent...KIRKAN.....tarafından  
hazırlanan bu çalışma .10../10../2005. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya  
Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Başkan :..Prof. Dr. Mansur...HARMANDAR

İmza :

Üye :..Yrd. Doç. Dr. Ramazan...GÜP.....

İmza :

Üye :..Yrd. Doç. Dr. M. Ali...ÖZLER.....

İmza :

Üye :.....

İmza :

Üye :.....

İmza

## ÖNSÖZ

Tez konusunun seçiminde, hazırlanmasında ve araştırmaların yürütülmesinde her türlü bilgi ve önerileriyle bana yön veren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ramazan GÜP'e saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca, ilgi ve desteklerini gördüğüm Muğla Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine ve Araştırma görevlisi arkadaşlarıma, Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma görevlisi Emrah Gizirođlu'na ve Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Görevlisi Ziya Erdem KOÇ'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca manevi olarak desteklerini benden esirgemeyen sevgili eşim Telli hanıma ve aileme çok teşekkür ederim.

Bülent KIRKAN

MUĞLA 2005

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ .....	II
İÇİNDEKİLER .....	III
ÖZET .....	V
ABSTRACT .....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	VII
TABLolar DİZİNİ .....	VIII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	IX
1.GİRİŞ .....	1
1.1. Diazonyum Tuzları.....	3
1.2. Aktif Alifatik C–H Bileşiklerinin Diazonyum Tuzları ile Kenetlenme Ürünleri.....	7
1.3. Barbitüratlar .....	10
1.3.1. Barbitürik Asit ve Özellikleri .....	10
1.3.2. Barbitürik Asitin Asitliği.....	12
1.3.3. Barbitürik Asitin Reaksiyonları .....	12
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	17
3. MATERYAL ve YÖNTEM ..	20
3.1. Kullanılan Maddeler .....	20
3.2. Kullanılan Aletler .....	20
3.3. Deneysel Bölüm .....	21
3.3.1. p- Amino Benzoik Asit Hidrazit Sentezi.....	21
3.3.2. Aromatik Primer Aminlerin Sentezi.....	21
3.3.3. 5-[[[4-(fenil)metilen]hidrazinokarbonil]fenilazo]6-hidroksipirimidine-2,4-dion (HL <sub>1</sub> ).....	22
3.3.4. 5-[[[4-(fenil)metilen]hidrazinokarbonil]fenilazo]6-hidroksi-1,3-dimetil pirimidin-2,4-dion HL <sub>2</sub> ).....	23
3.3.5. 5-[[[4-(4-hidroksifenil)metilen]hidrazinokarbonil]fenilazo]6-hidroksi pirimidin-2,4-dion (HL <sub>3</sub> ).....	24
3.3.6. 5-[[[4-(4-hidroksifenil)metilen]hidrazinokarbonil]fenilazo]6-hidroksi-1,3- dimetil pirimidin-2,4-dion (HL <sub>4</sub> ).....	25

3.3.7. HL <sub>1</sub> Ligandı'nın Cu (II), Ni (II) ve Co (II) kompleksleri'nin Sentezi ( [Cu(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O, [Ni(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O ve [Co(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O).....	26
3.3.8. HL <sub>2</sub> Ligandı'nın Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri'nin Sentezi ( [Cu(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O, [Ni(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O ve [Co(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O).....	26
3.3.9. HL <sub>3</sub> Ligandı'nın Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri'nin Sentezi ( [Cu(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O, [Ni(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O ve [Co(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O).....	26
3.3.10. HL <sub>4</sub> Ligandı'nın Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri'nin Sentezi ( [Cu(L <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O, [Ni(L <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O ve [Co(L <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O).....	27
4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....	28
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA .....	32
5.1. Erime noktası, Renk ve Verim Bulgularının Değerlendirilmesi.....	32
5.2. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi.....	33
5.3. Kütle spektrumlarının (LC \ MS) Değerlendirilmesi.....	33
5.4. <sup>1</sup> H NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi.....	34
5.5. FTIR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi.....	35
5.6. UV-Vis Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	37
5.7. Magnetik Susseptibilite Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	39
5.8. Ligandlar ve Kompleksler İçin Önerilen Yapılar.....	40
5.8.1. Ligandların Yapıları.....	40
5.8.2. Komplekslerin Yapılar.....	40
KAYNAKLAR .....	42
ÖZGEÇMİŞ .....	47
EKLER.....	48
I.Ligandların ve Komplekslerin UV-Vis Spektrumları .....	48
II. Ligandların ve Komplekslerin FT-IR Spektrumları.....	50
III. Ligandların ve Komplekslerin UV-Vis Spektrumları .....	54
IV. Ligandların LC/MS Spektrumları.....	58

**5-(p-SUBSTİTUE FENİL AZO) BARBİTÜRİK ASİT TÜREVLERİNİN  
SENTEZİ VE BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ  
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Bülent KIRKAN**

**MUĞLA UNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
2005**

**ÖZET**

Bu çalışmada, barbitürük asit ve p-aminobenzoik asit hidrazon içeren dört yeni azo bileşiği, 5-[[[4-(fenil)metilen]hidrazinokarbonil]fenilazo]6-hidroksipirimidine-2,4-dion (HL<sub>1</sub>), 5-[[[4-(fenil)metilen]hidrazinokarbonil]fenilazo]6-hidroksi-1,3dimetilpirimidin-2,4-dion(HL<sub>2</sub>),5-[[[4-(4-idroksifenil)metilen] hidrazinokarbonil]fenilazo]6-hidroksipirimidin-2,4-dion (HL<sub>3</sub>), 5-[[[4-(4-hidroksifenil)metilen]hidrazinokarbonil]fenilazo]6-hidroksi-1,3dimetilpirimidin-2,4-dion (HL<sub>4</sub>), p-aminobenzoik asit [(fenil/4-hidroksifenil)metilen]hidrazitin aril diazonyum tuzlarının, barbitürük asit ve 1,3 dimetil barbiturik asit ile 0-5 °C'de pH 9-10'da kenetlenmesiyle elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen bu ligandların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) klorür tuzlarıyla metal-ligand oranı 1:2 olan geçiş metal kompleksleri sentezlendi.

Sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin yapıları elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H NMR, LC/MS, UV-Vis, atomik absorpsiyon spektroskopisi ve magnetik süssebtibilite teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Barbitürük Asit, 1,3 Dimetil Barbitürük Asit, metal kompleksleri, Diazolama, Azo boyaları, Diazo bileşiği

**Sayfa adedi:** 69

**Tez Yöneticisi:** Yrd. Doç. Dr. Ramazan GÜP

**SYNTHESIS OF DERIVATIVES OF 5-(p-SUBSTITUE FENILAZO)  
BARBITURIC ACID AND INVESTIGATION OF PROPERTIES OF SOME  
TRANSITION METAL COMPLEXES**

**(M. Sc. Thesis)**

**Bülent KIRKAN**

**MUGLA UNIVERSITY**

**INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**2005**

**ABSTRACT**

In this study, four new azo dyes containing barbituric acid and p-aminobenzoic acid hydrazone, 5-[[[4-(phenyl)methyl]hydrazinocarbonil]phenylazo}6-hydroxypyrimidine-2,4-dion (HL<sub>1</sub>), 5-[[[4-(phenyl)methyl]hydrazinocarbonil]phenylazo}6-hydroxy-1,3dimethylpyrimidine-2,4-dion (HL<sub>2</sub>), 5-[[[4-(4-hydroxyphenyl)methyl]hydrazinocarbonil]phenylazo}6-hydroxypyrimidine-2,4-dion (HL<sub>3</sub>), 5-[[[4-(4-hydroxyphenyl)methyl]hydrazinocarbonil]phenylazo}6-hydroxy-1,3dimethylpyrimidine-2,4-dion (HL<sub>4</sub>), were synthesized in order to synthesis of azo compounds, the diazonium salts of p-aminobenzoic acid [(phenyl/ p-hydroxyphenyl)methyl]hydrazide were reacted with barbituric acid and 1,3 dimethyl barbituric acid at 0-5 °C. The pH of reaction mixture was maintained within 9-10 during coupling.

Then, the complexes of diazonium ligands were synthesized by reacting Cu(II), Ni(II) and Co(II) chloride salts with azo-dyes in methanolic solution. The stoichiometries of the complexes are (1:2) (M:L).

The structures of both ligands and complexes were characterized by elemental analysis, IR, <sup>1</sup>H NMR, LC/MS, UV-Visible, atomic absorption spectroscopy and magnetic susceptibility measurements.

**Key Words:** Barbituric Acid, 1,3 Dimehtyl Barbituric Acid, metal complexes, Diazotisation, Azo dyes, Diazo component

**Page Number : 69**

**Adviser : Yrd.Doç.Dr. Ramazan GÜP**

**ŞEKİLLER DİZİNİ**

<u>Şekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Aril diazonyum tuzlarının kentlenme ürünlerinin azo-enol yapısı.....	8
Şekil 1.2. Asetaldehidfenil hidrazonu (A) ve benzenazoetan (B).....	9
Şekil 5.1. Enolik OH protonlarının molekül içi hidrojen bağı.....	34
Şekil 5.2. HL <sub>3</sub> ve HL <sub>4</sub> Ligandların aromatik halka protonları.....	35
Şekil 5.3. Ligandların barbitürik asit kısımlarındaki keto-enol tautomerisi .....	35
Şekil 5.4. Ligandların hidrazon kısımlarındaki keto-enol tautomerisi.....	36
Şekil 5.5. Ligandların azo ve hidrazon formları.....	38
Şekil 5.6. Ligandlar için önerilen yapı .....	40
Şekil 5.7. Cu(II) Kompleksleri için önerilen yapı.....	40
Şekil 5.8. Co(II) ve Ni(II) Komplekslerinin önerilen yapıları.....	41



**TABLolar DİZİNİ**

<u>Tablo No</u>	<u>Sayfa No</u>
Tablo.1.1. Bazı barbitürük asit türevleri (kullanım alanları).....	11
Tablo 4.1 Ligandların ve komplekslerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	28
Tablo 4.2 Ligandların ve komplekslerin elementel analiz sonuçları.....	29
Tablo 4.3.Ligandların ve komplekslerinin bazı karakteristik IR değerleri( $\text{cm}^{-1}$ ).....	30
Tablo 4.4. Ligandların DMSO- $d_6$ 'deki $^1\text{H}$ NMR spektrum değerleri, $\delta$ (ppm)....	31



**SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ**

**NMR Spektroskopisi : Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi**

**IR Spektroskopisi : Infrared Spektroskopisi**

**UV Spektroskopisi : Ultra Viyole Spektroskopisi**

**MS Spektroskopisi : Kütle Spektroskopisi**

**DMSO : Dimetil Sülfoksit**

**DMF : Dimetil Formamid**

**DTA : Diferansiyel Termal Analiz**



## 1. GİRİŞ

Organik ve inorganik bileşiklerin kaynaşması ile meydana gelen koordinasyon bileşikleri, bu iki bilim dalı arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır. Bir metal iyonunun, elektron verici gruplar ile bağ oluşturması sonucu meydana gelen maddelerin, konfigürasyonlarının ve yapılarının aydınlatılması, bu araştırma sahasında önemli bir yer tutmaktadır.

Koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk modern teoriler Alfred Werner tarafından ortaya atılmıştır (Huheey, 1972). Werner koordinasyon teorisiyle kompleks bileşiklerin bir çok özelliklerini açıklamıştır. Bileşikleri bir arada tutan kimyasal bağlara Pauling tarafından kuantum mekaniğinin uygulanmasıyla valans bağ teorisi doğmuştur (Bekaroğlu, 1990). Bu teori; komplekslerin sadece hibrit türü ve geometrisiyle ilgilenir. Metallerin ve elektronların elektriksel alandaki davranışlarını göz önüne almaz. Daha sonra kristal alan teorisi ve molekül orbital teorisinin de gelişmesiyle koordinasyon bileşiklerindeki bağlanma, komplekslerin elektronik spektrumlarındaki yük transfer olayları ve diğer yapısal özelliklerin izahı mümkün olmuştur (Griffith vd., 1957). Spektroskopik yöntemlerin gelişmesi ve bu alanda kullanılması da çalışmalara büyük katkı sağlamıştır (Huheey, 1972).

Literatürde kompleks bileşiklerin birçok özelliği incelenmektedir. Bunlardan bazıları, biyoaktif, yarıiletken, süper iletken, manyetik özelliklerdir. Özellikle çeşitli metal komplekslerin canlı organizmadaki etkinliğinin tespit edilmesi bu bileşiklere olan ilgiyi artırmaktadır. Vücutta biriken zararlı maddelerin atılmasında, kanser tedavisinde koordinasyon bileşiklerinden faydalanılır. Donör atomlara sahip moleküllerin geçiş metalleri ile meydana getirdikleri komplekslerin boyar madde ve ilaç kimyası gibi pek çok alanda kullanılması, bu bileşiklerin önemini daha da artırmaktadır. (Bekaroğlu, 1972). Alışılmış silis türü yarıiletkenlerin üzerleri bu kompleks maddelerle boyanarak verimleri iki-üç kat artırılabilir (Ian vd., 1987; Richard, 1985; Moser, 1991).

Bazı kompleksler sıcaklıkla değişebilir iletken özellik kazanmaktadırlar. Bir sıcaklık aralığında yalıtkan olan kompleks, bir başka sıcaklıkta yarı iletken, iletken veya süper iletken özelliklere sahip olabilmektedir (Masoud vd., 1986).

Barbitürik asit türevleri çok uzun yıllardır üzerlerine çok yoğun çalışmaların yapıldığı bir bileşik sınıfıdır. Basit olarak dietil malonat ile ürenin kondenzasyonu ile sentezlenir (Tüzün, 1996).

Barbitürik asit tıbbi açıdan çok önemli bir yere sahiptir. Eskiden bu yana hipnotik, anestezik, sakinleştirici olarak kullanılan barbitürik asit türevi içeren ilaçların, anti-tümör ve anti-osteoporosis etkilerinin varlığı son yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur (Douelle, 2003). Ayrıca nitrofenilhidrazon içeren barbitürik asit türevlerinin anti-kanserojen etkileri ile ilgili çalışmalar yapılmış ve anti-kanserojen ilaç olarak kullanılabilirliği üzerine çalışmalar devam etmektedir (Jursic, 2002).

Barbitüratlarda merkezi sinir sisteminde etkili olan yatıştırıcı ilaç grupları vardır. Sübstütie olmayan barbitürik asit tek başına merkezi sinir sistemi üzerinde yatıştırıcı aktiviteye sahip değildir. Fakat barbitürik asitte 5 pozisyonundaki hidrojen atomlarının ikisi de depresyon sonucunda organik guruplarla yer değiştirmesi ile yatıştırıcı aktivite gösterir (Chandra vd., 1991). Barbitürik asit ve barbitürik azo türevlerinin belirgin biyolojik özelliklere sahip olması nedeniyle diaril azo gurubu içeren barbitürik asitleri sentezlemeye yönelik çalışmalar artmıştır. Bu guruplara sahip bileşikler antifungallar ve boyaların biyolojik sistemlerinin modellerindeki kullanımı için çok dikkate değer özellikler kazandırmışlardır (Masoud, 1987).

Barbitürik asidin çeşitli donör guruplar içeren türevleri ile biyolojik olarak aktif metal kompleksleri sentezlenmiştir. Ayrıca doğada az bulunan yitrium ve toryum gibi elementlerin spektrofotometrik olarak tayin edilmesinde reaktif olarak kullanılması ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır (Amin, 2001).

Schiff baz hidrozonları analitik kimyada seçici metal ekstraksiyonuna ilaveten bazı geçiş metallere spektroskopik kararlılıklarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Salisilaldehit benzoil hidrazonunun Cu(II) kompleksi DNA sentezi ve hücre gelişiminin güçlü inhibitörü olarak görülmüştür. Hidrazonlar orta derecede

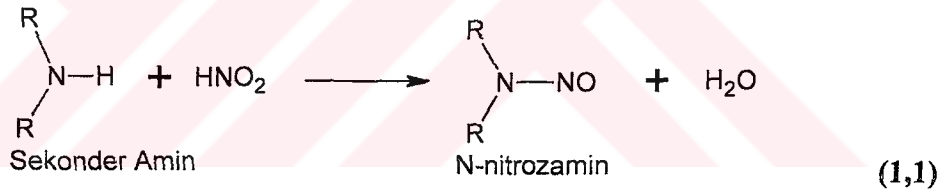
bakteriostatik aktiviteye sahiptir ve talesemi gibi genetik düzensizlikler için potansiyel oral demir bağlayıcı ilaçlar olarak araştırılmaktadır.

Hidrazon türevleri antimikrobiyal, antitüberkular, anticonvulsant ve anti-inflammatory aktivitelere sahip olduğu bilinir. Antitüberkular ve antibakteriyel etkileri çeşitli p-amino benzoik asit hidrazin aril hidrazonları göstermektedir (Komurcu vd., 1994).

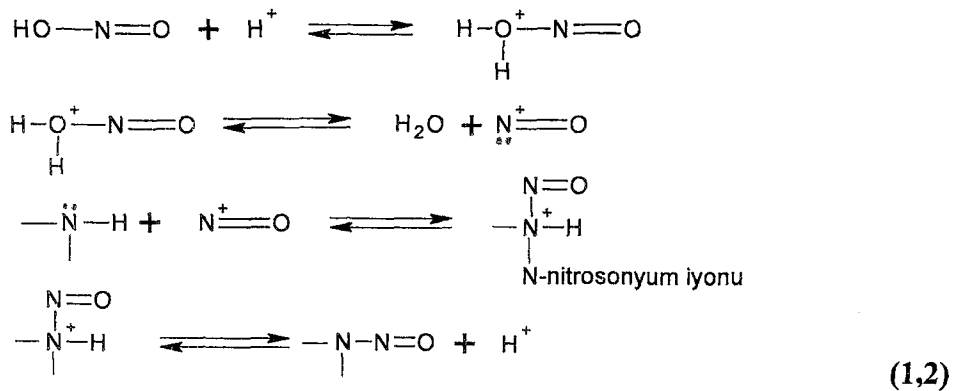
### 1.1. Diazonyum Tuzları

Aminler ile nitroz asit arasındaki reaksiyon, aminin primer, sekonder, tersiyer, alifatik ve aromatik oluşuna göre değiştiğinden, organik kimyanın ilginç reaksiyonları arasında yer alır. Bu nedenle, aromatik primer aminlerin nitroz asitle oluşturduğu diazonyum tuzlarına değinmeden önce diğer aminlerin  $\text{HNO}_2$  ile oluşturduğu ürünlere ilişkin kısa genel bilgiler vermek yerinde olacaktır.

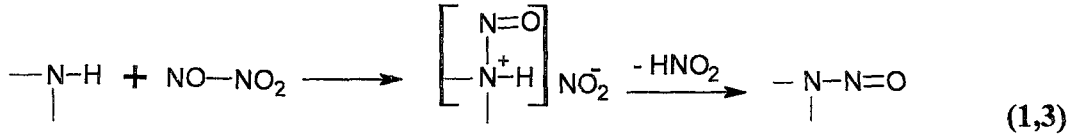
Alifatik ve aromatik sekonder aminlerin nitroz asitle reaksiyon ürünü (Reaksiyon 1,1), N- nitrozo bileşikleridir:



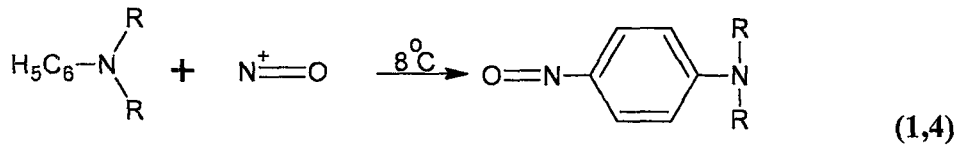
Nitroz amin oluşumu bazı araştırmacılara göre  $\overset{+}{\text{N}}=\text{O}$  üzerinden yürür (Reaksiyon 1,2):



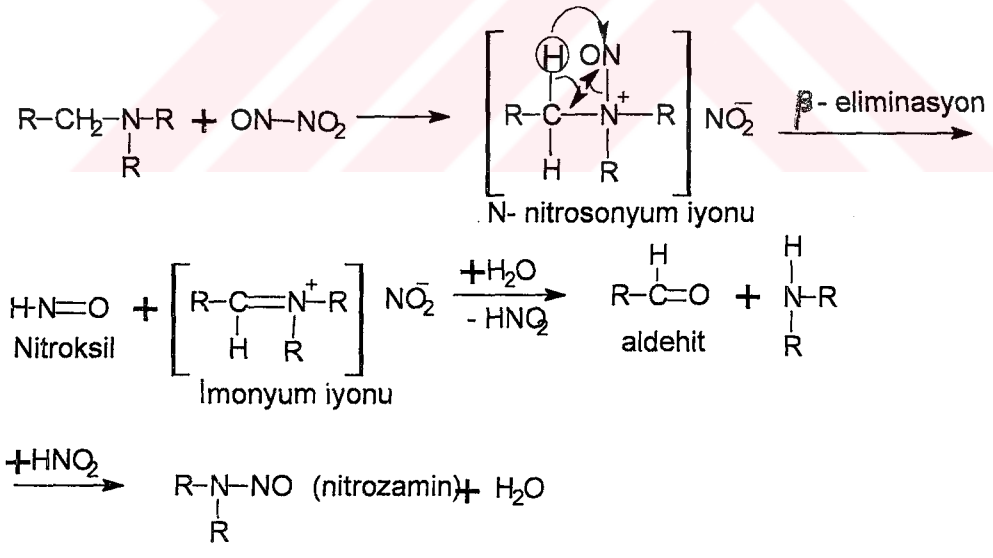
Nitrozamin oluşumunun  ${}^+\text{NO}$  yerine  $\text{ON-NO}_2$  üzerinden yürütüldüğü benimsenirse, bu oluşum şu şekilde formüllendirilebilir (Reaksiyon 1,3).



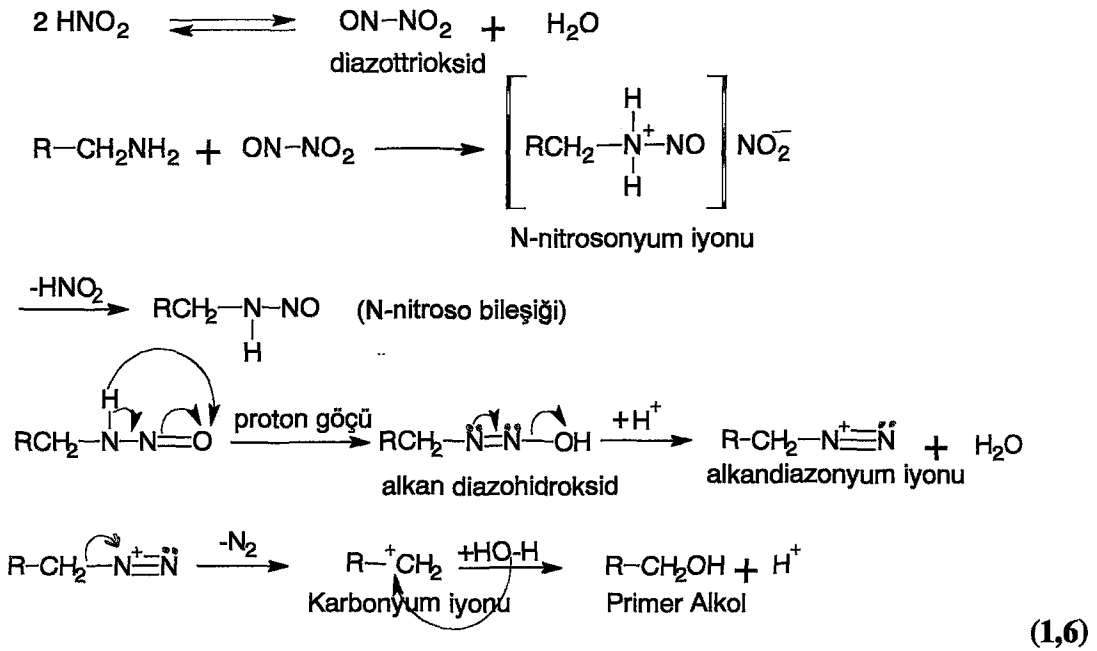
Aromatik tersiyer aminlerde azot üzerinde hidrojen bulunmadığından,  $\text{HNO}_2$  ile  $>\text{N—N=O}$  oluşmaz; ancak orta kuvvette bir elektrofil olan nitrozonyum iyonu ( ${}^+\text{NO}$ ), aromatik halkanın para konumundan süstitüsyon yapabilir (Reaksiyon 1,4).



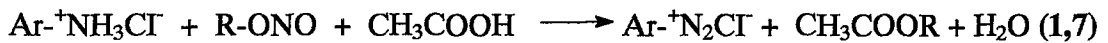
Alifatik tersiyer aminlerle, nitröz asit arasındaki reaksiyon, pH 3-6 arasında ve sıcakta yürütülürse aldehit ve sekonder amin oluşur. Burada da ilk ürün olarak N-nitrozonyum iyonu meydana gelir (Reaksiyon 1,5).



Alifatik primer aminlerle nitröz asit arasındaki reaksiyon asidik ortamda yürür ve alkol meydana gelir. Bazı araştırmacılar, bu reaksiyonda etkin rol oynayan komponentin, diazot trioksit olduğunu kabul eder (Reaksiyon 1,6).

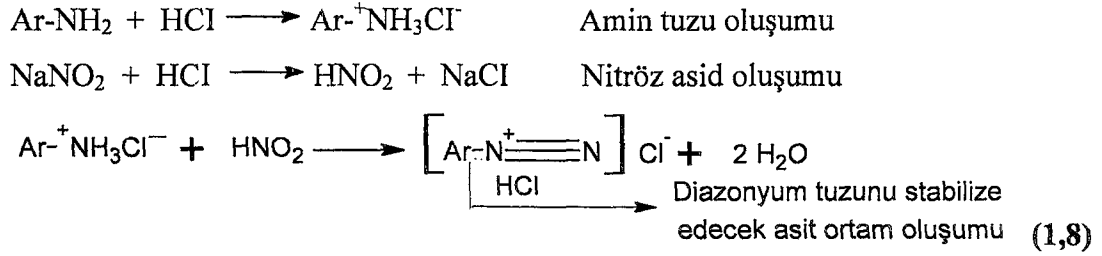


Nitröz asitin primer aromatik aminlerle verdiği reaksiyon ürünleri, arildiazonyum tuzlarıdır. Çalışmamızın ana maddelerinden olan bu tuzlar, ilk kez Griefs (1860) tarafından bulunmuştur. İyonik yapıları nedeniyle suda çözünebilen aril diazonyum tuzları, dayanıklı olmayan yapılardır; bu nedenle soğuk ortamda oluşturulur ve gereken reaksiyon, bu ortamda yürütülür. Bununla birlikte, aromatik amin tuzunun etanollü çözeltisini bir alkil nitrit ile etkileştirmek ve oluşan ürünü eterden kristallendirmek ya da eter içine dökerek katılaştırmak yoluyla, aril diazonyum tuzu katı halde de kazanılabilmektedir. Çözücü olarak glasiyel asetik asit, bazı durumlarda da dioksan kullanılır (Schoutissen, 1921) ve bu sonuncu reaksiyon, şu şekilde formüllendirilebilir (Reaksiyon 1,7):

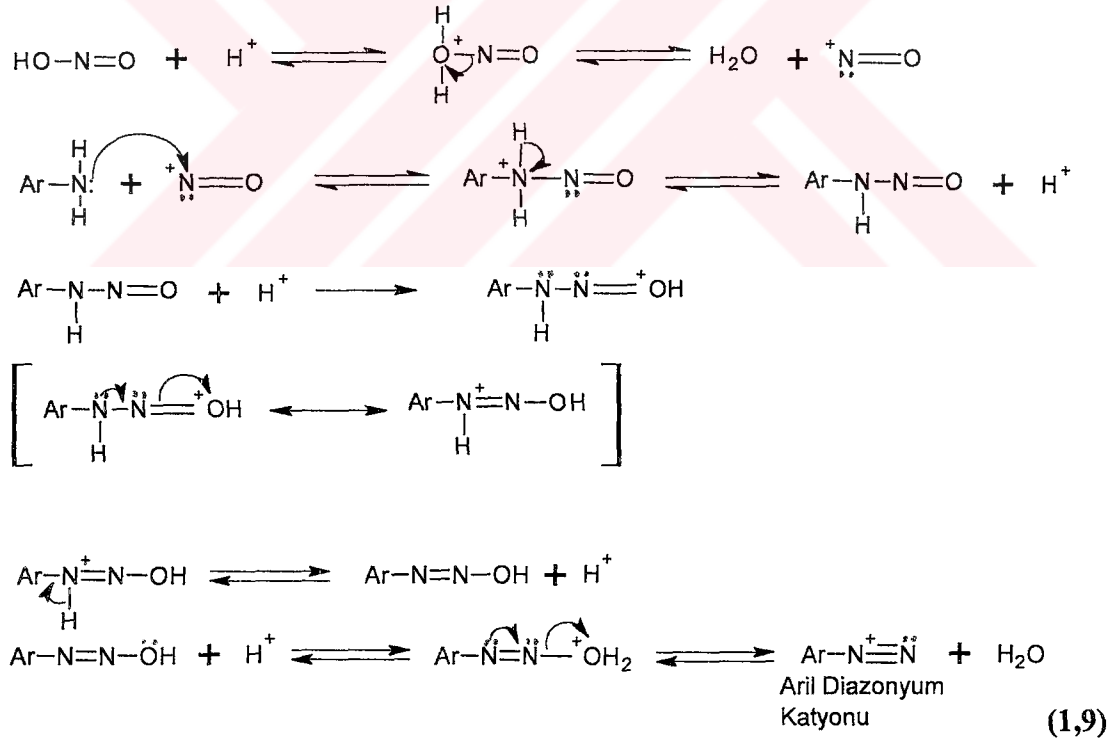


Arildiazonyum tuzlarının oluşmasında, bir mol amine karşı üç mol asit gerekmekte ve bu miktarın bir molü amini tuz haline geçirmek, bir molü sodyum nitritten  $\text{HNO}_2$  açığa çıkarmak, üçüncüsü ise diazonyum tuzunu stabilize etmek için kullanılmaktadır. Pratikte üç ekivalent asit içeren suda, bir ekivalent amini çözmek ve karışımı  $0-5^\circ\text{C}$ 'ye soğuttuktan sonra sodyum nitritin soğutulmuş sulu çözeltisi ile

muamele etmek suretiyle uygulanan bu işlem şu şekilde formüllendirilebilir (Reaksiyon 1,8):



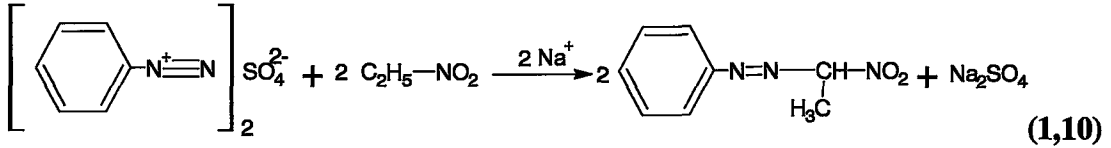
Aromatik primer aminlerin nitröz asitle verdikleri reaksiyonun mekanizması, bazı araştırmacılara göre alifatik primer aminlerinkine benzemektedir ve diazot trioksit ( $\text{ON-NO}_2$ ) üzerinden, soğukta ve asidik pH'da yürüten bu reaksiyonda arildiazonyumkatyonu ( $\text{Ar-N}^+\equiv\ddot{\text{N}}$ ) stabilize olmaktadır. Bazı araştırmacılar ise diazolama reaksiyonunun  $\ddot{\text{N}}=\overset{+}{\text{N}}=\text{O}$  aracılığı ile yürüdüğünü belirtmekte ve diazolama mekanizmasını şöyle göstermektedir (Reaksiyon 1,9).





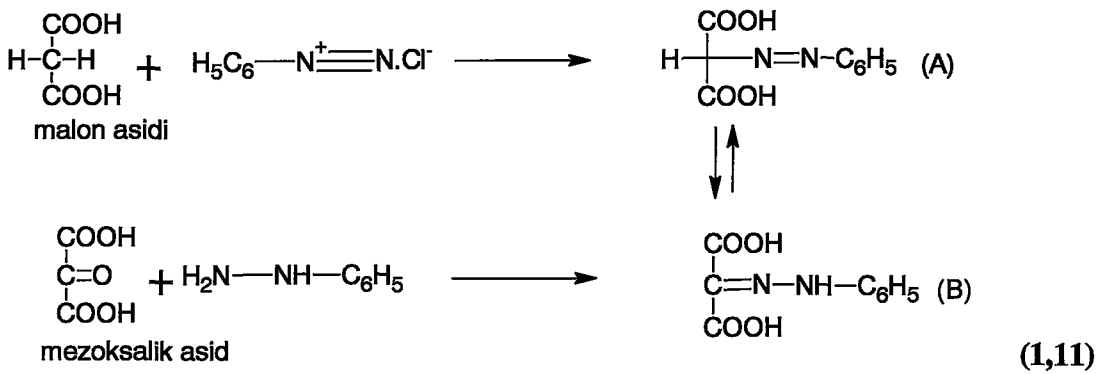
## 1.2. Aktif Alifatik C-H Bileşiklerinin Diazonyum Tuzları ile Kenetlenme Ürünleri

Meyer (1875)'in benzendiazonyum sülfat ve nitroetanı reaksiyona sokarak bir azo bileşiği elde ettiğini bildiren çalışması, arildazonyum ile aktif alifatik C-H bileşiklerinin kenetlenmelerine ilişkin ilk literatürü oluşturmuştur (Reaksiyon 1,10);



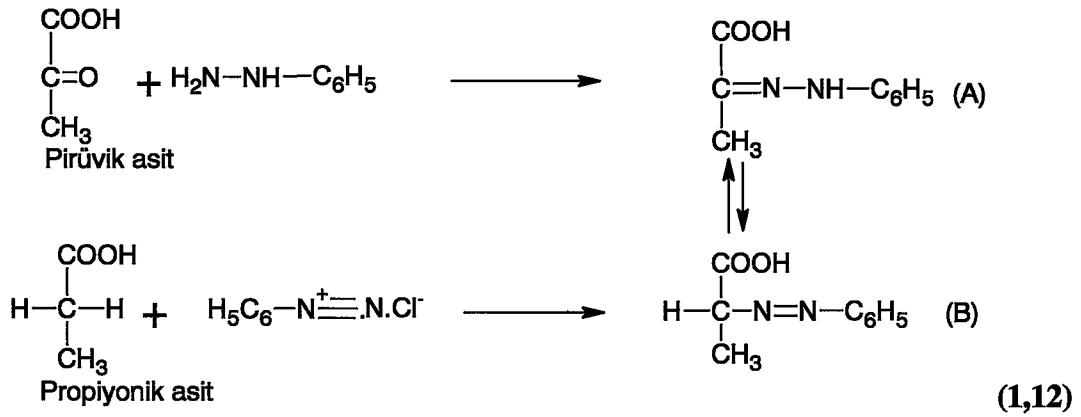
Bu bulguyu, diğer bazı nitroparafinlerin (Meyer, 1875; Meyer, 1876; Friese, 1875; Züblin, 1877) ve ayrıca etil asetoasetatın (Meyer, 1877; Züblin, 1878) arildazonyum tuzları ile kenetlenmelerini konu alan çalışmalar izlemiştir.

Gerek Meyer, gerekse onunla aynı dönemde bu konu ile ilgilenen diğer araştırmacılar, kenetlenme sonucu oluşan maddelerin  $-\text{N}=\text{N}-$  grubu taşıdıklarına inandıklarında, yapı aydınlatılmasına pek yönelmemişlerdir. Fakat Meyer'in, benzendiazonyum klorür malon asidi arasındaki kenetlenme reaksiyonundan oluşan madde (A) ile mezoksalik asid ve fenilhidrazinden elde edilen maddenin (B) aynı özelliklere sahip olduklarını bildirmesi üzerine Meyer (Meyer, 1888) (A) ile (B) nin yapı bakımından da aynı olduğunu ve bu durumun, iki formülden birinde bir hidrojen kaymasından kaynaklandığını belirtmiştir (Reaksiyon 1,11).

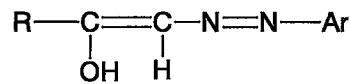


Bu alanda yaptıkları araştırmalarla kimya literatürüne kendi adları ile anılan reaksiyonu armağan etmiş olan Japp ve Klingemann da (Japp ve Klingemann, 1887) yaptıkları bir çalışma sonucunda R. Meyer'inkine benzer bir bulguyu ortaya

koymuşlar ve Fischer ile Jourdan'ın pirüvik asit ile fenil hidrazinden elde etmiş oldukları maddenin (A), kendilerini propiyonik asiti benzendiazonyum klorür ile kenetleyerek hazırladıkları madde (B) ile her yönden aynı olduklarını göstermişlerdir (Reaksiyon 1,12).



Böylece arildiazonyum tuzları ile aktif alifatik hidrojen bileşikleri arasındaki reaksiyondan oluşacak ürünlerin hangi yapıya sahip buldukları konusu, bir tartışma ortamının doğmasına neden olmuş ve bu bağlamda Beyer ve Claisen (Beyer ve Claisen, 1888), aktif C-H bileşiği olarak seçtikleri aseton, benzendiazonyum klorür ile kenetleyerek kazandıkları maddenin hidrazon yapısı taşıdığını, ancak bu bulguyu genellemenin doğru olmayacağını belirtmişlerdir. Daha sonraki yıllarda Bülow ve Ganghofer (1904) adlı araştırmacılar da bu konu ile ilgilenmişler ve karbonil grubu tarafından aktive edilmiş C-H bileşiklerinin aril diazonyum tuzları ile kenetlenme ürünlerinin genellikle hidrazon yapısında olduklarını, eğer aktif hidrojen bileşiğinin karbonil oksijeni üzerine kayabilecek bir hidrojeni varsa reaksiyon ürününün azo-enol yapısı taşıyacağını söylemişlerdir (Şekil.1.1).



**Şekil.1.1.** Aril diazonyum tuzlarının kenetlenme ürünlerinin azo-enol yapısı

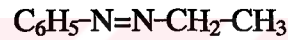
Kenetlenme ürününün yapısı ile ilgili olarak 1880'li yıllarda başlatılan tartışmanın, 1930'lu yıllara gelindiğinde hala sonuçlanmadığı ve örneğin Favrel (1930)'in bu konu ile yakından ilgilendiği görülmektedir. Favrel, bir hidrojeni alkil

gurubu ile süstittö edilmiş asetoasetik-, malonik- ve siyano- astik asitleri alarak bunları arildiazonyum tuzları ile kenetlemiş ve reaksiyonun üç evreli olarak yürüdüğünü, ilk iki evrede azo bileşiklerinin oluştuğunu, üçüncü evrede ise azo bileşiklerinin molekül içi bir değişme sonucunda hidrazon şekline tautomerize olduğunu bildirmiştir.

Yapı aydınlatılması çalışmalarında UV bulgularından yararlanmayı düşünen araştırmacılarından Stevens ve Ward (Stevens ve Ward, 1924), asetaldehidfenil hidrazonu (A) ile benzenazoetanın (B) (Şekil 1.2.) UV spektrumlarını karşılaştırmışlar ve (B) nin (A) ile aynı yapıda olduğunu; Fodor ve Szorvas da (Fodor ve Szorvas, 1943) aynı konuda yaptıkları bir çalışmanın UV bilgilerine dayanarak, kenetlenme ürününü hidrazon formu taşıdığını saptamışlardır.



(A)



(B)

**Şekil.1.2.** Asetaldehidfenil hidrazonu (A) ve benzenazoetan (B)

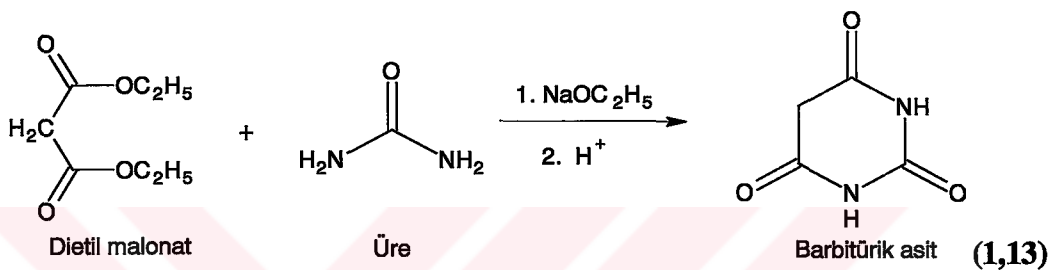
Aril diazonyum tuzlarının, aktif alifatik C-H komponentleri ile kenetlenme ürünlerinin yapısı için literatür kaynaklarına (Ergenç, 1975; Ergenç, 1976; Ergenç, 1980; Ergenç, 1981) dayanarak aşağıdaki saptamalar yapılabilir:

- a) Aktif hidrojen komponentinde kenetlenme metil (-CH<sub>3</sub>) ya da metilen (-CH<sub>2</sub>-) karbonu üzerinden yürürse ürün, hidrazon, >C=N-NH- yapısındadır.
- b) Arildiazonyum tuzu, bir metinil (-CH-) karbonu ile kenetlendiği takdirde azo, C-N=N-, yapısı meydana gelir.
- c) Aktif hidrojen komponenti metinil (-CH-) şeklinde olmakla birlikte, atanabileceği uygun bir gruba sahip bulunuyorsa, bir Japp-Klingemann (Japp-Klingemann, 1887) reaksiyonu yürüyecek ve son ürün yine hidrazon yapısı taşıyacaktır.

### 1.3. Barbitüratlar

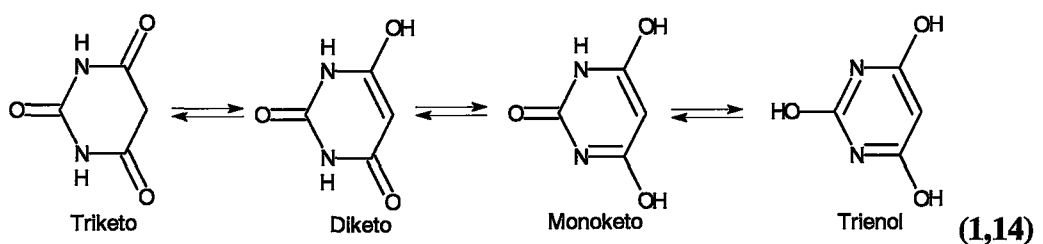
#### 1.3.1. Barbitürik asit ve özellikleri

Bu çalışmada diazonyum tuzlarının kenetlenmelerinde reaksiyonu başlatan ve yönlendiren aktif alifatik C-H komponentine sahip bileşik olarak barbitürik asit kullanılmıştır. Aktif alifatik C-H bileşiklerinin en önemli özellikleri asit karakter göstermeleridir.



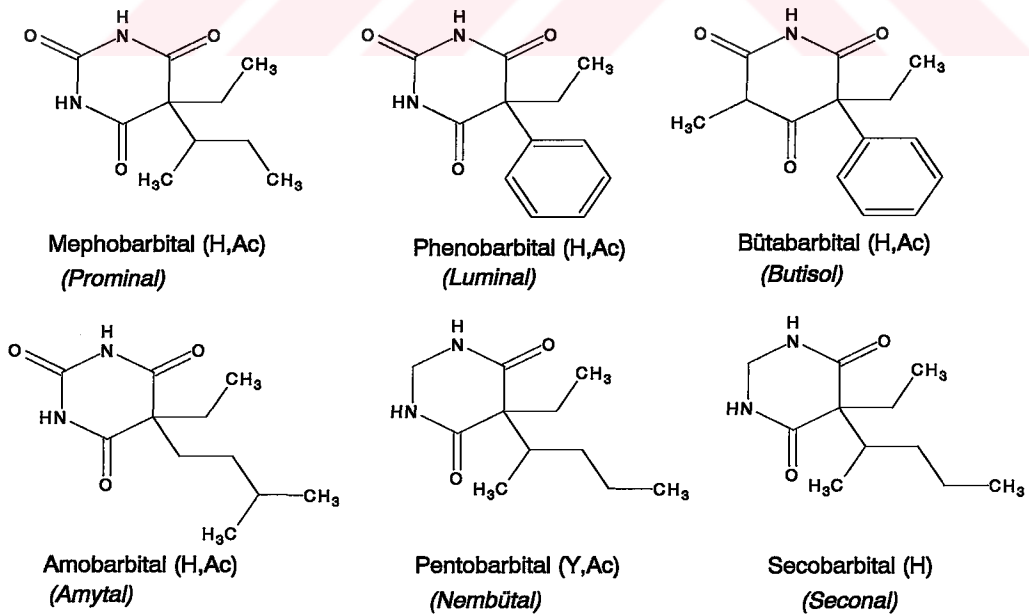
Barbitürik asit erime noktası 252–253 °C olan suda ve sıcak alkolde çözünen asetik asitten daha kuvvetli asitliğe sahip ( $pK_a = 4.01$ ) beyaz renkli kristalli bir bileşiktir. Temel olarak dietil malonat ve ürenin kuvvetli bazik ortamda kondenzasyonu yoluyla sentezlenir (Reaksiyon 1,13), (Vogel,1989).

Bu sentez ilk defa 1864 yılında Adolf Von Bayer tarafından gerçekleştirilmiştir. Bir bayan ismi olan barbara ile üre kelimelerinin birleşmesi ile oluşmuş barbiturate adı kabul görmüş ve yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ama sistematik olarak pirimidin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion olarak isimlendirilir. Adolf Von Bayer daha sonraki yıllarda Organik Kimya alanında Nobel ödülü almıştır (Westhorpe ve Ball, 2002). Barbitürik asit tautomerlik gösterir. Bu sayede triketo, diketo, monoketo ve trienol şeklinde bulunabilir (Reaksiyon 1,14), (Tüzün, 1989).



Barbitürük asit tıbbi açıdan inerttir. Sentezi yapıldıktan sonra uzun yıllar pek ilgi çekmemiştir ve üzerine yoğun bir çalışma yapılmamıştır. 1882 yılında Alman Kimyacı Hermann Emil Fischer 5,5 dietil barbitürük asiti (veronal) sentezlemiştir. Bu bileşik üzerine yapılan çalışmalar sonucu sakinleştirici özelliği bulunmuş ve uzun yıllar bu amaçla kullanılmıştır. Bu ve benzeri tıbbi özelliklerinin keşfedilmesinden sonra barbitüratlar üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Temel moleküle bağlı bulunan hidrokarbon zincirini değiştirerek yeni barbitürat molekülleri oluşturulmuş ve moleküle farklı etkinlikler kazandırılmıştır. Örneğin alkil zinciri beş karbondan daha uzunsa hipnotik aktivitenin azaldığı bunun yanında konvulsant aktivitenin arttığı görülmüştür. Yağdaki çözünürlüğü artırıcı grupların varlığının hipnotik aktiviteyi artırıcı etki gösterdiği görülmüştür. (Westhorpe ve Ball, 2002). Ayrıca barbitüratların anti-tümör (Gulliya,1999) ve anti-osteoporosis (Sakai ve Satoh, 2000) etkileri de tespit edilmiştir. Tıbbi açıdan yaygın olarak kullanılan bazı barbitürük asit türevleri ve kullanım alanları Tablo 1.1.'de verilmektedir.

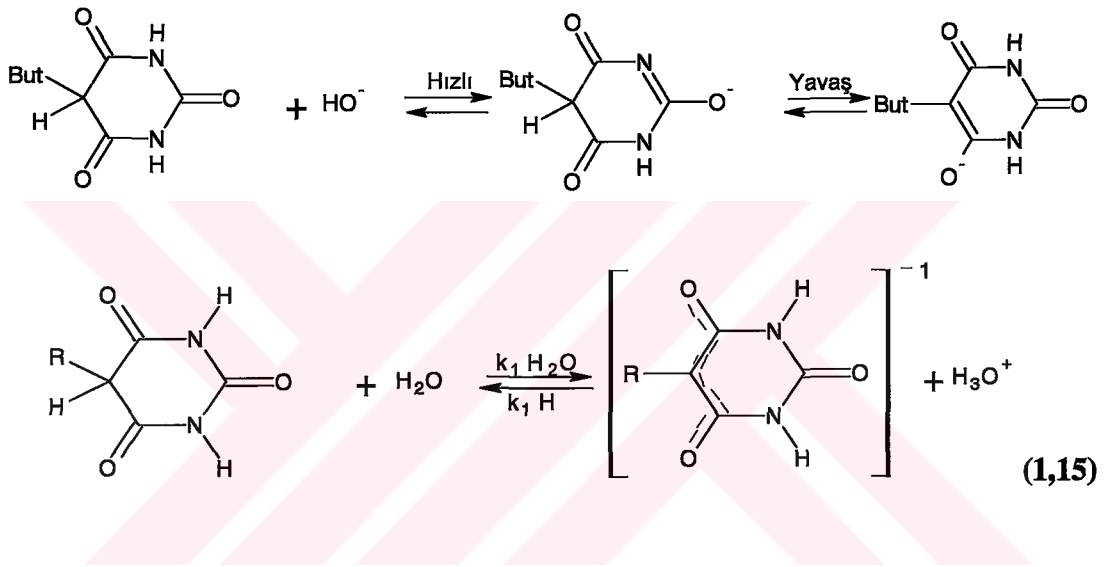
**Tablo.1.1.** Bazı barbitürük asit türevleri (kullanım alanları)



H= Hipnotik; Y= Yatıştırıcı; Ac= Antikonvulsant; A= Anestezik

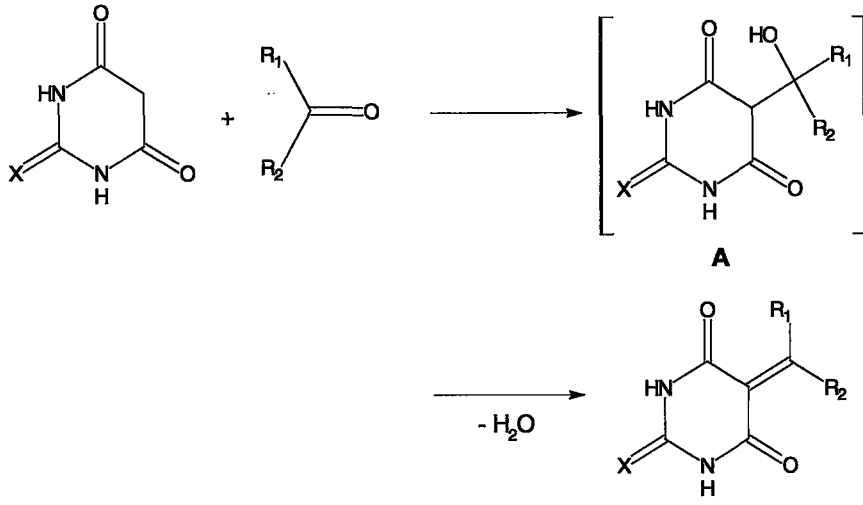
### 1.3.2. Barbitürük asitin asitliği

Barbitürük asitin yapısındaki iki protonun transferi üzerine ilk klasik çalışmalar Eigen, Ilgenfritz ve Kruse tarafından yapılmıştır. Daha sonraları Koffer ve P-Jump ve kondüktimetrik tayin ile bazı barbitürük asit türevlerini incelemiştir. Barbitürük asit molekülünün bazik ortamda ve sulu ortamdaki iyonlaşma dengesi Reaksiyon 1,15'de verilmektedir (Buckingham et.al., 1984; McKeowen, 1980).

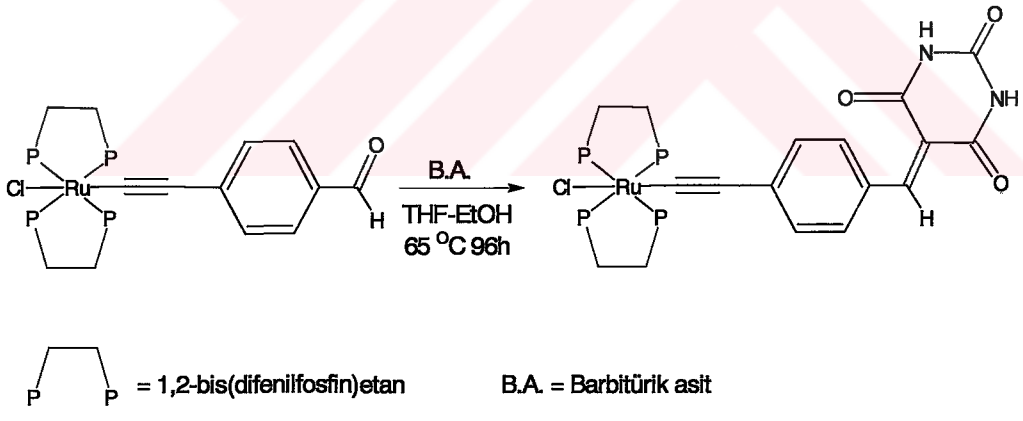


### 1.3.3. Barbitürük asitin reaksiyonları

Barbitürük asitin 2-tiyo ve 2-seleno türevleri reaksiyonlarında çoğunlukla karbon nükleofili olarak davranır. En önemli reaksiyonlarından birisi karbonil bileşikleriyle olan reaksiyonlarıdır (Reaksiyon 1,16). Örneğin aromatik aldehitlerle veya heteroaromatik aldehitlerle yüksek verimde 5-arilmetilen barbitürük asit veya 5-heteoarilmetilen barbitürük asit oluştururlar.



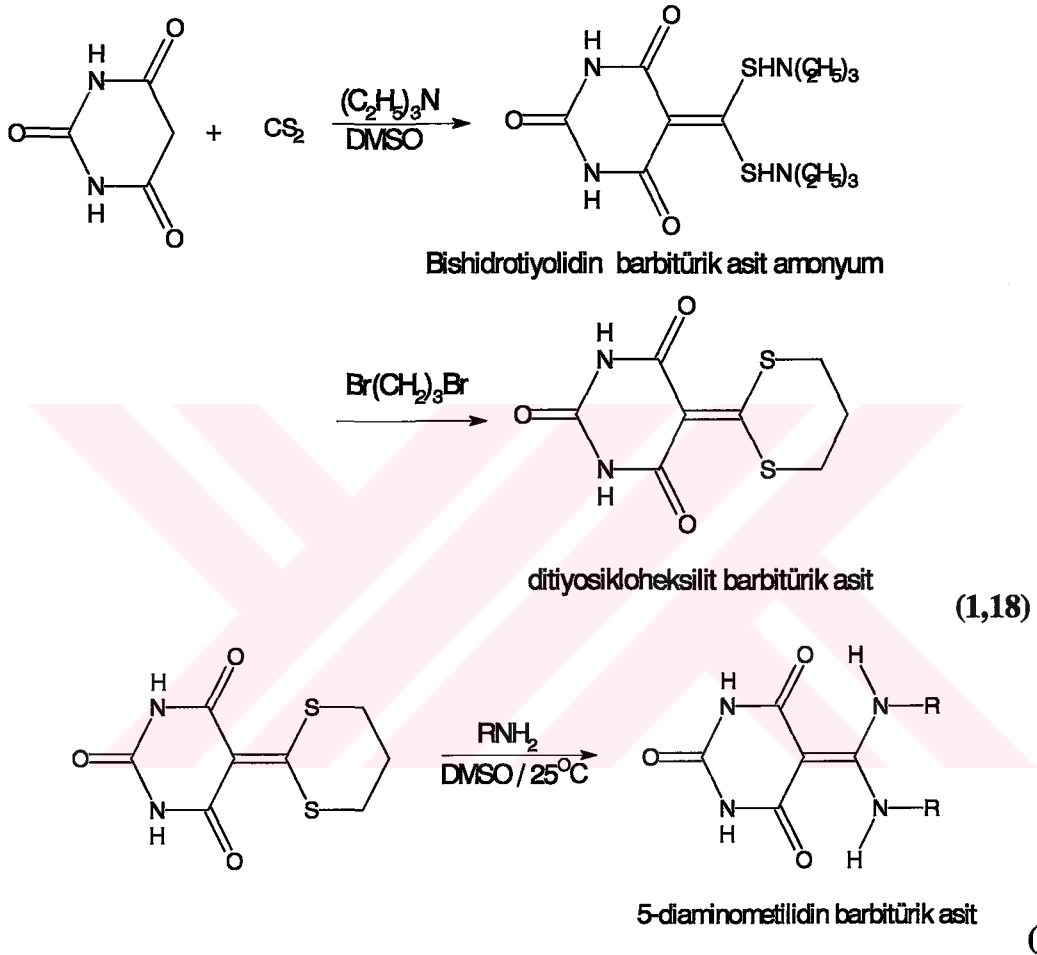
Burada ara ürün olarak gösterilen  $\alpha$ -hidroksimetil türevi (A) bazı çalışmalarda izole edilebilmiştir (Moskvin vd, 2001). Bu tip reaksiyonlara “Knoevenagel Kondenzasyonu” da denir. Son yıllarda bu konuda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Örneğin Fillaut vd (2001), rutenyum- $\alpha$ -asetilenit türevi ile barbitürik asitin reaksiyonuyla rutenyum- $\alpha$ -asetilenit ve barbitürik asit içeren bir kondenzasyon türevi sentezlemişlerdir (Reaksiyon 1,17).



Barbitürik asitin Knoevenagel Kondenzasyonuna benzer başka bir reaksiyonu da karbondisülfürle ve karbodiimidlerle olan reaksiyonlarıdır. Karbondisülfürle olan reaksiyonu ilk olarak Jensen ve Henriksen (1968) tarafından gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan bishidrotiyolidin barbitürik asitin sodyum tuzunu 1,3-dibrom propan ile reaksiyona sokmuş ve düşük verimle ditionosikloheksilid barbitürik asiti sentezlemiştir (Reaksiyon 1,18). Daha sonraları Huang ve Chen (1986), bu

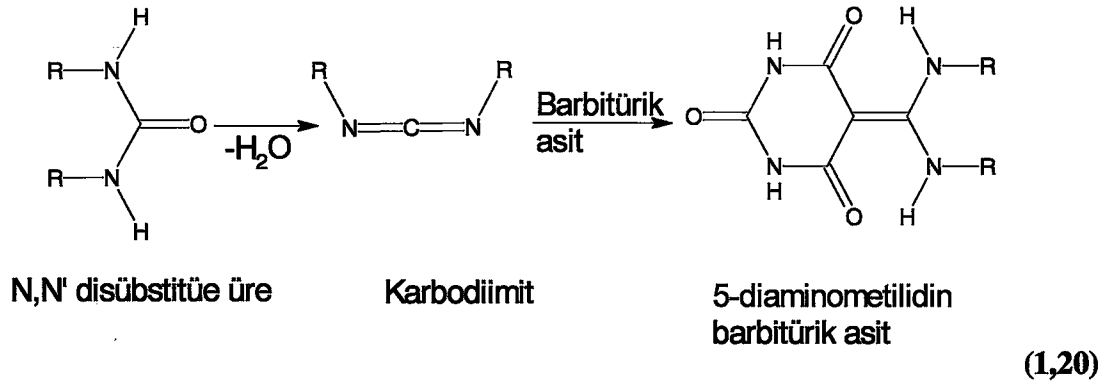
reaksiyonda katalizör olarak kullanılan baz ve çözücüyü değiştirerek ditiyosikloheksilid barbitürik asiti daha yüksek verimle sentezlemişlerdir.

Figuroa-Villar vd. (2001), Huang ve Chen (1986) tarafından sentezlenen ditiyosikloheksilid barbitürik asit ile primer aminleri reaksiyona sokmuş ve 5-diaminometilidin barbitürik asit türevleri sentezlemişlerdir (Reaksiyon 1,19).

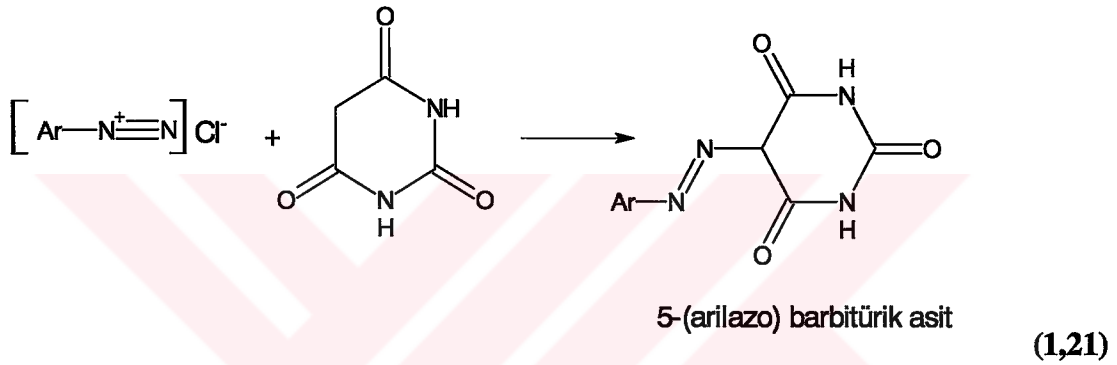


Dietil malonat gibi aktif metilen grubu taşıyan bileşikler, üreden su çekilmesiyle elde edilen karbodiimitle yüksek sıcaklıklarda bir kondenzasyon ürünü verirler (Gompper ve Kuntz,1985). Bu reaksiyondan yola çıkarak, aktif metilen grubuna sahip barbitürik asidin de bu tip reaksiyonlar vereceğini düşünen Jursic vd (2003), Figuroa-Villar vd (2001)'nin birkaç basamakta sentezini gerçekleştirdikleri 5-diaminometilidin barbitürik asit türevlerinin sentezini barbitürik asit ile karbodiimitle direk reaksiyonuyla tek basamakta gerçekleştirmişlerdir (Reaksiyon 1,20).

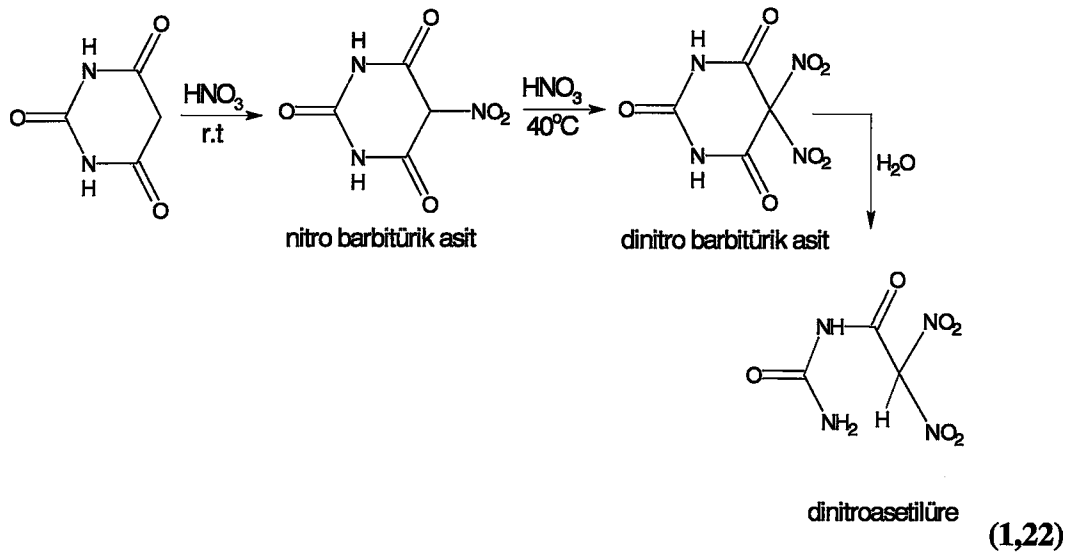




Barbitürik asit türevlerinin bir diğer reaksiyonu da kenetleme reaksiyonlarıdır. Kararsız yapıdaki diazonyum klorür tuzları barbitürik asitteki aktif metilen grubuna kenetlenmesiyle bu reaksiyon meydana gelir (Reaksiyon 1,21), (Masoud vd, 1988).



Sentezlenen 5-(arilazo) barbitürik asit türevlerinin, boyar madde ve spektrofotometrik analiz reaktifi olarak kullanılabilirliği oldukça yoğun bir şekilde araştırılmaktadır (Amin vd 2001; Song vd 2002).



Barbitürük asit oda sıcaklığında dumanlı nitrik asitle muamele edildiğinde beş pozisyonundan nitrolamaya uğrar. Bu reaksiyon uzun zamandır bilinen bir reaksiyondur. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 40°C ye çıkartıldığında 5,5-dinitro barbitürük asit oluşur. Oluşan bu dinitro ürünü nükleofillere karşı oldukça hassastır ve su ile oda sıcaklığında hemen hidroliz olur ve karbondioksit ayrılmasıyla dinitroasetilüre oluşur (Reaksiyon 1,22) (Langet vd, 2000).



## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Bu çalışmada benzoik asit p-amino-[fenil metilen] hidrazit ve benzoik asit p-amino-[(hidroksi fenil) metilen] hidrazitin diazonyum tuzları ile barbitürik asit ve 1,3 dimetil barbitürik asitin reaksiyona sokulmasıyla literatürde bulunmayan dört yeni diazonyum bileşiği sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri izole edilerek, yapıları ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir.

Bu konu ile ilgili olarak daha önce yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir:

Chandra ve Ghosh (1991), çalışmalarında, 1,3-diaril barbitürik asit ile p-aminoazobenzen ve o-aminoazotoluenin reaksiyonu sonucu, 1,3-diaril-1,3-dihidroksi-1H,3H,5H-5-[4-(arilhidrazon)benzenazo] pirimidin-2,4,6-trion isimli diazo bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerde diazo kısmına sahip pirimidintrionlarda termal ve <sup>1</sup>H NMR spektral çalışmaları sonucu, bu bileşiklerde β azotunun hidrojeni ve barbitürik asit kısmının komşu oksijen atomu arasında güçlü hidrojen bağı gösterdiği görülmüştür.

Mamdouh ve İbrahim (1986), o-metoksi anilin, anilin, o-metil anilin ve o-nitro anilin ile barbitürik asit reaksiyonundan elde edilen ligandların La(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) komplekslerini sentezlemiş ve bu komplekslerin potansiyometrik titrasyon yöntemi ile kararlılık sabitlerini tayin etmişlerdir.

Ertan ve Gürkan (1997), para ve meta konumlu sübtütient içeren anilinler ile 3-siyano-6-hidroksi-4-metil 2-(1H) piridonun kenetlenmesinden azo piridon serisi ve bu boyaların Cu(II) komplekslerini sentezlemişler ve elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H NMR ve UV-visible yöntemleri ile azo boya ve komplekslerini karakterize etmişlerdir. Azo boyalarının ayrışma sabitleri ve komplekslerin yapısal değişimleri spektrofotometrik olarak tayin edilmiş ve bu parametreler üzerine sübtütient etkileri tartışılmıştır.

Amin ve Mohammed (2001), 5-(2',4' dimetil fenil azo) 6-hidroksi pirimidin-2,4-dion ve 5-(4'-nitro-2',6'-diklorofenilazo) 6-hidroksi pirimidin-2,4-dion ligandlarını elde etmiş ve elde edilen ligandların toryum ve eser elementlerin aynı anda spektrofotometrik belirlenmesinde kullanımını araştırmıştır. Yine Amin vd (2003) bir başka çalışmada barbitürik asit ile anilin türevlerinden elde edilen pirimidin azo boyaları ile itriyum elementinin spektroskopik yöntemle belirlenmiştir. Uygulanan spektroskopik yöntemde pH, konsantrasyon, çözücü miktarı gibi parametrelerin

etkileri de araştırılmıştır. Toryumun spektroskopik belirlenmesi için daha önceden kullanılmış yöntemler ile karşılaştırılması yapılmıştır. Her iki çalışma sonucunda da elde edilen ligandların eser elementlerin spektroskopik yöntem olarak kullanılabilir olduğu sonucu ortaya koyulmuştur.

Masoud vd. (2003), barbitürik asit ve tiyobarbitürik asitin 2-amino pridin, 2-amino pyrazine ve 2-amino benzotiyozol ve 5-amino1,3,4- tiyodiazol ile reaksiyonundan diazo bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen bu ligandların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerini sentezlemiş, komplekslerin yapılarının tetrahedral olduğunu söylemiştir. ESR ölçümleri ile ligandlar ve metal iyonları arasındaki bağlanmalar açıklanmıştır. İletkenlik ölçümleri ligandların ve komplekslerin yarı iletken oldukları sonucu ortaya konulmuştur. Termal reaksiyonların türü ve aktivasyon enerjileri DTA yöntemi ile hesaplanılmıştır.

Masoud vd. (2002), 2-amino tiyazol ile barbitürik asit, urasil, tiyourasil, sitrazinik asit, kromotropik asit, gallik asit, pirogallol, salisilik asitin diazo bileşikleri ve Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerini sentezlemiştir. Bu bileşiklerin yapıları IR, <sup>1</sup>H NMR ve elektronik absorpsiyon spektrumlarına pH'ın etkilerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır. İyonizasyon türleri, elektronik geçişleri ve ayrışma sabitleri irdelenmiştir. Komplekslerin stokiyometrilere 1:1, 2:1 ve 3:2 (M/L) olduğu ortaya çıkartılmıştır. Detaylı DTA termogramları elde edilmiş ve sonuçlar tartışılmıştır.

Küçüküzgel vd (1999), çeşitli 2,3,4 pentantrion-3-[4-[(5-nitro-2-furil/piridil/substitute fenil)metilen]hidrazino karbonil]fenil] hidrazonlar 0-5 °C'de 4-amino benzoikasit- [5-nitro-2-furil/piridil/sübstitüe fenil)metilen] hidrazitlerin diazonyum tuzları ile asetil asetonun reaksiyonları ile sentezlenilmiştir. Bu bileşiklerin yapıları spektral yöntemler kullanılarak belirlenmiş ve sentezlenen diazo bileşiklerinin antimikrobiyel aktiviteleri araştırılmıştır.

Masoud vd. (2004), barbitürik asit, tiyobarbitürik asit, tiyourasil, sitrazinik asit ve disodyum kromat'ın [o-karboksi fenil azo] kısmılı ligandların sentezi yapılmıştır. Elde edilen ligandların Cu(II), Ni(II), Co(II) kompleksleri elde edilmiş ve komplekslerin bağlanma biçimleri, stokiyometrilere elementel analiz, NMR, UV-Vis, IR ve ESR sonuçları değerlendirilerek tespit edilmiştir. Azo ligandlarının ayrışma sabitleri spektrofotometrik metotlardan yararlanılarak hesaplanmıştır.

Yapılan bu çalışmaların ışığında, barbitürik asit, 0–5 °C’de ve pH 9-10’da benzoik asit p- amino-[(fenil/ p-hidroksi fenil)metilen] hidrazitin diazonyum tuzları arasındaki reaksiyondan aril diazonyum bileşiklerinin sentezi gerçekleştirildi. Barbitürik asitin diazonyum bileşiklerinin komplekslerinin sentezinde metal klorür tuzları kullanıldı ve pH ayarı trietilamin ile yapıldı.



### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Kimyasal maddeler Merck, Fluka, Carlo Erba, Sigma firmalarından temin edilmiştir.

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak kullanılan p-amino benzoik asit hidrazit, Benzoik asit p-amino [(substütie fenil) metilen] hidrazit (Komurcu vd., 1994), Aril diazonyum tuzları (Küçükgülzel vd., 1999) literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir. Ayrıca gerekli olan bazı ara maddelerde laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir.

#### 3.2. Kullanılan Aletler

**İnfrared spektrofotometresi:** IR spektrumları Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Pye-Unicam SP 1025, Mattson 1000 FTIR, model spektrofotometrede KBr pellet ile çekirtilmiştir.

**Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi:** <sup>1</sup>H NMR spektrumları Ankara TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvar'ında Bruker Avance DPX-400 model cihaz ile yaptırılmıştır.

**Erime Noktası Tayin Cihazı:** Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Muğla üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Büchi SMP-20 model cihaz ile bakılmıştır.

**Atomik Absorpsiyon spektrofotometresi:** Sentezlenen komplekslerin metal miktarlarına, Muğla üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde GBC Avanta model atomik absorpsiyon spektrofotometresinde bakılmıştır.

**Elementel Analiz:** Sentezi yapılan bileşiklerin elementel analizleri Ankara TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarın'da yaptırılmıştır.

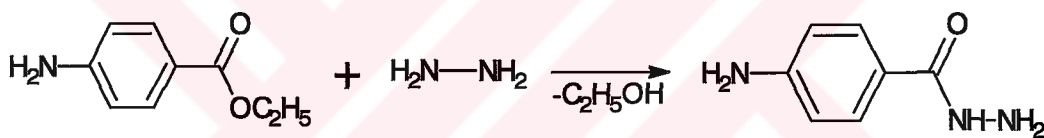
**Kütle Spektroskopisi (MS):** Sentezlenen bileşiklerin LC/MS kütle spektrumları Ankara TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarın'da alınmıştır.

**UV-Visible Spektrofotometre:** Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektrumları Muğla Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Shimadzu marka UV-1601 model UV-Vis spektrofotometre ile çekilmiştir.

**Magnetik Susseptibilite:** Komplekslerin magnetik süseptibiliteleri Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Sherwood Scientific MXI model Gouy magnetic susseptibilite Terazisi ile yapıldı.

### 3.3. Deneysel Bölüm

#### 3.3.1. p- Amino benzoik asit hidrazit sentezi

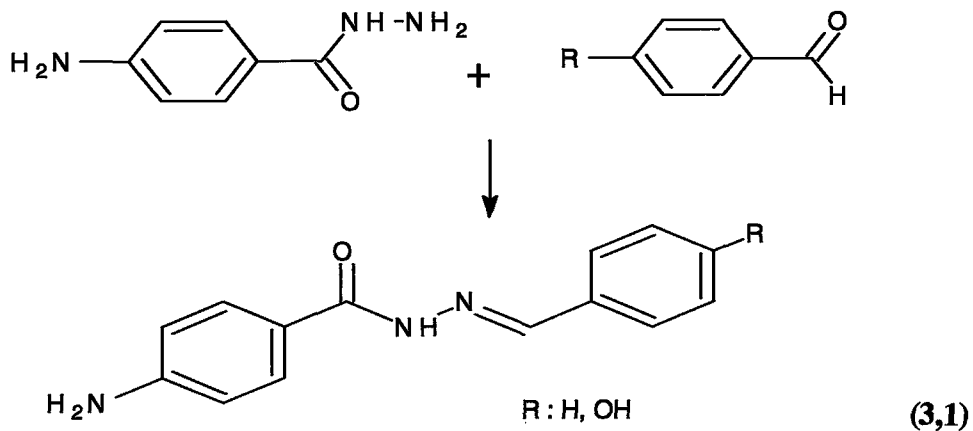


10 g etil p- amino benzoat ve (15 mL, %64) hidrazin hidrat, 130 °C'de 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışıma, 6 mL etanol ilave edildi ve geri soğutucu altında 30 dk. daha kaynatıldı. Elde edilen çökelek süzüldü, bol su ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı. (Erime Noktası: 215–217 °C).

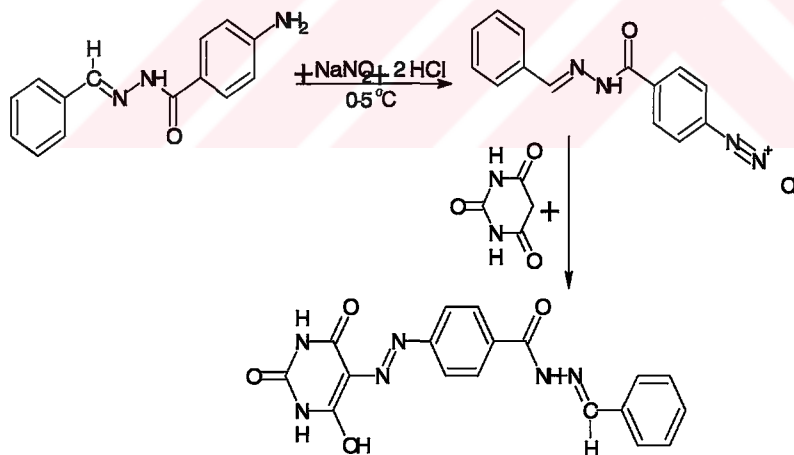
#### 3.3.2. Aromatik primer aminlerin sentezi

0,01 mol (1,51 g) p- amino benzoik asit hidrazit yaklaşık 90 ml etanolde çözüldü ve bu çözeltiye 0,01 mol aldehit (benzaldehit veya p-hidroksi benzaldehit) ilave

edildi. Karışım geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Soğuduktan sonra, karışım süzüldü, soğuk su ile yıkandı ve etanolden kristallendirildi (Reaksiyon 3.1.)



### 3.3.3. 5-[[[4-(fenil)metilen]hidrazinokarbonil]fenilazo]6-hidroksipirimidin-2,4-dion Sentezi (HL<sub>1</sub>)



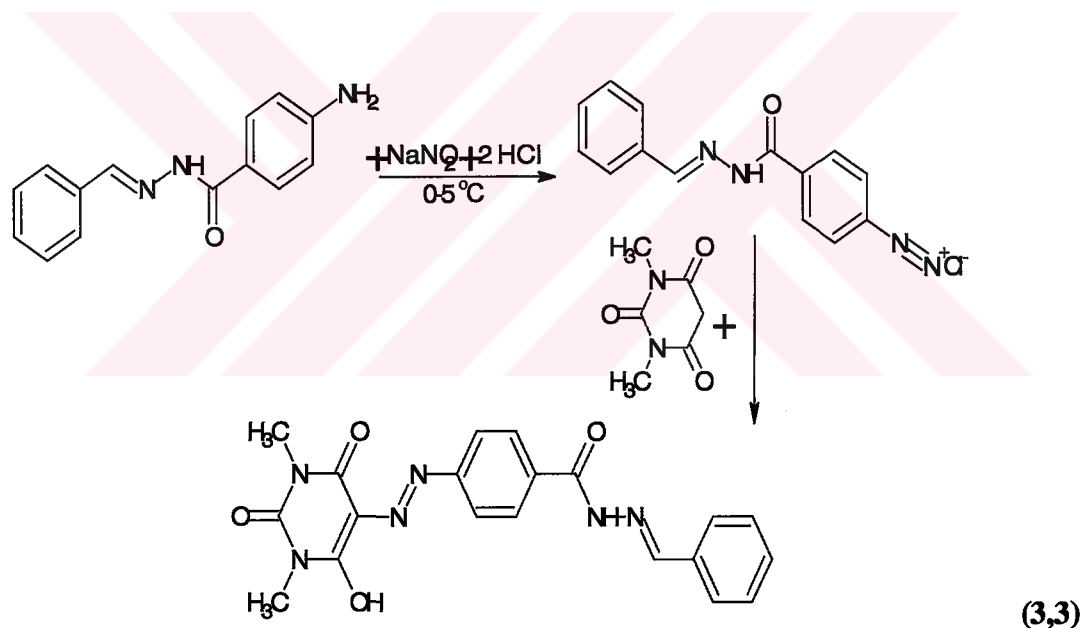
(3,2)

5 mmol (1,195 g) benzoik asit p- amino-[(fenil)metilen] hidrazit alınarak 20 mL saf su içerisine konulup tuz-buz banyosunda sıcaklık 0-5 °C'ye gelene kadar karıştırıldı ve sonra 1,2 mL ( 0,01 mol ) HCl süspanse çözelti üzerine ilave edildi.



Daha sonra 5 mL saf suda çözünen 5 mmol (0,345 g)  $\text{NaNO}_2$  çözeltisi soğutulurak, çözeltiliye damla damla ilave edildi. Bu çözelti yaklaşık 30 dk.  $0-5\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırıldı. Elde edilen diazonyum tuzu çözeltisi, 40 ml saf suda çözünmüş 15 mmol (1,6 g)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  içerisine 75 mL saf suya 5 mmol (0,64 g) barbitürik asit ilave edilerek hazırlanmış ve sıcaklığı  $0-5\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutulmuş karışıma kısım kısım ilave edildi. Bu karışımın pH'ı 9-10'da tutularak sıcaklık  $0-5\text{ }^\circ\text{C}$  arası olacak şekilde 6 saat karıştırıldı. Daha sonra karışımın pH'ı % 10'luk HCl ile yaklaşık 6'ya ayarlanarak bir gece buzdolabında bekletildi. Elde edilen çökelek süzüldü, birkaç defa su ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Ham ürün sıcak suda ve asetonda yıkanarak, kahverengi renkli ürün elde edildi (Reaksiyon 3.2.). Verim (%68)

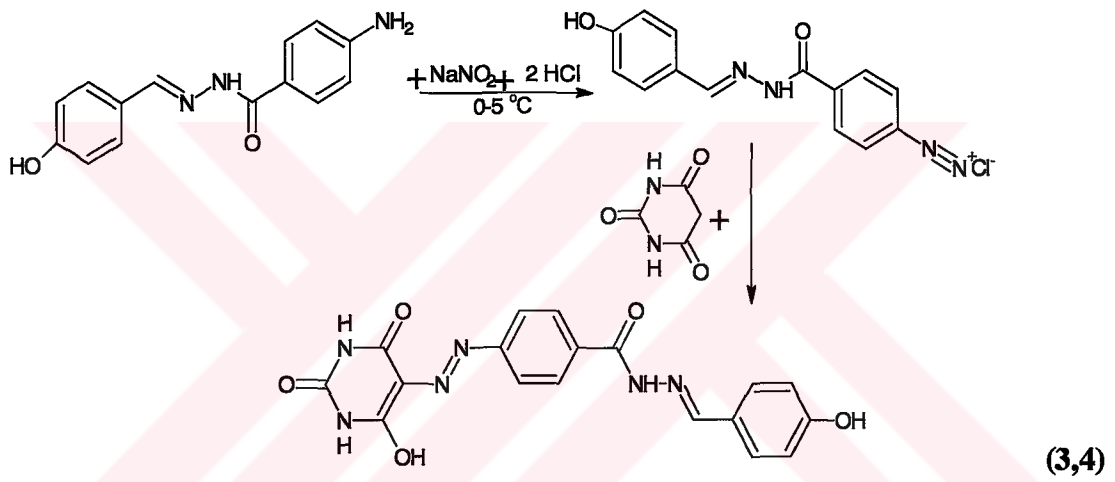
### 3.3.4. 5-[[4-(fenil)metilen]hidrazinokarbonil]fenilazo}6-Hidroksi 1,3-dimetil Pirimidin -2,4-dion Sentezi ( $\text{HL}_2$ )



5 mmol (1,195 g) benzoik asit p- amino-[(fenil)metilen] hidrazit 20 ml saf su içerisine konup tuz buz banyosunda sıcaklık  $0-5\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye gelene kadar karıştırıldı ve sonra 1,2 mL (0,01 mol) HCl süspanse çözelti üzerine ilave edildi. Daha sonra 5 mL saf suda çözünen 5 mmol (0,345 g)  $\text{NaNO}_2$  çözeltisi soğutulurak, çözeltiliye damla damla ilave edildi. Bu çözelti yaklaşık 30 dk.  $0-5\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırıldı. Elde edilen diazonyum tuzu çözeltisi, 40 ml saf suda çözünmüş 15 mmol (1,6 g)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

içerisine 75 mL saf suda 5 mmol (0,78 g) 1,3 dimetil barbitürik asit ilave edilerek hazırlanmış ve sıcaklığı 0–5 °C'ye soğutulmuş karışıma kısım kısım ilave edildi. Bu karışımın pH'ı 9-10'da tutularak sıcaklık 0–5 °C arası olacak şekilde 6 saat karıştırıldı. Daha sonra karışımın pH'ı % 10'luk HCl ile yaklaşık 6'ya ayarlanarak bir gece buzdolabında bekletildi. Elde edilen çökelek süzüldü, birkaç defa su ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Ham ürün sıcak suda ve asetonda yıkanarak, sarı renkli ürün elde edildi (Reaksiyon 3.3.). Verim (%65).

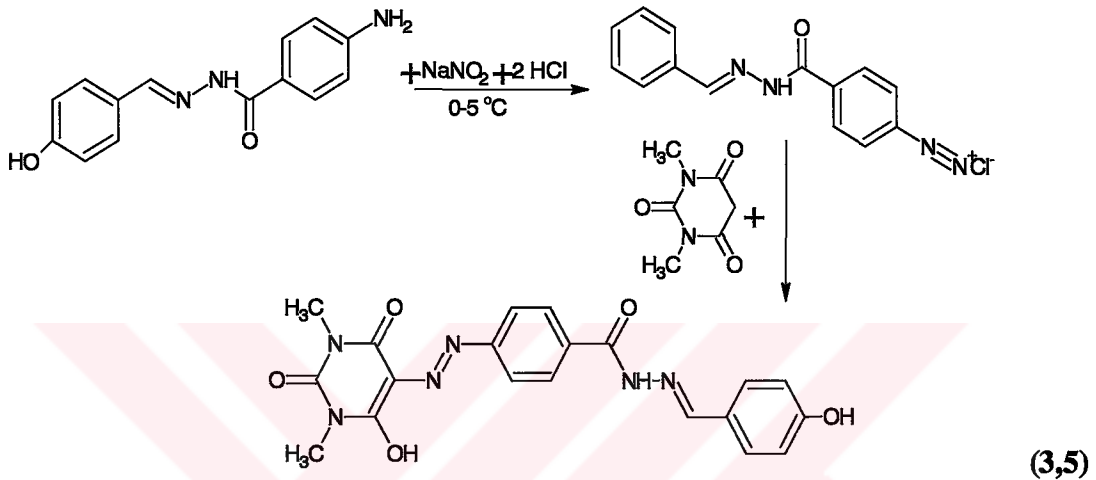
### 3.3.5. 5-[[[4-(4-hidroksifenil)metilen]hidrazinokarbonil]fenilazo]6-Hidroksi Primidin- 2,4-dion Sentezi (HL<sub>3</sub>)



5 mmol (1,275 g) benzoik asit p- amino-[(p-hidroksifenil)metilen] hidrazit alınarak 20 mL saf su içerisine konup tuz-buz banyosunda sıcaklık 0–5 °C'ye gelene kadar karıştırıldı ve sonra 1,2 mL (0,01 mol) HCl süspanse çözelti üzerine ilave edildi. Daha sonra 5 mL saf suda çözünen 5 mmol (0,345 g) NaNO<sub>2</sub> çözeltisi soğutularak, çözeltiye damla damla ilave edildi. Bu çözelti yaklaşık 30 dk. 0-5 °C'de karıştırıldı. Elde edilen diazonyum tuzu çözeltisi, 40 mL saf suda çözünmüş 15 mmol (1,6 g) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> içerisine 75 mL saf suda 5 mmol (0,64 g) barbitürik asit ilave edilerek hazırlanmış ve sıcaklığı 0–5 °C'ye soğutulmuş karışıma kısım kısım ilave edildi. Bu karışımın pH'ı 9-10'da tutularak sıcaklık 0-5 °C arası olacak şekilde 6 saat karıştırıldı. Daha sonra karışımın pH'ı % 10'luk HCl ile yaklaşık 6'ya ayarlanarak bir gece buzdolabında bekletildi. Elde edilen çökelek süzüldü, birkaç defa su ile

yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Ham ürün sıcak suda ve asetonda yıkanarak, bordo renkli ürün elde edildi (Reaksiyon 3.4). Verim (%70).

### 3.3.6. 5-[[[4-(4-hidroksifenil)metilen]hidrazinokarbonil]fenilazo]6-Hidroksi 1,3-dimetil Pirimidin –2,4-dion Sentezi (HL<sub>4</sub>)



5 mmol (1,275 g) benzoik asit p- amino-[(p-hidroksifenil)metilen] hidrazit 20 mL saf su içerisine konup tuz-buz banyosunda sıcaklık 0–5 °C'ye gelene kadar karıştırıldı ve sonra 1,2 ml (0,01 mol) HCl süspanse çözelti üzerine ilave edildi. Daha sonra 5 mL saf suda çözünen 5 mmol (0,345 g) NaNO<sub>2</sub> çözeltisi soğutularak, çözeltiye damla damla ilave edildi. Bu çözelti yaklaşık 30 dk. 0–5 °C'de karıştırıldı. Elde edilen diazonyum tuzu çözeltisi, 40 ml saf suda çözünmüş 15 mmol (1,6 g) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> içerisine 75 mL saf suda 5 mmol (0,78 g) 1,3 dimetil barbitürik asit ilave edilerek hazırlanmış ve sıcaklığı 0–5 °C'ye soğutulmuş karışıma kısım kısım ilave edildi. Bu karışımın pH'ı 9-10'da tutularak sıcaklık 0–5 °C arası olacak şekilde 6 saat karıştırıldı. Daha sonra karışımın pH'ı % 10'luk HCl ile yaklaşık 6'ya ayarlanarak bir gece buzdolabında bekletildi. Elde edilen çökelek süzüldü, birkaç defa su ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Ham ürün sıcak suda ve asetonda yıkanarak, açık kahve rengi renkli ürün elde edildi (Reaksiyon 3.5). Verim (%72).

### 3.3.7. HL<sub>1</sub> Ligandının Cu (II), Ni (II) ve Co (II) komplekslerinin Sentezi ( [Cu(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O, [Ni(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].3.H<sub>2</sub>O ve [Co(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].3.H<sub>2</sub>O)

250 ml'lik bir balon içerisine HL<sub>1</sub> ligandından 2 mmol ( 0,756 g) alınarak 30 ml metanoldeki süspansiyonuna, 10 ml metanolde çözülmüş 1 mmol (0,17 g) CuCl<sub>2</sub> .2H<sub>2</sub>O ilave edildi ve yaklaşık 10 dk. geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışımın düşen pH'ı trietilamin ile 5,5-6'ya ayarlanarak, geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Çözelti soğuduktan sonra oluşan kompleks süzüldü ve birkaç defa metanol ve su ile yıkandı. Elde edilen kompleksler açık havada kurutuldu. Aynı işlemler 1 mmol (0,24 g) NiCl<sub>2</sub> .6H<sub>2</sub>O ve 1 mmol (0,24 g) CoCl<sub>2</sub> .6H<sub>2</sub>O ile tekrarlandı.

### 3.3.8. HL<sub>2</sub> Ligandının Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin Sentezi ([Cu(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O, [Ni(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].3.H<sub>2</sub>O ve [Co(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].3.H<sub>2</sub>O)

250 ml'lik bir balon içerisine HL<sub>2</sub> ligandından 2 mmol ( 0,788 g) alınarak 30 ml metanoldeki süspansiyonuna, 10 ml metanolde çözülmüş 1 mmol (0,17 g) CuCl<sub>2</sub> .2H<sub>2</sub>O ilave edildi ve yaklaşık 10 dk geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışımın düşen pH'ı trietilamin ile 5,5-6'ya ayarlanarak, geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Çözelti soğuduktan sonra oluşan kompleks süzüldü ve birkaç defa metanol ve su ile yıkandı. Elde edilen kompleksler açık havada kurutuldu. Aynı işlemler 1 mmol (0,24 g) NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ve 1 mmol (0,24 g) CoCl<sub>2</sub> .6H<sub>2</sub>O ile tekrarlandı.

### 3.3.9. HL<sub>3</sub> Ligandının Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin Sentezi ( [Cu(L<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O, [Ni(L<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].3.H<sub>2</sub>O ve [Co(L<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].3.H<sub>2</sub>O)

250 ml'lik bir balon içerisine HL<sub>3</sub> ligandından 2 mmol ( 0,812 g) alınarak 30 ml metanoldeki süspansiyonuna, 10 ml metanolde çözülmüş 1 mmol (0,17 g) CuCl<sub>2</sub> .2H<sub>2</sub>O ilave edildi ve yaklaşık 10 dk. geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışımın

düşen pH'ı trietilamin ile 5,5-6'ya ayarlanarak, geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Çözelti soğuduktan sonra oluşan kompleks süzüldü ve birkaç defa metanol ve su ile yıkandı. Elde edilen kompleksler açık havada kurutuldu. Aynı işlemler 1 mmol (0,24 g)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve 1 mmol (0,24 g)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ile tekrarlandı.

### 3.3.10. $\text{HL}_4$ Ligandının Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin Sentezi ( $[\text{Cu}(\text{L}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Co}(\text{L}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )

250 ml'lik bir balon içerisine  $\text{HL}_4$  ligandından 2 mmol ( 0,844 g) alınarak 30 ml metanoldeki süspansiyonuna, 10 ml metanolde çözülmüş 1 mmol (0,17 g)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ilave edildi ve yaklaşık 10 dk. geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışımın düşen pH'ı trietilamin ile 5,5-6'ya ayarlanarak, geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Çözelti soğuduktan sonra oluşan kompleks süzüldü ve birkaç defa metanol ve su ile yıkandı. Elde edilen kompleksler açık havada kurutuldu. Aynı işlemler 1 mmol (0,24 g)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve 1 mmol (0,24 g)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ile tekrarlandı.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

Sentezi gerçekleştirilen ve literatürde rastlanılmayan dört yeni diazo bileşiği ve bu ligantların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerine ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 4.1 de verilmiştir. Tablo 4.1.'de ayrıca sentezi yapılan 16 bileşiğin UV-Vis spektrumlarından elde edilen  $\lambda_{\max}$  (nm) değerleri de verilmiştir.

**Tablo 4.1** Ligandların ve komplekslerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bileşik	Magnetik Moment	Renk	E.N.(Boz.) °C	Verim %	$\lambda_{\max}$ (nm) DMSO
HL <sub>1</sub>	-	K.kahverengi	328	68	258, 294, 395
[Cu(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1,92	K.kahverengi	338	93	258, 294, 395
[Ni(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	2,89	K.bordo	350<	92	243, 293, 393
[Co(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	3,60	A.kahverengi	350<	94	245, 303, 385
HL <sub>2</sub>	-	Açık Sarı	294	65	253, 295, 395
[Cu(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1,85	K.yeşil	310	90	257, 296, 396
[Ni(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	3,02	A.kahverengi	370	92	259, 294, 395
[Co(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	3,76	K.sarı	350<	90	258, 296, 395
HL <sub>3</sub>	-	K.bordo	325	70	257, 295, 312 (omuz),396
[Cu(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1,76	K.yeşil	350<	94	258, 295, 312 (omuz), 399
[Ni(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	2,94	A.kahverengi	350<	95	297, 312 (omuz), 405
[Co(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	3,55	Kahverengi	350<	92	259, 297, 312 (omuz), 397
HL <sub>4</sub>	-	A.kahverengi	280	72	258, 298, 312 (omuz), 398
[Cu(L <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1,82	K.kahverengi	313	92	258, 297, 312 (omuz), 399
[Ni(L <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	2,90	A.kahverengi	350<	93	260, 298, 312 (omuz), 398
[Co(L <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	3,64	K.kahverengi	300<	90	258, 298, 312 (omuz), 398

Tablo 4.2.'de sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri, molekül ağırlıkları, elementel analiz sonuçları ve atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile bulunan metal yüzdeleri verilmiştir. .

**Tablo 4.2** Ligandların ve komplekslerin elementel analiz sonuçları

Bileşik	Kapalı Formül	M.A.	Hesaplanan (Bulunan) %			
			C	H	N	M
HL <sub>1</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	378	57.14 (57.06)	3.70 (3.78)	22.22 (22.16)	-
[Cu(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	C <sub>36</sub> H <sub>32</sub> N <sub>12</sub> O <sub>11</sub> Cu	871.5	49.57 (48.37)	3.67 (3.30)	19.28 (19.11)	7.29 (7.18)
[Ni(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> N <sub>12</sub> O <sub>13</sub> Ni	902.7	47.86 (47.75)	3.99 (3.73)	18.61 (18.52)	6.50 (6.39)
[Co(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> N <sub>12</sub> O <sub>13</sub> Co	902.9	47.84 (47.73)	3.99 (3.84)	18.61 (18.49)	6.52 (6.38)
HL <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	406	59.11 (58.98)	4.43 (4.29)	20.69 (20.61)	-
[Cu(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	C <sub>40</sub> H <sub>40</sub> N <sub>12</sub> O <sub>11</sub> Cu	927.5	51.75 (51.66)	4.31 (4.23)	18.11 (17.93)	6.85 (6.75)
[Ni(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O	C <sub>40</sub> H <sub>44</sub> N <sub>12</sub> O <sub>13</sub> Ni	958.7	50.07 (49.93)	4.59 (4.35)	17.52 (17.35)	6.12 (5.98)
[Co(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O	C <sub>40</sub> H <sub>44</sub> N <sub>12</sub> O <sub>13</sub> Co	958.9	50.06 (49.98)	4.59 (4.48)	17.52 (17.26)	6.14 (6.02)
HL <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	394	54.82 (54.91)	3.55 (3.48)	21.32 (21.17)	-
[Cu(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	C <sub>36</sub> H <sub>32</sub> N <sub>12</sub> O <sub>13</sub> Cu	903.5	47.81 (47.75)	3.54 (3.28)	18.59 (18.47)	7.03 (6.95)
[Ni(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> N <sub>12</sub> O <sub>15</sub> Ni	934.7	46.22 (46.12)	3.85 (3.73)	17.97 (17.84)	6.28 (6.06)
[Co(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> N <sub>12</sub> O <sub>15</sub> Co	934.9	46.21 (46.14)	3.85 (3.76)	17.97 (17.88)	6.30 (6.15)
HL <sub>4</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	422	56.87 (56.73)	4.27 (4.19)	19.91 (19.82)	-
[Cu(L <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	C <sub>40</sub> H <sub>40</sub> N <sub>12</sub> O <sub>13</sub> Cu	959.5	50.03 (49.92)	4.17 (4.09)	17.51 (17.38)	6.62 (6.43)
[Ni(L <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O	C <sub>40</sub> H <sub>44</sub> N <sub>12</sub> O <sub>13</sub> Ni	990.7	48.45 (48.37)	4.44 (4.35)	16.96 (16.87)	5.93 (5.78)
[Co(L <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O	C <sub>40</sub> H <sub>44</sub> N <sub>12</sub> O <sub>13</sub> Co	990.9	48.44 (48.39)	4.44 (4.31)	16.95 (16.83)	5.94 (5.87)

**Tablo 4.3.** Ligandların ve komplekslerinin bazı karakteristik IR değerleri (cm<sup>-1</sup>)

Bileşik	$\nu(\text{O-H})_{\text{enol}}$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{C=O})_{\text{barbi}}$	$\nu(\text{C=O})_{\text{hid.}}$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{N=N})$	$\nu(\text{CO})$
HL <sub>1</sub>	3200(br)	3254	-	1753-1710	1656	1605	1550	1452	1258
[Cu(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	-	3248	3430	1753-1710	1659	1604	1553	1432	1255
[Ni(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O	-	3252	3445	1752-1709	1650	1606	1548	1432	1254
[Co(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O	-	3260	3460	1752-1709	1645	1608	1553	1434	1254
HL <sub>2</sub>	3300(br)	3244	-	1724-1678	1635	1610	1565	1456	1280
[Cu(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	-	3240	3438	1718-1670	1640	1607	1559	1435	1285
[Ni(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O	-	3242	3410	1715-1655	1636	1607	1570	1434	1288
[Co(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O	-	3241	3421	1716-1656	1635	1610	1568	1436	1290
HL <sub>3</sub>	3200(br)	3240	-	1753-1711	1657	1605	1553	1445	1256
[Cu(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	-	3244	3434	1753-1712	1656	1605	1557	1425	1257
[Ni(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O	-	3234	3415	1752-1710	1642	1604	1554	1415	1259
[Co(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O	-	3252	3410	1750-1712	1645	1610	1554	1420	1258
HL <sub>4</sub>	3359(br)	3230	-	1726-1664	1645	1603	1550	1450	1286
[Cu(L <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	-	3240	3437	1720-1666	1646	1605	1552	1430	1287
[Ni(L <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O	-	3232	3415	1727-1667	1646	1607	1554	1427	1276
[Co(L <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3.H <sub>2</sub> O	-	3235	3441	1726-1680	1646	1605	1552	1425	1286



Tablo 4.3.'de elde edilen dört ligand ve oniki komplekse ait bazı IR bantları verilmiştir. Tablo 4.4.'de ise sentezlenen dört liganda ait  $^1\text{H}$  NMR spektrum değerleri verilmiştir. Metal komplekslerine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumları, komplekslerin paramagnetik özellikte olması nedeniyle alınamamıştır.

**Tablo 4.4.** Ligandların DMSO'deki  $^1\text{H}$  NMR spektrum değerleri,  $\delta$  (ppm)

Bileşik	O-H <sup>N</sup>	O-H <sub>fenol</sub>	N-H <sub>barbi</sub>	N-H <sub>hid.</sub>	N=CH	C-H <sub>arom</sub>	N-CH <sub>3</sub>
HL <sub>1</sub>	14,30 (s, 1H)	-	11,30-12,11(m, 3H)		8,71 (s, 1H)	7,71-8,26 (m, 9H)	-
HL <sub>2</sub>	14,14 (s, 1H)	-	-	11,87 (s, 1H)	8,47 (s, 1H)	7,47-8,03 (m, 9H)	3,24 (s, 6H)
HL <sub>3</sub>	15,11 (s, 1H)	9,93 (s, 1H)	11,66 (s, 1H) 11,52 (s, 1H)	11,40 (s, 1H)	8,33 (s, 1H)	8,02(d,2H,J=8,55) 7,71(d,2H,J=8,58) 7,57(d,2H,J=8,37) 6,85(d,2H,J=8,40)	-
HL <sub>4</sub>	14,14 (s, 1H)	9,94 (s, 1H)	-	11,67 (s, 1H)	8,34 (s, 1H)	8,01(d,2H,J=8,61) 7,75(d,2H,J=8,61) 7,56(d,2H,J=8,48) 6,85(d,2H,J=8,51)	3,24 (s, 6H)

## 5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Aril diazonyum bileşikleri ve geçiş metal komplekslerinin sentezlenmesi amacı ile yapılan bu çalışmada sırasıyla dört aril diazonyum bileşiği ve 12 metal kompleksi, literatürde verilen yöntemler ışığında sentezlenmiştir. p-Amino etil benzoat'ın hidrazin hidrat ile reaksiyonundan elde edilen p-amino benzoik asit hidrazinin, benzaldehit ve p-hidroksi benzaldehit ile reaksiyonundan iki aril hidrazon sentezlenmiştir. Aril hidrazonların 0-5 °C sıcaklıkta, asidik ortamda NaNO<sub>2</sub> ile reaksiyonundan elde edilen diazonyum tuzu ile sırasıyla barbitürik asit ve 1,3 dimetil barbitürik asit ile yine 0-5 °C sıcaklıkta bazik ortamda kenetlenmesi sonucu dört yeni ligand elde edilmiştir. Sentezlenen HL<sub>1</sub>, HL<sub>2</sub>, HL<sub>3</sub> ve HL<sub>4</sub> ligantlarından Cu(II), Ni(II), Co(II) metallerinin kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen 16 yeni bileşiğin ligand ve komplekslerinin yapıları; elementel analiz, UV-Vis ve FTIR yöntemleriyle bu yöntemlere ek olarak 4 ligandın yapısı <sup>1</sup>H NMR, 2 ligandın yapısı LC/MS, 12 kompleksin yapısı magnetik susseptibilite ve atomik absorpsiyon ölçümleriyle aydınlatılmıştır. Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak ligandlar ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.

### 5.1. Erime Noktası, Renk ve Verim Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen 16 bileşiğin; bozunma noktaları; renkleri ve verimleri Tablo 4.1.'de verilmiştir. Tablo 4.1.'de görüldüğü gibi sentezler sırasında verimler yüksek olmuştur. Yüzde verim dağılım aralığı %65 - %95'dir. Ligandlara göre kompleks sentezlerinden daha yüksek verimler elde edilmiştir. Komplekslerin bozunma noktaları, beklenildiği gibi ligandlardan yüksek çıkmıştır. Erime noktaları ligandlar ve komplekslerde bozunma olarak gözlenmiştir. Aril Diazonyum bileşiklerinin tamamı; DMSO çözünür; DMF'de az çözünür; su, etil alkol, aseton, eter ve dioksanda çözünmez.

## 5.2. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen 16 yeni bileşiğin karbon miktarlarının dağılım aralığı %59.11-%46.21, hidrojen miktarlarının dağılım aralığı %4.59-%3.54, azot miktarlarının dağılım aralığı %22.22-%16.95 arasında hesaplanmıştır. Elementel analiz sonucu bulunan karbon, hidrojen ve azot miktarları aynı çizelgede verilmiştir. Bu çizelge incelendiğinde sentezlenen bileşiklerin elementel analiz bulguları, hesaplanan C, H ve N miktarlarına çok yakın oldukları gözlenecektir (Tablo 4.2.). Ayrıca Tablo 4.2.'de Atomik Absorbsiyon cihazıyla ölçülmüş metal miktarlarıyla birlikte teorik metal miktarları verilmiştir. Elde edilen metal miktarları ile teorik metal miktarları uyum içerisindedir.

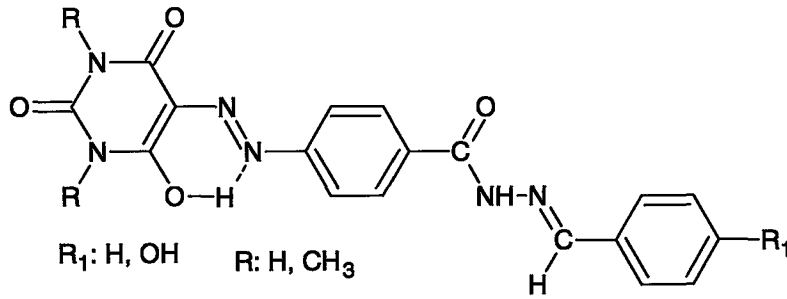
## 5.3. Kütle spektrumlarının (LC \ MS) Değerlendirilmesi

Sentezlenen dört ligandan iki tanesinin kütle spektrumları alınmıştır. HL<sub>2</sub> ve HL<sub>3</sub> ligandlarına ait spektrumlar Ek.IV.'de verilmiştir. Moleküler iyon [M<sup>+</sup>] pikleri elementel analizin gösterdiği ampirik formüllerle uyum içindedir. HL<sub>2</sub> ligandının mol kütlesi 406 g olarak hesaplanmıştır. HL<sub>2</sub>'nin pozitif polariti kütle spektrumunda m/z 407,01 gözlenen ve bağıl bolluğu, %100 olan pik molekülün [M+1]<sup>+</sup> iyonu ve m/z 408,0'da ortaya çıkan ve bağıl bolluğu %25 olan pik molekülün [M+2]<sup>+</sup> iyonunu göstermektedir. HL<sub>3</sub> ligandının mol kütlesi 394 g olarak hesaplanmıştır. HL<sub>3</sub>'ün pozitif polariti kütle spektrumunda ise m/z 394,0 'de gözlenen bolluğu %8 olan pik molekül iyon piki, m/z 395,0'de ortaya çıkan ve bolluğu %80 olan pik [M+1]<sup>+</sup> iyonun ve m/z 396,0'de gözlenen ve bolluğu %13 olan pik ise [M+2]<sup>+</sup> pikine aittir. Bu değerler HL<sub>2</sub> ve HL<sub>3</sub> yapılarını doğrulamakta yani sentezin gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

## 5.4. <sup>1</sup>H NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Ligandların <sup>1</sup>H NMR spektrumlarında 14,14 ile 15,11 ppm arasında görülen singlet bir hidrojenlik piklerin enolik OH protonuna ait olduğu düşünülmektedir. Bu

piklerin düşük alanda ortaya çıkması enolik OH protonunun molekül içi hidrojen bağı yapmasından kaynaklanmaktadır (Şekil.5.1.)



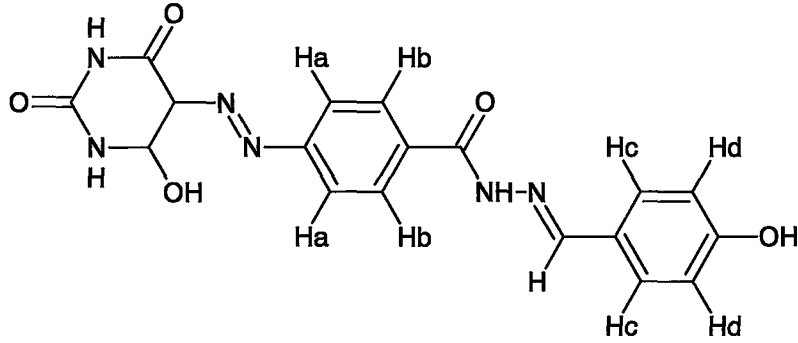
**Şekil.5.1.** Enolik OH protonlarının molekül içi hidrojen bağı

HL<sub>3</sub>, HL<sub>4</sub> ligandlarının fenolik OH protonları singlet pik olarak 9,94 ve 9,93 ppm'de gözlenmiştir. HL<sub>2</sub> ve HL<sub>4</sub> ligandlarının <sup>1</sup>H NMR spektrumlarında amidik NH protonlarına ait singlet pikler 11,40 ve 11,87 ppm'de ortaya çıkmıştır. Buna karşılık HL<sub>1</sub>, HL<sub>3</sub> ligandlarının <sup>1</sup>H NMR spektrumlarında 11,37 ile 12,10 ppm arasında ortaya çıkan üç hidrojenlik yayvan pikin, bu bileşiklerin NH protonlarına ait olduğu düşünülmektedir. Bu ligandların yapısında bulunan üç NH protonunun kimyasal çevrelerinin birbirine yakın olmasından dolayı, üç ayrı singlet yerine böyle geniş bir kimyasal değer ortaya çıktığı düşünülmektedir. Eğer bu ligandların farklı sıcaklık, pH, çözücü ve uzun zaman aralığında <sup>1</sup>H NMR spektrumları alınırsa bu piklerin ayrıştırılabileceği kanaatindeyiz.

Ligandların <sup>1</sup>H NMR spektrumlarında 8,71-8,33 ppm arasında görülen bir hidrojenlik singlet pikler N=CH protonlarına aittir. HL<sub>2</sub> ve HL<sub>4</sub> ligandlarında CH<sub>3</sub> guruplarına ait kimyasal kayma değerleri altı hidrojenlik singlet pik olarak 3,24 ppm'de ortaya çıkmıştır. HL<sub>1</sub> ve HL<sub>2</sub> ligandlarının aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri multipl olarak 7,47-8,26 ppm arasında gözlenmiştir. Buna karşılık, HL<sub>3</sub> ve HL<sub>4</sub> ligandlarının aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri, *para*-disübstitüe benzen bileşikleri için beklendiği gibi AB sistemine benzer iki hidrojenlik dubletler şeklinde ortaya çıkmıştır. Halkaya bağlı 1,4 pozisyonundaki sübstitüentlerin indüktif ve mezomerik etkileri dikkate alınarak, değerlendirme yapıldığında: (Şekil.5.2.)

Hd protonlarına ait dublet-dublet pik HL<sub>3</sub> için 8,02 ppm (d, 2H, J=8,55)'de HL<sub>4</sub> için 8,01 ppm (d, 2H, J=8,61)'de ; Hb protonlarına ait dublet-dublet pik HL<sub>3</sub> için

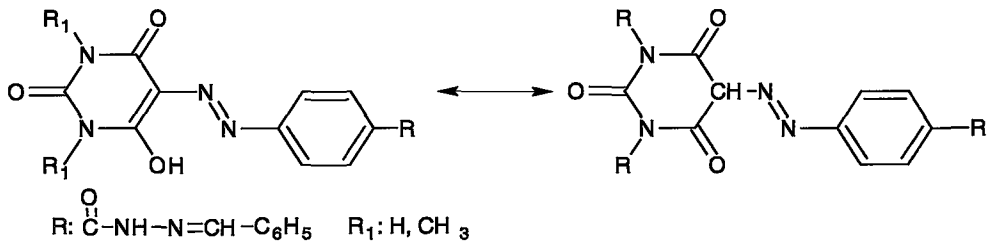
7,71 ppm (d, 2H, J=8,58)'de, HL<sub>4</sub> için 7,75 ppm (d, 2H, J=8,61)'de ; Hc protonlarına ait dublet-dublet pik HL<sub>3</sub> için 7,57 ppm (d,2H, J=8,37)'de, HL<sub>4</sub> için 7,56 ppm (d, 2H, J=8,48)'de; Ha protonlarına ait dublet-dublet pik HL<sub>3</sub> için 6,85 ppm (d, 2H, J=8,40)'de, HL<sub>4</sub> için 6,85 ppm (d, 2H, J=8,51)'de olacağı düşünülmektedir. Araştırmamızdaki bulgular literatürde verilen değerlerle uyum içindedir (Küçükgül, 1999; Song, 2004; Amin, 2001; Ertan, 1997; Amrallah, 1998; Masoud, 2003; Silverstein, vd., 1991).



Şekil.5.2. HL<sub>3</sub> ve HL<sub>4</sub> Ligandların aromatik halka protonları

### 5.5. FTIR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

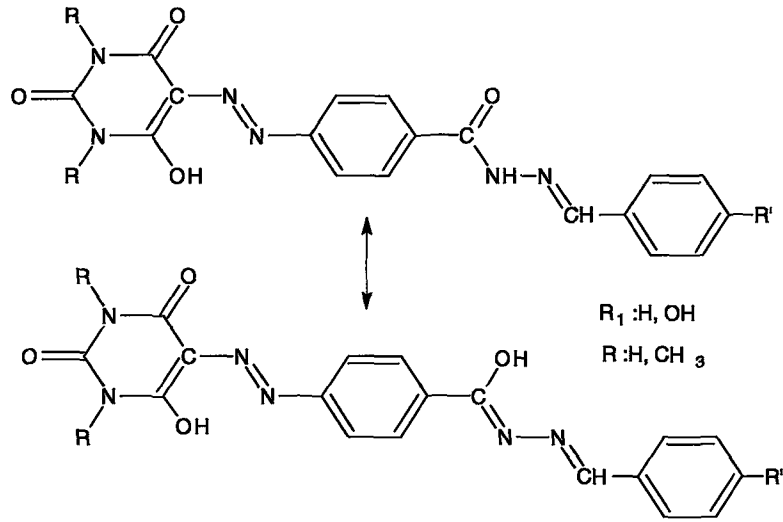
Sentezlenen barbitürik asit diazonyum bileşikler katı halde keto(I) veya enol(II) formunda bulunabilir (Şekil.5.3.).



Şekil.5.3. Ligandların barbitürik asit kısımlarındaki keto-enol tautomerisi

Ligandların FTIR spektrumunda 3100-3400 cm<sup>-1</sup>'de görülen geniş ve yayvan molekül içi hidrojen bağı (OH····N) OH gerilme titreşimleri, 1286-1256 cm<sup>-1</sup> bölgesinde gözlenen C-O bağına ait gerilme titreşim değerleri ligandların enol formunda olduklarını gösterir. Ayrıca ligandların barbitürik asit kısımlarına ait 1753-

1724  $\text{cm}^{-1}$  ve 1664-1710  $\text{cm}^{-1}$  arasında gözükten iki tane C=O gurubu gerilme piki yapının diketo formunda olduğunu gösterir.



**Şekil.5.4.** Ligandların hidrazon kısımlarındaki keto-enol tautomerisi

Ligandların hidrazon kısımlarında ayrıca keto veya enol formunda bulunabilir (Şekil.5.4.). Ligandların IR spektrumunda 1635-1657  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen şiddetli C=O gurubu gerilme pikleri katı halde ligandların hidrazon kısmında keto formunda olduğunu gösterir. Ligandların IR spektrumunda 3254-3230  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde omuz olarak görülen piklerin NH guruplarına ait gerilme titreşimleridir. Ligandların hidrazon kısmına ait C=N gerilme pikleri 1603-1610  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde görülmüştür. HL<sub>3</sub> ve HL<sub>4</sub> ligandlarına ait fenolik OH gerilme pikleri ligandların enol formlarının geniş piki ile çakıştığı için ayırt edilememiştir. Diazonyum bileşiklerinin karakteristik piki olan N=N gerilme titreşimleri ise 1445-1456  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Ligandlar için verilen bu değerler literatürde barbitürik asidin diazonyum bileşikleri ve hidrazonlar için verilen değerlerle uyum içerisindedir. (Masoud, 1998; Masoud, 2002; Masoud, 2003; Masoud, 2004; Amrallah, 1998; Ertan, 1997; Song, 2004; Amin, 2001; Küçükgül, 1998; Küçükgül, 1999)

Sentezlenen komplekslerin FTIR spektrumları incelendiğinde 3400-3600  $\text{cm}^{-1}$  arasında görülen geniş piklerin, elementel analiz sonuçlarına göre de varlığı bulunan suya ait olduğu düşünülmüştür. Ayrıca komplekslerin IR spektrumları serbest ligandların IR spektrumları ile karşılaştırıldığında N=N gurubuna ait gerilme

titreşimlerinin komplekslerde  $15-25 \text{ cm}^{-1}$ 'lik düşük alana kaymaları ligandların N=N gurubundan metallere koordinasyona girdiğinin bir göstergesidir. Serbest ligandlarda görülen molekül içi hidrojen bağı OH gerilme piklerinin komplekslerde kaybolması kompleks oluşumu esnasında OH hidrojeninin ayrılıp, ligandların C-O bağından koordinasyona girdiği tahmin edilmektedir.

Ligandların hidrazon kısımlarının C=O ve C=N guruplarına sahip olması kompleksleşmenin bu bölgede meydana gelebileceğini düşündürmektedir. Ancak serbest ligand ve komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde komplekslere ait C=O gurubu ve C=N gurubuna ait gerilme piklerinde önemli değişikliklerin olmaması ve elementel analiz sonuçları ligandların hidrazon kısımlarının komplekse katılmadığını gösterir. Serbest ligandlarda bulunan diğer fonksiyonel guruplara ait pikler komplekslerin IR spektrumlarında aynı bölgelerde görülmüştür. Bizim çalışmamızda bulunan değerler, literatürde verilen bulgularla uyum içerisindedir. (Ertan, 1997; Song, 2004; Silverstein, vd., 1991).

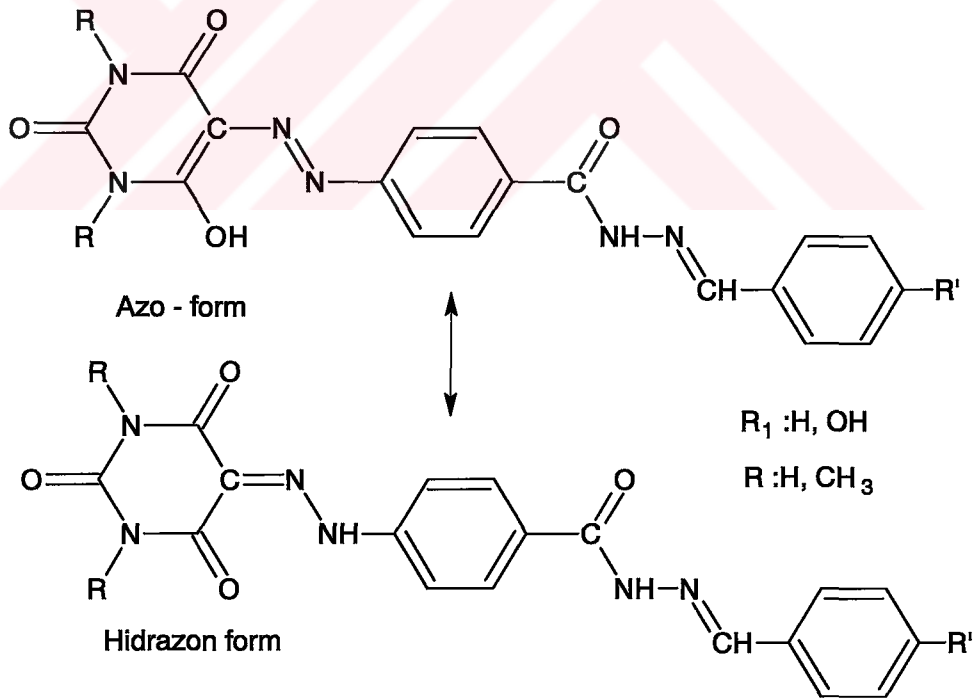
IR spektrum verilerine göre, ligandlar enolik -OH gurubundaki oksijen ve N=N gurubundaki azot üzerinden koordinasyona girmektedir. Bu yüzden sentezlenen barbitürik asit türevlerinin mono bazik ON donör atomlu iki dişli ligand olarak davrandığı düşünülmektedir.

## 5.6. UV-Vis Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen 16 bileşiğin UV-Vis spektrumları alınmış, Ek.I.'de bazı bileşiklere ait spektrumlar ve Tablo 4.1.'de ise  $\lambda_{\text{max}}$  değerleri verilmiştir. Bileşiklerin UV-Vis ölçümlerini yaparken çözücü olarak DMSO kullanılmıştır. Sentezlenen ligand ve kompleksler DMSO'den başka çözücülerle çözünmediği için sentezlenen bileşiklerin UV spektrumları üzerinde çözücülerin etkisi incelenememiştir. Ligandlar UV bölgesinde iki ve görünür bölgede bir banda sahiptirler. 252-258 nm arasında görülen küçük dalga boylu UV bandının benzen halkasının  $\pi-\pi^*$  geçişine ait olduğu düşünülmektedir. 280-300 nm arasında ortaya çıkan ikinci geniş UV bandı ise muhtemelen ligandların yapısında bulunan  $>\text{C}=\text{O}$  ve  $-\text{C}=\text{N}-$  guruplarına ait  $n-\pi^*$  geçişlerine ait olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca  $\text{HL}_3$  ve  $\text{HL}_4$  ligandlarının uv-

visible spektrumlarında sırasıyla 314 nm ve 312 nm'lerde görülen omuz şeklindeki piklerinin fenolik OH gurubunun  $n-\pi^*$  geçişlerine ait olduğu düşünülmektedir. Ligandların 395–403 nm arasında verdikleri oldukça geniş görünür bölge bandları ise bileşiklerin bütün elektronik sisteminden kaynaklanan  $\pi-\pi^*$  geçişlerine ait olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca molekül içinde meydana gelen yük transfer (CT) geçişlerinin de görünür bölgede ortaya çıkan bu bandlara katkısının olabileceği düşünülmektedir. Zira bu tip ligandların fenol azo kısmından barbitürik asit (hetero) kısmına yük transferleri meydana gelebilir (Şekil 5.5).

Komplekslere ait uv-vis spektrumlarının  $\lambda_{max}$  bandlarının ligandlarda gözlenen  $\lambda_{max}$  bandları ile aynı bölgede çıktığı gözlenmiştir. Ayrıca komplekslere ait UV-Vis spektrumlarında, kompleks geometrilerinin açıklanmasında yararlı ipuçları verecek olan d-d geçişlerine karşılık gelen bandların zayıf olması ve yük transfer bandları ile liganda ait bandların genellikle çakışır olması nedeniyle d-d geçişleri görülmemiştir. Bu nedenle bu çalışmada kompleks yapılarının açıklanmasında UV-Vis spektrumlarından yararlanılamamıştır. (Gök ve Bekaroğlu, 1981; Silverstein, vd., 1991).



Şekil.5.5. Ligandların azo ve hidrazon formları



## 5.7. Magnetik Süsseptibilite Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Magnetik süsseptibilite ölçümleri, komplekslerin geometrik yapıları hakkında bilgi vermektedir. Bu nedenle sentezlenen 12 kompleksin magnetik süsseptibilite ölçümleri değerlendirilerek toplu halde Tablo 4.1.'de verilmiştir.  $[\text{Co}(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{L}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{L}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  komplekslerinin oda sıcaklığındaki magnetik süsseptibilite değerleri sırasıyla; 3.60, 3.76, 3.55, 3.64 BM olarak bulunmuştur. Üç eşleşmemiş elektron bulunduran  $d^7$  elektron konfigürasyonundaki  $sp^3d^2$  hibritleşmesi yapmış  $\text{Co}(\text{II})$ 'nin paramagnetik ve oktahedral yapıdaki kompleksler için hesaplanan magnetik süsseptibilite değeri 3.87 BM dir. Görüldüğü gibi deneysel veriler teorik bulgular ile uyum içindedir. (Tunalı ve Özkar, 1993).

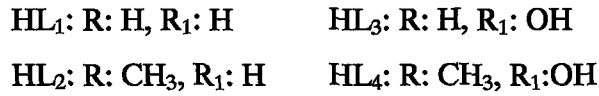
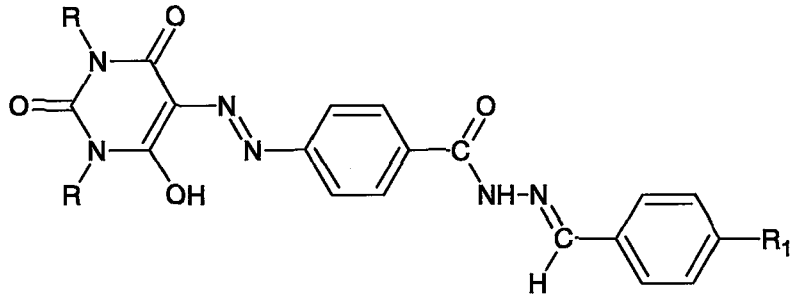
$[\text{Cu}(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Cu}(\text{L}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  komplekslerinin, magnetik moment değerleri ise sırasıyla; 1.92, 1.85, 1.76, 1.82 BM olarak ölçülmüştür. Bu değerler, beklenildiği gibi bir eşleşmemiş elektrona karşılık gelen  $d^9$  metal iyonları için hesaplanan 1.73 BM değerine yakındır (Tunalı ve Özkar, 1993).

$[\text{Ni}(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{L}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  komplekslerinde, magnetik moment değerleri ise sırasıyla; 2.89, 3.02, 2.94 ve 2.90 BM olarak ölçülmüştür. Bu değerler  $\text{Ni}(\text{II})$  komplekslerinin  $sp^3d^2$  hibritleşmesi yaptığını ve oktahedral geometride olduğunu göstermektedir.

## 5.8. Ligandlar ve Kompleksler İçin Önerilen Yapılar

### 5.8.1. Ligandların yapıları

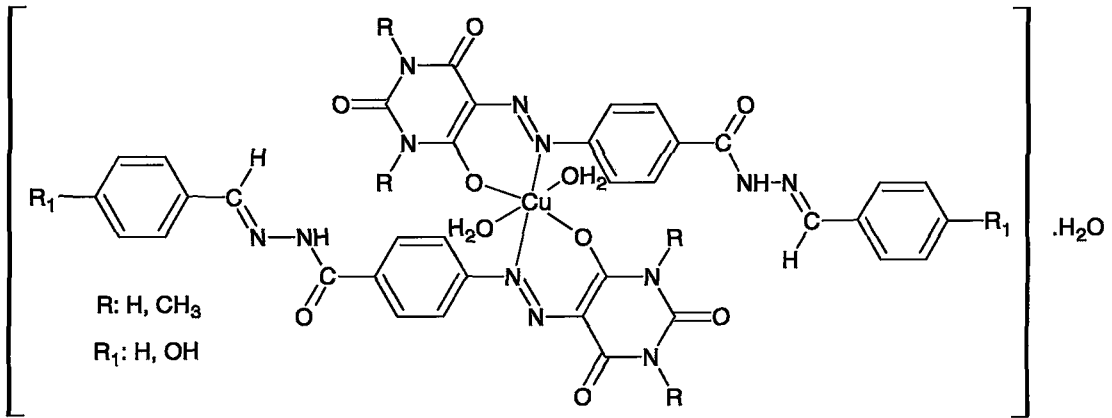
Literatürde bulunmayan dört yeni liganda ait önerilen yapı şekil.5.6.'dedir.



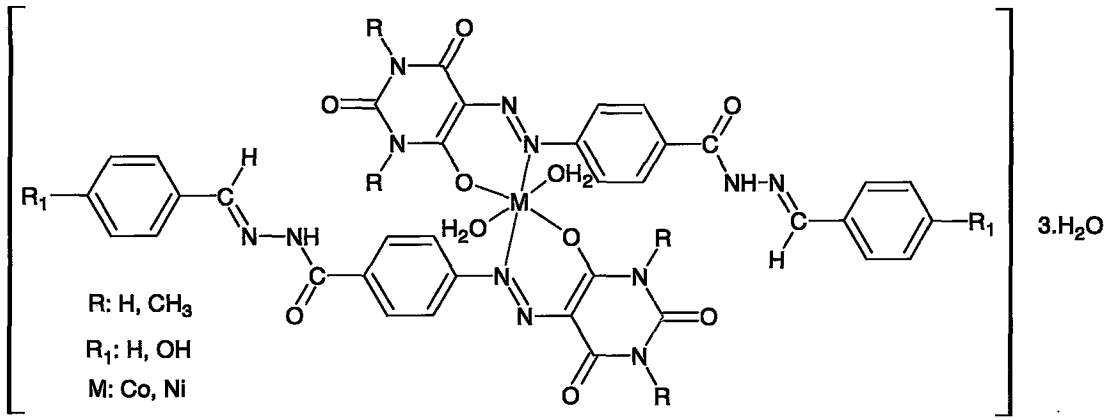
**Şekil.5.6.** Ligandlar için önerilen yapı

### 5.8.2. Komplekslerin yapıları

Sentezi yapılan dört yeni ligatın Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metal kompleksleri elde edilmiştir. Metal kompleksleri paramagnetik özellikte oldukları için <sup>1</sup>H NMR spektrumları alınamamıştır. Komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında IR spektrumları, magnetik süsseptibilite, elementel analiz ve atomik absorpsiyon sonuçlarından yararlanılmıştır. Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri için önerilen yapı Şekil.5.7.'de, Co(II) kompleksleri için önerilen yapı ise Şekil.5.8.'de verilmiştir.



**Şekil.5.7.** Cu(II) Kompleksleri için önerilen yapı



**Şekil.5.8.** Co(II) ve Ni(II) Komplekslerinin önerilen yapıları

## KAYNAKLAR

Amin, A.S. And Mohammed, T.Y., 2001. Simultaneous Spektrophotometric Determination of Thorium and Rare Earth Metals with Pyrimidine Azo Dyes and Cetylpyrimidinium Chloride. *Talanta* (54) : 611-620.

Amin, A.S., Mohammed, T.Y., Mousa A.A., 2003. Spectrophotometric Studies and Applications for the Determination of Yttrium in Pure and in Nickel Base Alloy. *Spectrochimica Acta*, Part A., (00) : 1-8.

Amrallah, A.H., Abdalla, N.A., El-Haty, E.Y., 1998. Mixed Ligand Complexes of Benzimidazole and Pyrimidine Hydroxy Azo Dyes with Some Transition Metals and Glycine, DL-Alanine or DL-Leucine. *Talanta*, (46) : 491-500.

Buckingham, D. A., Clark, C. R., McKeown, R. H., Ooi, W., 1984. C-H Acidity of Barbituric Acids, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, : 1440-1441.

Bekaroğlu, Ö., Tan, N., 1990. *Anorganik Kimya I.*, Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.

Beyer, C., Claisen, L., 1888. Ein Beitrag zur kenntniss der gemischten Azoverbindungen. *ibid.*, (21) :1697.

Bülow, C., Ganghofer, A., 1904. Beitrag zur kenntniss der Mesoxalsäureesterphenylhydrazons und seiner Derivate. *ibid.*, (37) :4169.

Chandra, R., Ghosh, N.N., 1991. Thermal and <sup>1</sup>H NMR Studies on Some Azo Derivatives of Barbituric Asi. *Thermochimica Acta.*, (189) :83-89.

Douelle, F., Preparation of Pyridinium and Diaminocarbonium Barbituric Acid Ylides, A Thesis, Manchester Metropolitan University, U.K., 2003.

Durgun, B., *Aktif Alifatik C-H Bileşiklerinin Diazonyum Tuzları ile Kenetlenme Ürünleri, Bunlardan Türeyen Bazı Heterosiklik Yapıların Sentezi ve Spektroskopik Verileri*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Eczacılık Fakültesi, İstanbul, 1987.

El-Haty, M.T., Amrallah, A.H., Selim, M.A., 1991. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (128) : 869.

Ergenç, N., Rollas, S., 1975. The Coupling Products of Aliphatic Active C-H Compounds with Diazonium Salts I., *J. Fac. Pharm. İstanbul.* (11) : 8.

Ergenç, N., Demir, S., Rollas, S., Özdemir, F., Özçekiç, H., 1976. The Coupling Products of Aliphatic Active C-H Compounds with Diazonium Salts II., *ibid.*, (12): 132.

- Ergenç, N., Özdemir, F., 1980. Malon Esterinden Türeyen Bazı Hidrazonomalon Esterleri., *Doğa Bilim Dergisi Tıp.*, (4) : 37.
- Ergenç, N., Özdemir, F., 1981. Bazı Azilhidrazono Mezoksalildihidrazitler., *ibid.*, (5) : 17.
- Ergenç, N., Özçekiç, H., 1981. The Coupling Products of Chloroacetone with Azyldiazonium Salts, *J. Fac. Pharm. İstanbul.*, (17) : 1.
- Ertan, N., Gürkan, P., 1997. Synthesis and Properties of Some Azo Pyridone Dyes and Their Cu(II) Complexes. *Dyes and Pigments.*, Vol. 33., (2) :137-147.
- Favrel, G., 1930. Rescherches sur le mecanisme de la production d'hydrazones a partir des diazoiques et des derives alcoyles des ethers: acetylacétiques, maloniques et cyanacétiques. *Bull. Soc. Chim. France.*, (47) :1290.
- Figueroa-Villar, Clemente F.C., Silva C.C., 2001. Synthesis and charecterization of 5-Diaminomethylidene Barbiturate., *J. Braz. Chem. Soc.*,(12) : 247-254
- Filaut J.L., Price M., Johnson A.L., Prruchon J., 2001. Synthesis of a double activated switchable via ruthenium-acetylide barbituric derivative. *Chem.Chomm.*; 739-740
- Fodor, V. G., Szarvas, P., 1943. Spektrogaphische Untersuchung einiger azoverbinduegen und Hydrazone. *Ber.*, (76) : 334.
- Friese, P., 1875. Kenntniss der gemischten azoverbindungen. *ibid.*, (8) : 1078.
- Furniss, B.S., Hannoford, A.S., Smith, P.W., Tatchell, A.R. 1978. *Textbook of Practical Organic Chemistry.*, New York. 835, 920, 927.
- Gompper, R., Kuntz, R., 1985. *Chem. Ber.*, (98) : 1391.
- Gök, Y., Bekaroğlu, Ö., 1981. The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New vic-Dioxime. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, (11) : 621.
- Griefs, P., 1860.Ueber eine neue klasse organischer Verbindungen, welche Wasserstoffdurch Stickstoffvertreten enthalten. *Ann.*; 113, 201.
- Griffith, J. S., Orgel, L. E., 1957. *Ligand-Field Teory*, Quart. Revs., (11) : 381-389.
- Gulliya, K.S., 1999. *Chem. Edu.*, U.S. Patent (5) : 869, 494.
- Huang X., Chen B., 1986. Synthesis of bisalkylthiolylyde derivatives of meldrum's acid and barbituric acid. *Synthesis.*, :967-969.
- Huheey, E.J., 1972. *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, Harper and Row, New York.

Ian, L. And et. al., 1987. Coordination Chemistry of Semiconductor Photoelectrodes: Reactions of Etched n-GaAs with Co(III) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* (109) : 3472-3474.

Ibrahim, S.A., Hammam, A.M., Kamal El-Dean, A.M., Mohamed, A.A., Rageh, N.M., 1993. *Can. J. Appl. Spectrosc.*, (38) : 1.

Japp, F. R., Klingemann, F., 1887. Ueber sogenannte gemischte Azoverbindungen., *ibid.*, (20) 3398.

Jursic B., Douelle F., Stevens E., 2003. Preparation of 5-diaminomethylidene barbiturates by barbituric acid addition carbodiimides.

Komurcu, S.G., Rollas, S., Ulgen, M., Gorrod, J.W., Cevikbas, A., 1994. *Boll Chim. Farm.* 134 (7) : 375-379.

Küçükgülzel, S.G., Rollas, S., Küçükgülzel, İ., Kiraz, M., 1999. Synthesis and Antimycobacterial Activity of Some Coupling Products from 4-Aminobenzoic Acid Hydrazones. *J. Med. Chem.*(34) : 1093-1100.

Küçükgülzel, S.G., Rollas, S., Erdeniz, H., Kiraz, M., 1999. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Evaluation of Ethyl 2-Arylhydrazono-3-Oxobutyrate. *J. Med. Chem.*, (34) :153-160.

Langet A., Latypov N.V., Wellmar U., Goede p., Bergman J., 2000. Synthesis and reactions of 5,5-dinitrobarbituric acid. *Tetrahedron letters*, (41) : 2011-2013.

Mahmoud, M.R., Awad, A.M., Shaker, A.M., 1985. *Spectrochimica Acta* 41A., (10) : 1177.

Masoud, S.M., Ibrahim, N.A., Abou Ali., S.A., 1986. Stability Constants of Lanthanides(III), Nickel(II) and Copper(II) Complexes of 5-(2-Substituted phenyl azo) Barbituric Acid. *Indian Journal of Chemistry.*, (25A) : 389-391.

Masoud, Mamdouh S., and et. al., 1986. Conducting Properties of some Azo Complexes. *Reactivity of solids*, (2) : 269-276.

Masoud, M.S., Soliman, E.M., Elkholy, A.E., Khalil, E.A., 1987. Temperature and Substituent Effects on The Dissociation Constants of Some 5-(p-Substituted Phenylazo) Barbituric Acid Compounds. *Thermochimica Acta.*, (136) : 1-6.

Masoud, S.M., Mohamed, G.B., etc., 2002. Spectral, Magnetic, and Thermal Properties of Some Thiazolylazo Complexes. *Journal of the Korean Chem. Society.*, (2) 99-116.

Masoud, S.M., Soayed, A.A., Ali, A.E., 2003. Synthesis and Characterization of New Azopyrimidine Complexes. *J. Coord. Chem.*, Vol. 56, (8) : 725-742.

Masoud, S.M., Khalil, E.A., etc., 2004. Spectroscopic Studies on Some Azo Compounds and Their Cobalt, Copper and Nickel Complexes. *Spectrochimica Acta Part A.*, (60) : 2807-2817.

McKeown, R.H., 1980. First Thermodynamic Dissociation Constant of 5,5-disubstituted Barbituric Acids in Water at 25 °C. *J. C. S. Perkin II.* (1) : 504-522.

Meyer, V., Ambühl, G., 1875. Zur Kenntniss der gemischten Azoverbindungen., *Ber.*, (8) :1073.

Meyer, V., Ambühl, G., 1875. Vorläufige mittheilung über eine neue Klasse von azoverbindungen., *ibid.*, (8) :751.

Meyer, V., 1876. Zur Kenntniss der gemischten azoverbindungen., *ibid.*, (9) : 384.

Meyer, V., 1877. Einführung stickstoffhaltiger Radicale in Fettkörper., *ibid.*, (10) : 2075.

Meyer, R., 1888. Notiz über Benzol-Azomalonsäure., *ibid.*, (21) : 118.

Meyer, V., 1888. Ueber die constitution der gemischten Azoverbindungen. *ibid.*, (21) : 11.

Moser, j., and et. al., 1991. Surface Complexation of colloidal semiconductors strongly enhances interfacial electron-transfer rates. *Langmuir*, 7, (30) : 12-18.

Moskvin A.V., Reznikova N.R., Iviv B.A., 2002. Condensation of Hydroxy pyrimidines with Carbonyl Compounds: I. Barbituric acids. *Russ.J.Org. Chem.*, (38) : 463-474.

Rageh, N.M., 2004. *Spectrochimica Acta Part A.*, (60) : 1917-1924.

Richard, P. Von Duyne, and et. al., 1985. Surface-enhanced resonance raman spectroscopy of transition metal (Fe and Ru) complexes on Ag/GaAs and Ag/Si. *J. Phys. Chem.*, (89) : 4055-4061.

Sakai, K., Satoh, Y., 2000. *Chem. Abstr.*, International Patent, W099502522A3

Schoutissen, H. A. J., 1921. The velocity of the diazotization reaction as a contribution to the problem of substitution in the benzene ring. II. The character of the diazonium group. *Rec. Trav. Chim.*, (40) : 763.

Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C. 1991. *Spectrometric Identification of Organic Compounds.*, John Wiley & Sons, Inc. 5th. Ed.

Song, H., Chen, K., Wu, D., Tian, H. 2004. Synthesis and Absorption Properties of Some New Azo-Metal Chelates and Their Ligands., *Dyes and Pigments*, (60) : 111-119.

Sreekanth, P.B., Chandini R.N., Prathapachandra, M.R., Usman, A., Razak, I.A., Chantrapomma, S., Fun, H.K., 2003. *Journal of Molecular Structure*, (645) : 221-226.

Stevens, H. R., Ward F. W., 1924. Tautomerism of the mesoxalic Acid and Pyruvic Acid Phenylhydrazones. Evidence for the Hydrazone Structure of the Tautomerides. *J. Chem. Soc.*, (125) :1324.

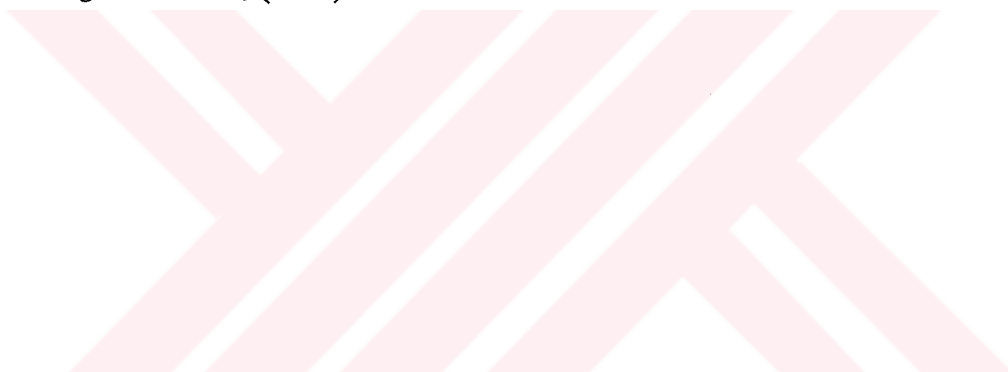
Tunalı, N.K., Özkar, S., 1993. *Anorganik Kimya*, Gazi Üniversitesi. Ankara.

Tüzün, C., 1996. *Organik Kimya*, Ankara.

Züblin, J., 1877. Zur Kenntniss des primären Isonitrobutans. *ibid.*, (10) : 2087.

Züblin, J., 1878. Zur Kenntniss der Azobenzalacetessigsäure und ihrer Homologen. *ibid.*, (11) : 1417.

Westhorpe R.N., Ball C., 2002. The intravenous barbiturates. *International Congress Series.*, (1242) : 57-69.





## ÖZGEÇMİŞ

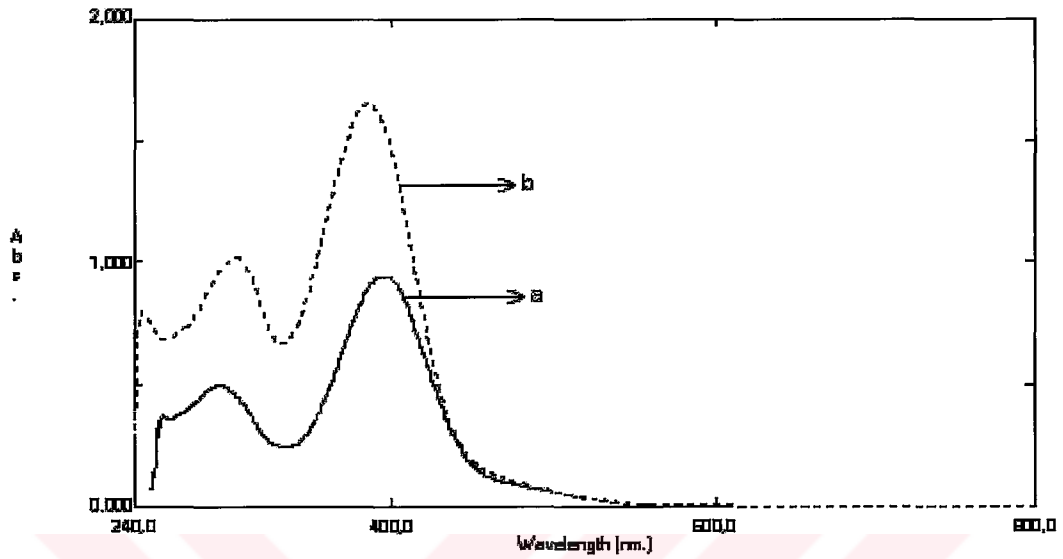
01.06.1977 tarihinde Muğla'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Muğla'da tamamladı. 1995 yılında Muğla Turgut Reis Lisesinden mezun oldu. 1997 yılında Muğla Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2001 yılında lisans öğrenimini bölüm ikincisi olarak bitirdi. 2002 yılında Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladı ve bu süre içerisinde Muğla Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalıştı. Evlidir.



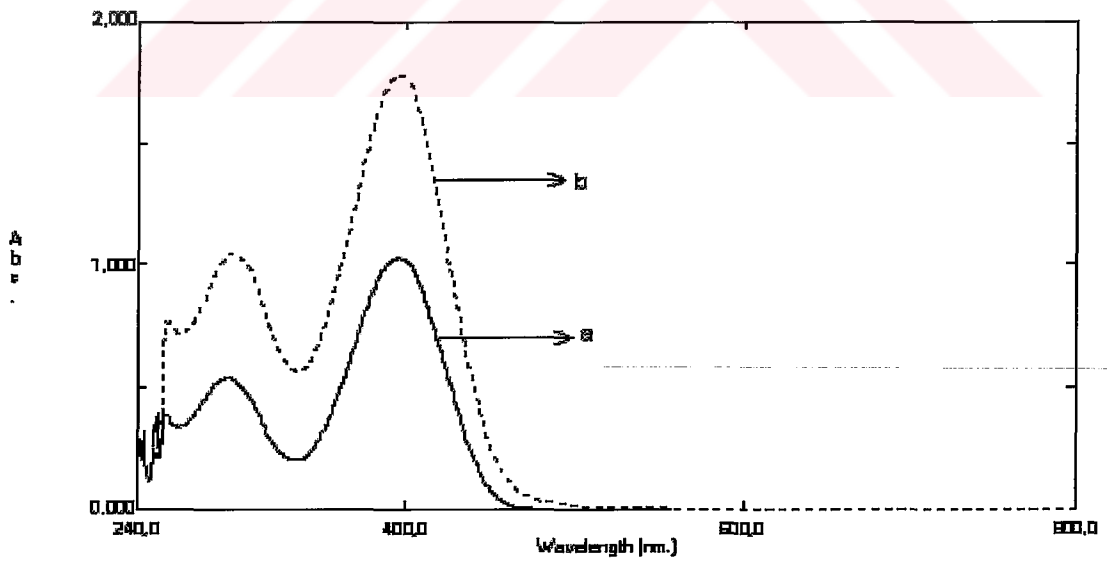
## EKLER

### EK.I. Ligand ve Komplekslerin UV-Visible Spektrunları

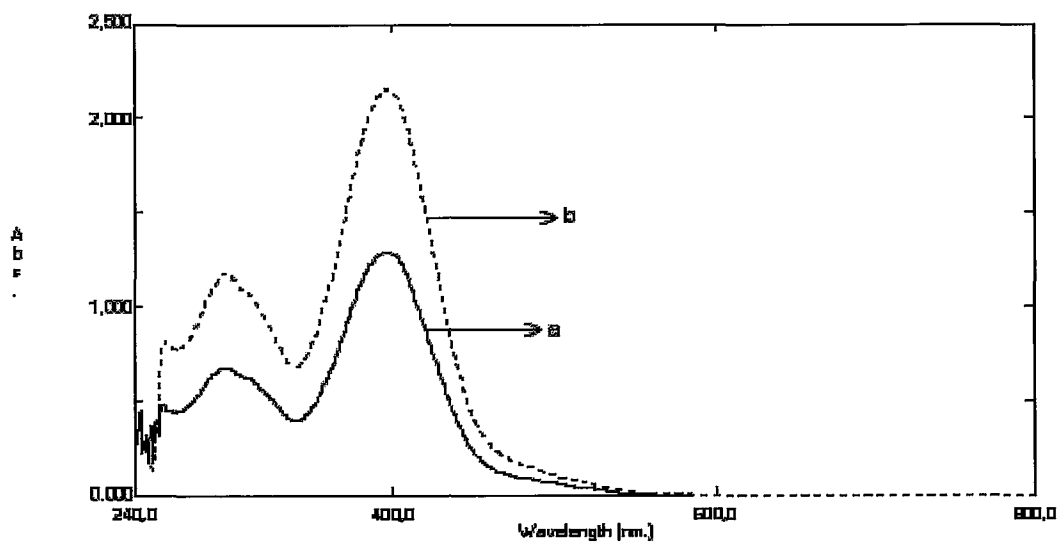
Şekil 1. HL<sub>1</sub> Ligandı (a), [Co(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] .3H<sub>2</sub>O Kompleksi (b)



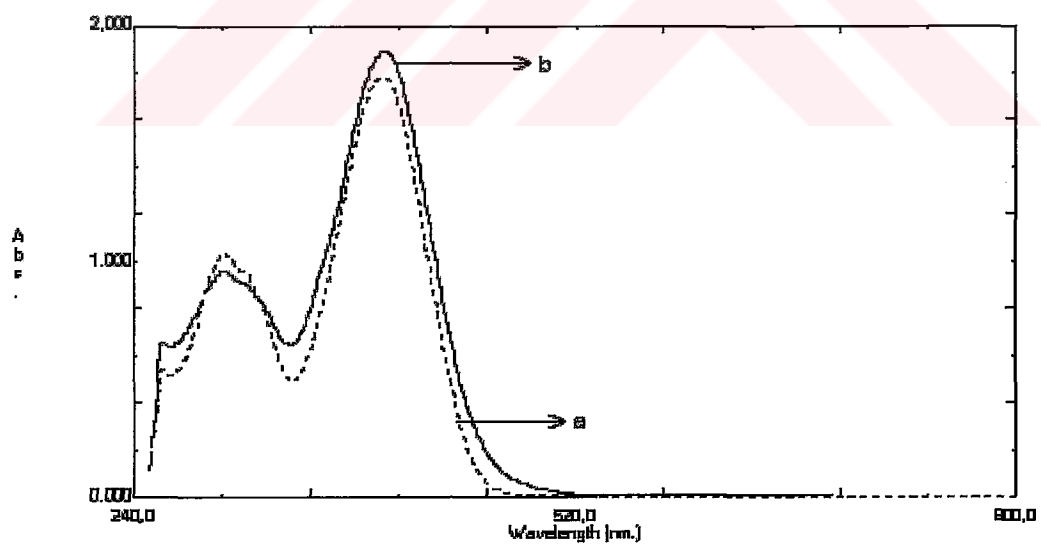
Şekil 2. HL<sub>2</sub> Ligandı (a), [Ni(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] .3H<sub>2</sub>O Kompleksi (b)



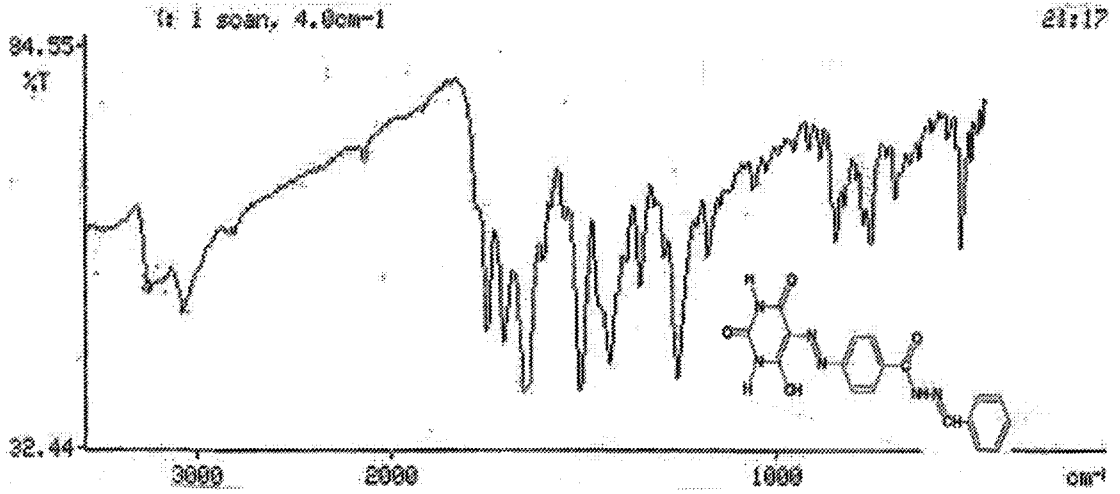
Şekil 3. HL<sub>3</sub> Ligandı (a), [Co(L<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · 3H<sub>2</sub>O Kompleksi (b)



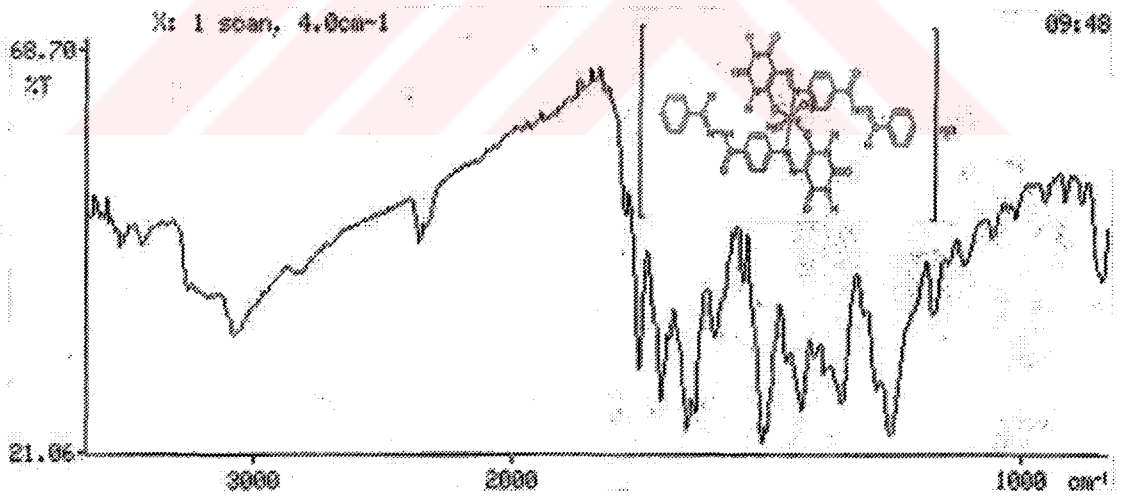
Şekil 4. HL<sub>4</sub> Ligandı (a), [Cu(L<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] H<sub>2</sub>O Kompleksi (b)



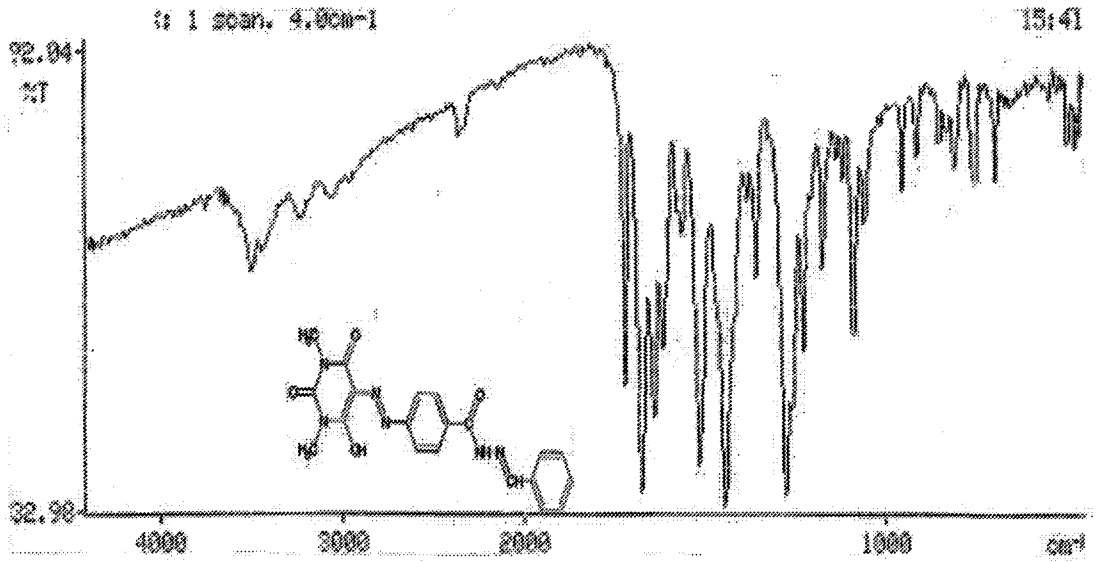
## EK.II. Ligandların ve Komplekslerin IR Spektrumları



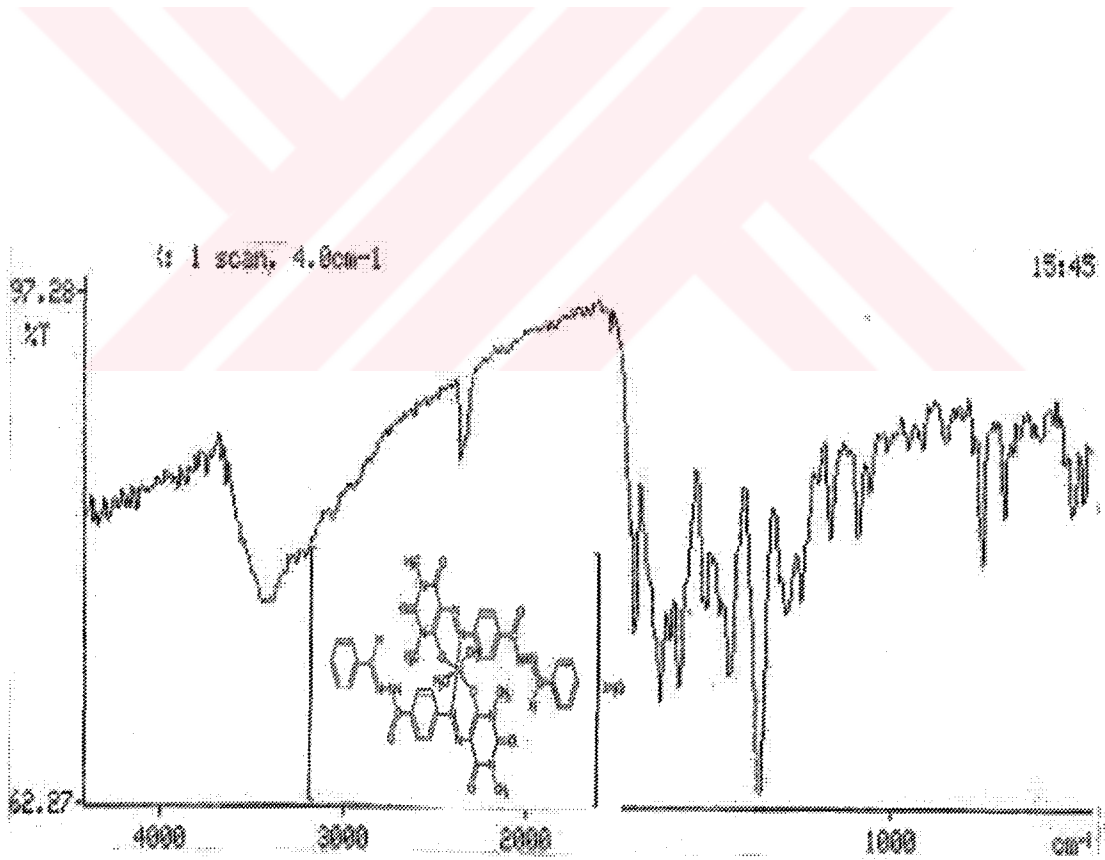
Şekil.1. HL<sub>1</sub> Ligandının IR Spektrumu



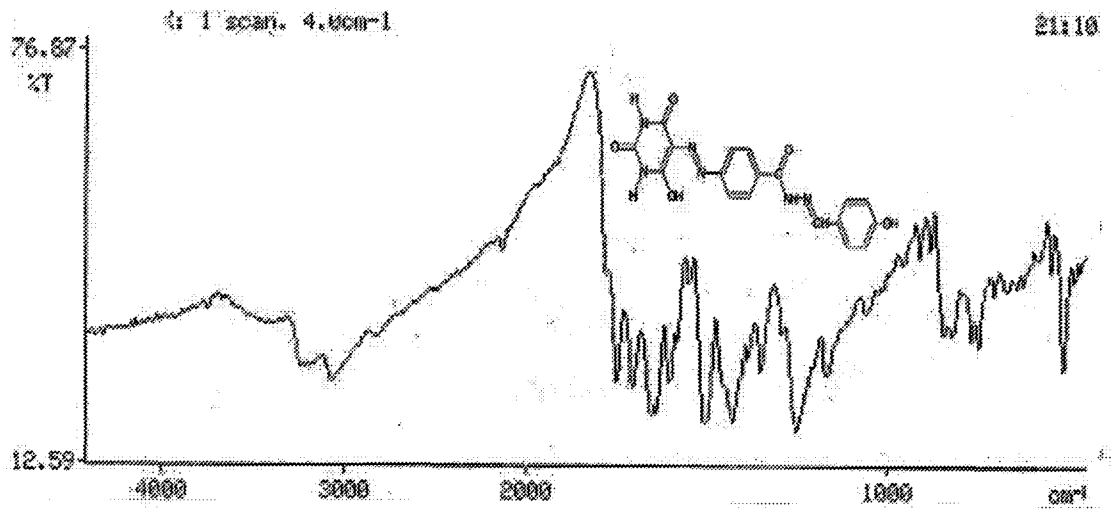
Şekil.2. HL<sub>1</sub> Ligandının Cu(II) Kompleksinin IR Spektrumu



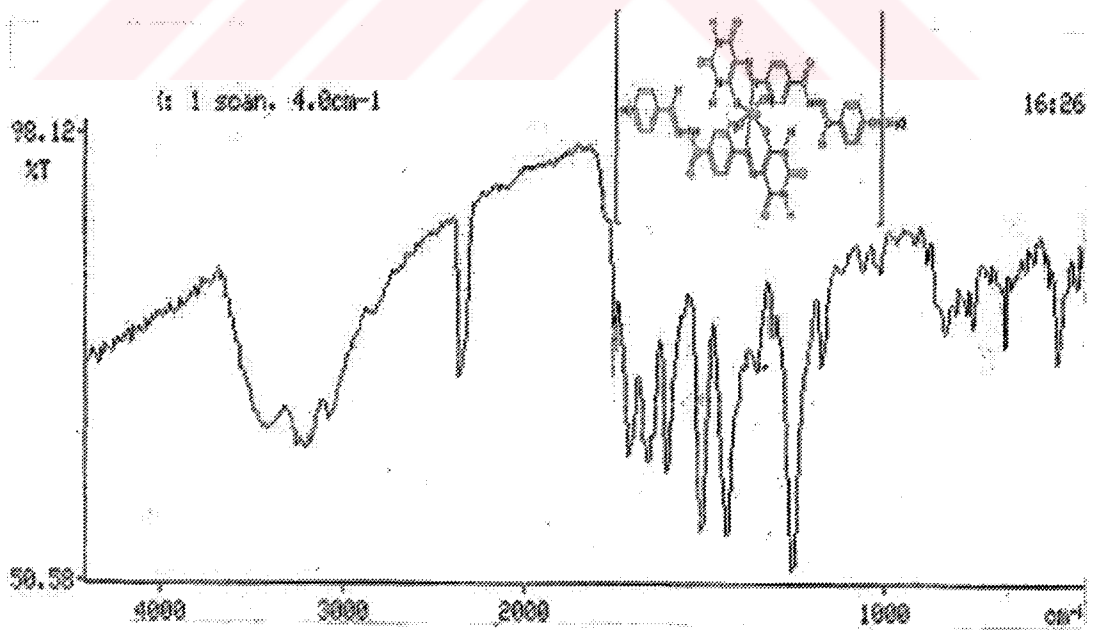
Şekil.3. HL<sub>2</sub> Ligandının IR Spektrumu



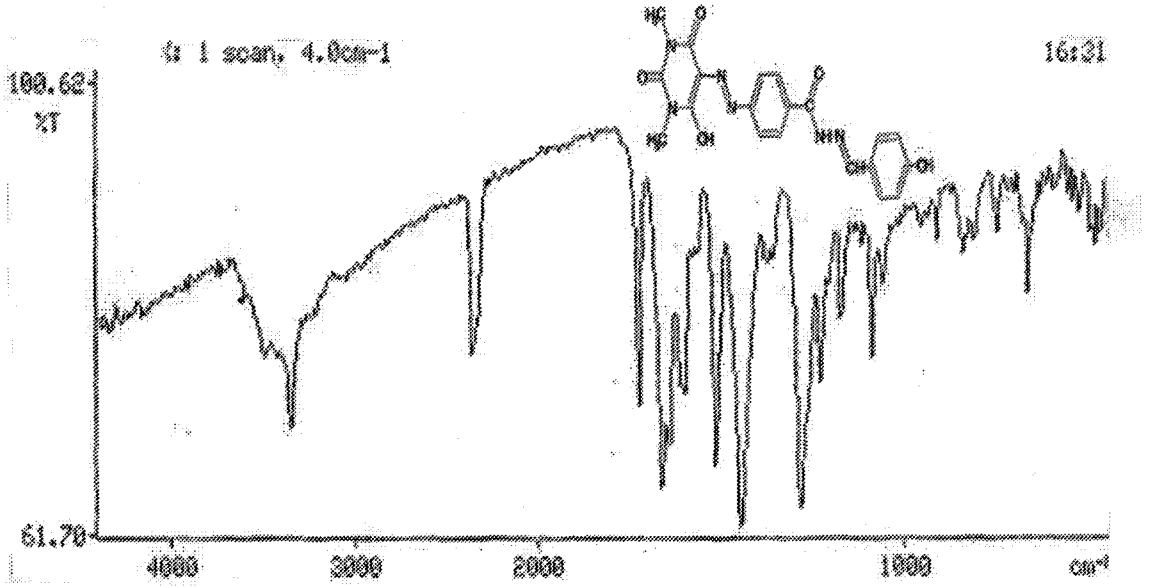
Şekil.4. HL<sub>2</sub> Ligandının Ni(II) Kompleksinin IR Spektrumu



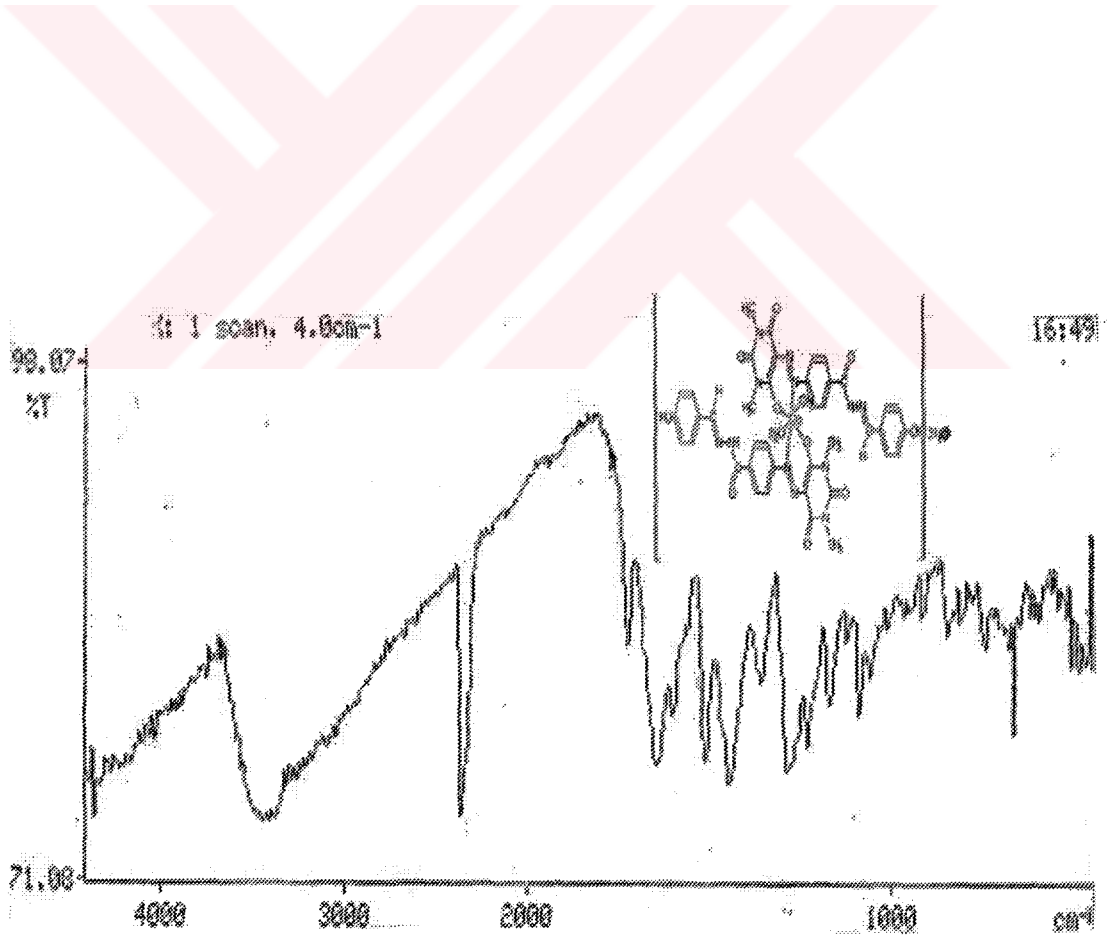
**Şekil.5.** HL<sub>3</sub> Ligandının IR Spektrumu



**Şekil.6.** HL<sub>3</sub> Ligandının Co(II) Kompleksinin IR Spektrumu

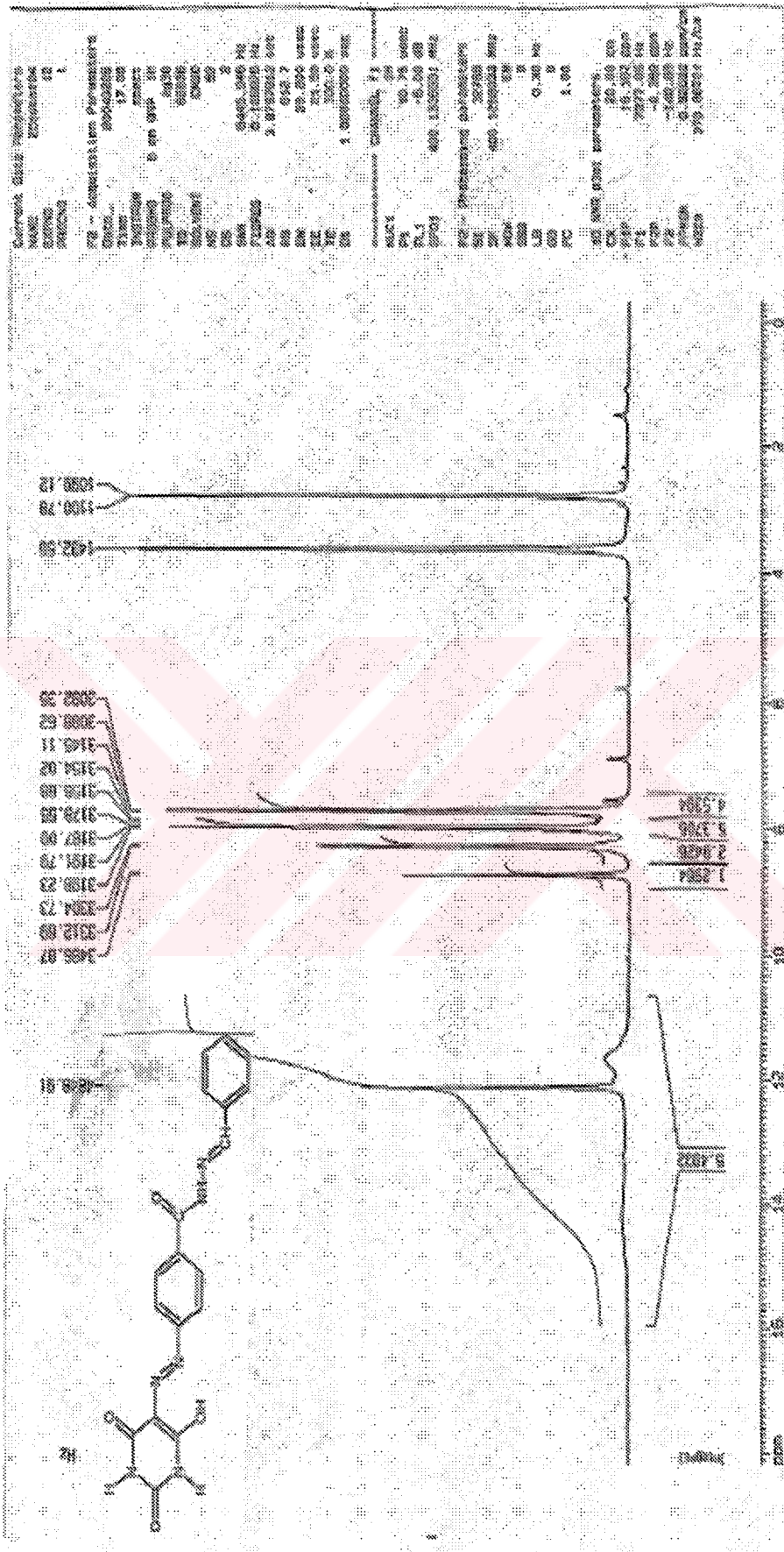


**Şekil.7.** HL<sub>4</sub> Ligandının IR Spektrumu



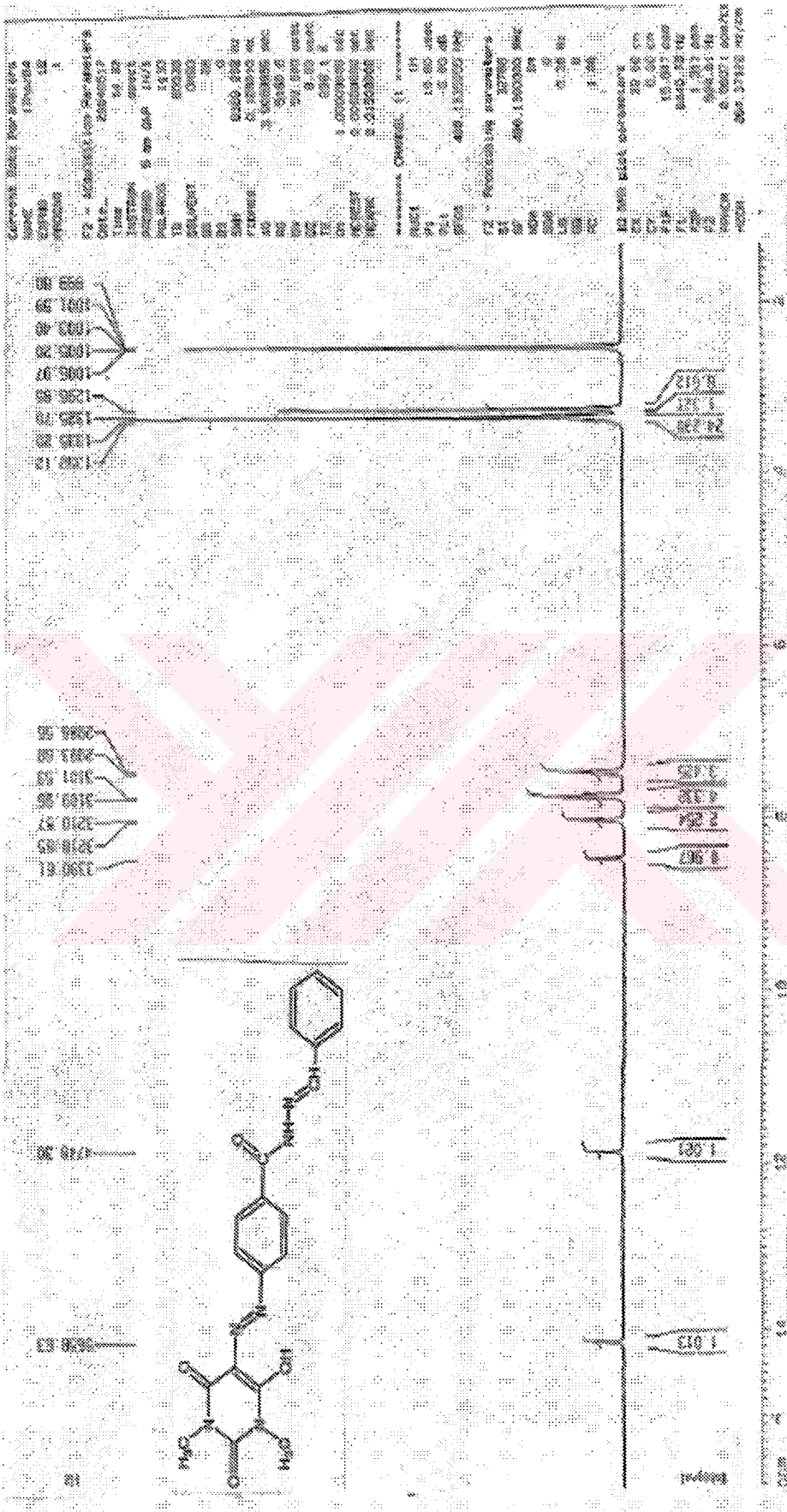
**Şekil.8.** HL<sub>4</sub> Ligandının Co(II) Kompleksinin IR Spektrumu

**EK.III. Ligandların  $^1\text{H}$  NMR Spektrumları**

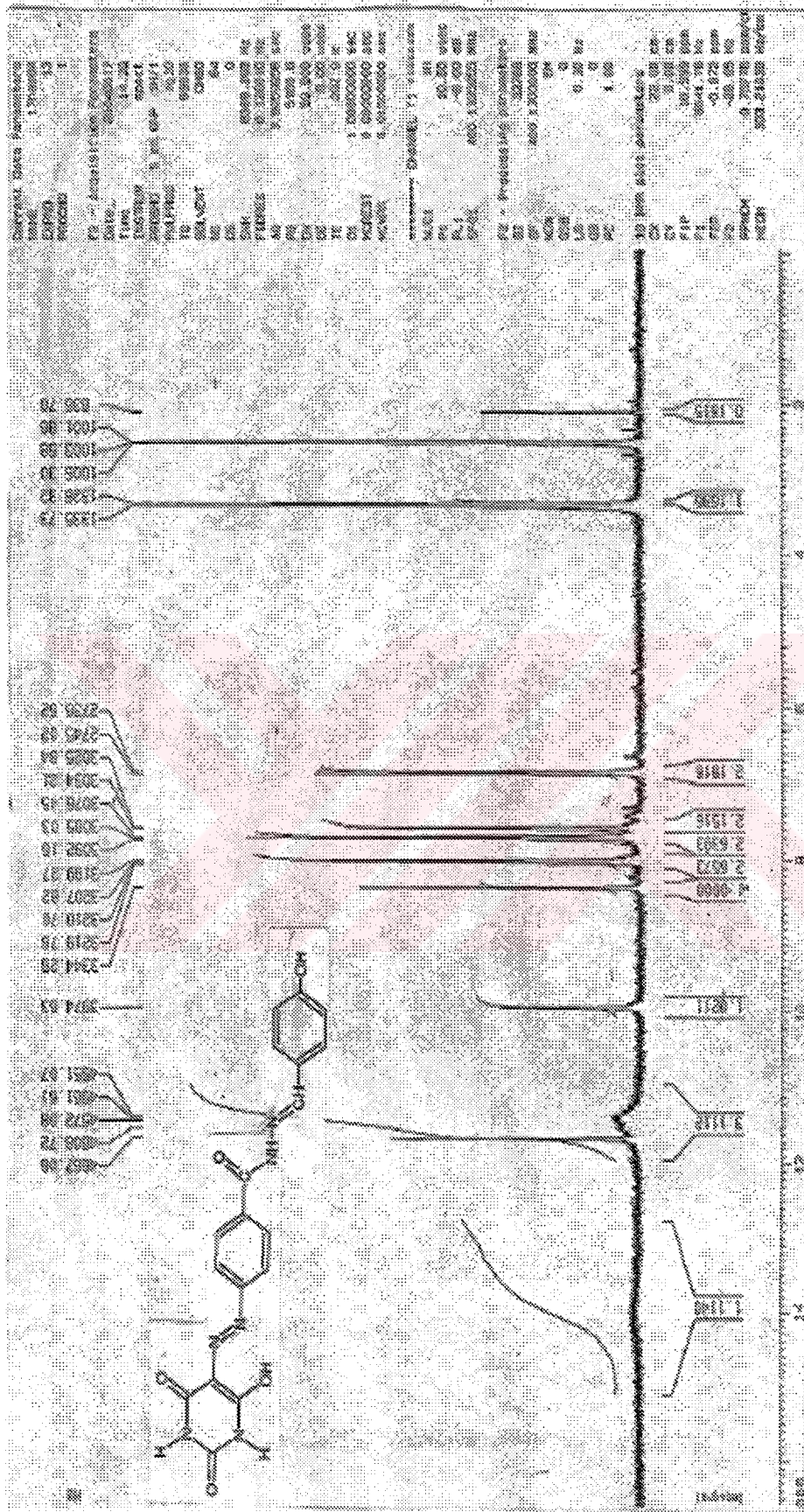


**Şekil.1.  $\text{HL}_1$  Ligandının  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu**





Şekil.2. HL<sub>2</sub> Ligandının <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



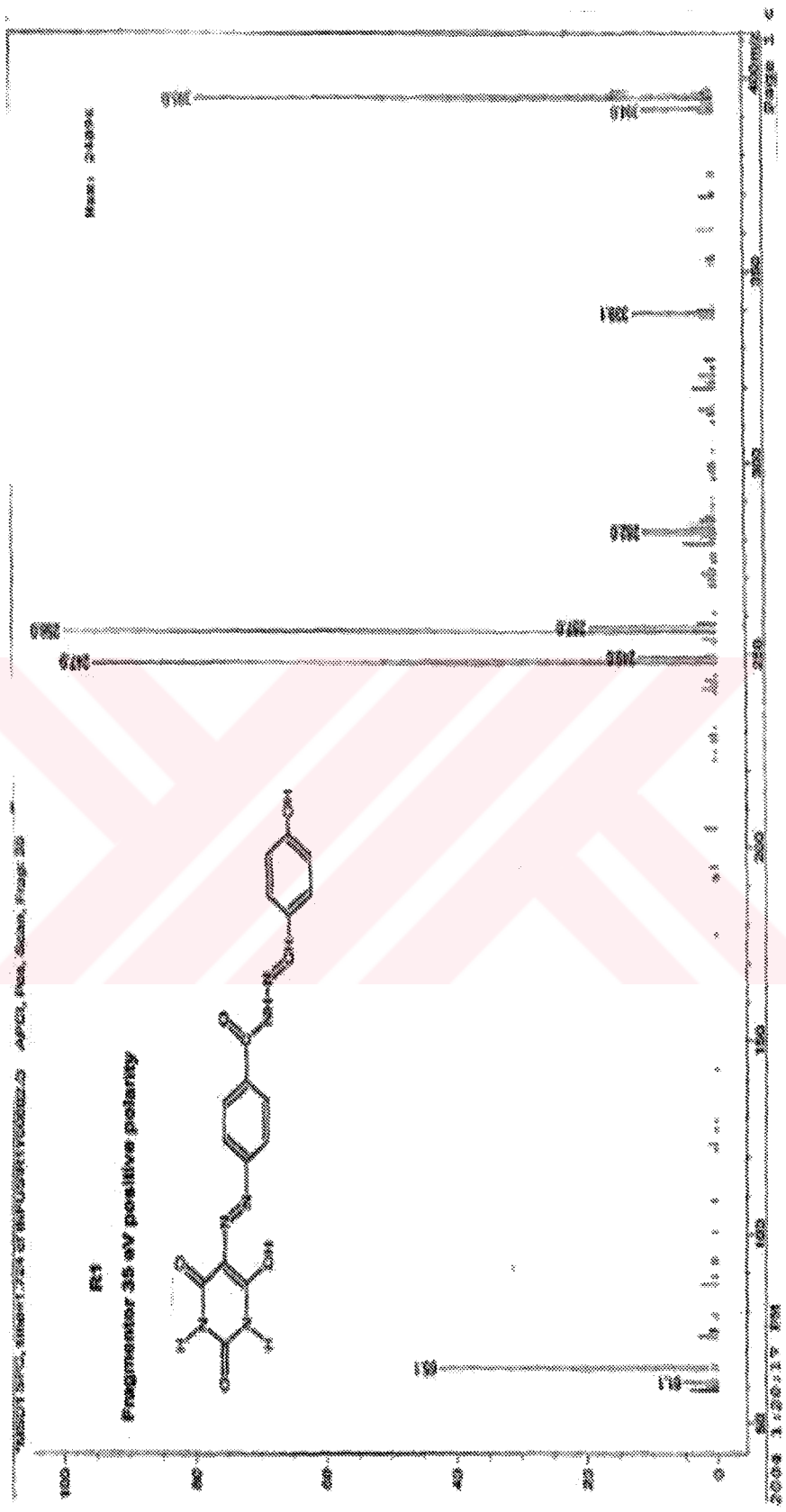
Şekil.3. HL<sub>3</sub> Ligandının <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



#### EK.IV. Ligandların LC/MS Spektrumları



Şekil.1. HL<sub>2</sub> Ligandının LC/ MS Spektrumu



Şekil.2. HL<sub>5</sub> Ligandının LC/ MS Spektrumu