

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI BARBİTURİK ASİT TÜREVLERİNİN METAL
KOMPLEKSLERİNİN ELDESİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

119 527

Hasan Yücel SARIKAYA

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ

2002

119527

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI BARBİTURİK ASİT TÜREVLERİNİN METAL
KOMPLEKSLERİNİN ELDESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hasan Yücel SARIKAYA

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez, Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği/
Oyçokluğu İle Başarılı/ Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Prof. Dr. Cihan ALKAN

Danışman

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.



ÖZET

DOKTORA TEZİ

BAZI BARBİTURİK ASİT TÜREVLERİNİN METAL KOMPLEKSLERİNİN ELDESİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hasan Yücel SARIKAYA

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

2002, Sayfa :

Bu çalışmada fonksiyonel gruplara sahip barbiturik asit tüevleri sentez edilmiştir. Bunun için dört adet organik ligand sentezlendi ve onların metal kompleksleri farklı metal tuzları kullanılarak hazırlandı.

Ligandların sentezi iki adımda yapıldı. Birinci adımda, dietil malonat, üre ve tioüre ile ayrı ayrı reaksiyona sokuldu. Sonuçta barbiturik asit ve tiobarbiturik asit elde edildi. İkinci adımda elde edilen barbiturik asit ve tiobarbiturik asit salisil aldehit ve o-nitrobenzaldehyd ile ayrı ayrı reaksiyona sokuldu. Elde edilen ürünler; 5-[hidroksi(2-hidroksifenil)metil]pirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion, 5-(2-nitrobenziliden)pirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion, 5-[hidroksi(2-hidroksifenil)metil]-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1H,5H)-dion, 5-(2-nitrobenziliden)-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1H,5H)dion ligand-larıdır.

Çalışmanın üçüncü adımında, elde edilen ligandların Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ag^{+1} , Pb^{+2} kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen metal komplekslerinin kimyasal yapıları; elementel analiz, IR, UV, magnetik süseptibilite, NMR, TGA, diferansiyel puls poligrafisi, kondüktometri yardımıyla belirlendi.

Anahtar Kelimeler : Barbiturik asit, Tiobarbiturik asit, Kompleks, Geçiş metalleri, Salisil aldehit, 2-nitrobenz aldehit, Üre, Tioüre, Dietil malonat.



ABSTRACT

PhD Thesis

SYNTHESIS OF METAL COMPLEXES OF SOME BARBITURIC ACID
DERIVATIVES AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Hasan Yücel SARIKAYA

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

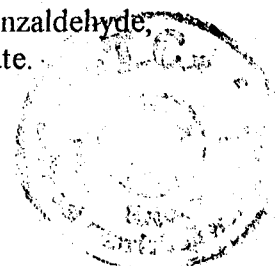
2002, Page :

In this study, organic molecules including barbituric acid functional group have been synthesized. For this, four organic ligands were produced and their metal complexes were prepared by using different metal salts.

The synthesis of the ligands was made two steps. At first step, diethyl malonate with urea and thiourea were one by one introduced to reaction and in result barbituric acid and thiobarbituric acid were obtained. At second step, the obtained barbituric acid and thiobarbituric acid with salicylaldehyde and 2-nitrobenzaldehyde were one by one introduced to reaction. The obtained products are 5-[hydroxy(2-hydroxyphenyl)methyl]pyrimidine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trione, 5-(2-nitrobenzylidene)-pyrimidine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trione, 5-[hydroxy(2-hydroxyphenyl)-methyl]-2-thioxodihydropyrimidine-4,6(1*H*,5*H*)-dione, 5-(2-nitrobenzylidene)-2-thioxodihydropyrimidine-4,6(1*H*,5*H*)-dione. The three step of study, the Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ag^{+1} , Pb^{+2} complexes of the produced ligands were synthesized.

The chemical structure of the synthesized metal complexes are determined by means of elemental analysis, IR, UV, NMR, TGA, magnetic susceptibility, differential pulse polarografi, conductivimetry methods.

Key Words : Barbituric acid, Thiobarbituric acid, Salicylaldehyde, 2-nitrobenzaldehyde, Complex, Transition metals, Urea, Thiourea, Diethyl malonate.



TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanması ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgilerini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım sayın hocam Prof.Dr. Cihan ALKAN ve Prof. Dr. Misir AHMEDZADE'ye teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Alaidin ÇUKUROVALI, Prof. Dr. Mehmet COŞKUN, Doç. Dr. Mehmet ŞEKERCİ ve Doç. Dr. Sinan SAYDAM' a, Yard.Dr. Fikret KARATAŞ'a teşekkür ederim.

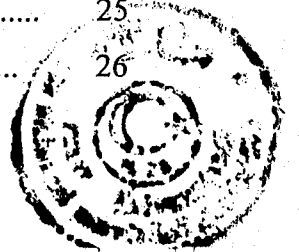
Çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Yard.Doç.Dr. Vahit KONAR ve Doç. Dr. Kadir DEMİRELLİ'ye, teknisyen Abdurrahman ÖKSÜZ , cam atölyesi teknisyeni Bekir ÇINAR' a teşekkür ederim.

Hasan Yücel SARIKAYA

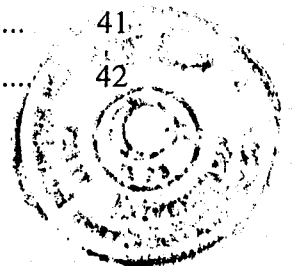


İÇİNDEKİLER

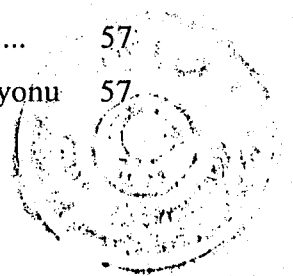
	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	II
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	X
TABLolar LİSTESİ	XI
KISALTMALAR LİSTESİ	XII
1. GİRİŞ	1
1.1 Ligand	2
1.1.1 Tek ve Çok Dişli Ligandlar	3
1.2. Geçiş Metalleri ve Bileşiklerinin Geometrisi	7
1.3. Geçiş Metallerinin Elektronik Spektrumları ve Renklilik	11
1.4. Geçiş Metalleri ve Manyetik Özellikler	14
1.5. Koordinasyon Bileşiklerinde İzomerlik	17
1.5.1 Geometrik İzomer	17
1.6 Barbiturik Asit, Barbituratlar ve Tiobarbiturik Asit	18
1.6.1 Barbiturik Asit	18
1.6.1.1 Barbiturik Asitin Asitliği	19
1.7. Barbituratlar ve Tiobarbiturik Asit	20
1.7.1. Barbituratlar	20
1.7.2. Barbituratların Etki Mekanizması	21
1.8. Barbiturik Asitin Spektroskopik Özellikleri	23
1.8.1 IR spektrumları	23
1.8.2. ¹ H-NMR spektrumları	24
1.9. Barbiturik Asit Gurubunun Önemi	24
2. MATERYAL VE METOD	25
2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	25
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	25
2.3. Saflaştırma	25
2.3.1. Eter	26



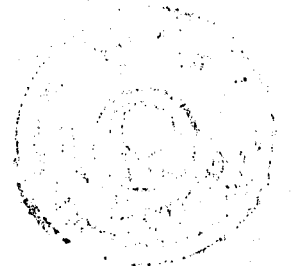
2.3.2. Metanol	26
2.3.3. Etanol	26
2.4. Analiz ve Ölçümler	27
2.4.1. Element Analizleri	27
2.4.2. Manyetik Süsseptibilite Ölçümleri	27
2.4.3. Spektroskopik Ölçümler	28
2.4.4. Termal Özelliklerin İncelenmesi	29
2.4.5. Komplekslerin Molar İletkenlik Ölçümleri	29
2.4.6. Diferansiyel Puls Polarogramların Alınması	29
2.5. Başlangıç Maddeleri ve Ligandların Sentezi	32
2.5.1. Barbiturik Asitin Sentezi	32
2.5.2. HMPH ₂ Ligandının Sentezi	32
2.5.3. NPH ₂ Ligandının Sentezi	33
2.5.4. HTPH ₂ Ligandının Sentezi	34
2.5.5. NTPH ₂ Ligandının Sentezi	35
2.6. Komplekslerin Sentezi	35
2.6.1 HMPH ₂ Ligandının Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II),Cd(II),Ag(I),Pb(II) Komplekslerinin Sentezi	35
2.6.1.1. HMPH ₂ Ligandının Co(II) Kompleksinin Sentezi	35
2.6.1.2. HMPH ₂ Ligandının Ni(II) Kompleksinin Sentezi	36
2.6.1.3. HMPH ₂ Ligandının Cu(II) Kompleksinin Sentezi	37
2.6.1.4. HMPH ₂ Ligandının Zn(II) Kompleksinin Sentezi	37
2.6.1.5. HMPH ₂ Ligandının Cd(II) Kompleksinin Sentezi	38
2.6.1.6. HMPH ₂ Ligandının Ag(I) Kompleksinin Sentezi	38
2.6.1.7. HMPH ₂ Ligandının Pb(II) Kompleksinin Sentezi	39
2.6.2. NPH ₂ Ligandının Mn(II),Co(II),Cu(II),Zn(II),Ag(I),Cd(II),Pb(II) Komplekslerinin Sentezi	39
2.6.2.1. NPH ₂ Ligandının Mn(II) Kompleksinin Sentezi	39
2.6.2.2. NPH ₂ Ligandının Co(II) Kompleksinin Sentezi	40
2.6.2.3. NPH ₂ Ligandının Cu(II) Kompleksinin Sentezi	40
2.6.2.4. NPH ₂ Ligandının Zn(II) Kompleksinin Sentezi	41
2.6.2.5. NPH ₂ Ligandının Ag(I) Kompleksinin Sentezi	41
2.6.2.6. NPH ₂ Ligandının Cd(II) Kompleksinin Sentezi	42



2.6.2.7. NPH ₂ Ligandının Pb(II) Kompleksinin Sentezi	42
2.6.3. HTPH ₂ Ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) Komplekslerinin Sentezi	43
2.6.3.1. HTPH ₂ Ligandının Co(II) Kompleksinin Sentezi	43
2.6.3.2. HTPH ₂ Ligandının Ni(II) Kompleksinin Sentezi	44
2.6.3.3. HTPH ₂ Ligandının Cu(II) Kompleksinin Sentezi	44
2.6.3.4. HTPH ₂ Ligandının Zn(II) Kompleksinin Sentezi	45
2.6.4. NTPH ₂ Ligandının Cu(II) Kompleksinin Sentezi	45
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.	47
3.1. Barbiturik Asit Karakterizasyonu	47
3.1.1. IR Spektrumu	47
3.1.2. NMR Spektrumu	47
3.2. Tiobarbiturik Asit	48
3.3. HMPH ₂ Ligandının Karakterizasyonu	48
3.3.1. IR Spektrumu	48
3.3.2. ¹ H-NMR ve ¹³ C- NMR Spektrumları	49
3.3.3. UV Spektrumları	50
3.4. NPH ₂ Karakterizasyonu	51
3.4.1. IR Spektrumu	51
3.4.2. ¹ H-NMR ve ¹³ C- NMR Spektrumları	51
3.4.3. UV Spektrumu	53
3.5. HTPH ₂ Karakterizasyonu	53
3.5.1. IR Spektrumu	53
3.5.2. ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumları	53
3.5.3. UV Spektrumu	55
3.6. NTPH ₂ Karakterizasyonu	55
3.6.1. IR Spektrumu	55
3.6.2. ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumları	55
3.6.3. UV Spektrumu	56
3.7. Komplekslerin Karakterizasyonu	57
3.7.1 HMPH ₂ Ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) ve Pb(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	57
3.7.1.1. HMPH ₂ Ligandının Co(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	57



3.7.1.2. HMPH ₂ Ligandının Ni(II) Kompleksinin Karakterizasyonu ...	58
3.7.1.3. HMPH ₂ Ligandının Cu(II) Kompleksinin Karakterizasyonu ..	59
3.7.1.4. HMPH ₂ Ligandının Zn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu ...	60
3.7.1.5. HMPH ₂ Ligandının Cd(II) Kompleksinin Karakterizasyonu ..	61
3.7.1.6. HMPH ₂ Ligandının Ag(I) Kompleksinin Karakterizasyonu ...	62
3.7.1.7. HMPH ₂ Ligandının Pb (II) Kompleksinin Karakterizasyonu ..	63
3.7.2 NPH ₂ Ligandının Mn(II),Co(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I), Cd(II) ve Pb(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	65
3.7.2.1. NPH ₂ Ligandının Mn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	65
3.7.2.2. NPH ₂ Ligandının Co(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	66
3.7.2.3. NPH ₂ Ligandının Cu(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	67
3.7.2.4 NPH ₂ Ligandının Zn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	68
3.7.2.5. NPH ₂ Ligandının Ag(I) Kompleksinin Karakterizasyonu	69
3.7.2.6. NPH ₂ Ligandının Cd(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	70
3.7.2.7. NPH ₂ Ligandının Pb(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	71
3.7.3 HTPH ₂ Ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	74
3.7.3.1. HTPH ₂ Ligandının Co(II) Kompleksinin Karakterizasyonu ...	74
3.7.3.2. HTPH ₂ Ligandının Ni(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	75
3.7.3.3. HTPH ₂ Ligandının Cu(II) Kompleksinin Karakterizasyonu ...	76
3.7.3.4. HTPH ₂ Ligandının Zn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu ...	77
3.7.4. NTPH ₂ Ligandının Cu(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	79
4. KAYNAKLAR	82
5. EKLER	



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1. 1	Metal – metal bağlarının çeşitli örnekleri.....	3
Şekil 1. 2	Kararlı şelat yapılarının genel gösterimi (Hooke ve Cronin'den).....	4
Şekil 1.3.	Dört ligandın meydana getirdiği tetrahedral alanın d orbitalleri üzerine etkisi.	8
Şekil 1. 4.	Üçgen çiftpiramit ve kare piramit arasındaki ilişki.	9
Şekil 1. 5	Altı koordinasyonlu bileşiklerde a) üçgen prizma, b) düzgün sekizyüzlü (oktahedral) yapılar	9
Şekil 1.6	Altı ligandın meydana getirdiği oktahedral alanın d orbitalleri	11
Şekil 1.7	Oktahedral ve tetrahedral yapıdaki d^1 , d^4 , d^6 ve d^9 iyonlarına ait terim sembollerinin bağıl enerjilerinin ligand alan kuvveti ile değişimini gösteren Orgel diyagramı.	12
Şekil 1. 8	d^2 , d^3 , d^7 ve d^8 iyonlarının terim sembolleri arasındaki ilişki.	13
Şekil 1.9	d^6 iyonu için Tanabe-Sugano diyagramı.	14
Şekil 1.10.	Pt(II) kompleksinde cis (a) ve trans (b) izomeri.	17
Şekil 1.11.	Co (III) kompleksinde cis ve trans izomeri.	17
Şekil 1. 12.	Barbiturik asidin oluşumu.	18
Şekil 1. 13.	Barbiturik asidin tautomerik formları.	19
Şekil 1. 14.	Barbiturik asidin suda iyonlaşma dengesi.	20
Şekil 1.15	Bazı barbiturik asit komplekslerinin yapıları.	23
Şekil 3.1	HMPH ₂ ligandının keto – enol formları.	49
Şekil 3.2.	HTPH ₂ ligandının enol – keto taotomerik yapıları.....	54

ÇİZELGELER VE TABLOLARIN LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1.	Kompleks İyonların Koordinasyon Sayıları ve Geometrileri	7
Tablo 3.1	Barbiturik Asidin IR- spektrum sonuçları (cm^{-1}).....	47
Tablo 3.2	Barbiturik Asidin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrum sonuçları	48
Tablo 3.3	5-[hidroksi(2-hidroksifenil)metil]pirimidin-2,4,6 (1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-tirion (HMPH ₂) ligandının ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrum sonuçları.	50
Tablo 3.4	5-(2-nitrobenziliden)pirimidin-2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trion ligandının (NPH ₂) ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrum sonuçları.	52
Tablo 3.5.	5-[hidroksi(2-hidroksifenil)metil]-2-tioksodihidropirimidin- 4,6(1 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)dion (HTPH ₂) Ligandının ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrum sonuçları.	54
Tablo 3.6.	5-(2-nitrobenziliden)-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1 <i>H</i> ,5 <i>H</i>) -dion (NTPH ₂) Ligandının ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrum sonuçları.	56
Tablo 3.7	5-[hidroksi(2-hidroksifenil)metil]pirimidin-2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)- tirion(HMPH ₂)ligandı ve Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), Pb(II) komplekslerinin IR spektrum sonuçları (cm^{-1}).	63
Tablo 3. 8.	5-[hidroksi (2-hidroksifenil) metil] pirimidin-2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)- tirion (HMPH ₂) ligandının ve Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), Pb(II) komplekslerinin TGA sonuçları.	64
Tablo 3. 9.	5-[hidroksi(2-hidroksifenil)metil]pirimidin-2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)- tirion (HMPH ₂) ligandının ve Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), Pb(II) komplekslerinin formülü, magnetik momenti, rengi, verimi, bozunma noktası ve element analiz sonuçları.	65
Tablo 3.10	5-(2-nitrobenziliden)pirimidin-2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trion (NPH ₂) ligandının ve Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), Pb(II) komplekslerinin IR spektrum sonuçları (cm^{-1}).	71



Tablo 3.11	5-(2-nitrobenziliden)pirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion ligandının (NPH ₂) ve Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), Pb(II) komplekslerinin TGA sonuçları.	73
Tablo 3.12	5-(2-nitrobenziliden)pirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion ligandının (NPH ₂) ve Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), Pb(II) komplekslerinin formülü, magnetik momenti, rengi, verimi, bozunma noktası ve element analiz sonuçları.	74
Tablo 3.13.	5-[hidroksi (2-hidroksifenil) metil] -2- tioksodihidropirimidin - 4,6(1H,5H) dion (HTPH ₂) ligandının ve Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrum sonuçları (cm ⁻¹).	78
Tablo 3.14	5-[hidroksi (2-hidroksifenil) metil] -2-tioksodihidropirimidin - 4,6(1H,5H) dion (HTPH ₂) ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin TGA sonuçları.	78
Tablo 3. 15	5-[hidroksi (2-hidroksifenil) metil]-2-tioksodihidropirimidin -4,6 (1H,5H) dion (HTPH ₂) ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin formülü, magnetik momenti, rengi, verimi, bozunma noktası ve element analiz sonuçları.	79
Tablo 3.16	5-(2-nitrobenziliden)-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1H,5H)-dion (NTPH ₂) Ligandının Cu(II) komplekslerinin IR spektrum sonuçları (cm ⁻¹).	80
Tablo 3.17	5-(2-nitrobenziliden)-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1H,5H)-dion (NTPH ₂) Ligandının ve Cu(II) komplekslerinin TGA sonuçları	80
Tablo 3.18	5-(2-nitrobenziliden)-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1H,5H)-dion (NTPH ₂) Ligandının ve Cu(II) komplekslerinin formülü, magnetik momenti, rengi, verimi, bozunma noktası ve element analiz sonuçları.	81
Çizelge 1.1	Çeşitli geometrilere kristal alan yarılmasından sonra d orbitallerinin (Dq) _o cinsinden bağl enerjileri.	16



KISALTMALAR LİSTESİ

HMPH₂ : 5-[hidroksi(2-hidroksifenil)metil]pirimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion

NPH₂ : 5-(2-nitrobenziliden)pirimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion

HTPH₂ : 5-[hidroksi(2-hidroksifenil)metil]-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1*H*,5*H*)-dion

NTPH₂ : 5-(2-nitrobenziliden)-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1*H*,5*H*)-dion



1. GİRİŞ

Bir merkez atomuyla bu atoma sıkıca bağlanmış yüklü veya yüksüz grupların oluşturduğu yüklü veya yüksüz bir maddeye koordinasyon veya kompleks bileşikler denir. Bu tanımdan yararlanılarak koordinasyon bileşiklerine $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ve $[\text{Cr}(\text{NH})_3(\text{NO}_2)_3]$ örnekleri verilebilir.

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 kuvantum mekaniğinin uygulanmasıyla valans bağ teorisi doğmuştur (Bekaroğlu,1990). Bu teori; komplekslerin sadece hibrit türü ve geometrisi ile ilgilenir. Metallerin ve elektronların elektriksel alandaki davranışlarını göz önüne almaz. Daha sonra kristal alan teorisi ve moleküler orbital teorisinin de gelişmesiyle koordinasyon bileşiklerindeki bağlanma, komplekslerin elektronik spektrumlarındaki yük transfer olayları ve diğer yapısal özelliklerin izahı mümkün olmuştur (Griffith and Orgel, 1957). Spektroskopik yöntemlerin gelişmesi ve bu alanda kullanılması da çalışmalara büyük katkı sağlamıştır (Huheey,1972).

Literatürde kompleks bileşiklerin birçok özellikleri incelenmektedir. Bunlardan bazıları, biyoaktif, yarıiletken, süperiletken, manyetik özelliklerdir. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin 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 alanlarda kullanılması, bu bileşiklerin önemini daha da artırmaktadır (Bekaroğlu,1972). Bu konularda son zamanlarda yayınlar giderek artmaktadır. Yarıiletken kompleksler üzerinde değişik çalışmalar yapılmaktadır. Alışılmış silis türü yarıiletkenlerin üzeri bu kompleks maddelerle boyanarak verimleri iki-üç kat artırılabilir (Ian and et. al.,1987, Richard, 1985.,Moser, 1991). Elektroliz hücrelerinde katalitik özelliklerinden faydalanılarak daha yüksek verimle güneş enerjisi elektrik veya hidrojen enerjisine dönüştürülebilmektedir ve bu çalışmaların daha ileri safhalara gitmesi için denemelere devam edilmektedir (Ulrich and et. al.,1984).

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 (Mosoud and et. al.,1986). Bütün bunlar bir kimyasal maddeye önem kazandıran ilginç özelliklerdir.

Geçiş metalleri periyotlar çizelgesinin d bloğu olarak adlandırılan bölgesinde bulunur . Bu metallerin sık rastlanan değerliklerinde kısmen dolu d orbitalleri vardır. Birinci sıra geçiş elementleri için $[Ar]3d^n4s^2$ genel elektron dizilişi verilebilir. Ağır geçiş metalleri olarak da adlandırılan ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri sırasıyla $[Kr]4d^n5s^2$ ve $[Xe]4f^{14}5d^n6s^2$ elektron dizilişindedir.

Geçiş metalleri, bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden ayrılır. Ayırıcı genel özellikler aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- a) Her geçiş metali çoğunlukla birden fazla farklı değerlikte bulunabilir.
- b) Bileşikleri genellikle renklidir.
- c) Bileşiklerinin çoğu paramanyetiktir.
- d) Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir.
- e) Metalin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir.

Koordinasyon bileşikleri, sayılarının fazlalığı, yapıları, renkleri, manyetik özellikleri ve kimyasal tepkimeleri nedeniyle anorganik kimyada çok önemli ve geniş bir araştırma sahasını oluşturur.

1.1. Ligand

Kimyada, merkez atomuna bağlı olan, yapısında ortaklanmamış elektron çifti ihtiva eden, yüklü veya yüksüz gruplara ligand denir. Yüksüz denen grupların üzerinde de kısmi bir negatif yük yoğunluğu vardır. Başka bir deyimle ligandların üzerinde bir veya bir kaç yerde negatif yük fazlalığı olanlara birli, iki yerde negatif yük yoğunluğu fazlalığı olanlara ikili, üç yerde negatif yük yoğunluğu fazlalığı olanlara da üçlü v.s. ligandlar denir (Gündüz,1979). Bu tanıma göre $[Zn(NH_3)_4]^{+2}$ kompleksinde Zn^{+2} merkez atomu NH_3 molekülü ise ligand olarak tanımlanır. Ligandlara örnek olarak NH_3 , H_2O , $NH_2CH_2CH_2NH_2$ ve CO gibi nötr moleküller, Cl^- , OH^- ve CN^- gibi anyonlar verilebilir (Gündüz, 1994). Merkez atomuna bağlı olarak kararlılığını sürdüren artı

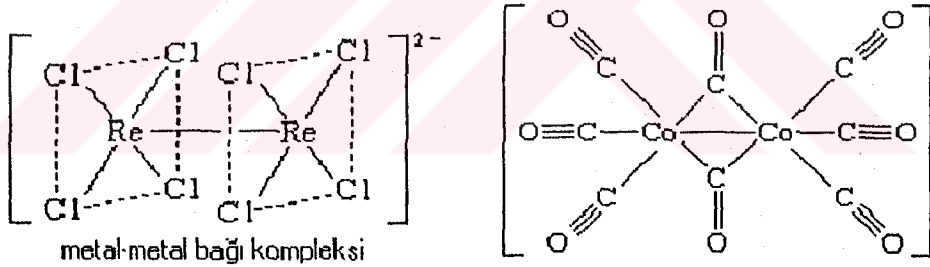


yüklü ligand yoktur. Ligand moleküllerinde merkez atomuna bağlanan atoma donör atom denir. Donör sözcüğü verici anlamındadır. Bu sözcüğün kullanılmasının nedeni ligandların Lewis bazları olarak elektron çifti verdiklerinin düşünülmesidir.

Merkez atomuna kimyasal bağlarla bağlı ligandların oluşturduğu bölgeye birinci koordinasyon küresi denir. Merkez atomuna bağlı donör atomların sayısına da koordinasyon sayısı denir.

1.1.1. Tek ve Çok Dişli Ligandlar

Ligandlarda bir veya daha çok sayıda donör atom bulunabilir. Tek donör atomlu ligandlar sadece bir atom ile merkez atomuna bağlanacaklarından böyle ligandlara tek dişli (monodentat) ligand denir. Tek dişli ligandlara NH_3 , CO ve F^- , Cl^- , O^{2-} , *PR_3 , H_2O^* , *CH_3^- , *OR , ve *CO örnek olarak verilebilir. İki veya daha fazla metal atomları arasındaki bağlar da tek dişli ligandlar gibi davranırlar. Mesela $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, Au_2Cl_6 komplekslerindeki Fe-Fe bağı, Au – Au bağı gibi (şekil 1.1).

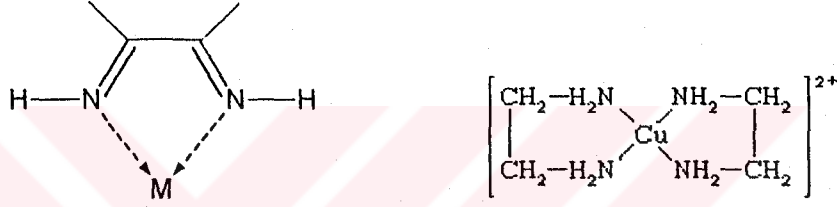


Şekil 1. 1 Metal – metal bağlarının çeşitli örnekleri

Bazı ligandlarda iki veya daha çok sayıda donör atom bulunur. Böyle ligandlara, iki veya daha çok sayıda uçları ile merkez atomuna bağlanabileceklerinden , iki dişli , üç dişli çok dişli ligandlar denir. İki veya daha çok dişli ligandlara şelat denir. Şelat etkisi artıkça, metal liganda daha kuvvetle tutunur ve kompleksin kararlılığı artar. Böyle hallerde ligand sözcüğü yerine iki dişli şelat, üç dişli şelat gibi terimler daha çok kullanılır. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{+3}$ kompleksi, iki dişli bir şelat olan etilendiaminin Co^{+3} iyonu ile oluşturduğu bir komplekstir. Etilen diamin için “en” kısaltması kullanılarak kompleksin formülü $[\text{Co}(\text{en})_3]^{+3}$ şeklinde yazılabilir. Görüldüğü gibi

kobaltın çevresinde üç ligand molekülü olduğu halde koordinasyon sayısı altıdır. Çünkü her ligand iki donör atom içermektedir. Şelat yapısında olan moleküllerin bünyesinde N-N, S-S, O-O, P-P, As-As gibi donör atomlar bulunabileceği gibi aynı molekülde farklı donör atomlar da bulunabilir.

İki dişli şelatlar (şekil 1.2) merkez iyonuna genellikle cis konumlarda bağlanırlar. Etilendiamin gibi aynı tür donör bulunan ligandların yanında $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ gibi karışık donör atomlu ligandlar da vardır. $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]$ ve $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$, OH^- kontrolünde HCl eliminasyonu sonucu elde edilir. $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ şeklinde iyi bilinen kompleksteki oksijen donörlü şelatlar çoğunlukla çok dayanıksızdırlar. Tek dişli oksijen ligandları ise kararlıdır.



Şekil 1. 2 Kararlı şelat yapılarının genel gösterimi (Hooke ve Cronin'den)

Amin kompleksleri yanında sülfür donörlü şelatların yapısı üzerinde de çalışmalar vardır. $[\text{Pd}(\text{S-S})\text{Cl}_2]$ kompleksinde $\text{PhSCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$ ligandı bulunmaktadır.

Kompleks veren ligandları şu şekilde sınıflandırabiliriz.

1. N (Azot) bulunduran ligandlar
2. S (Kükürt) bulunduran ligandlar
3. O (Oksijen) bulunduran ligandlar
4. P (Fosfor) bulunduran ligandlar
5. As (Arsenik) bulunduran ligandlar
6. Sb (Antimon) bulunduran ligandlar
7. Karbonil ve diğer karbon donörlü ligandlar

Bir diğer sınıflandırma ise düz zincirli ve halkalı yapıdaki ligandlardır.

Yeni araştırmalar çok dişli ve karışık ligandların hazırlanması maksadını taşımaktadır. Özellikle poliamino, polikarboksilik asitlerin kompleksleri önem kazanmaktadır. Ayrıca sülfür bulunduran ligandların listesi de mütemadiyen artmaktadır.

Bir komplekste metal iyonuna (M) bağılı ligand (L) atomlarının (donor = verici) sayısına koordinasyon sayısı denir. Bu atomlar monodentat veya polidentat ligandlardan gelebilir. Koordinasyon sayısı; metal iyonuna, metalin yükseltgenme basamağına ve ligandlara bağılı olarak değışir.

Koordinasyon sayısı çeşitli komplekslerde 2-12 arasında değışmektedir. Bununla beraber en çok 2, 3, 4 ve özellikle 6 koordinasyon sayılı kompleks bileşiklerine rastlanır. Bunların yapıları sırasıyla, çizgi, tetrahedron (veya kare düzlem) ve oktahedrondur.

Koordinasyon sayısı iki olan bileşikler, periyotlar çizelgesinde grup IB (11) elementlerinin +1 değerlikli iyonları ve Hg^{+2} bileşiklerinde koordinasyon sayısı ikidir. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ve $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ kompleksleri bu yapıya örnek olarak verilebilir. Doğrusal olan bu bileşiklerin merkez atomlarında sp hibritleşmesinin olduğı varsayıldığından koordinasyon sayısı kolaylıkla artabilir.

Koordinasyon sayısı üç olan metal komplekslerinde çok az rastlanır. Kapalı formüllerinde merkez atomu başına üç ligand görünmesine karşın koordinasyon sayısı değışik olan bileşikler vardır. Hacmi büyük ligandlar koordinasyon sayısı üç olan bileşikler oluşturur. $[\text{Cr}\{\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\}_3]$ ve $[\text{Cu}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3]\text{Cl}$ bileşiklerinde merkez atomu ve ligandlar bir düzlem üçgen oluştururlar. Bu komplekslerde merkez atomunun sp^2 hibritleşmesi yaptığı düşünölmektedir. Diğler üçlü koordinasyon bileşiklerinde rastlanan T şekline, geğış metal komplekslerinde rastlanmamaktadır.

Koordinasyon sayısı dört olan çok sayıda kompleks vardır. Koordinasyon sayısı dört olan bileşikler için düzgün dörtyüzlü (tetrahedron) ve kare düzlem olmak üzere iki geometri vardır. Düzgün dörtyüzlü yapıda merkez atomu sp^3 hibritleşmesi, kare düzlem yapıda ise dsp^2 hibritleşmesi yapmaktadır. Düzgün dörtyüzlü yapı simetrik ve bağı açılarının büyük olduğı bir yapıdır. Komplekste büyük ligandların olması halinde düzgün dörtyüzlü yapı tercih edilir. $(\text{ns}^2\text{np}^6) (\text{n}-1)\text{d}^{10}$ yapısındaki Zn^{+2} ve Ga^{+3} gibi iyonlar ve düşük kristal alan kararlılık enerjisi nedeniyle başka bir geometriye yatkınlığı olmayan Co^{+2} gibi iyonlar düzgün dörtyüzlü yapıyı tercih ederler.

Kare düzlem yapı ise sterik yönden hacmi büyük ligandların bağlanmasına elverişli değıildir. Kare düzlem yapı az sayıda merkez iyonu tarafından meydana getirilir. Bunlar d^8 yapısındaki $(\text{Rh}^+, \text{Ir}^+, \text{Ni}^{+2}, \text{Pt}^{+2}$ ve $\text{Au}^{+3})$ iyonlardır. Co^{+2} gibi d^7 yapısındaki bazı merkez iyonlarının kare düzlem yapısında kompleksleri vardır. Bunlar

çoğunlukla iki dişli şelatların zorlaması ile oluşan komplekslerdir (Tunalı ve Özkar, 1993).

Beş koordinasyonlu bileşikler, dörtlü ve altılı koordinasyon arasında geçiş olması ve katalitik tepkimelerde kısa ömürlü ara bileşikler olarak gözlenmeleri beş koordinasyonlu bileşiklerin önemini artırmaktadır. Beşli koordinasyonda ligandlar, üçgen çiftpiramit ve kare piramit olmak üzere iki farklı geometride düzenlenmektedir. Beşli koordinasyonda üçgen çiftpiramit yapıya $[\text{CuCl}_5]^{-3}$ iyonu, kare piramit yapıya da $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{-3}$ iyonu örnek olarak verilebilir.

Üçgen çiftpiramit yapı ile kare piramit yapı arasında enerji farkının küçük olması beş koordinasyonlu bileşiklerin şartlara bağlı olarak iki yapıdan birini seçmesine olanak sağlar. Aynı koşullarda iki geometrik yapıyı gösteren beş koordinasyonlu bileşikler de $([\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5])$ kristal yapısında hem üçgen çiftpiramit hem de kare piramit $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{-3}$ iyonu içermektedir) vardır. Yine iki yapı arasındaki enerji farkının küçük olması nedeniyle beş koordinasyonlu bileşiklerin çoğu iki uç arasında bozulmuş yapılar gösterir.

Altı koordinasyon sayılı yapılara üçgen prizma ve düzgün sekizyüzlü geometriler örnek verilebilir. Ancak ligandlar arası itme kuvvetinin büyük olması nedeniyle üçgen prizma yapısına çok az rastlanır. İki dişli şelatlardaki $\text{C}=\text{C}$ çift bağlarından ileri gelen gerginlik, kompleksi üçgen prizma yapısına zorlamaktadır. Bazı bileşiklerde üçgen prizma ile oktahedral geometriler arasında yapılarda olabilirler.

Üçgen prizma ve oktahedral yapılar birbirine kolaylıkla dönüşebilmektedir. Düzgün sekizyüzlüde bütün ligandlar birbirinin aynı ve elektron dizilişinden ileri gelen bir zorlama yok ise genellikle düzgün yapı bozulmaz. Ligandlar farklı ise bağ açıları ve uzunlukları farklı olur. Bu durumda geometrik yapıda tetragonal veya trigonal bozulma meydana gelir (Tunalı ve Özkar, 1993).

Bir kompleksin oluşumu ve çeşitli özellikleri bir taraftan reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına (tablo1.1), donör olarak hareket eden ligandın taşıdığı aktif gruplara, moleküldeki diğer atomlara bağlı olmak üzere elektron delokalizasyonu ile ilişkilidir. Bundan dolayı koordinasyon bileşikleri organik ve anorganik karakterlerin bileşimi olarak ortaya çıkmaktadır (Pursell and Kotz, 1977).



Tablo 1.1. Kompleks İyonların Koordinasyon Sayıları ve Geometrilere

Kompleks İyonları	Koordinasyon Sayısı	Geometri
$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+$	2	Lineer
$\text{Cr}^{+3}, \text{Au}^{+3}$	3	Düzlem üçgen
$\text{Cu}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Pt}^{+2}, \text{Pd}^{+2}$	4	Kare Düzlem
$\text{Al}^{+3}, \text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Zn}^{+2}, \text{Cd}^{+2}$	4	Tetrahedron
$\text{Al}^{+3}, \text{Cr}^{+3}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Co}^{+2}$	6	Oktahedron
$\text{Co}^{+3}, \text{Ni}^{+2}, \text{Cu}^{+2}, \text{Zn}^{+2}, \text{Cd}^{+2}, \text{Pt}^{+4}$	6	Oktahedron

* Altı çizilmiş olan metaller tek koordinasyon sayısına sahiptirler.

1.2. Geçiş Metalleri ve Bileşiklerinin Geometrisi

Koordinasyon bileşikler, çizgisel, kare düzlem, tetrahedral, oktahedral gibi çeşitli geometrik şekillerde bulunur. Koordinasyon bileşiklerinin sayısı değişince geometrileri de değişir. Örneğin, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ da altı su molekülünden ikisi bakıra daha uzakta bulunur ve kolaylıkla uzaklaşır. Bunun sonucu bozuk oktahedral yapı kare düzlem yapıya dönüşür (Gündüz, 1979).

Geçiş metallerinin oluşturdıkları bileşiklerin yapılarının öğrenilmesi çeşitli aşamalardan sonra olmuştur. Geçiş metali bileşiklerinin birçoğu değerlik kavramıyla kolaylıkla açıklanamayacak karmaşık yapılara sahiptir. Geçiş metal bileşiklerinin yapılarının anlaşılması yönündeki çalışmalar A. Warner ve S. M. Jorgensen ile başlamıştır.

Geçiş metal komplekslerinin geometrilerini açıklarken verilen örneklerin, X-ışını difraksiyonu yöntemi ile yapılarının belirlenmiş olması tercih edilir. Spektroskopik yöntemlerle yapı hakkında önemli bulgu ve kanıtlar elde edildiği halde, mutlak yapı X-ışını difraksiyonu ile tayin edilir.

Geçiş metal komplekslerinin yapılarını etkileyen faktörleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

1. Metalin elektron dizilişi, değeriği ve enerjileri bakımından bağ oluşumuna katılabilecek orbital sayısı,

2. Elektronların çiftlenmiş veya çiftlenmemiş olmaları,



3. Ligandların özellikleri,
4. Ligandların büyüklükleri ve sterik etkileri.

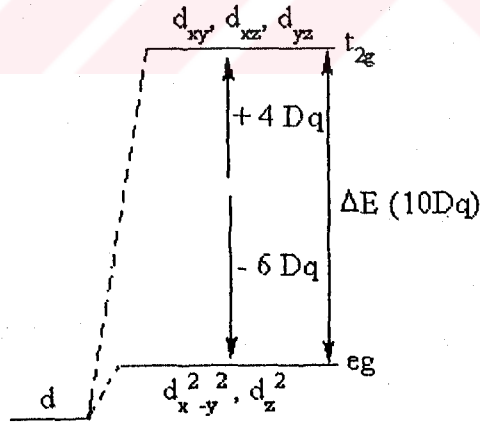
Bileşiklerin geometrisi, merkez atomunun koordinasyon sayısı ile yakından ilgilidir. Bunun için bileşiklerin geometrisini açıklarken, onların koordinasyon sayılarına göre sınıflandırmak en iyi yöntemdir.

Koordinasyon sayısı iki olan IB grubu elementlerinin +1 değerlikli iyonlarının, geometrik yapıları doğrusaldır.

Koordinasyon sayısı üç olan komplekslere çok az rastlanmaktadır. Genellikle hacmi büyük olan ligandlar üç koordinasyon sayılı, üçgen düzlem yapıda bileşikler oluşturur.

Koordinasyon sayısı dört olan komplekslerin, düzgün dörtyüzlü (tetrahedral) ve kare düzlem yapıda iki farklı geometrisi vardır. Düzgün dörtyüzlü yapıda merkez atomu sp^3 hibritleşmesi, kare düzlem yapıda ise dsp^2 hibritleşmesi yapmaktadır (Tunalı ve Özkar, 1993).

Tetrahedral komplekslerde koordinasyon sayısı dörttür. Koordinasyon sayısı dört olan bileşiklerde ligandlar merkez atomuna ya tetrahedral olarak veya bir karenin köşegenlerinden yaklaşır. Tetrahedral yaklaşımda d orbitalinin durumu şekil 1.3'de gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Dört ligandın meydana getirdiği tetrahedral alanın d orbitalleri üzerine etkisi.

Merkez atomu tetrahedral alana girdiğinde, d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin enerjisi 4 Dq kadar yükselir. d_z^2 ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinin enerjisi de 6 Dq kadar azalır. Oktahedral yapı ile karşılaştırıldığında tetrahedral yapıda altı yerine dört ligandın olduğu, ayrıca ligandların koordinat eksenleri doğrultusunda olmadığı görülür. Bu nedenle tetrahedral

kristal alan yarılması oktahedral kristal alan yarılmasından çok daha küçüktür. Tetrahedral yarılma enerjisi genellikle elektronların çiftlenme enerjisinden küçük olduğundan, tetrahedral komplekslerde yalnızca zayıf alan (yüksek spin) hali görülür.

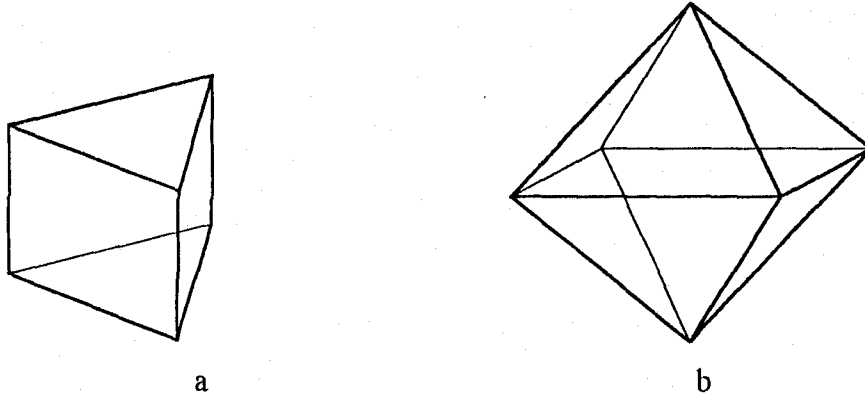
Beş koordinasyonlu bileşiklerin geometrik yapıları, üçgen çiftpiramit ve kare piramittir (şekil 1.4). Üçgen çiftpiramit yapısında merkez atomunun dsp^3 hibritleşmesi yaptığı, bu hibritleşmenin eksen doğrultusundaki iki d_{p_z} hibrit orbitalinin d_{z^2} ve p_z orbitallerinden, ekvator düzlemi üzerindeki üç sp^2 hibrit orbitalinin s , p_x ve p_y orbitallerinden oluştuğu varsayılmaktadır.

Kare piramit yapısında da merkez atomu dsp^3 hibritleşmesi yapmakta, hibritleşmeye katılan d orbitali $d_{x^2-y^2}$ dir. Taban düzlemi üzerinde dsp^2 hibrit orbitalleri, dikey doğrultuda ise p_z orbitali bulunmaktadır.



Şekil 1. 4. Üçgen çiftpiramit ve kare piramit arasındaki ilişki.

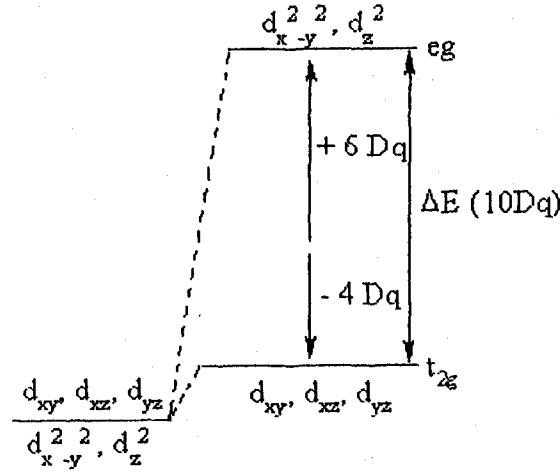
Koordinasyon sayısı altı olan bileşikler, üçgen prizma ve düzgün sekizyüzlü (oktahedral) geometrilerde bulunabilir (şekil 1.5). Ancak ligandlar arası itme kuvvetinin büyük olması nedeni ile üçgen prizma yapısına çok az rastlanır. Bazı bileşiklerde ise üçgen prizma ile oktahedral geometriler arasında yapı gözlenir. Üçgen prizma ve oktahedral yapılar birbirine kolaylıkla dönüşmektedir.



Şekil 1. 5 Altı koordinasyonlu bileşiklerde a) üçgen prizma, b) düzgün sekizyüzlü (oktahedral) yapılar

Yahtılmış (gaz fazında) bir geçiş metal atomunda d orbitali eş enerjilidir. Ligandlar, bağlanmak için negatif uçları bu atoma dönük olacak biçimde yaklaşır. Bu ise ligandların birbirlerinden maksimum uzaklıkta olacak şekilde eksenler üzerinden yaklaşmaları ile mümkün olur. Ligandların yaklaşması sonucu d orbitallerinin hepsinin enerjisi yükselir. Ancak iki tanesinin enerjisi daha çok yükselir. Bunlar ligandların yaklaşma eksenleri üzerindeki elektron yoğunlukları maksimum olan $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitalleridir. Bu orbitallerin enerjileri ortalamaya oranla yükselir. Dilimleri koordinat eksenleri arasına yönelmiş bulunan d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri oktahedral alandan daha az etkilenir. Bu orbitallerin enerjisi de ortalama enerjiden daha düşük olur. Küresel simetrik alanda eş enerjili olan beş d orbitali, oktahedral alanda yüksek enerjili iki orbital ve düşük enerjili üç orbitalden oluşan iki gruba ayrılır (şekil 1.4). Bu iki enerji düzeyi arasındaki enerji farkına kristal alan yarıma enerjisi denir. Beş d orbitalinde en çok 10 elektron bulunacağından yarıma enerjisi $10Dq$ ile gösterilir. Genel olarak oktahedral kristal alan yarıma enerjisi tetrahedral kristal alan yarıma enerjisinden daha büyüktür. Bu enerjinin büyüklüğü, katyonun yarıçapı ve yükünün büyüklüğü ile ligandın cinsi ve büyüklüğü faktörlerine bağlıdır. Ligandla ilgili özelliklere ligand alan kuvveti denir. Ligandlar bu özelliklerine göre bir sıraya konulacak olursa spektrokimyasal seri elde edilir: $CN^- > NO_2^- > o\text{-fenantrolin} > en > NH_3 > H_2O > OH^- > Cl^- > Br^- > I^-$. Bu seri bütün geçiş elementleri için geçerlidir. Bunlardan yararlanarak bir geçiş elementi katyonu komplekslerinin birbirlerine göre nerelerde absorpsiyon yapacakları tahmin edilebilir. Kuvvetli ligandlı kompleksler daha küçük dalga boylarında absorpsiyon yaparlar (Gündüz, 1988).

Oktahedral alanda ikiye ayrılmış d orbitalleri O_h nokta grubuna göre incelendiğinde yüksek enerjili orbitaller (d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$) e_g , düşük enerjili d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitalleri de t_{2g} simetrisinde oldukları görülür (şekil 1.6).



Şekil 1.6 Altı ligandın meydana getirdiği oktahedral alanın d orbitalleri üzerine etkisi.

Yüksek koordinasyon sayılı komplekslerin sayısı, ligandlar arası siterik itmeden dolayı oldukça azdır. Hacmi büyük ve değeriği yüksek olan ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri, yüksek koordinasyon sayılı kompleksler oluşturur (Tunalı ve Özkar, 1993).

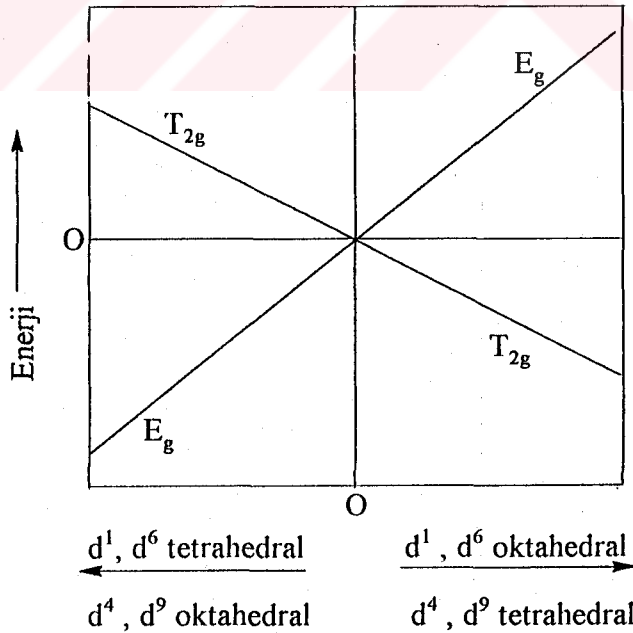
1.3. Geçiş Metallerinin Elektronik Spektrumları ve Renklilik

Geçiş metallerinin hidratlaşmış iyonları genellikle renklidir. Bunun nedeni, d orbitallerindeki elektronik ve yük aktarım geçişlerinden ileri gelir. Elektronik geçişleri ile ilgili enerjinin ışık spektrumunda görünür bölgeye (400 – 720 nm) rastlaması halinde bileşikler renkli görünür. Ancak d^0 ve d^{10} yapısındaki iyonlar renksizdir. Renksiz görünmesi d orbitallerinin boş veya tam dolu olmasından ileri gelir (Leibermeister, 1950). Renkli iyonlara; gök mavisi $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, soluk pembe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, soluk yeşil $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, pembe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, yeşil $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ örnek olarak verilebilir. Elektron dizilişinde çinkonun d orbitalleri tamamen dolu olduğu için $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ renksizdir.

Elektron geçişleri başlıca iki türdür. Bunlardan birincisinde metalin d orbitallerinin birindeki elektron, yine metalin diğer bir d orbitaline geçer. Böyle geçişlere d-d geçişi denir. d-d geçişlerinde, atomdan atoma elektron göçü söz konusu değildir. İkinci tür elektron geçişlerine yük aktarımı geçişi denir. Bir çok inorganik ve organik madde yük aktarma bileşikler verirler. Bunlara yük aktarma kompleksleri de denir. Bir kompleksin yük aktarma kompleksi verebilmesi için, kompleksi meydana

getiren bileşiklerden birisinin elektron vermesi, ötekinin ise verilen bu elektronu alması gerekir. Elektron veren bileşene donör, elektron alan bileşene de akseptör denir (Gündüz, 1988). Bu geçişler iki türdür. Birincisinde metal ağırlıklı bir orbitalden ligand ağırlıklı bir orbitale ($M \longrightarrow L$) elektron geçişi olur. Diğerinde ise ligand ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale ($L \longrightarrow M$) elektron geçişi vardır. Atomdan atoma elektron geçişi söz konusu olduğundan, bu geçişlere yük aktarım geçişleri denir. Yük aktarım geçişleri izinli geçişler olduğundan olasılığı fazladır. Bu yüzden ışık soğurması çok şiddetlidir. d-d geçişleri ise genelde yasaklı geçişlerdir ve ışık soğurması zayıftır. d-d geçişleri soluk renklere, yük transfer geçişleri ise koyu renklere sebep olurlar (Tunalı ve Özkar, 1993). Bazı yük aktarma kompleksleri çok kararsız olduklarından, ancak düşük sıcaklıklarda ve çözelti içinde mevcut olabilirler (Gündüz, 1988).

d^1 , d^4 , d^6 ve d^9 iyonlarındaki elektron geçişleri incelendiğinde, bu elektron dizilişine sahip iyonların oktahedral veya tetrahedral komplekslerin spektrumlarında, E_g ve T_{2g} düzeyleri arasındaki elektron geçişlerinden ileri gelen yalnız bir pik gözlenir. Elektron dağılımı yönünden yapılan sınıflamada d^n ile d^{10-n} , d^{5-n} ile d^{10-n} ve oktahedral iyon ile tetrahedral iyon arasındaki ilişki şekil 1.7'deki Orgel diyagramında görülmektedir.

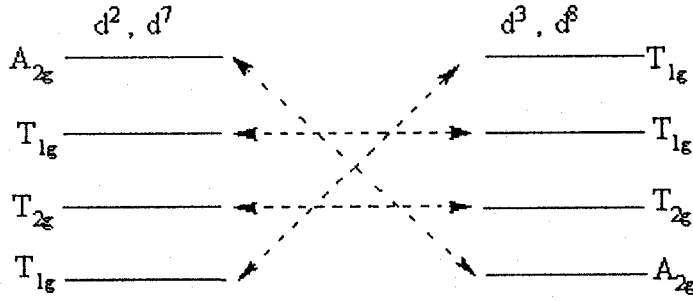


Şekil 1.7 Oktahedral ve tetrahedral yapıdaki d^1 , d^4 , d^6 ve d^9 iyonlarına ait terim sembollerinin bağlı enerjilerinin ligand alan kuvveti ile değişimini gösteren Orgel diyagramı.



Bu diyagramda yarıma enerjisi $10Dq$, iki yönlü olarak yatay eksen de yer almaktadır. Düşey eksen de temel ve uyarılmış hallerin bağıl enerjileri görülmektedir. Tetrahedral ligand yarımasıyla oktahedral ligand yarıması karşılaştırıldığında orbitallerin enerji sıralaması birbirinin tersidir.

d^2 , d^3 , d^7 ve d^8 iyonlarındaki terim sembolleri arasındaki ilişkiler ise şekil 1.8'de gösterilmiştir.



Şekil 1.8 d^2 , d^3 , d^7 ve d^8 iyonlarının terim sembolleri arasındaki ilişki.

d^2 iyonu için 3F , 3P , 1G , 1D ve 1S serbest iyon terim sembolleri vardır. Çoklukları aynı olan terimler arasındaki geçişler önemli olduğundan 3F ve 3P terimleri incelenir. 3F terimi oktahedral alanda $^3A_{2g}$, $^3T_{1g}$ ve $^3T_{2g}$ terimlerine ayrılır. 3P terimi de oktahedral alanda sadece bir $^3T_{1g}$ terimine dönüşür. Oktahedral yarıma sonucunda enerji düzeyi sayısı değişmez. d^3 iyonuna ait terim sembollerinin enerji sıralaması d^2 iyonunkinin tersidir. Sadece en düşük ve en yüksek enerjili terimler yer değiştirmiştir (Tunalı ve Özkar, 1993).

Orgel diyagramı oktahedral zayıf alan ve tetrahedral kompleksler için hazırlanmıştır. Kuvvetli alan komplekslerini kapsamamaktadır. Y. Tanabe ve S. Sugano kuvvetli alan kompleksleri için de kullanabilecek diyagramlar geliştirdiler. Şekil 1.9'da zayıf alan kompleksi olan $[CoF_6]^{3-}$ ile kuvvetli alan kompleksi olan $[Co(en)_3]^{3+}$ için Tanabe-Sugano diyagramı verilmiştir.

Bu diyagramlarda düşey eksen terim sembollerinin enerjilerini, yatay eksen de yarıma enerjisini göstermektedir. Elektronlar arası etkileşim enerjisinin bir ölçüsü olan B parametresi ile bölmek suretiyle koordinat eksenlerindeki enerjiler boyutsuz değerler haline getirilmişlerdir. Zayıf alan komplekslerinden kuvvetli alan komplekslerine geçiş, çiftlenme enerjisinin büyüklüğüne bağlı olduğuna ve çiftlenme enerjisi de kompleksten



Elektronları orbitallerde çiftlenmiş olarak bulunan maddeler diamagnetik özellik gösterirler. Diamagnetik maddeler mıknatıs alanı tarafından itilen maddelerdir. Magnetik özellik kantitatif olarak magnetik süsseptibilite ile verilir. Diamagnetik süsseptibilitenin işareti eksi (-). Diamagnetizma sıcaklık ile değişmez.

Orbitallerde çiftlenmemiş elektronları bulunan maddeler paramagnetiktir. Madde iyon, atom veya molekül olabilir. Paramagnetik maddeler üzerine magnetik alan uygulandığında, alanın şiddeti ile orantılı olarak çekilirler. Paramagnetik özellik de magnetik süsseptibilite ile verilir ve işareti artı (+). Paramagnetizma uygulanan alanın şiddetine bağımlı olmamakla birlikte, sıcaklığa bağımlıdır.

Ferromagnetik ve antiferromagnetik özellikler, paramagnetik özelliklerden kaynaklanmaktadır. Paramagnetik komplekslerde, ligandlar paramagnetik iyonların arasına girerek etkilerini azaltırlar. Bazı komplekslerde ise ligandlar bu etkiyi yeterince yapamazlar. Bu durumda, komplekslerde paramagnetizmaya ek olarak ferromagnetizma veya antiferromagnetizma görülür. Paramagnetik özellik gösteren maddelerin magnetik süsseptibiliteleri yalnız sıcaklık ile değişirken, ferromagnetik ve antiferromagnetik özellik gösteren maddelerin magnetik süsseptibiliteleri, sıcaklığın yanında magnetik alan ile de değişir. Ancak ferromagnetik maddelerin magnetik süsseptibiliteleri, belirli bir sıcaklığın üstünde sadece sıcaklık ile değişir. Antiferromagnetik maddelerde ise, belirli bir sıcaklığın üstünde paramagnetik özellik gösterir. Bu sıcaklığın altında magnetik süsseptibilite düşmektedir. Düşmenin nedeni, sıcaklığın düşmesiyle yapı içindeki paramagnetik iyonların magnetik momentleri birbirlerinin etkilerini azaltacak şekilde yönlenmeleridir. Yine aynı molekül içinde iki veya daha fazla paramagnetik iyon bulunduğu hallerde antiferromagnetizma görülür. İki paramagnetik iyonun spinlerinin etkileşmesi, iki iyon arasında bağ meydana gelmesine kadar gider. Bağ meydana gelirse paramagnetik madde diamagnetik özellik gösterir (Gündüz, 1994).

Geçiş metallerinin kısmen dolu d orbitallerindeki elektronlar yukarıda bahsedilen özelliklere sahip maddelerin oluşmasına neden olurlar. Bir geçiş metal bileşiğinin manyetik özelliğinin bilinmesi maddenin yapısı hakkında bilgi verir.

Ligandların, merkez iyonunun d orbitallerini farklı farklı etkilemeleri sonucu değişik enerji düzeylerine sahip d orbitalleri meydana gelir. Meydana gelen orbitallere elektronlar Hund kuralına uygun olarak yerleşirler. Oktahedral d^1, d^2 ve d^3 iyonlarında, elektronlar düşük enerjili orbitallere yerleşmektedir. d^4 iyonunda ise dördüncü elektron

düşük enerjili t_{2g} orbitallerinden birine spini ters olarak yerleşecek, ya da yüksek enerjili e_g orbitaline yerleşecektir. Bir orbitale ikinci elektronun yerleşmesi enerji gerektirmektedir. Bu enerjiye elektronun çiftlenme enerjisi denir ve P ile ifade edilir. Oktahedral iyonda elektron e_g orbitali yerine t_{2g} orbitallerinden birine yerleşmekle iyonun enerjisi $10Dq$ kadar düşer. $10Dq > P$ ise dördüncü elektron düşük enerjili t_{2g} orbitallerinden birine ters spinli olarak girer ki bu duruma kuvvetli alan (düşük spin) denir. Eğer $10Dq < P$ halinde tek elektron yüksek enerjili e_g orbitallerinden birine yerleşmiştir. Bu durumda çiftlenmemiş elektron sayısı fazla olduğundan zayıf alandan (yüksek spin) bahsedilir. Oktahedral d^5 , d^6 , d^7 , d^8 iyonları için de benzer açıklamalar yapılabilir. d^8 iyonundan sonra elektron dizilişi bakımından kuvvetli alan – zayıf alan farkı ortadan kalkmaktadır. Çizelge 1,1’de çeşitli geometrilerde kristal alan yarılmasından sonra d orbitallerinin $(Dq)_0$ cinsinden bağl enerjileri verilmiştir.

Çizelge 1.1 Çeşitli geometrilerde kristal alan yarılmasından sonra d orbitallerinin $(Dq)_0$ cinsinden bağl enerjileri.

Koordinasyon sayısı	Geometri	dz^2	dz^2-y^2	dxy	dxz, dyz
1	Doğrusal (z ekseni)	55,14	-3,14	-3,14	0,57
2	Doğrusal (z ekseni)	10,28	-6,28	-6,28	1,14
3	Üçgen düzlem (xy düzlemi)	-3,21	5,46	5,46	-3,86
4	Tetrahedral	-2,67	-2,67	1,78	1,78
	Düzlem kare (xy düzlemi)	-4,28	12,28	2,28	-5,14
5	Üçgen çiftpiramit	7,07	-0,82	-0,82	-2,72
	Kare piramit	0,86	9,14	-0,86	-4,57
6	Oktahedral	6,00	6,00	-4,00	-4,00
	Üçgen prizma	0,96	-0,84	-5,84	2,86
7	Pentagonal çiftpiramit	4,93	2,82	2,82	-5,28
8	Küp	-5,34	-5,34	3,56	3,56
	Kare antiprizma	-5,34	-0,89	-0,89	3,56
9	ReH_9	-2,25	-0,38	-0,38	1,51
12	İkozahedral	0,00	0,00	0,00	0,00

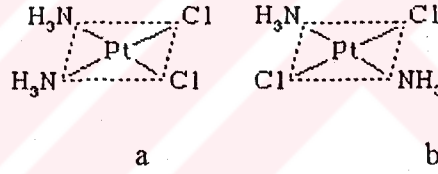
Burada oktahedral yarılma enerjisi $10Dq$ olarak kabul edilip diğer geometrilerdeki enerjiler $(Dq)_0$ türünden verilmiştir (Tunalı ve Özkar, 1993).

1.5. Koordinasyon Bileşiklerinde İzomerlik

İzomerlik, aynı tür ve sayıdaki atomların farklı düzenlenmesiyle farklı özellikte bileşikler oluşturmaktır. Koordinasyon bileşiklerindeki izomerlik, yapısal izomerlik ve stereoizomerlik olmak üzere ikiye ayrılır. Yapısal izomerlik aynı kapalı formüle sahip birden fazla molekülde atom veya grupların farklı düzenlenmesinden, stereoizomerlik ise kapalı formülleri ve atomların birbirine bağlanma sıraları aynı olan bileşiklerde atomların uzayda farklı düzenlenmesinden kaynaklanır (Tunalı ve Özkar, 1993).

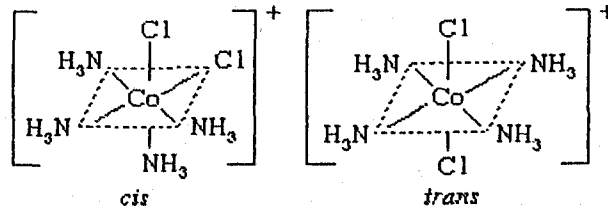
1.5.1. Geometrik İzomer

Koordinasyon bileşiklerinin geometrik izomerleri yapı bakımından birbirine benzememektedir. Ligandlar merkez atomunun etrafındaki uzaysal boşluğa yazılır. Örnek olarak diamindiklorplatin(II) bileşiği verilebilir ve bir çift izomerden söz edilebilir (şekil 1.10).



Şekil 1.10. Pt(II) kompleksinde cis (a) ve trans (b) izomeri

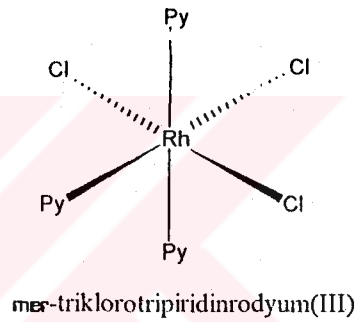
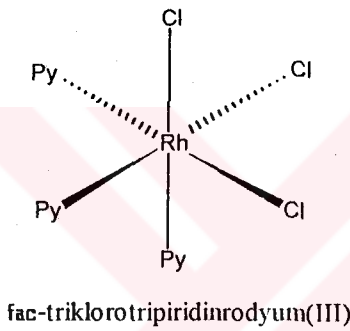
İki amonyak molekülü ve iki klor atomunun mevkilerinin birbirine en yakın olduğu izomer cis izomer olarak adlandırılırken karşı karşıya yerleştiklerinde trans izomer olarak anılırlar. Tetraamindiklorkobalt(III) iyonunun cis ve trans biçimlerinde bu ilişkiyi görmek mümkündür (şekil 1.11).



Şekil 1.11. Co (III) kompleksinde cis ve trans izomeri



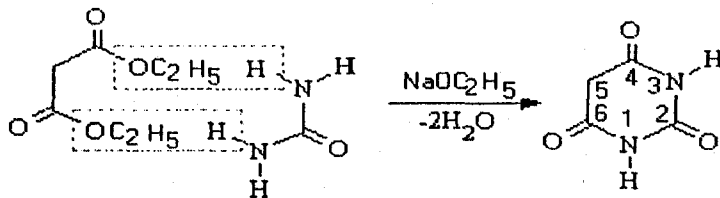
Koordinasyon bileşiklerinde ligandların merkez atomunun çevresindeki düzenlenmesi bakımından cis – trans izorlikten başka $[\text{Rh}(\text{py})_3\text{Cl}_3]$ kompleksinde olduğu gibi fasiyal (facial) – meridyonal izomerlikten de söz edilebilir. Triklorotripiridinrodyum(III) kompleksinde ligandlar merkez atomu çevresinde iki şekilde düzenlenir. Birinci biçimde, üç eşit ligand merkez atomundan geçmeyen bir düzlem üzerinde bulunmaktadır. Bu düzlem oktahedral yapının bir yüzeyi olduğu için bu izomer yüz anlamına gelen fasiyal kelimesi ile belirtilir ve fac- öneki ile gösterilir. İkinci izomerde ise üç eşit ligand merkez atomundan geçen bir düzlem üzerindedir. Bu düzlem oktahedralı çevreleyen kürenin bir boylamı olduğundan bu izomer meridyonal olarak belirtilir ve mer- kısaltması ile gösterilir.



1.6. Barbiturik Asit, Barbituratlar ve Tiobarbiturik Asit

1.6.1 . Barbiturik Asit

Sodyum etoksitli ortamda, üre ile dietil malonatın reaksiyonundan oluşan ürüne barbiturik asit denir (şekil1.12) (John and Sons, 1982, Dox,1916).

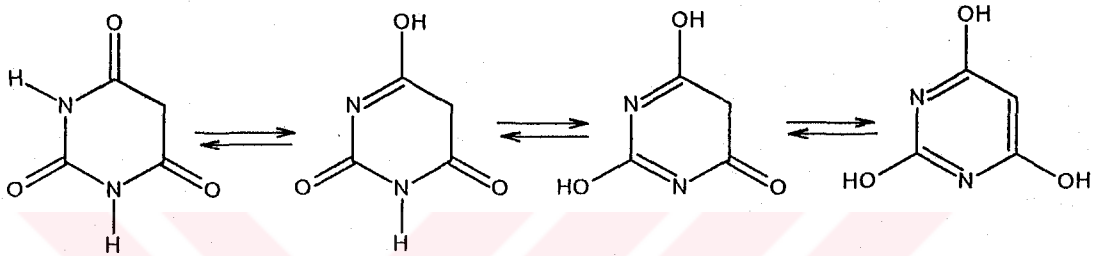


Şekil 1. 12. Barbiturik asidin oluşumu



Barbiturik asit veya 2,4,6 (1H,3H,5H)-pirimidintrion, molekül ağırlığı 128,09, kimyasal formülü $C_4H_4N_2O_3$ olan kokusuz, sıcak suda çözünen beyaz toz halde olan organik bir maddedir. 245 °C de bozunur. Deri, göz ve solunum yollarını tahriş eder ve alerjik reaksiyonlara sebep olur. Deriye ve göze temas ettiğinde sabunlu bol su ile yıkanılmalıdır.

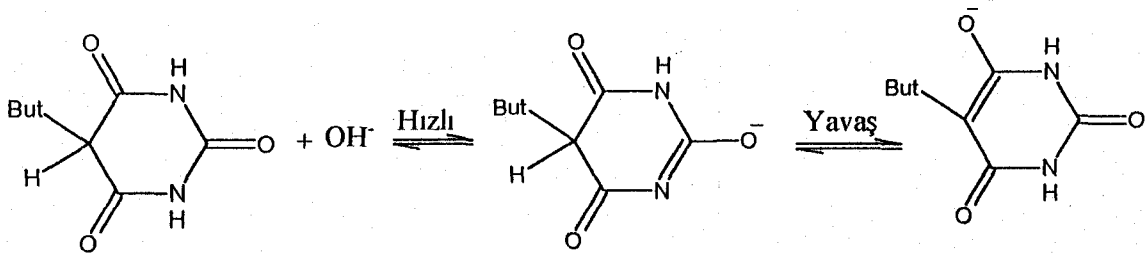
Barbiturik asidin aşağıda gösterildiği gibi, birkaç tautomerik formları vardır (şekil 1.13) (John and Sons, 1982, Koffer, 1975).

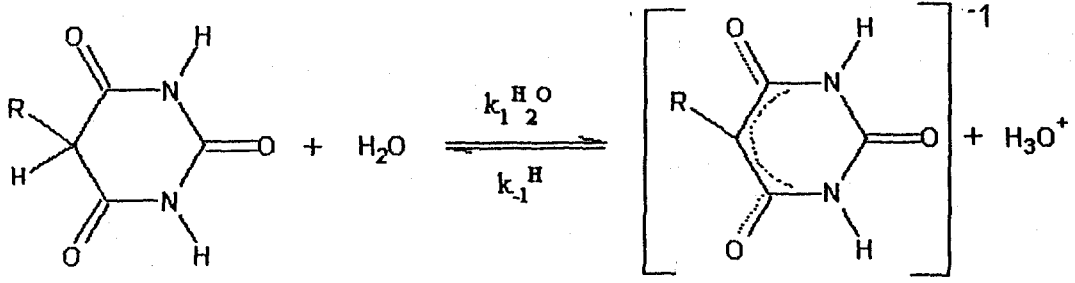


Şekil 1. 13. Barbiturik asidin tautomerik formları

1.6.1.1. Barbiturik asidin asitliği

Barbiturik asit üzerinde iki proton transferi üzerine ilk klasik çalışmalar Eigen, Ilgenfritz ve Kruse tarafından yapılmıştır. Daha sonraları Koffer P-Jump ve kondüktimetrik tayin ile bazı barbiturik asit türevlerini incelemiştir. Barbiturik asit molekülünün bazik oramda ve su ortamındaki iyonlaşma dengesi şekil 1.14’de verilmektedir (Buckingham and et.al., 1984, 1986, McKeowen,1980).

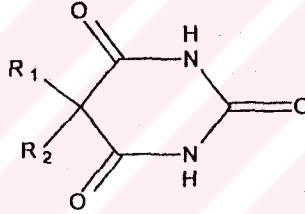




Şekil 1. 14. Barbiturik asidin suda iyonlaşma dengesi

1.7. Barbituratlar ve Tiobarbiturik Asit

1.7.1. Barbituratlar



Barbiturik asit ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$)

Barbituratlar dietil malonatın alkil türevlerinin bir baz beraberinde türe ile kondensasyonundan oluşurlar. Yukarıda gösterilen barbiturik asit yapısında R^1 ve R^2 yerlerinde, hidrojen atomu yerine çeşitli alkil grupları geçerse, barbituratlar meydana gelir.

İlaç olarak barbituratlar, önceleri hastaları sedatize etmek veya uykuyu başlatarak devamlılığını sağlamak amacıyla kullanılmışlardır. Bu amaç için sentez edilmiş bazı barbiturat türleri; Amobarbital, fenobarbital, pentobarbital, sekobarbital, tiyopental olarak verilebilir.

Tiyopental güçlü anestezik ve zayıf analjezik etkilere sahiptir. En yaygın olarak kullanılan intravenöz genel anesteziiktir. Çok kısa etkili bir barbiturattır ve yağda çözünürlüğü çok yüksektir. Tiyopental intravenöz yolla verildiklerinde hızla, genellikle bir dakikadan kısa sürede, merkezi sinir sistemine ulaşarak fonksiyonlarını baskırlar.

Ancak beyinden iskelet kası ve en son yağ dokusuna olacak şekilde vücudun diğer organlarına dağılmaları da aynı hızda olur. Yağ dokusu ilaç için depo görevi yapar ve buradan yavaş yavaş salınan ilaç metabolize edilerek vücuttan atılır. Anestezik etkisinin kısa sürmesinin nedeni beyindeki konsantrasyonunun yeterli anesteziyi oluşturacak düzeyin altına hızla düşmesidir. Dolaşıma katılan barbituratın sadece saatte %15'inin karaciğer tarafından metabolize edilebilmesi nedeniyle uygulandıktan sonra uzun zaman vücutta kalır. Barbituratların analjezik etkileri zayıftır (Oktay ve ark.,1998). Tüm barbituratlar öksürük, apne, göğüs duvarında spazm, laringospazm ve bronkospazm yapabilirler ve bu nedenle astımlı hastalarda dikkatle kullanılmalıdır. Barbituratlar akut intermittan veya değişik tür porforisi olan hastalarda kontrindikelerdir (Oktay ve ark., 1998).

1.7.2. Barbituratların Etki Mekanizması

Barbituratların hücre zarlarından sodyum ve potasyumun taşınmasını bozarak etkili oldukları düşünülmektedir. Böylelikle mezensefalik retiküler aktive edici sistemi inhibe ederler. Tüm merkezi sinir sisteminde polisınaptik uyarı iletimi inhibe olur. Barbituratlar benzodiyazepin resptörlerine bağlanmadıkları halde GABA'nın nöron içine klor girişi üzerine olan etkisini artırır. Barbituratlar etki sürelerine göre sınıflandırılırlar.

- a) Uzun etki süreli (fenobarbital)
- b) Orta etki süreli (pentobarbital, sekobarbital, amobarbital)
- c) Kısa etki süreli (tiyopental)

Örneğin tiyopentalın etkisi saniyeler içerisinde başlar ve yaklaşık 30 dakika kadar sürer. Bir günden daha uzun etki süresine sahip fenobarbital konvülsiyonların tedavisinde kullanılır.

Fenobarbitalin etkileri: Fenobarbitalin antiepileptik etkisi nöbete neden olan uyarıların beyinde yayılmalarını önleyerek ve nöbet eşiğini yükseltmek şeklindedir. Etki mekanizması bilinmemektedir. Antiepileptik etkileri için gerekli dozlar belirgin merkezi sinir sistemi depresyonuna yol açan dozlarından daha düşüktür. Fenobarbital sinirsel gerginlik ve uykusuzluk tedavisinde hafif sedatif olarak kullanılır. Oral yolla kullanıldığında emilimi iyidir. Kan beyin bariyerini kolay geçer. İlacın yaklaşık % 75'i

karaciğerdeki mikrozomal enzimlerce metabolize edilir. Geri kalan kısmı ise böbreklerden değişikliğe uğramadan atılır.

Merkezi sinir sistemi depresyonu: Barbituratlar düşük dozlarda sedatif (sakinleştirici, heyecanı azaltıcı) etki gösteriler. Yüksek dozlarda hipnoz, ardından anestezik koma ve ölüme neden olurlar. Bu nedenle doza bağlı olarak her şiddette merkezi sinir sistemi depresyonu görülebilir. Barbituratlar ağrı eşiğini yükseltmezler ve analjezik özellikleri yoktur. Hatta ağrının artmasına neden olabilirler.

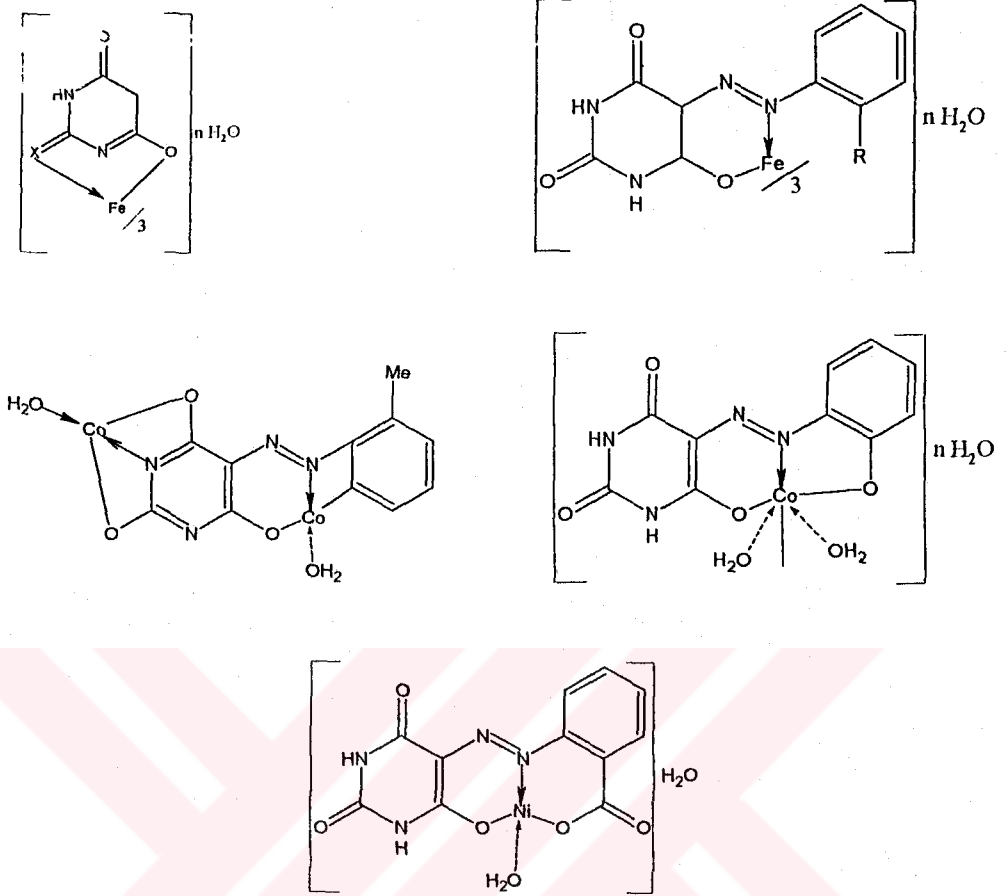
Solunum depresyonu : Barbituratlar CO_2 ' de hipoksik ve kemoreseptör yanıtı baskılarla ve aşırı doz solunum depresyonu ve ölüme neden olurlar.

Enzim indüksiyonu : Barbituratlar karaciğerdeki p-450 mikrozomal enzimlerini indüklerler. Barbituratlar Uzun süreli kullanımı sonrasında bu sistemin metabolize ettiği çok sayıdaki ilacın etkisi azalır.

Tedavide kullanımı : Tedavide kullanılacak barbituratların seçimi büyük ölçüde etki süresine bağlıdır. Tiyopental gibi çok kısa etkili barbituratlar anestezi indüksiyonu amacıyla intravenöz yolla uygulanırlar. Tekrarlayan febril konvülsiyonları olan çocukların tedavisinde fenobarbital uzun süre ilk tercih edilen ilaç olarak kullanılmıştır. Barbiturtlar uykusuzluk ve sinirsel gerginlik tedavisinde hafif sedatifler olarak kullanılmışlardır.

Yan etkileri : Uyku hali, konsantrasyon güçlüğü, fiziksel yavaşlamaya neden olurlar (Oktay ve ark., 1998). Barbiturat tedavisinin ani kesilmesi tremor anksiyete, güçsüzlük, huzursuzluk, bulantı ve kusma, konvülsiyon, deliryum ve kardiyak arreste neden olabilir. Yoksunluk septomları opiyatlara göre çok daha ağırdır ve ölümle sonuçlanabilir. Uzun zaman boyunca barbiturat zehirlenmesi, ilaç zehirlenmesine bağlı ölümlerin en sık nedeni olmuştur. Kardiyovasküler ve solunum sistemlerinin fonksiyonları baskılanır ve düzensiz, yüzeysel solunumla seyreden şok benzeri bir tablo gelişir. Tedavide solunum desteği sağlanmalı ve ilaç yeni alındıysa mide içeriği boşaltılmalıdır. İlaç çok yüksek miktarlarda alındıysa hemodiyaliz gerekebilir. İdrarın alkalileştirilmesi genellikle barbituratların atılımını kolaylaştırır (Oktay ve ark., 1998).

Barbiturik asit ve türevleri ile yapılan komplekslere örnek olarak, M.S. Masoud ve A. M. Heiba'nın yaptığı çalışmalar verilebilir. 5-(o-substitüe arilazo)-barbiturik asit ile geçiş metallerinin komplekslerini sentezlemişler ve komplekslerin yapılarını aşağıdaki gibi göstermişlerdir (şekil 1.15).



Şekil 1.15 Bazı barbiturik asit komplekslerinin yapıları

1.8. Barbiturik Asitin Spektroskopik Özellikleri

1.8.1 IR Spektrumları

Barbiturik asitlerin IR soğurması veren karakteristik bağları, N-H, C=O ve C-N bağlarıdır. Barbiturik asidin 3210 cm^{-1} civarında görülen pik, N-H soğurmasını gösterir. 1740 ve 1695 cm^{-1} civarında görülen iki pik C=O grubunun soğurmasından kaynaklanmaktadır. Barbiturik asit parmak izi bölgesinde C-N soğurması verir. Bu bantlar her zaman tanınmazlar. Çünkü spektrumun bu bölgesinde çok sayıda pik vardır. Ancak 1030 cm^{-1} ile 1250 cm^{-1} arasında gözlenen pikler C-N soğurmasına atfedilebilir (Smith, 1980).

1.8.2. ^1H -NMR Spektrumları

(DMSO- d_6) çözünen barbiturik asidin ^1H -NMR spektrumları; N-H soğurma spektrumu keskin bir singlet olup OH soğurmasına benzer ve 11.11 (2H, 2NH) ppm'de karbon atomuna bağlı iki adet (CH_2) hidrojen soğurması 3.55 ppm' de görülmektedir (Simith, 1980).

1.9. Barbiturik Asit Grubunun Önemi

Azo bileşiklerinin biyolojik sistemdeki kullanımları çok dikkat çekmektedir. Moleküller hakkındaki kimyasal ve psikokimyasal bilgilerin ve biyolojik aktifliğinin bilinmesi gerekmektedir (Masoud, et al., 1987).

Barbiturik asit ve türevleri yukarıda da belirtildiği gibi sağlık alanında sakinleştirici ve yatıştırıcı olarak yaygın kullanım alanı vardır. Bunun yanı sıra yapılan barbiturik asit komplekslerinin elektriksel iletkenlik özelliği gösterdiği saptanmıştır (Masoud, et.al.,1990).

Bu çalışmada; literatürde bulunmayan barbiturik asit türevlerinin geçiş metalleri ile komplekslerini elde edip, bunların yapıları ve değişik özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

Laboratuarda sürekli olarak kullanılan araç ve gereçlere ilaveten,

- Secoman S-1000 UV-VIS spektrometresi
- Tacussel marka PRG 5 Polarografi
- (CMD 750 WPA) marka kondüktometri
- Christon marka manyetik süseptibilite cihazı
- Bruker GmbH DPX-400 MHz yüksek performanslı dijital FT-NMR spektrometresi
- 60 MHz ^1H -NMR Varian (EM-360) spektrometresi
- Ati-Lnicam Mattson 1000 Series FT-IR infrared spektrometresi
- Leco 932 C,H,N,S-O elementel analiz cihazı
- Shimadzu marka TGA-50 (Termobalance) cihazı

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Dietil malonat (Merck), üre (Merck), tioüre (merck), metalik sodyum (Merck), o-hidroksibenzaldehit (Merck), o-Nitrobenzaldehit (Merck), MnCl_2 (Merck), $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), AgCH_3COO (Merck), $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck), azot gazı (Habaş, % 99 saflıkta).

Çözücü olarak; mutlak metanol, mutlak etanol, dietil eter (Birpa), kloroform (Birpa), karbontetraklorür (Merck), DMSO (Merck), n-hekzan (Delta), benzen (Delta), diklormetan (Birpa), karbontetraklorür (Birpa), saf su.

2.3. Saflaştırma

Deneylerde kullanılan bütün çözücüler ve diğer kimyasal maddeler literatürde belirtildiği şekilde saflaştırıldı (Erdik, 1987; Oskay, 1979).

2.3.1. Eter

k.n. 34.6 °C, n_D^{20} 1.35.27, D_4^{15} 0.7193 (Vogel, 1966). Eterdeki başlıca safsızlıklar su, etanol ve peroksit olabilir. Bir miktar eteri aynı hacimde % 2 KI ve birkaç damla seyreltik HCl ile çalkalamakla ele geçen karışım nişasta çözeltisi ile bir renk verirse eterde peroksit olduğu anlaşılır. Peroksitleri eterden uzaklaştırmak için 60 g $FeSO_4$, 6 ml derişik H_2SO_4 ve 110 ml su ile elde edilen çözeltinin 20 ml'si 1 L eter ile çalkalandı. Eter fazı alınıp susuz $CaCl_2$ üzerinde kurutuldu. Daha sonra karışım süzülerek süzöntü içine 3 g preslenmiş metalik sodyum konuldu. Atmosfer basıncında destillenerek elde edilen mutlak eter reaksiyonlarda kullanıldı (Erdik,1987).

2.3.2. Metanol

Metanolde safsızlık olarak su ve aseton bulunabilir. Su en fazla % 0.1 ve aseton % 0.5 kadar olabilir. Bir litre ticari metanol saf ve 950 °C da kurutulan CaO ile geri soğutucu altında altı saat yavaşça kaynatıldı. Bir gece dinlendirildikten sonra damıtıldı (Erdik,1987). Taze damıtılan metanolden yaklaşık 50 ml alınarak 0,5 g iyot (I_2) ve 5 g Mg ile birlikte geri soğutucuda kaynatılıp, üzerine geri kalan metanol katıldı. Karışım bir saat daha geri soğutucuda kaynatılarak damıtıldı (Smith, 1980). Kaynama noktası: 64,7°C, n_D^{20} 1,3286 (Vogel, 1966).

2.3.3. Etanol

Etil alkol safsızlık olarak su içerir. Ticari alkol yaklaşık olarak %95'lidir. Ticari alkolden mutlak alkol hazırlamak için; saf kalsiyum oksit (CaO), bir elektrik fırınında 6 saat 950 °C' de ısıtıldı. Havayla temas ettirmeden soğutuldu. Bir litre ticari alkol iki litrelik iki ağızlı balona konuldu. Üzerine 250 g CaO ilave edildi. Balona geri soğutucu takıldı. Su banyosu üzerinde 6 saat yavaşça kaynatıldı ve bir gece dinlenmeye bırakıldı. Dinlendirilen alkol su banyosu üzerinde damıtıldı. İlk damıtılan 20 ml' lik kısım atıldı (Erdik,1987). Geri kalan kısım damıtılarak stoklandı.

Elde edilen etanol üzerine 7 g sodyum metali ve 27.5 g dietil flalat katıldı. Geri soğutucu altında bir saat kaynatıldı ve damıtıldı. K.n.78,33 °C , n_D^{20} 1,3616, D_4^{20} 0,789 (Vogel, 1966).



2.4. Analiz ve Ölçümler

2.4.1. Element Analizleri

Ligandların ve komplekslerin C, H, N, O analizleri Ankara Tübitak Enstrümental Analiz Laboratuvarı'nda Leco 932 C,H,N,S-O Elementel Analiz cihazında yaptırıldı.

2.4.2. Manyetik Süsseptibilite Ölçümleri

Manyetik süsseptibilite maddelerin manyetik alanda polarlaşması olarak tanımlanabilir. Manyetik alanda maddeler paramanyetizma ve diyamanyetizma diye iki türlü özellik gösterirler. Yarı dolu orbitallerdeki elektronların spinleri çiftleştğinde diamanyetizma, aksi halde paramanyetizma oluşur (Bekaroğlu, 1988).

Manyetik süsseptibiliteyi ölçmek için çeşitli yöntemler vardır. Bu çalışmada F.Ü. Fen-Edeb. Fak. Kimya Bölümü'nde bulunan Christison marka manyetik süsseptibilite cihazı kullanılarak Gouy metodu ile manyetik süsseptibilite tayin edilmiştir. Bu metod; homojen olmayan manyetik alanın, numuneye uyguladığı kuvvetin tartım tekniği ile ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Manyetik alanda paramanyetik maddelerin ağırlığı artarken, diamanyetik maddelerin ağırlığı değişmez veya azalır.

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

Gram başına manyetik süsseptibilite X_g .

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

Bağıntısına göre hesaplanmıştır. Burada;

m : Numunenin ağırlığı (g) ($m = m_2 - m_1$)

m_1 : Tüpün ağırlığı (g)

m_2 : Tüp + numunenin ağırlığı (g)

X_g : Gram manyetik süsseptibilite



- C_{BAL} : Kalibrasyon sabiti (1.071)
 l : Örneğin uzunluğu (cm)
 R : Numunenin okunan değeri
 R_0 : Boş tüpün okunan değeri (-30)

Gram süseptibilite X_g , hesaplandıktan sonra molar süseptibilite X_M ,

$$X_M = X_g \cdot M$$

bağıntısı ile bulunur. Burada M , maddenin molekül ağırlığıdır. Bohr Magnetonu cinsinden manyetik moment μ ,

$$\mu = 2.84 \cdot \sqrt{(T \cdot X_M)}$$

bağıntısı ile hesaplanır. Burada T , Kelvin cinsinden sıcaklıktır.

2.4.3. Spektroskopik Ölçümler

IR spektrumları, F.Ü. Fen-Edeb. Fak. Kimya Bölümü'nde Ati-Lnicam Mattson 1000 Series FTIR Spektrofotometresi ile alındı. Ligandların ve komplekslerin IR spektrumları, KBr ile 10 ton / cm² lik basınç altında disk haline getirilerek 4000 – 400 cm⁻¹ aralığında alındı.

NMR spektrumları, Ankara TÜBİTAK Enstrümental Analiz laboratuvarında Bruker GmbH DPX-400, 400 MHz High Performance Digital FT-NMR Spektrometresi ile alındı.

UV görünür spektrumları, F.Ü. Fen-Edeb. Fak. Biyoloji Bölümü'nde Secoman S-1000 UV-VIS Spektrometresi ile alındı. Komplekslerin %10'luk asetik asitli suda 10⁻³ M çözeltileri hazırlanarak UV görünür spektrumları alınmıştır.



2.4.4. Termal Özelliklerin İncelenmesi

TGA ölçümleri, F.Ü. Fen-Edeb. Fak. Kimya Bölümü'nde TGA-50 (Termobalance) ile yapıldı. Komplekslerin termogramları alüminyum kapsül içersinde 10 °C / dak hızla azot atmosferinde alındı.

2.4.5. Komplekslerin Molar İletkenlik Ölçümleri

İletkenlik ölçümleri, F.Ü. Fen-Edeb. Fak. Kimya Bölümü'nde CMD 750 WPA Kondüktometresi ile yapıldı. Komplekslerin molar iletkenlikleri %10'luk asetik asit çözeltisinde 10^{-3} M çözeltileri hazırlanarak ölçüldü (Geary, 1971; Ranga ve Naidu, 1972; Marcetta ve ark., 1994).

2.4.6. Diferansiyel Puls Polarogramlarının Alınması

Başka metotlarla ölçülmeleri olanaksız olan organik maddelerin ölçülmelerine çok uygun olan polarografi metodu, aldehitler, ketonlar, doymamış asitler, nitro ve nitrozo, azo ve diazo gibi bileşiklerin özellikleri cıva damla elektrodu ile ölçülebilirler. Fakat organik maddelerin polarogramları inorganik maddelerinki gibi keskin ve belirgin değildir.

İnorganik iyonların ölçülmesi çok kolay olup bunlardan birçoğunun yan yana bulundukları çözeltilerdeki kalitatif ve kantitatif analizleri yalnız bir işlemle mümkündür. İnorganik maddenin katyonu damlayan cıva elektrotta bir basamak indirgenerek bir katyon oluşturur. Veya metalik hale gelinceye kadar indirgenir ve cıva ile bir malgama verir (Gündüz, 1988).

Polarografi katodik ve anodik olarak ikiye ayrılır. Damlayan cıva elektrodu doğru akım kaynağının negatif ucuna bağlanırsa katodik, pozitif ucuna bağlanırsa anodik polarografiden söz edilir. Katodik polarografide madde indirgenirken, anodik polarografide yükseltgenir.

Genel olarak polografide duyarlılık 10^{-5} ve 10^{-6} M dir. Doğruluk ise, $10^{-2} - 10^{-4}$ M konsantrasyonlar için % 2 – 3 ve nadir olarak % 1 – 10^{-5} M için % 5 dir (Dikman, 1984).



Tacussel marka Polaropulse Type PRG 5 polarografi cihazı kullanılarak Diferansiyel Puls metoduna göre yapıldı. Komplekslerin 20 ppm'lik %10'luk asetik asitli çözeltileri hazırlanarak polarografisi alındı. Cıvanın damla hızı 1 damla/sn, tarama hızı 10 mV/sn, I^d 25 μ A seçilerek -0.25 - (-2) volt katot gerilimi arasında tarama yapıldı. Volta karşı akım grafiğe geçirildi (Harry ve ark., 1970).

Bu çalışmada üç tür elektrot kullanıldı.

1. Çalışma elektrotu (damlayan cıva elektrot).
2. Referans elektrotu (kalomel elektrot).
3. Destek elektrotu (yardımcı elektrot).

Çalışma elektrotu, iç çapı yaklaşık 0,05 mm olan 6 – 9 cm uzunluğunda olup mikro cıva damlaları oluşturan katot kısımdır. Cıva katot olarak kullanıldığı sürece çok faydalıdır. Karşılaştırma elektrotu ise, anot olarak kullanılan belirgin bir potansiyeli olan, cıva elektrottan daha çok kullanılır. Cıva anot kullanıldığında, kabın dibine konulur. Anot olarak kullanılan platin tel cıva içine daldırılır.

Destek elektrotunun amacı, hücre içinde oluşacak fazla akımı gidermektir. Böylelikle hücre içi akımın sabit kalmasını sağlar. Destek maddesi olarak genellikle KCl kullanılır. Destek maddesi değişince yarı dalga potansiyelleri de değişir. Çözelti destek maddesi bakımından 0,1 M olmalıdır.

Destek elektrolitin derişimi artığında sınır akımı da artar. Sınır akımı, polarografi hücresindeki potansiyel artırıldığında akım şiddetinin değişmediği sınıra denir. Sınır akımı ile elektrolizlenme akımı arasındaki I_d ile gösterilen farka da difüzyon akımı denir. (Gündüz, 1988).

Hücredeki çözeltide bulunan iyonlardan çalışma elektrotundan damlayan cıva elektrodu üzerinde bulunan metal iyonlarının indirgenme potansiyelleri belirlendi. İndirgeme potansiyeli sırasında hücrede bulunan iyon derişimin çokluğu integratörde pik yüksekliği olarak algılanır. Hücre içinde tayin edilmek istenen iyon derişimi arttıkça pik yüksekliği de artar. Bu sonuçtan yararlanarak çalışma grafiği çizilip kantitatif tayin yapılır. Tayin limiti 10^{-8} M dir.

Çalışmamızda, cis – trans durumları belirlemek amacı ile uygun bir destek elektrolit içinde (0,1 M KCl) belli derişimde (10^{-3} M) madde çözeltisi hazırlanarak (destek elektroliti içersindeki derişimi 10^{-3} M olacak şekilde çözelti hazırlanıp hücre içine konulmuştur). Yukarda belirtildiği gibi optimize edilen şartlar uygulanarak -0,025

μV $-2 \mu V$ arası diferansiyel puls ile taranarak maddelerin yarı dalga potansiyeli belirlenmeye çalışıldı.



2.5. Başlangıç Maddeleri ve Ligandların Sentezi

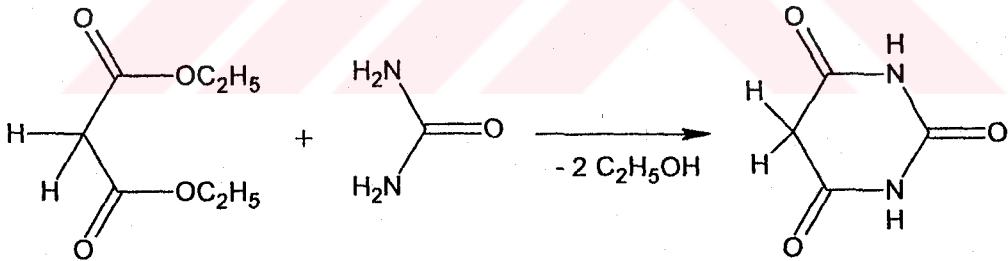
2.5.1. Barbiturik asidin sentezi

250 ml lik dibi yuvarlak üç ağızlı reaksiyon balonuna 50 ml mutlak alkol konuldu. Bir çıkışına CaCl_2 tüpü takıldı. Balonunun içine 2.5 g (0.10 mol) Na metali tartılıp hızla reaksiyon kabına katıldı. Karışım viskoz duruma gelince 16 g (15,8 ml, 0.1 mol) dietil malonat ilave edildi. Daha sonra 50 ml sıcak mutlak alkolde çözünmüş 6 g (0.1 mol) üre eklendi. Dört saat 110°C deki yağ banyosu üzerinde reaksiyon sürdürüldü. Meydana gelen beyaz katı süzüldü. 100 ml sıcak suda çözülür ve yeterince derişik HCl (9 ml) ile nötrleştirildi. Sıcak çözelti süzülerek kirlilikten arındırıldı. Süzüntü buzdolabında bir gece bekletildi. Oluşan barbiturik asit kristalleri süzüldü. Az miktar su ile birkaç kez yıkandı. % 62.5 verimle 8 g beyaz renkli madde elde edildi (Smith, 1980).

Elde edilen molekülün element analiz sonuçları;

Teorik Bileşim (%) = C (37.51) H(3.15) N (21.87)

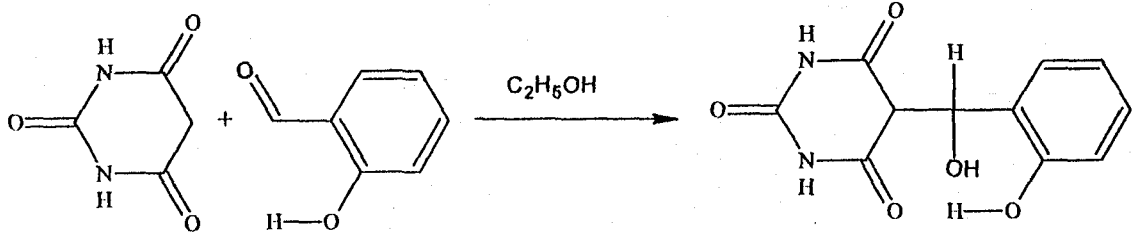
Deneysel Bileşim (%) = C (37.70) H(3.20) N (21.60)



2.5.2. 5-[hidroksi(2-hidroksifenil)metil]pirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (HMPH₂) ligandının sentezi

Barbiturik asit (0.02 mol, 2.562g) sıcak etil alkolde çözülür. Üzerine etil alkolde çözülen salisil aldehyd (0.02 mol, 2.44 g) damlatılır. Geri soğutucu altında beş saat reaksiyon sürdürüldü. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Karışım süzülür. Soğuk etanol ile yıkandı. Daha sonra dietil eter ile yıkandı. 5-[hidroksi(2-

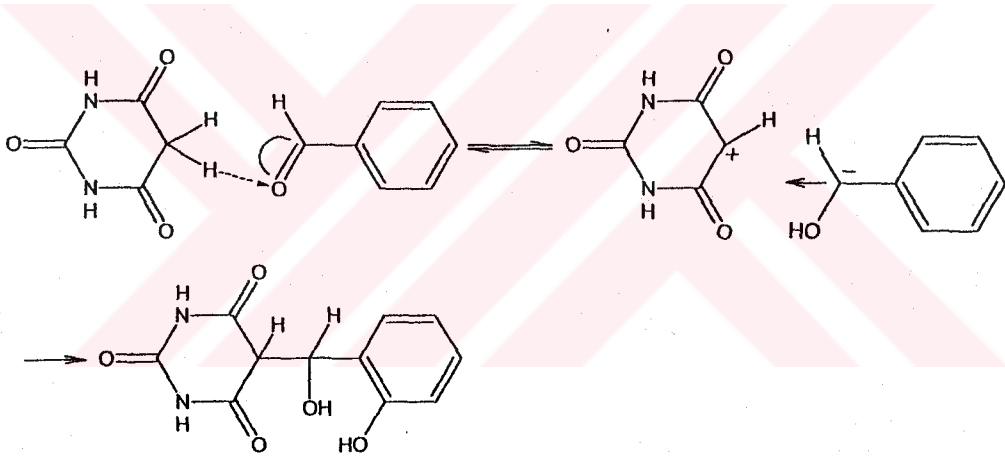
hidroksifenil)metil]pirimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion, sarı renkli madde alkolde kristallendirildi. %81 verimle 3.71 g madde elde edildi (Akabori, 1932., Tanaka, 1988., Meissner, 1994).



Elde edilen molekülün element analiz sonuçları;

Teorik Bileşim = C: (52.80), H : (4.03), N : (11.20)

Deneysel Bileşim = C: (52,27), H : (4,04), N : (14,4)



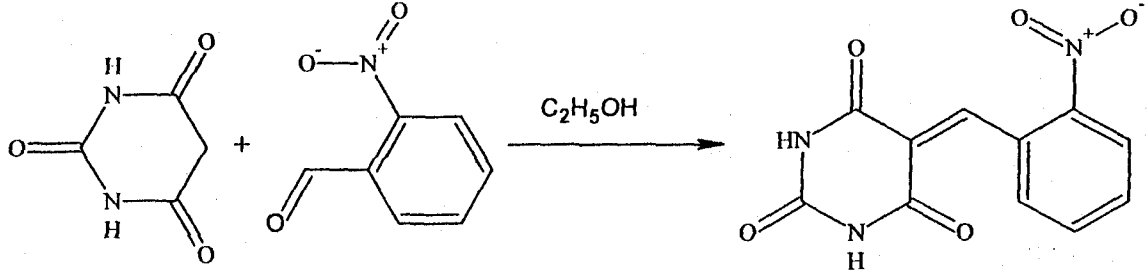
Şekil 2.1 HMPH₂ ligandının oluşum mekanizması

2.5.3. 5-(2-nitrobenziliden)pirimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion (NPH₂) ligandının sentezi

Barbiturik asit ile 2-nitro benzaldehid, etil alkol içinde geri soğutucu altında ısıtılarak hazırlandı. Barbiturik asit (0.02 mol, 2.562 g) sıcak etil alkolde çözüldü. Üzerine etil alkolde çözülen 2-nitro benzaldehid (0.021 mol, 3.17 g.) damlatıldı. Geri soğutucu altında beş saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına



kadar soğutuldu. Karışım süzüldü. Soğuk etanol ile yıkandı. Daha sonra dietil eter ile yıkandı. 5-(2-nitrobenziliden)pirimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion beyaz renkli madde alkolde kristallendirildi. % 90 verimle 4.69 g madde elde edildi (Akabori, 1932., Tanaka, 1988., Meissner, 1994).



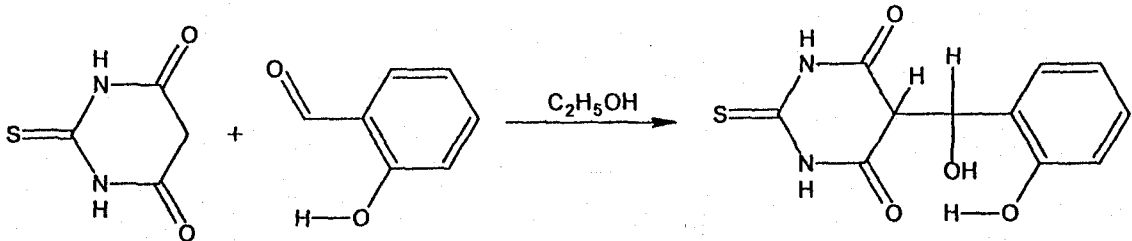
Elde edilen molekülün element analiz sonuçları;

Teorik Bileşim = C (50.58) H(2.70) N(16.09)

Deneysel Bileşim = C (50.69) H(2.67) N(16.15)

2.5.4. 5-[hidroksi(2-hidroksifenil)metil]-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1*H*,5*H*)-dion (HTPH₂) ligandının sentezi

Barbiturik asit (0.02 mol, 2.88 g) sıcak etil alkolde çözöldü. Üzerine etil alkolde çözölen salisil aldehyd (0.02 mol, 2.44 g) damlatıldı. Geri soğutucu altında beş saat reaksiyon sürdüröldü. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve süzöldü. Soğuk etanol ile yıkandı. Daha sonra dietil eter ile yıkandı. Bej renkli madde alkolde kristallendirildi. % 77 verimle 3.82 g madde elde edildi (Akabori, 1932., Tanaka, 1988., Meissner, 1994).



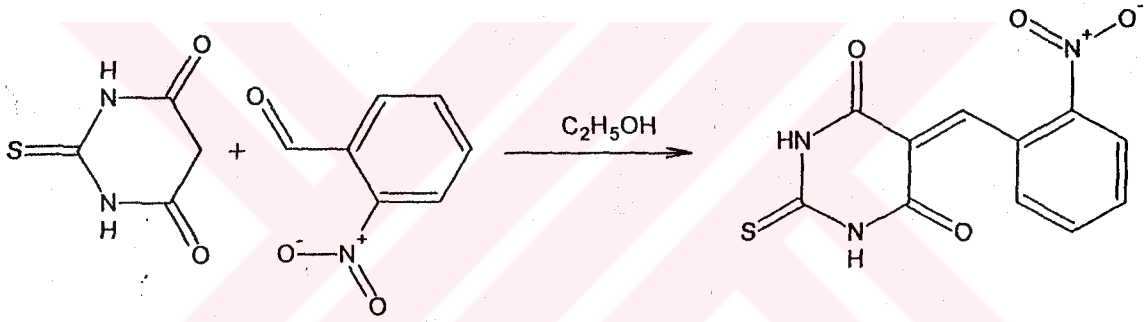
Elde edilen molekülün element analiz sonuçları;

Teorik Bileşen (%) = C(49.62) H(3.79) N(10.52) S(12.04)

Deneysel Bileşen (%) = C(48.07) H(3.49) N(10.93) S(12.1)

2.5.5. 5-(2-nitrobenziliden)-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1*H*,5*H*)-dion (NTPH₂) ligandının sentezi

Barbiturik asid (0.02 mol, 2.88 g) sıcak etil alkolde çözüldü. Üzerine etil alkolde çözülen 2-nitrobenzaldehyd (0.02 mol, 3.02 g.) damlatıldı. Geri soğutucu altında beş saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Karışım süzülde. Soğuk etanol ile yıkandı. Daha sonra dietil eter ile yıkandı. Yeşil renkli madde alkolde kristallendirildi. % 68 verimle 3.78 g madde elde edildi.



Elde edilen molekülün element analiz sonuçları;

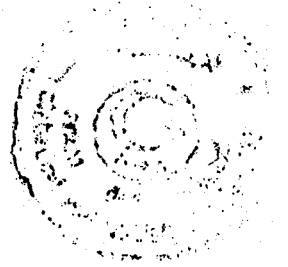
Teorik Bileşim (%) = C(47.65) H(2.54) N(15.16) S(11.57)

Deneysel Bileşim(%) = C(47.75) H(2.46) N(14.98) S(11.48)

2.6. Komplekslerin Sentezi

2.6.1. 5-[hidroksi(2-hidroksifenil)metil]pirimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion (HMPH₂)’ un Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), Pb(II) kompleksleri

2.6.1.1. 5-[hidroksi (2-hidroksifenil) metil] pirimidin-2,4,6 (1*H*,3*H*,5*H*)-trion (HMPH₂)’un Co (II) kompleksi



0.002 mol 0.4642 g 5-[hidroksi (2-hidroksifenil) metil] pirimidin-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)-trion ligandı mutlak metil alkolde çözülerek reaksiyon kabına konuldu. Çözelti karıştırılarak ısıtılırken, üzerine yine mutlak metil alkol de çözülmüş 0.002 mol 0.4981 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ damlatıldı. Geri soğutucu altında altı saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon kabında renk değişimi görüldü. Katı madde oluşumu gözlemlendi. Karışım soğutuldu ve çöken katı madde süzüldü. Elde edilen kompleks madde etil alkol ve dietil eter ile yeterince yıkandı. Oluşan katı etüvde 50 °C de kurutuldu. % 91.6 verimle 0.6453 gram pembe madde elde edildi. Kompleks su ve asetik asitde çözünmektedir.

Elde edilen molekülün element analiz sonuçları;

Teorik Bileşen (%) = C(36.58) H(3.91) N(7.76)

Deneyisel Bileşen (%) = C(37.64) H(3.94) N(8.51)

μ = 5.21 BM

2.6.1.2. 5-[hidroksi (2-hidroksifenil) metil] pirimidin - 2,4,6 - (1*H*,3*H*,5*H*) - trion (HMPH₂)'un Ni(II) kompleksinin sentezi

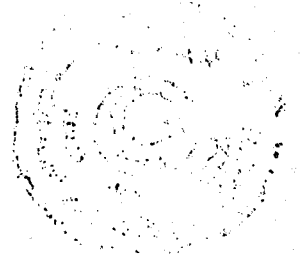
0.002 mol 0.4642 g 5-[hidroksi (2-hidroksifenil) metil] pirimidin-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)-trion ligandı mutlak metil alkolde çözülerek reaksiyon kabına konuldu. Çözelti karıştırılarak ısıtılırken, üzerine yine mutlak metil alkol de çözülmüş 0.002 mol 0.4976 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ damlatıldı. Geri soğutucu altında altı saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon kabında renk değişimi görüldü. Katı madde oluşumu gözlemlendi. Karışım soğutuldu ve çöken katı madde süzüldü. Elde edilen kompleks madde etil alkol ve dietil eter ile yeterince yıkandı. Oluşan katı etüvde 50 °C de kurutuldu. % 93.2 verimle 0.6734 gram pembe renkli madde elde edildi. Kompleks; su ve asetik asitde çözünmektedir.

Elde edilen molekülün element analiz sonuçları;

Teorik Bileşen (%) = C(36.60) H(3.37) N(7.8)

Deneyisel Bileşen (%) = C(36.82) H(4.1) N(9.2)

μ = 2,06 BM



2.6.1.3. 5-[hidroksi (2-hidroksifenil) metil] pirimidin - 2,4,6 - (1H,3H,5H) - trion (HMPH₂)'un Cu(II) kompleksi

0.002 mol 0.4642 g 5-[hidroksi (2-hidroksifenil) metil] pirimidin-2,4,6 (1H,3H,5H)-trion ligandı mutlak metil alkolde çözülerek reaksiyon kabına konuldu. Çözelti karıştırılarak ısıtılırken, üzerine yine mutlak metil alkolde çözülmüş 0.002 mol 0.3992 g Cu(CH₃COO)₂.H₂O damlatıldı. Geri soğutucu altında altı saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon kabında renk değişimi görüldü. Katı madde oluşumu gözlemlendi. Karışım soğutuldu ve çöken katı madde süzüldü. Elde edilen kompleks madde etil alkol ve dietil eter ile yeterince yıkandı. Oluşan katı etüvde 50 °C de kurutuldu. %66.20 verimle 0.4843 gram açık yeşil madde elde edildi. Kompleks; su ve asetik asitde çözünmektedir.

Elde edilen molekülün element analiz sonuçları;

Teorik Bileşen (%) = C(36.12) H(3.86) N(7.66)

Deneysel Bileşen (%) = C(36.0) H(3.97) N(8.84)

μ = 1,72 BM

2.6.1.4. 5-[hidroksi (2-hidroksifenil) metil] pirimidin - 2,4,6(1H,3H,5H) - trion (HMPH₂)'un Zn(II) kompleksinin sentezi

0.002 mol 0.4642 g 5-[hidroksi(2-hidroksifenil)metil] pirimidin-2,4,6 (1H,3H,5H) trion ligandı mutlak metil alkolde çözülerek reaksiyon kabına konuldu. Çözelti karıştırılarak ısıtılırken üzerine yine mutlak metil alkolde çözülmüş 0.002 mol 0.4389 g Zn(CH₃COO)₂.2H₂O damlatıldı. Geri soğutucu altında 6 saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon kabında renk değişimi görüldü. Katı madde oluşumu gözlemlendi. Karışım soğutuldu ve çöken katı madde süzüldü. Elde edilen kompleks madde etil alkol ve dietil eter ile yeterince yıkandı. Oluşan katı etüvde 50 °C de kurutuldu. % 83.59 verimle 0.5243 gram beyaz madde elde edildi. Kompleks; su ve asetik asitde çözünmektedir.

Elde edilen molekülün element analiz sonuçları;

Teorik Bileşen (%) = C(39.84) H(3.04) N(8.45)

Deneysel Bileşen (%) = C(41.85) H(3.26) N (9.8)

μ = 0.5 BM

2.6.1.5. 5-[hidroksi (2-hidroksifenil) metil] pirimidin - 2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*) - trion (HMPH₂)'un Cd(II) kompleksinin sentezi

0.002 mol 0.4642 g 5-[hidroksi(2-hidroksifenil)metil]pirimidin-2,4,6 (1*H*,3*H*, 5*H*)-trion ligandı mutlak metil alkolde çözülerek reaksiyon kabına konuldu. Çözelti karıştırılarak ısıtılırken üzerine yine mutlak metil alkolde çözülmüş 0.002 mol 0.4389 g Cd(CH₃COO)₂.2H₂O damlatıldı. Geri soğutucu altında 6 saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon sırasında renk değişimi görüldü. Bu sırada katı oluşumu gözlemlendi. Karışım soğutuldu ve çöken katı madde süzüldü. Elde edilen kompleks madde etil alkol ve dietil eter ile yeterince yıkandı. Oluşan katı etüvde 50 °C'de kurutuldu. % 72.69 verimle 0.5243 gram beyaz madde elde edildi. Kompleks; su ve asetik asitde çözünmektedir.

Elde edilen molekülün element analiz sonuçları;

Teorik Bileşim (%) = C(34.89) H(2.66) N(7.40)

Deneyisel Bileşim (%) = C(37.01) H(3.82) N(11.2)

μ = 0.5 BM

2.6.1.6. 5-[hidroksi (2-hidroksifenil) metil] pirimidin -2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)-trion (HMPH₂)'un Ag(I) kompleksinin sentezi

0.002 mol 0.4642 g 5-[hidroksi (2-hidroksifenil) metil] pirimidin-2,4,6 (1*H*,3*H*, 5*H*) trion ligandı, mutlak metil alkolde çözülerek reaksiyon kabına konuldu. Çözelti karıştırılarak ısıtılırken üzerine yine mutlak metil alkolde çözülmüş 0.002 mol 0.4389 g AgCH₃COO damlatıldı. Geri soğutucu altında altı saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon sırasında renk değişimi olduğu görüldü. Bu sırada katı oluşumu gözlemlendi. Karışım soğutuldu ve çöken katı süzüldü. Elde edilen kompleks madde etil alkol ve dietil eter ile yeterince yıkandı. Oluşan katı etüvde 50 °C de kurutuldu. % 69.89 verimle 0.5243 gram açık kahve – bordo arası, renkli madde elde edildi.

Elde edilen molekülün element analiz sonuçları;

Teorik Bileşim (%) = C (33.78) H(2.84) N (7.16)

Deneyisel Bileşim (%) = C (34.14) H (1.88) N (9.79)

μ = 0,4 BM

2.6.1.7. 5-[hidroksi (2-hidroksifenil) metil] pirimidin - 2,4,6 - (1H,3H,5H) - trion (HMPH₂)'un Pb(II) kompleksinin sentezi

0.002 mol 0.4642 g 5-[hidroksi (2-hidroksifenil) metil] pirimidin-2,4,6 (1H,3H,5H)-trion ligandı mutlak metil alkolde çözülerek reaksiyon kabına konuldu. Karışım, karıştırılarak ısıtılırken üzerine yine mutlak metil alkolde çözülmüş 0.002 mol 0.7586 g Pb(CH₃COO)₂.3H₂O damlatıldı. Geri soğutucu altında 6 saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon sırasında renk değişimi olduğu görüldü. Bu sırada katı oluşumu gözlemlendi. Karışım soğutuldu ve çöken katı süzüldü. Elde edilen kompleks madde etil alkol ve dietil eter ile yeterince yıkandı. Oluşan katı etüvde 50 °C de kurutuldu. % 48.26 verimle 0.515 gram açık pembe madde elde edildi. Kompleks; su ve asetik asitde çözünmektedir.

Elde edilen molekül ün element analiz sonuçları;

Teorik Bileşim (%)	= C (27.91) H(2.13) N(5.92)
Deneysel Bileşim (%)	= C (30.28) H (2.89) N(8.02)
μ	= 0.6 BM

2.6.2. 5-(2-nitrobenziliden) pirimidin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion (NPH₂)'un Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I), Cd(II), Pb(II) kompleksleri

2.6.2.1 5-(2-nitrobenziliden) pirimidin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion (NPH₂)'un Mn(II) kompleksinin sentezi

0.002 mol 0.5223 g 5-(2-nitrobenziliden) pirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion ligandı mutlak metil alkolde çözülerek reaksiyon kabına konuldu. Çözelti karıştırılarak ısıtılırken, üzerine yine mutlak metil alkolde çözülmüş 0.002 mol 0.3958 g MnCl₂.4H₂O damlatıldı. Geri soğutucu altında altı saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon kabında renk değişimi görüldü. Katı madde oluşumu gözlemlendi. Karışım soğutuldu ve çöken katı madde süzüldü. Elde edilen kompleks madde etil alkol ve dietil eter ile yeterince yıkandı. Oluşan katı etüvde 50 °C de kurutuldu. % 78.83 verimle 0.638 gram sarı renkli madde elde edildi. Kompleks; su ve asetik asitde çözünmektedir.



Elde edilen molekülün element analiz sonuçları;

Teorik Bileşim (%) = C (32.49) H (3.47) N (10.33)

Deneysel Bileşim(%) = C (32.13) H (2.86) N (10.44)

μ = 6.15 BM

2.6.2.2. 5-(2-nitrobenziliden) pirimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion (NPH₂)'un Co(II) kompleksinin sentezi

0.002 mol 0.5223 g 5-(2-nitrobenziliden) pirimidin-2,4,6 (1*H*,3*H*,5*H*)-trion ligandı mutlak metil alkolde çözülerek reaksiyon kabına konuldu. Çözelti karıştırılarak ısıtılırken, üzerine yine mutlak metil alkol de çözülmüş 0.002 mol 0.4981 g Co(CH₃COO)₂.4H₂O damlatıldı. Geri soğutucu altında altı saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon kabında renk değişimi görüldü. Katı madde oluşumu gözlemlendi. Karışım soğutuldu ve çöken katı madde süzüldü. Elde edilen kompleks madde etil alkol ve dietil eter ile yeterince yıkandı. Oluşan katı etüvde 50 °C de kurutuldu. % 28.43 verimle 0.256 gram pembe renkli madde elde edildi. Sıcaklık 75°C'ye çıkarıldığında katının rengi mor olmaktadır. Kompleks su ve asetik asitte çözünmektedir.

Elde edilen molekülün element analiz sonuçları;

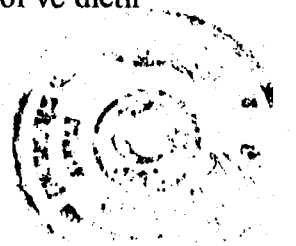
Teorik Bileşim (%) = C (35.31) H(3.50) N(11.23)

Deneysel Bileşim (%) = C (35.37) H (4.4) N(12.51)

μ = 4.15 BM

2.6.2.3. 5-(2-nitrobenziliden) pirimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion (NPH₂)'un Cu(II) kompleksinin sentezi

0.002 mol 0.5223 g 5-(2-nitrobenziliden) pirimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion ligandı mutlak metil alkolde çözülerek reaksiyon kabına konuldu. Çözelti karıştırılarak ısıtılırken üzerine yine mutlak metil alkolde çözülmüş 0.002 mol 0.3993 g Cu(CH₃COO)₂.H₂O damlatıldı. Geri soğutucu altında altı saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon kabında renk değişimi görüldü. Katı madde oluşumu gözlemlendi. Karışım soğutuldu ve çöken katı madde süzüldü. Elde edilen kompleks madde etil alkol ve dietil



eter ile yeterince yıkandı. Oluşan katı etüvde 50 °C de kurutuldu. % 46.12 verimle 0.403 gram yeşil renkli madde elde edildi. Kompleks su ve asetik asitde çözünmektedir.

Elde edilen molekülün element analiz sonuçları;

Teorik Bileşim = C(34.88) H(3.46) N(11.09)

Deneysel Bileşim = C(34.35) H(2.68) N(11.96)

μ = 1.72 BM

2.6.2.4. 5-(2-nitrobenziliden) pirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (NPH₂)'un Zn(II) kompleksinin sentezi

0.002 mol 0.5223 g 5-(2-nitrobenziliden) pirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion ligandı mutlak metil alkolde çözülerek reaksiyon kabına konuldu. Çözelti karıştırılarak ısıtılırken üzerine yine mutlak metil alkolde çözülmüş 0.002 mol 0.4389 g Zn(CH₃COO)₂.2H₂O damlatıldı. Geri soğutucu altında altı saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon kabında renk değişimi görüldü. Katı madde oluşumu gözlemlendi. Karışım soğutuldu ve çöken katı madde süzüldü. Elde edilen kompleks madde etil alkol ve dietil eter ile yeterince yıkandı. Oluşan katı etüvde 50 °C de kurutuldu. % 55.38 verimle 0.446 gram açık sarı madde elde edildi. Kompleks su ve asetik asitde çözünmektedir.

Elde edilen molekülün element analiz sonuçları;

Teorik Bileşim = C (38.34) H (2.63) N(12.19)

Deneysel Bileşim = C (37.66) H (2.74) N (11.3)

μ = 0.3 BM

2.6.2.5. 5-(2-nitrobenziliden) pirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (NPH₂)'un Ag(I) kompleksinin sentezi

0.002 mol 0.5223 g 5-(2-nitrobenziliden) pirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion ligandı mutlak metil alkolde çözülerek reaksiyon kabına konuldu. Çözelti karıştırılarak ısıtılırken üzerine yine mutlak metil alkolde çözülmüş 0.002 mol 0.3338 g CH₃COOAg damlatıldı. Geri soğutucu altında altı saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon kabında renk değişimi görüldü. Katı madde oluşumu gözlemlendi. Karışım soğutuldu ve çöken katı



madde süzöldü. Elde edilen kompleks madde etil alkol ve dietil eter ile yeterince yıkandı. Oluşan katı etüvde 50 °C de kurutuldu. % 56.98 verimle 0.44 gram madde elde edildi. Kompleks su ve asetik asidde çözünmektedir.

Elde edilen molekülün element analiz sonuçları;

Teorik Bileşim (%) = C (35.70) H(2.18) N(11.35)

Deneyisel Bileşim(%) = C (34.13) H(1.53) N(10.69)

μ = 0,51 BM

2.6.2.6. 5-(2-nitrobenziliden) pirimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion (NPH₂)'un Cd(II) kompleksinin sentezi

0.002 mol 0.5223 g 5-(2-nitrobenziliden) pirimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion ligandı mutlak metil alkolde çözümlere reaksiyon kabına konuldu. Çözelti karıştırılarak ısıtılırken, üzerine yine mutlak metil alkolde çözülmüş 0.002 mol 0.5330 g Cd(CH₃COO)₂.2H₂O damlatıldı. Geri soğutucu altında altı saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon kabında renk değişimi göröldü. Katı madde oluşumu gözlemlendi. Karışım soğutuldu ve çöken katı madde süzöldü. Elde edilen kompleks madde etil alkol ve dietil eter ile yeterince yıkandı. Oluşan katı etüvde 50°C de kurutuldu. % 58.69 verimle 0.549 gram sarı renkli madde elde edildi. Kompleks su ve asetik asidde çözünmektedir.

Elde edilen molekülün element analiz sonuçları;

Teorik Bileşim (%) = C (32.25) H (2.71) N(10.26)

Deneyisel Bileşim(%) = C (33.74) H (3.03) N (11.56)

μ = 0.5 BM

2.6.2.7. 5-(2-nitrobenziliden) pirimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion (NPH₂)'un Pb(II) kompleksinin sentezi

0.002 mol 0.5223 g 5-(2-nitrobenziliden) pirimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion ligandı mutlak metil alkolde çözümlere reaksiyon kabına konuldu. Çözelti karıştırılarak ısıtılırken, üzerine yine mutlak metil alkolde çözülmüş 0.002 mol 0.7586 g Pb(CH₃COO)₂.3H₂O damlatıldı. Geri soğutucu altında altı saat reaksiyona devam edildi.

Reaksiyon kabında renk değişimi görüldü. Katı madde oluşumu gözlemlendi. Karışım soğutuldu ve çöken katı madde süzüldü. Elde edilen kompleks madde etil alkol ve dietil eter ile yeterince yıkandı. Oluşan katı etüvde 50 °C de kurutuldu. % 20.20 verimle 0.22 gram açık kahve renkli madde elde edildi. Kompleks su ve asetik asidde çözünmektedir.

Elde edilen molekülün element analiz sonuçları;

Teorik Bileşim (%) = C (27.87) H(2.15) N(7.48)

Deneyisel Bileşim(%) = C (29.95) H(2.4) N(8.45)

μ = 0.55 BM

2.6.3. 5-[(4,6-diokso-2-tioksodihidropirimidin - 5(1*H*,5*H*)-il) (2-hidroksifenil) metil] 2-tioksodihidropirimidin - 4,6(1*H*,5*H*) - dion (HTPH₂)'un Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), kompleksleri

2.6.3.1. 5-[(4,6-diokso-2-tioksodihidropirimidin-5(1*H*,5*H*)-il)(2-hidroksifenil)metil]-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1*H*,5*H*)-dion (HTPH₂)'un kobalt Co(II) kompleksinin sentezi

0.002 mol 0.4965 g 5-[(4,6-diokso-2-tioksodihidropirimidin-5 (1*H*,5*H*)-il)(2-hidroksifenil)metil]-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1*H*,5*H*)-dion ligandı mutlak metil alkolde çözülerek reaksiyon kabına konuldu. Çözelti karıştırılarak ısıtılırken, üzerine yine mutlak metil alkolde çözülmüş 0.002 mol 0.4981 g Co(CH₃COO)₂.4H₂O damlatıldı. Geri soğutucu altında altı saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon kabında renk değişimi görüldü. Katı madde oluşumu gözlemlendi. Karışım soğutuldu ve çöken katı madde süzüldü. Elde edilen kompleks madde etil alkol ve dietil eter ile yeterince yıkandı. Oluşan katı etüvde 50 °C de kurutuldu. % 45.02 verimle 0.4533 gram madde elde edildi. Kompleks su ve asetik asidde çözünmektedir.

Elde edilen molekülün element analiz sonuçları;

Teorik Bileşen (%) = C(36.78) H(3.37) N(7.80) S(8.93)

Deneyisel Bileşen (%) = C(36.40) H(3.82) N(8.14) S(8.79)

μ = 4.11 BM



2.6.3.2. 5-[(4,6-diokso-2-tioksodihidropirimidin-5(1*H*,5*H*)-il)(2-hidroksifenil)metil]-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1*H*,5*H*)-dion (HTPH₂)'un Ni(II) kompleksinin sentezi

0.002 mol 0.4965 g 5-[(4,6-diokso-2-tioksodihidropirimidin-5 (1*H*,5*H*)-il)(2-hidroksifenil)metil]-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1*H*,5*H*)-dion ligandı mutlak metil alkolde çözülerek reaksiyon kabına konuldu. Çözelti karıştırılarak ısıtılırken, üzerine yine mutlak metil alkolde çözülmüş 0.002 mol 0.4978 g Ni(CH₃COO)₂.4H₂O damlatıldı. Geri soğutucu altında altı saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon kabında renk değişimi görüldü. Katı madde oluşumu gözlemlendi. Karışım soğutuldu ve çöken katı madde süzüldü. Elde edilen kompleks madde etil alkol ve dietil eter ile yeterince yıkandı. Oluşan katı etüvde 50 °C de kurutuldu. % 44.07 verimle 0.5636 gram açık yeşil madde elde edildi. Kompleks su ve asetik asitde çözünmektedir.

Elde edilen molekülün element analiz sonuçları;

Teorik Bileşen (%) = C(35.04) H(3.74) N(7.43) S(8.51)

Deneyisel Bileşen (%) = C(34.71) H(3.50) N(7.24) S(8.8)

μ = 2.4 BM

2.6.3.3. 5-[(4,6-diokso-2-tioksodihidropirimidin-5(1*H*,5*H*)-il)(2-hidroksifenil)metil]-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1*H*,5*H*)-dion (HTPH₂)'un Cu(II) kompleksinin sentezi

0.002 mol 0.4965 g 5-[(4,6-diokso-2-tioksodihidropirimidin-5 (1*H*,5*H*)-il)(2-hidroksifenil)metil]-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1*H*,5*H*)-dion ligandı mutlak metil alkolde çözülerek reaksiyon kabına konuldu. Çözelti karıştırılarak ısıtılırken, üzerine yine mutlak metil alkolde çözülmüş 0.002 mol 0.3993 g Cu(CH₃COO)₂.H₂O damlatıldı. Geri soğutucu altında altı saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon kabında renk değişimi görüldü. Katı madde oluşumu gözlemlendi. Karışım soğutuldu ve çöken katı madde süzüldü. Elde edilen kompleks madde etil alkol ve dietil eter ile yeterince yıkandı. Oluşan katı etüvde 50 °C de kurutuldu. % 51.14 verimle 0.5012 gram kahve renkli madde elde edildi. Kompleks su ve asetik asitde çözünmektedir.



Elde edilen molekülün element analiz sonuçları;

Teorik Bileşim (%) = C(36.31) H(3.32) N(7.70) S(8.81)

Deneysel Bileşim (%) = C(35.48) H(3.19) N(7.32) S(8.23)

μ = 1.72 BM

2.6.3.4. 5-[(4,6-diokso-2-tioksodihidropirimidin-5(1*H*,5*H*)-il)(2-hidroksifenil)metil]-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1*H*,5*H*)-dion (HTPH₂)'un Zn(II) kompleksinin sentezi

0.002 mol 0.4965 g 5-[(4,6-diokso-2-tioksodihidropirimidin-5 (1*H*,5*H*)-il)(2-hidroksifenil)metil]-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1*H*,5*H*)-dion ligandı mutlak metil alkolde çözülerek reaksiyon kabına konuldu. Çözelti karıştırılarak ısıtılırken, üzerine yine mutlak metil alkolde çözülmüş 0.002 mol 0.4389 g Zn(CH₃COO)₂.2H₂O damlatıldı. Geri soğutucu altında altı saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon kabında renk değişimi görüldü. Katı madde oluşumu gözlemlendi. Karışım soğutuldu ve çöken katı madde süzüldü. Elde edilen kompleks madde etil alkol ve dietil eter ile yeterince yıkandı. Oluşan katı etüvde 50 °C de kurutuldu. % 49.40 verimle 0.4682 gram beyaz renkli madde elde edildi. Kompleks su ve asetik asitde çözünmektedir.

Elde edilen molekülün element analiz sonuçları;

Teorik Bileşim (%) = C(38.00) H(2.90) N(8.06) S(9.22)

Deneysel Bileşim(%) = C(38.42) H(2.45) N(8.7) S(9.7)

μ = 0.5 BM

2.6.4. 5-(2-nitrobenziliden)-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1*H*,5*H*)-dion (NTPH₂)'un Cu(II) kompleksinin sentezi.

0.002 mol 0.5545 g 5-(2-nitrobenziliden)-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1*H*,5*H*)-dion ligandı mutlak metil alkolde çözülerek reaksiyon kabına konuldu. Çözelti karıştırılarak ısıtılırken üzerine yine mutlak metil alkol de çözülmüş 0.002 mol 0.3993 g Cu(CH₃COO)₂.H₂O damlatıldı. Geri soğutucu altında altı saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon kabında renk değişimi görüldü. Katı madde oluşumu gözlemlendi. Karışım

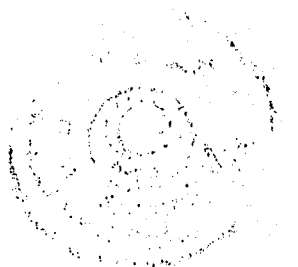
soğutuldu ve çöken katı madde süzöldü. Elde edilen kompleks madde etil alkol ve dietil eter ile yeterince yıkandı. Oluşan katı etüvde 50°C de kurutuldu. % 45.02 verimle 0.315 gram kahve renkli madde elde edildi. Kompleks su ve asetik asit de çözönmektedir.

Elde edilen molekül ün element analiz sonuçları;

Teorik Bileşen (%) = C(32.00) H(3.66) N(10.18) S(7.77)

Deneyisel Bileşen (%) = C(32.49) H(3.85) N(9.55) S(8.6)

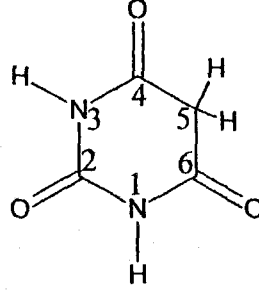
μ = 1.72 BM



3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Barbiturik Asit Karakterizasyonu

3.1.1. IR Spektrumu



Barbiturik asitin IR spektrumu KBr diski yapılarak çekildi. Tablo 3.1’de barbiturik asitin karakteristik pikleri verilmektedir. Elde ettiğimiz barbiturik asit molekülünün pik değerleri literatür bilgileri ile uyum halindedir.. 3563 cm^{-1} ve 3482 cm^{-1} de görülen pikler, barbiturik asidin tautomerisi sonucu meydana gelen OH piklerinden kaynaklanmaktadır. Maddenin IR spektrumu Ek 1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 Barbiturik Asidin IR- spektrum sonuçları (cm^{-1})

Bileşik	(O-H) gerilme	(N-H) gerilme	(N-H) eğilme	(C-H) gerilme	(C-N) eğilme	(C=N) gerilme	(C=O) gerilme	(C-O) gerilme	(C-CO) eğilme
Bar. Asit	3561 3484	3210	1418	3090	1420	1667	1740 1695	1340 1285	1250 1175

3.1.2. NMR Spektrumu

Barbiturik asitin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumu DMSO- d_6 çözülerek çekildi. Bileşiğin karakteristik pikleri tablo 3.2’de verilmektedir. N-H bağlı H’ler asidik özellik gösterdiklerinden düşük alana kaymaktadırlar.

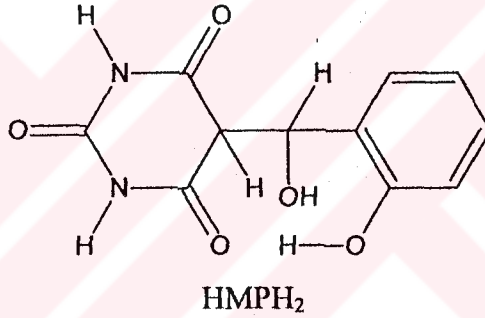
Tablo 3.2 Barbiturik Asidin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrum sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup	Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
3,55	2H (5 no'lu CH_2)	39,1	5 no'lu C
11,1	2H (1 ve 3 no'lu NH)	150,2	2 no'lu C
		168,0	4 ve 6 no'lu C

3.2. Tiobarbiturik Asit

Tiobarbutirik asit hazır olarak alınmış (SIGMA) ve kullanılmıştır.

3.3. 5-[hidroksi(2-hidroksifenil)metil]pirimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-tirion (HMPH₂)'un karakterizasyonu



3.3.1. IR Spektrumu :

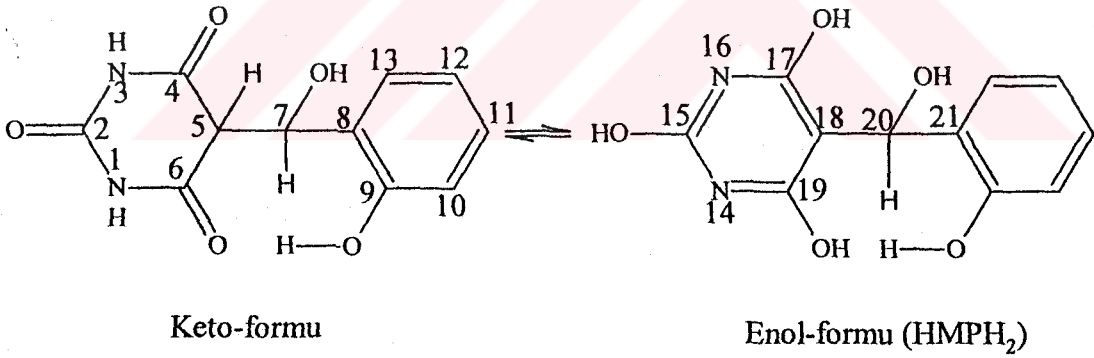
IR pikleri; KBr diski üzerinde alınmıştır. Tablo 3.7.'de 5-[hidroksi(2-hidroksifenil)metil]pirimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-tirion (HMPH₂) ligandının karakteristik pikleri verilmiştir. 3490 ve 3446 cm^{-1} 'de görülen pik ise karbonil grubunun taotomerisinden kaynaklanmaktadır. Yani molekülün bir kısmında karbonil grubun açılarak OH oluşmasından kaynaklanmaktadır. Keto – enol tautomerisi sayfa 19'da gösterilmiştir (Solomons,1982).

IR spektrumu katı halde çekilmektedir ve katı halde OH bandı daha az şiddette olmaktadır. Bu da katı halde keto formunun daha fazla miktarda olduğunu göstermektedir. Molekülün IR spektrumu Ek 3' de verilmiştir.

3.3.2 ^1H -NMR ve ^{13}C - NMR Spektrumları

a) ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- d_6) alınmıştır . 11.9 ppm'de (s, H, OH) görülen pik benzen halkasına bağlı OH grubuna aittir ve bir H atomuna karşılık gelmektedir. 10,9 - 11.1 –11,17 ppm'de görülen pikler üç adet OH grubuna aittir. Çünkü, elde edilen komplekslerin IR spektrumlarında $\text{C}=\text{O}$ grubunun kaybolması bağların OH üzerinden olduğunu göstermektedir. Bu da çözelti ortamında enol formunun fazla olduğuna delil gösterilebilir. Üç adet pikin görülmesi moleküldeki taotomeri ile açıklanabilir. Taotomeriden dolayı molekül DMSO' da çözündüğünde enol formuna dönüşmektedir.Dolayısıyla üç adet birer hidrojene denk gelen pik vermiştir. 6.9 ppm ile 7.3 ppm de gözlenen pikler benzen halkasında bulunan hidrojenlere aittir. Moleküle ait ^1H -NMR pikleri tablo 3.3.'de verilmektedir. Molekül ile ilgili spektrum Ek 4'de verildi.



Şekil 3.1 HMPH₂ ligandının keto – enol formları

b) ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C - NMR spektrumunda 15 adet karbon piki görülmektedir. Bunun sebebi yine moleküldeki tautomeri ile açıklanabilir. Bileşik çözeltide enol ve keto biçimlerin de olduğundan C-O pikleri; $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{OH}$ ve $\text{C}=\text{N}$ pikleri olarak üç farklı tarzda görülmektedir.Şekil 3.1'deki dengeden dolayı moleküldeki karbon sayısından daha



farklı C'lar ortaya çıkmaktadır. Bu şekilde denge sonucu C'ların sayısındaki fazlalık, ^1H -NMR spektrumunda görülmemektedir. Bunun sebebi, protonların alkol veya amin molekülleri arasında değişme hızı, NMR spektrometresi zaman ölçeğinden daha fazla olması ile açıklanabilir (Erdik, 1993). 165 ppm de görülen pik -N-CO-N karbonilinden, 170 ppm' de görülen pik -N-CO-C- karboniline ait piklerdir. Normalde 11 adet olması gereken karbon pikleri enol formunda oluşan üç adet C-OH grubundan ve C=N grubundan dolayı 15 C olarak görülmektedir. 115 ppm ile 150 ppm arasındaki pikler benzen halkasındaki karbonlara aittirler. ^{13}C -NMR spektrum sonuçları tablo 3.3.'de verilmektedir. Spektrum Ek 5'de verilmiştir.

Tablo 3.3 5-[hidroksi(2-hidroksifenil)metil]pirimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-tirion (HMPH₂) ligandının ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrum sonuçları.

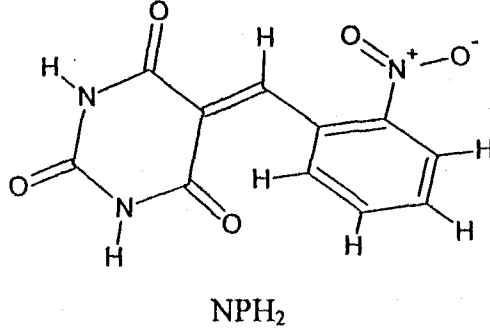
Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup	Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
11,88	1H (9 no'lu Ar-OH)	170 - 171	4,6 no'lu C
11,1-11,0-10,9	3H (15, 17, 19 no'lu C-OH)	165	2 no'lu C
6,98 - 7,26	4H (10,11,12,13 no'lu Ar-H)	157	2 no'lu C
4,7	1H (7 no'lu C-OH)	152	9 no'lu C
3,88	1H (7 no'lu C-H)	151	8 no'lu C
		118,122,127,129	10,11,12,13 no'lu C
		55	7 no'lu C
		87	17 no'lu C
		35,5	5 no'lu C
		130,151	Keto-enol formundan

3.3.3. UV Spektrumları

Ligandların, UV görünür bölge spektrumları, % 10' luk asetik asit çözeltisinde alınmış ve spektrumlar Ek 6'da verilmiştir. Spektrumda görülen pikler, liganda ait geçişlerden kaynaklanmaktadır.



3.4. 5-(2-nitrobenzylidene)pyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (NPH₂)'un karakterizasyonu



3.4.1. IR Spektrumu

3239 cm⁻¹'de görülen pik N-H gerilme pikidir. 3083 cm⁻¹'de görülen pik aromatik halkadaki C-H pikidir. 1743 cm⁻¹'de, 1716 cm⁻¹'de ve 1685 cm⁻¹ de görülen pikler C=O gerilme pikleridir. 1315 ile 1344 cm⁻¹'de görülen bir çift pik C-NO₂ yi desteklemektedir. N-O gerilme titreşimleri 1371 cm⁻¹ de görülmektedir. IR Spektrumunda OH piklerinin görülmemesi, yapının çoğunlukla keto formunda olduğunu göstermektedir. Bileşiğin IR spektrum sonuçları tablo 3.10'da verilmektedir. Spektrum ise Ek 7'de verilmiştir.

3.4.2. ¹H-NMR ve ¹³C- NMR Spektrumları

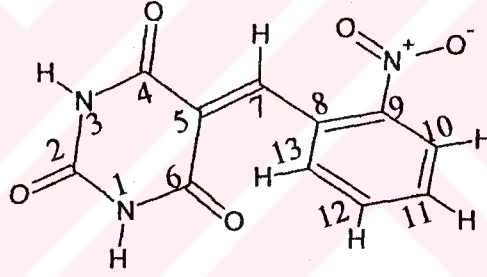
a) ¹H-NMR Spektrumu

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : 11.1 ppm'de (s, 2H, 2OH), 7.5 –8.15 ppm'de (s, 4H, Ar-H), 8.5 ppm'de (s, 1H, =C-H). Pikleri yapıya uygundur. ¹H-NMR spektrum sonuçları tablo 3.4.'de verilmektedir. Spektrum Ek 8'de verilmiştir.

b) ^{13}C - NMR Spektrumu

^{13}C -NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- d_6)' de alınmıştır. Pikler molekülde 11 karbon olduğunu göstermektedir. Komplekslerin IR spektrumlarında $\text{C}=\text{O}$ grubunun olmaması bağlanmanın enol formunda OH üzerinden olduğunu göstermektedir. Bu ligand da 11 C' nun bulunması, keto formunun çözelti ortamında mevcut olmadığını ifade etmektedir. 160 – 165 ppm'de ki pikler C-OH karbonuna, 153,8 ppm'de ki pik N-CO-N karbonuna aittir. 120- 135 ppm' de görülen pikler aromatik benzen halkasına aittir. ^{13}C -NMR spektrum sonuçları tablo 3.4.'de spektrum ise Ek 9' da verilmiştir.

NO_2 grubu bulunduran ligandların ^{13}C -NMR spektrumlarındaki C sayıları 11 C ile moleküldeki C sayısına eşit iken OH grubu bulunduran ligandların ^{13}C -NMR spektrumlarında C sayısı 15 olmaktadır. Bu fazlalık moleküldeki keto – enol taotomerisinin OH grubunun katılmasıyla daha da etkinleştğini göstermektedir.



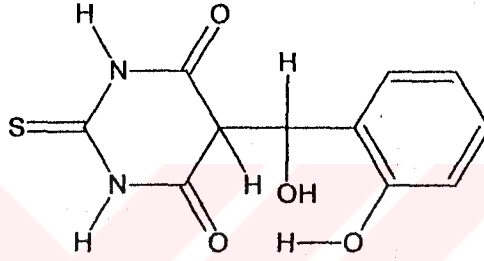
Tablo 3.4 5-(2-nitrobenziliden)pirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion ligandının (NPH_2) ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrum sonuçları.

Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup	Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
7,4 – 8,2	4H (10,11,12,13 no'lu Ar-H)	163,2	4 no'lu C
8,5	1H (7 no'lu C=C-H)	162	6 no'lu C
11,41 – 11,1	2N (1,3 no'lu N-H)	153,3	2 no'lu C
		151	9 no'lu C
		147	8 no'lu C
		134,5	12 no'lu C
		132	7 no'lu C
		131,2	11 no'lu C
		131	13 no'lu C
		124	10 no'lu C
		121	5 no'lu C

3.4.3. UV Spektrumu

Ligandların, UV görünür bölge spektrumları, % 10' luk asetik asit çözeltisinde alınmıştır. Spektrumlar Ek 10'da verildi. Spektrumda görülen pikler, moleküle ait geçişlerden kaynaklanmaktadır.

3.5. 5-[hidroksi(2-hidroksifenil)metil]-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1*H*,5*H*)-dion (HTPH₂)' un karakterizasyonu



HTPH₂

3.5.1. IR Spektrumu

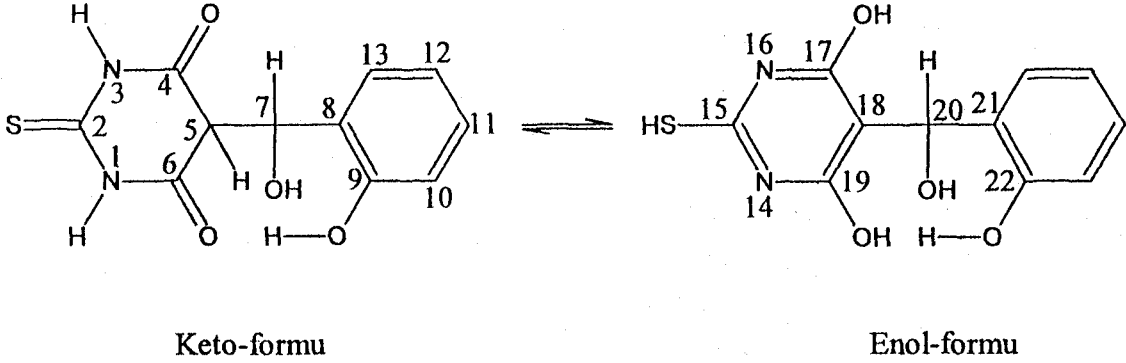
Molekülün daha çok enol formunda olduğu söylenebilir. Çünkü molekülde 1700 cm⁻¹'de karbonile ait pikler gözlenmemiştir. 3282 ve 3131 cm⁻¹ deki pikler OH grubundan gelmektedir. Bu da molekülün enol formunda olduğunun delilidir. 3480 cm⁻¹ deki geniş pik nem halindeki suya ait OH gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1132 cm⁻¹ de görülen keskin pik C=S pikine atfedilmiştir. Ligandın spektrumu Ek 11'de verilmiştir. Bileşiğin IR spektrum sonuçları tablo 3.13'de verilmektedir.

3.5.2. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları

a) ¹H-NMR spektrumu

Ligandın spektrum (400MHz, DMSO-d₆) alınmıştır. 13.3 ppm'de (s,1H, aromatik halkadaki OH), 12.3 ppm'de (s, 1H, SH), 12 ppm'de (s, 2H, OH) pikleri

görülmektedir. 7.1 ppm'de (s, 4H, aromatik CH), 5.1 ppm'de (s, 1H, CH) metilen karbonuna bağlı olan OH'ın hidrojeni ise 4 ppm'de görülmektedir. ^1H -NMR spektrum sonuçları tablo 3.5.'de Spektrum Ek 12'de verilmiştir.



Şekil 3.2. HTPH₂ ligandının enol – keto taotomerik yapıları

b) ^{13}C -NMR spektrumu

(400 MHz, DMSO- d_6), ^{13}C – NMR'ında da yapının karbon sayısından fazla pik görülmektedir. Bunun sebebi molekülün çözeltide enol- keto biçimlerinin birlikte olmasındandır. Spektrumda 11 karbon yerine 15 karbon olması keto-enol tautomerisinden dolayı farklı kimyasal çevrelerde bulunabilen 2,4,5 ve 6 nolu karbonlardan kaynaklanmaktadır. ^{13}C -NMR spektrum sonuçları tablo 3.5.'de Spektrum Ek 13'de verilmiştir.

Tablo 3.5. 5-[hidroksi(2-hidroksifenil)metil]-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1*H*,5*H*)dion (HTPH₂) Ligandının ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrum sonuçları.

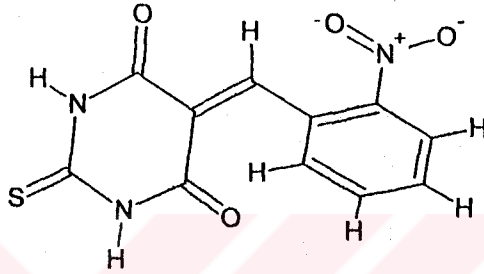
Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup	Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
13,3	1H (9 no'lu Ar-OH)	177,9	2 no'lu C
12,25	1H (15 no'lu S-H)	172,8	15 no'lu C
12,1 – 11,9	1H (17, 19 no'lu C-OH)	162,5 - 160,5	4 ve 6 no'lu C
6,9 – 7,2	4H (10,11,12,13 no'lu Ar-H)	153,7	9 no'lu C
5,0	1H (7 no'lu C-OH)	148,4	8 no'lu C
3,45	1H (7 no'lu C-H)	122 - 124,6 - 127 -128	10,11,12,13 no'lu C
		90 – 97,6	17 ve 19 no'lu C
		25,6	5 no'lu C
		115 – 117,8	Keto-enol formundan



3.5.3. UV Spektrumu

Ligandların, UV görünür bölge spektrumları, % 10' luk asetik asit çözeltisinde alınmıştır. Spektrumlar Ek 14'de verildi. Spektrumda görülen pikler, moleküle ait geçişlerden kaynaklanmaktadır.

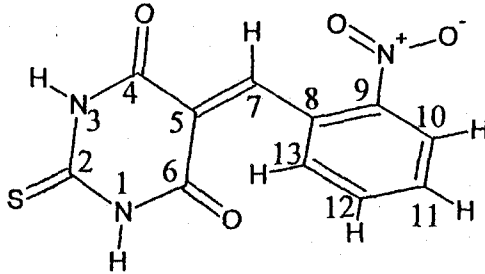
3.6. 5-(2-nitrobenziliden)-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1H,5H)-dion (NTPH₂)'un karakterizasyonu



3.6.1. IR Spektrumu

3145 cm⁻¹'de görülen pik N-H piki olmaktadır. 3104 cm⁻¹'de aromatik halkadaki C-H pikleridir. Aynı zamanda =C-H piki de bu alanda çıkmaktadır. 1729 cm⁻¹'de görülen pik C=O piki, 1519 cm⁻¹'de ki pik asimetrik (Ar-NO₂) N=O grubuna, 1342 cm⁻¹'de ki pik de simetrik (Ar-NO₂) N=O etkileşmesine karşılık gelmektedir (Erdik, 1987). Bileşiğin IR spektrum sonuçları tablo 3.16'da verilmektedir. Ligandın IR spektrumu Ek 15'de verildi.

3.6.2. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları



a) ^1H -NMR Spektrumu

(400 MHz, DMSO- d_6) : 12.3 ve 12.55 ppm'de (s,2H, NH), 7.6 –8.2 ppm'de (s,4H, aromatik CH), 8.6 (s,1H, =C-H) ppm. Spektrumları yapı ile uygun olduğu görülmektedir. Spektrum ile ilgili ^1H -NMR değerler tablo 3.6.'da verilmektedir. ^1H -NMR spektrumu Ek 16'da verilmiştir.

Tablo 3.6. 5-(2-nitrobenziliden)-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1*H*,5*H*)-dion (NTPH₂) Ligandının ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrum sonuçları.

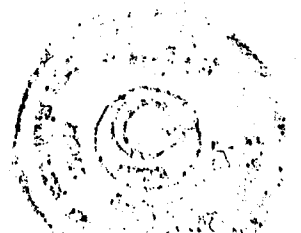
Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup	Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
12,5 – 12,3	2H (1,3 no'lu N-H)	178,5	2 no'lu C
8,6	1H (7 no'lu C=C-H)	160 – 158,6	4,6 no'lu C
7,5 – 8,2	4H (10, 11, 12, 13 no'lu Ar-H)	152,8	9 no'lu C
		145,7	8 no'lu C
		133	12 no'lu C
		131	7 no'lu C
		129,9	11 no'lu C
		129,8	13 no'lu C
		123,5	10 no'lu C
		120	5 no'lu C

b) ^{13}C -NMR Spektrumu

(400 MHz, DMSO- d_6) : 179 ppm 'de C=O karbonunun piki, 120- 130 ppm aralığındaki pikler aromatik halkadaki karbonlara atfedilmiştir. Toplam 11 karbon atomu, çözeltide tek bir formun (enol) çok daha fazla miktarda olduğunu ifade etmektedir. Spektrum ile ilgili ^{13}C -NMR değerleri tablo 3.6.'da verilmiştir. Molekülün spektrumu Ek 17'de verilmiştir.

3.6.3. UV Spektrumu

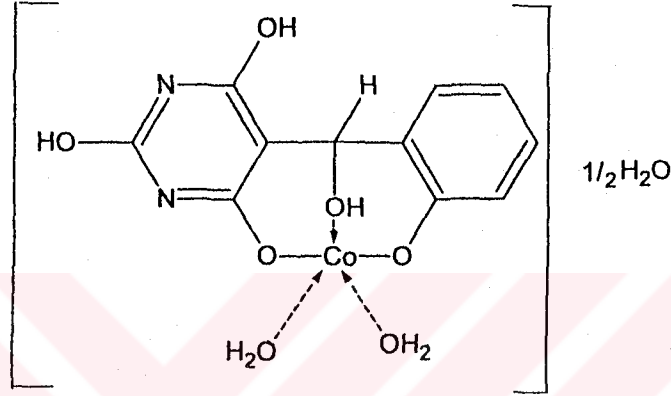
Ligandların, UV görünür bölge spektrumları, % 10' luk asetik asit çözeltisinde alınmıştır. Spektrumda görülen pikler, moleküle ait geçişlerden kaynaklanmaktadır. Spektrum Ek 18' de verildi.



3.7. Komplekslerin Karakterizasyonu

3.7.1. HMPH₂ ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) ve Pb(II) kompleksinin karakterizasyonu

3.7.1.1. HMPH₂ ligandının Co(II) kompleksinin karakterizasyonu

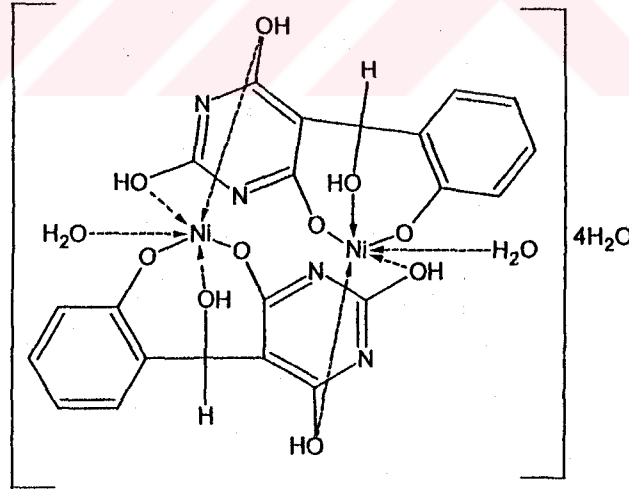


Verilere göre HMPH₂ ligandının kobalt(II) kompleksleri için yukarıdaki yapı önerilmektedir. Ligandın IR spektrumunda 1716 cm⁻¹'de görülen C=O pikinin kaybolması ve 1600 cm⁻¹ bölgesinde geniş bandın oluşması, molekülde C=N yapısı (enol formu)'nun meydana gelmesindendir. IR spektrumu ile ilgili karakteristik pikler tablo 3.7'de, IR spektrumu da Ek 19'da verilmiştir. Molar iletkenlik ölçümü sonucu elde edilen düşük molar iletkenlik değerleri, kompleksin yapısının iyonik olmadığını göstermektedir (Geary,1970). Element analiz sonuçları ile yapı uygunluk göstermektedir. Manyetik süseptibilite değeri + 5.2 BM' nu olması yapının bozulmuş üçgen çift piramit veya kare piramit olduğunu göstermektedir.

Element analizine göre yapıda 2.5 mol su olmalıdır. TGA analizine göre % 2.5 lik kayıp 70 °C'ye kadar ayrılan neme, 155 °C'den sonra ayrılan kısım ise ligand halindeki iki mol suya karşılık gelmektedir. TGA spektrumu Ek 21'de verilmiştir. TGA spektrumu önerilen molekül yapısı ile uyumludur. Bu durumda yapı beş koordinasyonlu düşünülebilir. Ligandın üç dişli olarak davrandığı görülmektedir. Çünkü alifatik OH, fenolik OH, barbiturik asit OH'ı olmak üzere ligandın üç dişli davranması mümkündür.

Top – çubuk modeline göre de kompleksin oluşturulan yapısı ligandın geometrik olarak üç dişli davranabileceğini göstermektedir. Kompleks oluşurken metal iyonu, barbiturik asitteki karbonilin açılması sonucu oluşan OH oksijeni ile benzen halkasına bağlı OH oksijenlerinden hidrojen atomlarının ayrılmasıyla liganda bağlanmaktadır. Magnetik moment değeri de göz önüne alındığında yapı beş koordinasyonlu, yüksek spin üçgen çift piramit veya yüksek spin kare piramit şeklinde olabilir. Kompleksin UV görüntür spektrumunda 20000 cm^{-1} ($300 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de, 16393 cm^{-1} ($80 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de, 16000 cm^{-1} ($75 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 14184 cm^{-1} ($70 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 13513 cm^{-1} ($65 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de görülen bandlar literatürde belirtilen kare piramit veya üçgen çiftpiramit yapılara ait bandlarla uyum içindedir (Lever, 1997). 16000 cm^{-1} ile 13300 cm^{-1} arasında çoklu bandların olması üçgen çift piramit ve kare piramit geometrik yapıları arasında kompleksin bulunabileceğinin başka bir delili olabilir. UV görüntür bölge spektrumu Ek 20 a ve 20 b' de verilmiştir.

3.7.1.2. HMPH₂ ligandının Ni(II) kompleksinin karakterizasyonu

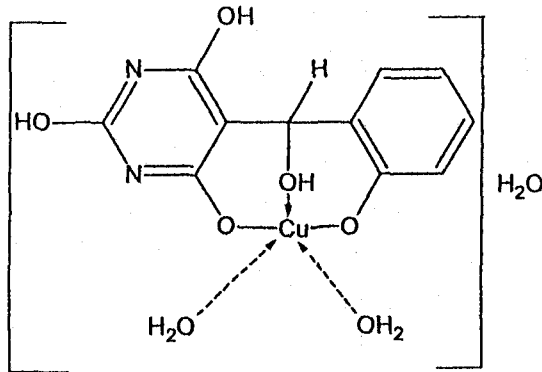


Element analizine göre ligand metal oranı 2/2 olması gerekmektedir. Bu durumda molekülde altı mol su olmalıdır. TGA analizine göre dört mol su, 137°C civarında, ligand olarak bağlı olan iki mol su ise 230°C 'de kompleksten ayrıldığı

gözlenmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ayrılan iki suyun ligand olarak bağlandığı düşünülmektedir. 230°C'den sonra kompleksin ligandı parçalanmakta ve TGA sonuçlarıyla uyumlu olmaktadır. TGA termogramı Ek 24'de verilmiştir. Yukarıda ki açıklamalara göre kompleksin beş koordinasyonlu olması gerekmektedir. Kompleks tek merkezli kabul edilirse, manyetik süsseptibilite 2.1 BM olmaktadır. Bu da iki elektron için olması gereken 2,8 BM değerinden düşüktür. Bu durumda metal – metal antiferromagnetik etkileşme olduğunu göstermektedir. Kompleks iki merkezli kabul edildiğinde magnetik momenti iki Ni(II) başına 2,67 BM hesaplanmaktadır. Fakat iki merkezli komplekste iki Ni(II) den kaynaklanan dört tek spinli elektron söz konusudur ve teorik magnetik moment değeri 4,9 olması gerekmektedir. Bu değer 2,67'den çok büyüktür. Dolayısıyla komplekste metal – metal arası antiferromagnetik etkileşme söz konusu olmaktadır (Gündüz, 1994). Önerilen bu yapıda ligandın dört donör atom ile iki merkezli kompleks oluşturması gerekmektedir. İki ligand 2,6,7 ve 9 no'lu C'lardaki OH oksijenlerinden iki Ni(II) merkezine bağlanmaktadır. Yapı top – çubuk yöntemiyle de rahatlıkla oluşturulabilmektedir. Kompleks, molar iletkenlik ölçümüne göre iyonik değildir.

UV görünür bölge spektrumun (Ek 23 a ve Ek 23 b) 22222 cm^{-1} ($300 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)'de bir band ayrıca 17800 ile 12500 cm^{-1} arasında bir çok bandın olması kompleksin kare piramit-üçgen çiftpiramit olmak üzere değişik ara geometrilerde olabileceğini göstermektedir (Lever, 1997). Kompleksin IR spektrumu ile ilgili karakteristik pikler tablo 3.7'de, IR spektrumu Ek 22'de verilmiştir.

3.7.1.3 HMPH₂ ligandının Cu(II) kompleksinin karakterizasyonu

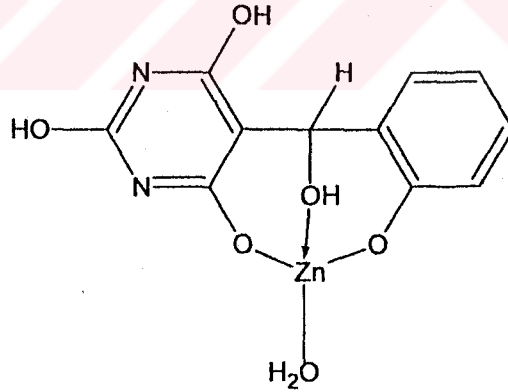


Element analiz değerlerine göre $[\text{Cu}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ yapısına uygun düşmektedir. IR spektroskopisinde 1716 cm^{-1} deki karbonil piki kaybolmuştur. Bu da metalin yukarda ki komplekslerde açıklandığı gibi, barbiturik asit karbonili ile fenolik OH'dan liganda bağlandığını göstermektedir. IR spektrumu ile ilgili karakteristik pikler tablo 3.7'de, IR spektrumu da Ek 25'de verildi.

TGA eğrisinde (Ek 27) 100°C 'ye kadar olan su, nemden kaynaklanmaktadır. 183°C de ve 220°C 'de ayrılan sular koordinasyondaki sulara atfedilmiştir. Bu durumda kompleks beş koordinasyonlu olmaktadır. Molar iletkenlik ölçüm sonucuna göre, kompleks iyonik değildir.

UV görünür bölge spektrumunda (Ek 26) ligandın absorpsiyonu yük transfer geçişini örtmüştür. Ayrıca 12500 cm^{-1} de maksimum olan fakat düşük enerjiye doğru şiddeti artan yayvan bandın bulunması kompleksin üçgen çift piramit yapısında olduğuna delildir (Lever, 1997). Manyetik süsebtibilitesi bir elektrona karşılık gelmektedir. 1.72 BM 'u değerindedir.

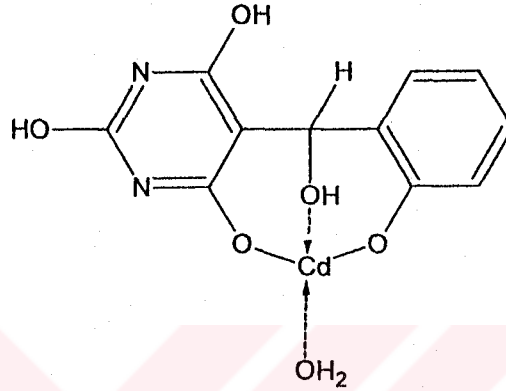
3.7.1.4. HMPH₂ ligandının Zn(II) kompleksinin karakterizasyonu



Element analizi değerleri yukarıdaki yapıyı desteklemektedir. Bu durumda çinko dört koordinasyonlu olarak $[\text{Zn}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$ yapısındadır. TGA termogramı (Ek 30) önerilen yapı ile uyum halindedir. Kare, tetrahedral geometride veya ara geometrilerde bulunabilir. Çinko d^{10} yapısında olduğu için diamanyetik özellik göstermektedir. UV görünür bölge spektrumu da d-d geçişi olmadığı için, geometri hakkında bilgi

vermemektedir. UV spektrumu Ek 29'da verilmiştir. Molar iletkenlik sonucuna göre, kompleksin iyonik yapıda olmadığı görülmüştür. IR spektrumu ile ilgili karakteristik pikler tablo 3.7'de, IR spektrumu da Ek 28' de verilmiştir.

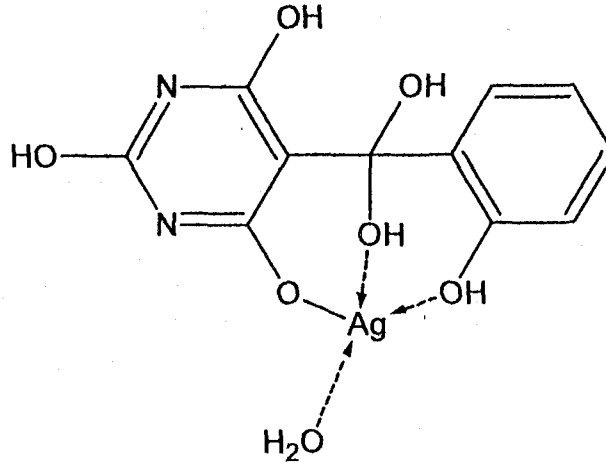
3.7.1.5. HMPH₂ ligandının Cd(II) kompleksinin karakterizasyonu



Elementel analiz sonuçları yukarıdaki yapıyı desteklemektedir. TGA sonuçlarına göre de yapıda bir su ligand olarak bulunmalıdır. 146 °C' de ki kayıp yaklaşık bir su molekülüne karşılık gelmektedir. TGA spektrumu Ek 33'de verilmiştir. Bu durumda kadmiyum dört koordinasyonlu olarak [Cd(HMP)(H₂O)] yapısındadır. Kare, tetrahedral geometride veya ara geometrilerde olabilir. Kadmiyum d¹⁰ yapısında olduğu için diamanyetik özellik göstermektedir. UV görünür bölge spektrumu da geometri hakkında bilgi vermemektedir. UV spektrumu Ek 32'de verilmiştir. IR spektrumunda (Ek 31), ligandın 1716 cm⁻¹' de görülen C=O pikinin kaybolması metalin, C-O-M biçiminde bağlandığını göstermektedir. IR spektrumu ile ilgili karakteristik pikler tablo 3.7'de verilmiştir. Molar iletkenlik sonuçlarına göre, kompleksin iyonik yapıda olmadığı sonucuna varılmıştır.

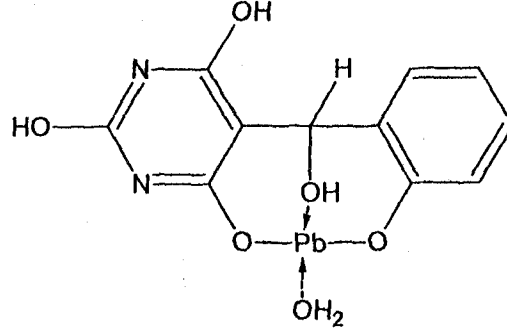


3.7.1.6. HMPH₂ ligandının Ag(I) kompleksinin karakterizasyonu



Elementel analiz sonucu yukarıdaki yapıyla uyum içindedir. IR spektroskopi bilgilerine (Ek 34) göre barbiturik asitteki karbonil açılmış oksijen üzerinden metale bağlanmıştır. Ligandın 1716 cm^{-1} de görülen karbonil piki kompleksde görülmemektedir. IR spektrumu ile ilgili karakteristik pikler tablo 3.7'de verildi. Kompleksin dört koordinasyonlu olduğu sonucuna varılmıştır. Yapı TGA analiz sonuçlarına (Ek 36) uygundur. $\text{Ag}^{+1} d^{10}$ yapısında olduğu kabul edildiğinden UV görünür bölge spektrumuna rastlanılmamıştır. Fakat 21000 cm^{-1} 'de ($540\text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) komplekse ait bir bant gözlenmiştir. Ancak bu bandın hangi geçişten kaynaklandığı hususunda herhangi bir yorum yapılamamıştır. İlave araştırmayı gerektirmektedir. Kompleksin açık kahve- bordo arası renkte olması dikkat çekicidir. Söz konusu UV görünür bandının (Ek 35) yük aktarım bandına atfedilmesi de pek mümkün görülmemektedir. Çünkü ϵ değeri yeteri kadar büyük değildir. Molar iletkenlik sonucuna göre, kompleksin iyonik yapıda olmadığı görülmüştür.

3.7.1.7. HMPH₂ ligandının Pb(II) kompleksinin karakterizasyonu



Kompleks dört koordinasyonlu olup TGA ve element analizine göre [Pb(HMP)(H₂O)] yapısında olması gerekmektedir. TGA spektrumu (Ek 39' da) verildi. UV görünür bölge spektrumunda bir banda rastlanmamıştır. UV spektrumu Ek 38'de verilmiştir. Molar iletkenlik ölçüm sonucuna göre, kompleks iyonik değildir. IR spektrumu ile ilgili karakteristik pikler tablo 3.7'de, IR spektrumu da Ek 37'de verildi.

Tablo 3.7 5-[hidroksi(2-hidroksifenil)metil]pirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-tirion(HMPH₂)ligandı ve Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), Pb(II) komplekslerinin IR spektrum sonuçları (cm⁻¹).

Bileşikler	(O-H) gerilme	(N-H) gerilme	(N-H) eğilme	(C-H) gerilme	(C-N) eğilme	(C=N) gerilme	(C=O) gerilme	(C-O) gerilme	(C-CO) eğilme
HMPH ₂ ligandı	3490 3446	3279 3225	1369	2978 2876	1428	1672	1716 1696	1226	1238
[Co(HMP)(H ₂ O) ₂] 1/2H ₂ O	3375	3221	1370	3934	1456	1639	1648	1274	1236
[Ni ₂ (HMP) ₂ (H ₂ O) ₂] 4H ₂ O	3356	3212	1361	2934	1466	1591	1677	1274	1217
[Cu(HMP)(H ₂ O) ₂] H ₂ O	3423	3212	1380	2972	1466	1600	1696	1188	1245
[Zn(HMP).(H ₂ O)]	3460	3182	1370	2933	1457	1658	1715	1274	1178
[Cd(HMP).(H ₂ O)]	3489	3211	1361	2962	1457	1667	1715	1274	1159
[Ag.(HMP).(H ₂ O)]	3414	3193	1361	2934	1466	1600	1687	1102	1236
[Pb.(HMP).(H ₂ O)]	3403	3192	1361	2933	1457	1639	1687	1102	1246

Tablo 3. 8. 5-[hidroksi (2-hidroksifenil) metil] pirimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-tirion (HMPH₂) ligandının ve Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), Pb(II) komplekslerinin TGA sonuçları.

Bileşikler	Ayrılan gruplar	Sıcaklık aralığı °C	Hesaplanan (Bulunan) %	Kalan madde
HMPH ₂ ligandı		227 (bozunma)		
[Co(HMP)(H ₂ O) ₂]. 1/2H ₂ O	½ H ₂ O (nem)	50 - 70	2,5 (2,7)	Co
	2 H ₂ O (ligand)	70 - 155	9,08 (9,5)	
	Toplam ligand kaybı	384 - 434	79 (74,4)	
[Ni ₂ (HMP) ₂ (H ₂ O) ₂] 4H ₂ O	4 H ₂ O (nem)	35 -137	9,9 10	Ni
	2 H ₂ O (ligand)	137 - 230	4,4 (5,1)	
	Toplam ligand kaybı	230 - 410	83 (77)	
[Cu (HMP) (H ₂ O) ₂] H ₂ O	H ₂ O (nem)	52 - 100	4,93 (5,4)	Cu
	2 H ₂ O (ligand)	100 - - 183 220	9,8 (10,2)	
	Toplam ligand kaybı	248 - 496	82,6 (84)	
[Zn (HMP).(H ₂ O)]	H ₂ O (ligand)	227 - 242	5,5 (6)	Zn
	Toplam ligand kaybı	260 - 598	79 (80,2)	
[Cd (HMP).(H ₂ O)]	H ₂ O (ligand)	145 - 190	4,75 (5,1)	*
	Toplam ligand kaybı	286 - 496	*	
[Ag.(HMP).(H ₂ O)]	H ₂ O (ligand)	200	4,6 (4,7)	*
	Toplam ligand kaybı	280 - 497	*	
[Pb.(HMP).(H ₂ O)]	H ₂ O (ligand)	100 - 180	3,8 (3,1)	PbO
	Toplam ligand kaybı	320 - 547	56,23 (63)	

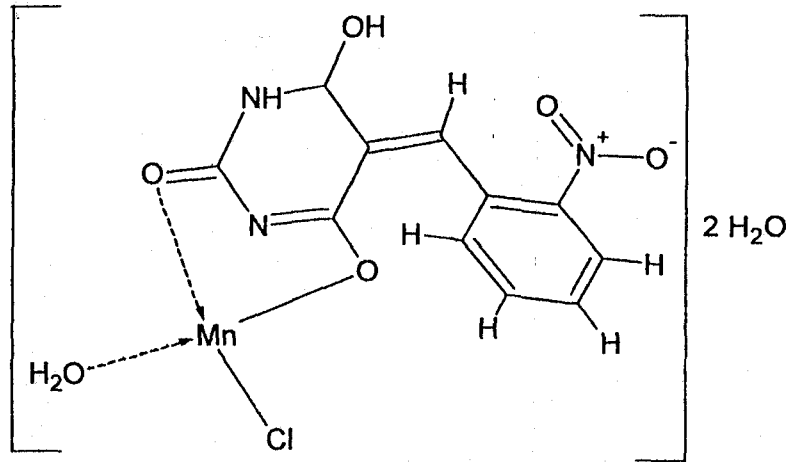
* TGA sonuçlarından toplam kütle kaybı hesaplanamamaktadır.

Tablo 3. 9. 5-[hidroksi(2-hidroksifenil)metil]pirimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-tiron (HMPH₂) ligandının ve Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), Pb(II) komplekslerinin formülü, magnetik moment, rengi, verimi, bozunma noktası ve element analiz sonuçları.

Bileşikler	Formül	μ_{eff} B.M.	Renk	Verim %	Element Analizi % Hesaplanan (Bulunan)		
					C	H	N
HMPH ₂ ligandı	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₅	-	Sarı	81,00	52,80 (52,27)	4,03 (4,04)	11,20 (11,40)
[Co(HMP).(H ₂ O) ₂]. 1/2H ₂ O	C ₁₁ H ₁₃ N ₂ O ₈ Co	5,21	Pembe	91,6	36,58 (37,64)	3,91 (3,94)	7,76 (8,51)
[Ni ₂ (HMP) ₂ (H ₂ O) ₂]. 4H ₂ O	C ₁₁ H ₂₀ N ₄ O ₁₆ Ni ₂	2,06	Pembe	93,2	36,60 (36,82)	3,91 (4,1)	7,76 (9,2)
[Cu(HMP)(H ₂ O) ₂]. H ₂ O	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₈ Cu	1,72	Açık yeşil	66,20	36,12 (36,01)	3,86 (3,97)	7,66 (8,80)
[Zn(HMP).(H ₂ O)]	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₆ Zn	0,5	Beyaz	83,59	39,84 (41,85)	3,04 (3,26)	8,45 (9,8)
[Cd(HMP).(H ₂ O)]	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₆ Cd	0,5	Beyaz	72,69	34,89 (37,01)	2,66 (3,82)	7,40 (11,2)
[Ag.(HMP).(H ₂ O)]	C ₁₁ H ₁₁ N ₂ O ₆ Ag	-	Kahve- bordo	69,89	33,78 (34,14)	2,84 (1,88)	7,16 (9,79)
[Pb.(HMP).(H ₂ O)]	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₆ Pb	0,6	Açık pembe	48,26	27,91 (30,28)	2,13 (2,89)	5,92 (8,02)

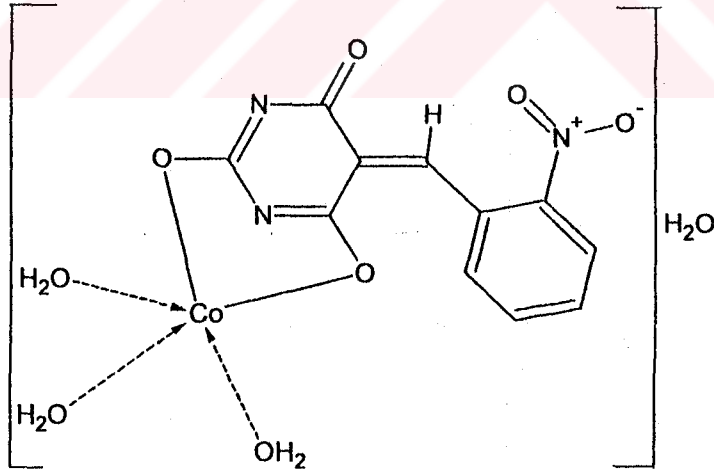
3.7.2 NPH₂ ligandının Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I), Cd(II) ve Pb(II) kompleksinin karakterizasyonu

3.7.2.1. NPH₂ ligandının Mn(II) kompleksinin karakterizasyonu



Önerilen yapı element analizine uygundur. IR spektroskopisi (Ek 40) değerlerinde ligandaki 1743 cm^{-1} (4 ve 6 no'lu C=O) deki pikleri komplekste görülmemektedir. Bu piklerin komplekste olmaması karbonillerin açılarak OH'a dönüşmüş olmasını ve metalin de buradan liganda bağlandığının delili olmaktadır. 1716 cm^{-1} 'de görülen (2 no'lu C=O) pik ise 1690 cm^{-1} 'de görülmektedir (Masoud,1989). IR spektrumu ile ilgili karakteristik pikler tablo 3.10'da verilmiştir. TGA analizine (Ek 42) göre $118\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ayrılan iki mol su kristal suya, $174\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ayrılan su ise koordinasyondaki bir mol suya karşılık gelmektedir. Bu durumda kompleks dört koordinasyonlu olarak bozulmuş kare – tetrahedral arası geometrilerde olabilir. UV görünür bölge spektrumu yeterli bilgi vermemektedir. UV spektrumu Ek 41'de verilmiştir. Manyetik moment 6.1 BM 'na karşılık gelmektedir. Bu da d^5 yapısına uygundur. İletkenlik ölçümü kompleksin iyonik yapıda olmadığını göstermektedir. Ayrıca 547 cm^{-1} 'de Mn-Cl gerilme titreşiminin olması da klorun koordinasyonda olduğunu göstermektedir.

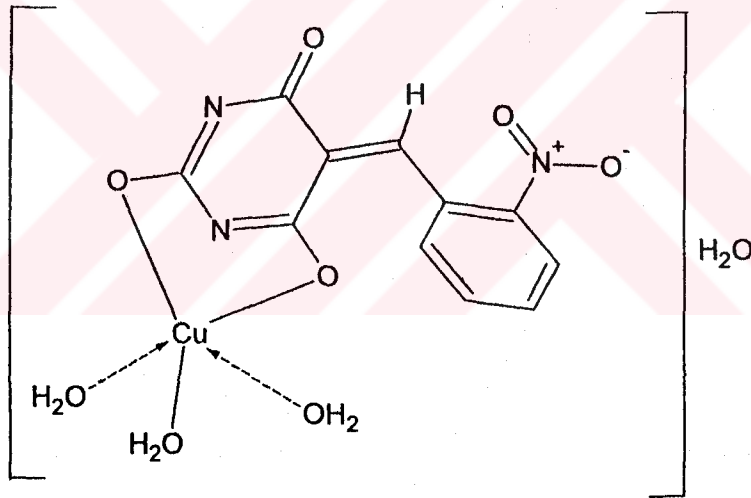
3.7.2.2. NPH₂ ligandının Co(II) kompleksinin karakterizasyonu



TGA verilerine (Ek 45) göre komplekste dört mol su vardır. Su moleküllerinden biri tanesi kristal suyu olarak, üç tanesi ligand olarak bulunmaktadır. IR spektrumunda (Ek 43) 1743 cm^{-1} de ki karbonil piki kaybolmuştur. 1716 cm^{-1} deki karbonil piki ise

1688 cm^{-1} 'e kaymaktadır. Dolayısıyla metalin liganda bağlantı noktası komplekste oksijenler üzerindendir. IR spektrumu ile ilgili karakteristik pikler tablo 3.10'da verilmiştir. Kompleksin molar iletkenlik ölçümü iletken olmadığını göstermektedir. UV görünür bölge spektrumuna göre, 20400 cm^{-1} , 14700 cm^{-1} ve 13330 cm^{-1} 'de görülen pik değerleri kompleksin geometrisinin yüksek sipin kare piramit ile üçgen çiftpiramit arası yapıda olduğunu göstermektedir. (Lever, 1997). UV görünür bölge spektrumu ek 44 a ve ek 44 b'de verilmiştir. Manyetik süsseptibilite değeri 4.15 BM'nu dur. Bu değer Co(II) için eşlenmemiş üç elektrondan kaynaklanmaktadır ve literatüre uygundur (spin – orbit eşleşmesi) (Greenwood, 1986).

3.7.2.3. NPH_2 ligandının Cu(II) kompleksinin karakterizasyonu

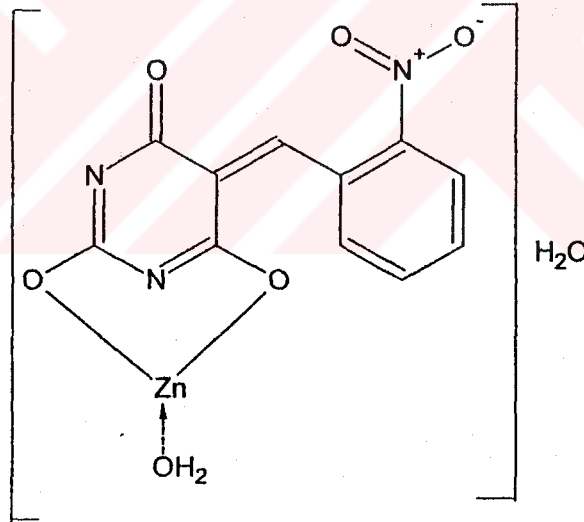


Kompleksin element analizi yapı ile uyum içindedir. Ligandın IR spektrumunda 1743 cm^{-1} de görülen karbonil pikinin, kompleksin IR spektrumunda (Ek 46) görülmemesi, yapının kompleks oluşumu sırasında enol biçime dönüştüğünü göstermektedir. 1716 cm^{-1} bölgesindeki karbonil piki 1693 cm^{-1} 'e kaymıştır. IR spektrumu ile ilgili karakteristik pikler tablo 3.10'da verilmiştir. UV görünür bölge spektrumunda (Ek 47) 12900 cm^{-1} ($45 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)' de görülen band kompleksin bozulmuş üçgen çiftpiramit yapısına daha uygun düşmektedir (Lever, 1997). Manyetik

süsbetibilite 1.72 BM' dur ve bir elektrona karşılıktır. Oktahedral ve tetrahedral bakır komplekslerinde manyetik moment 1.9 – 2.2 BM arasında değişmektedir (Coton and Wilkinson, 1980). Bulunan manyetik moment , bu değerlerin altında olduğundan, sentez edilen kompleks oktahedral veya tetrahedral yapıda olmayıp büyük bir ihtimalle bozulmuş üçgen çiftpiramit veya bozulmuş kare piramit yapısındadır denilebilir (Lever, 1997).

TGA analizine (Ek 48) göre dört mol su olduğu görülmektedir. Bu su moleküllerinden bir tanesi 100 °C civarında ayrıldığı için kristal suyu olduğu, diğer üç suyun ise yüksek (162.5°C) sıcaklıkta ayrılması sebebiyle ligand olarak bağlı olduğu kuvvetle muhtemeldir.

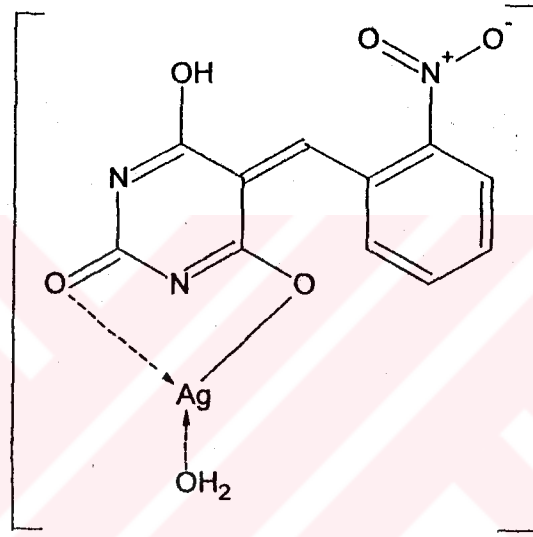
3.7.2.4. NPH₂ ligandının Zn(II) kompleksinin karakterizasyonu



TGA analizine (Ek 51) göre komplekste iki mol su vardır. Düşük sıcaklıkta kompleksten ayrılması, birinci suyun kristal suyu, ikinci suyun ise 168.2°C'den sonra ayrılması bu suyun ligand halinde olduğunu göstermektedir. Elementel analiz sonuçları da yapıyı desteklemektedir. Yapının üçgen düzlem geometride olduğu söylenebilir. Literatürde benzer yapıda kompleksler bulunmaktadır (Greenwood,1986). UV görünür

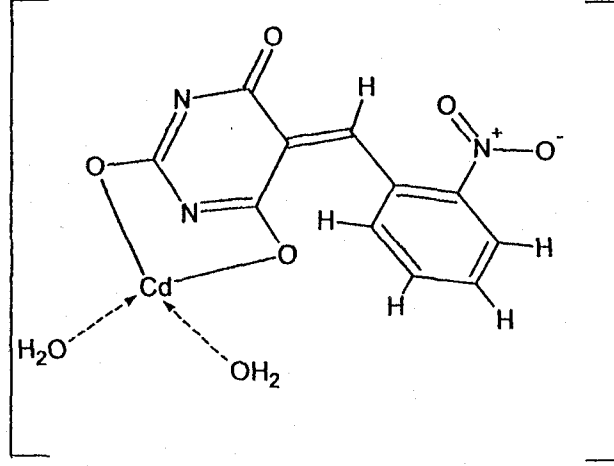
bölge spektrumu metalin d^{10} yapısında olmasından dolayı bilgi vermemektedir. UV spektrumu Ek 50'de verildi. Kompleksin molar iletkenlik ölçümü iletken olmadığını göstermektedir. IR spektrumu ile ilgili karakteristik pikler tablo 3.10'da, IR spektrumu Ek 49'da verildi.

3.7.2.5. NPH₂ ligandının Ag(I) kompleksinin karakterizasyonu



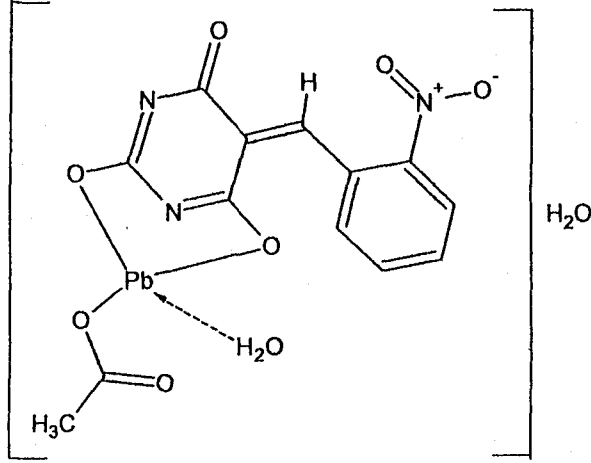
TGA (Ek 54) ve element analizi sonuçlarına göre komplekste bir mol su bulunması gerekmektedir. Buradan da yapının üçgen düzlem geometride olması sonucuna varılabilir (Greenwood,1986). UV görünür spektrumu (Ek 53) d^{10} yapısındadır. Normalde bir band olmaması gerekmektedir. Fakat kompleks açık kahve - bordo arası renktedir ve 21000 cm^{-1} 'de bir bandın olması üzerinde durulması gereken spektroskopik bir konudur. Kompleksin molar iletkenlik ölçümü iyonik olmadığını göstermektedir. IR spektrumu Ek 52'de verilmiştir. IR spektrumu ile ilgili karakteristik pikler tablo 3.10'da verilmiştir.

3.7.2.6. NPH₂ ligandının Cd(II) kompleksinin karakterizasyonu



TGA (Ek 57) ve elementel analiz sonuçlarına göre yukarıdaki yapı önerilmektedir. 118 – 150 °C' arasında ayrılan su ligand olarak metale bağlanmıştır. Cd, d¹⁰ yapısında olduğu için d-d geçişleri bulunmadığından UV görünür bölge spektroskopisi (Ek 56) yapı hakkında bilgi vermemektedir. Dört koordinasyonlu olduğundan yapı kare, tetrahedral veya ara geometrilerde bulunabilir. Kompleksin molar iletkenlik ölçümü iyonik olmadığını göstermektedir. IR spektrumu ile ilgili karakteristik pikler tablo 3.10'da, IR spektrumu da Ek 55'de verildi.

3.7.2.7. NPH₂ ligandının Pb(II) kompleksinin karakterizasyonu



TGA (Ek 60) analizine göre bir mol su kristal olarak yapıda bulunmaktadır. Bir mol su ise ligand olarak komplekste yer almaktadır. Yapı elementel analizine de uymaktadır. UV görünür bölge spektrumu (Ek 59) yapı hakkında bilgi vermemektedir. IR spektropisinde (Ek 58) 2900 cm^{-1} civarında asetat metiline ait gerilme titreşimleri ve 1400 cm^{-1} civarında C-H egilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir. IR spektrumu ile ilgili karakteristik pikler tablo 3.10'da verilmiştir. Yapı dört koordinasyonlu geometride olabilir. Kompleksin molar iletkenlik ölçümü kompleksin iyonik olmadığını göstermektedir.



Tablo 3.10 5-(2-nitrobenziliden)pirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (NPH₂) ligandının ve Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), Pb(II) komplekslerinin IR spektrum sonuçları (cm⁻¹).

Bileşikler	(O-H) gerilme	(N-H) gerilme	(N-H) eğilme	(C-H) gerilme	(C-N) eğilme	(C=N) gerilme	(C=O) gerilme	(C-O) eğilme	(C-CO) eğilme
(NPH ₂)		3239	1438	3083	1519	1685	1743 1716	1344	1218
[Mn(NPH)(Cl)(H ₂ O)]. 2H ₂ O	3384	3180	1459	3043	1519	1587	1689	1240	1114
[Co(NP).(H ₂ O) ₃]. H ₂ O	3396	3185	1465	3044	1523	1585	1687	1365	1151
[Cu.(NP)(H ₂ O) ₃]. H ₂ O	3442	3197	1527	3051	1527	1616	1693	1361	1193
[Zn.(NP)(H ₂ O)]. H ₂ O	3403	3131	1469	3036	1525	1610	1691	1361	1193
[Ag(NPH).H ₂ O]	3399	3239	1438	3086	1521	1598	1689	1315	1220
[Cd.(NP).(H ₂ O) ₂]	3358	3180	1459	3033	1521	1589	1687	1376	1241
[Pb.(NP).(CH ₃ COO) (H ₂ O)].H ₂ O	3374	3195	1459	3044	1523	1602	1685	1390	1228

Tablo 3.11 5-(2-nitrobenziliden)pirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion ligandının (NPH₂) ve Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), Pb(II) komplekslerinin TGA sonuçları.

Bileşikler	Ayrılan gruplar	Sıcaklık aralığı °C	Hesaplanan (Bulunan) %	Kalan madde
(NPH ₂)		270 (bozunma)		
[Mn(NPH)(Cl)(H ₂ O)].H ₂ O	2 H ₂ O (nem)	118 - 170	7,87 (8,32)	Mn
	H ₂ O (ligand)	174 - 235	4,4 (4,1)	
	Toplam ligand kaybı	235 - 408	86 (78)	
[Co(NP).(H ₂ O) ₃].H ₂ O	H ₂ O (nem)	35 - 147	4,5 (5,2)	Co
	3 H ₂ O (ligand)	147 - 230	13,7 (13,0)	
	Toplam ligand kaybı	- 436	84,95 (84,0)	
[Cu.(NP)(H ₂ O) ₃].H ₂ O	H ₂ O (nem)	46 - 97	4,5 (4,2)	Cu
	3 H ₂ O (ligand)	100 - 233	13,60 (12,95)	
	Toplam ligand kaybı	233 - 426	83,9 (80,0)	
[Zn.(NP)(H ₂ O)].H ₂ O	H ₂ O (ligand)	50 - 168	4,96 (4,80)	Zn
	H ₂ O (ligand)	168 - 200	4,8 (4,6)	
	Toplam ligand kaybı	- 564	85,0 (82,0)	
[Ag(NPH).H ₂ O]	H ₂ O (ligand)	249	4,7 (7,6)	*
	Toplam ligand kaybı	*	*	
[Cd.(NP).(H ₂ O) ₂]	2 H ₂ O (ligand)	118 - 200	8,9 (10,1)	Cd
	Toplam ligand kaybı	496	72,56 (73,0)	
[Pb.(NP).(CH ₃ COO).(H ₂ O)].H ₂ O	H ₂ O (nem)	40 - 120	3,3 (3,2)	*
	Toplam ligand kaybı	- 480	62,1 (61,0)	

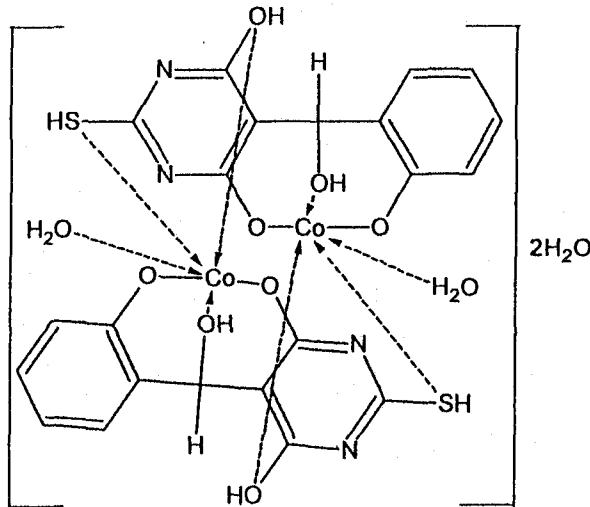
* TGA sonuçlarından toplam kütle kaybı hesaplanamamaktadır.

Tablo 3.12 5-(2-nitrobenziliden)pirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion ligandının (NPH₂) ve Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), Pb(II) komplekslerinin formülü, magnetik momenti, rengi, verimi, bozunma noktası ve element analiz sonuçları.

Bileşikler	Formül	μ_{eff} B.M.	Renk	Verim %	Element Analizi % Hesaplanan (Bulunan)		
					C	H	N
(NPH ₂)	C ₁₁ H ₇ N ₃ O ₅	-	Yeşil	90	50,58 (50,69)	2,70 (2,67)	16,09 (16,15)
[Mn(NPH)(Cl)(H ₂ O)].H ₂ O	C ₁₁ H ₁₂ ClMnN ₃ O	6,15	Sarı	78,83	32,49 (32,13)	3,47 (2,86)	10,33 (10,44)
[Co(NP).(H ₂ O) ₃].H ₂ O	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₉ Co	4,15	Pembe	28,43	35,31 (35,37)	3,50 (4,4)	11,23 (12,51)
[Cu.(NP)(H ₂ O) ₃].H ₂ O	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₉ Cu	1,72	Yeşil	46,12	34,88 (34,35)	3,46 (2,68)	11,09 (11,96)
[Zn.(NP)(H ₂ O)].H ₂ O	C ₁₁ H ₉ N ₃ O ₇ Zn	0,3	Açık sarı	55,38	38,34 (37,66)	2,63 (2,74)	12,19 (11,33)
[Ag(NPH).H ₂ O]	C ₁₁ H ₈ N ₃ O ₆ Ag	0,51	Bordo	56,98	35,70 (34,13)	2,18 (1,5)	11,35 (10,69)
[Cd.(NP).(H ₂ O) ₂]	C ₁₁ H ₉ N ₃ O ₇ Cd	0,5	Sarı	58,69	32,25 (33,74)	2,71 (3,03)	10,26 (11,56)
[Pb.(NP).(CH ₃ COO).H ₂ O)].H ₂ O	C ₁₃ H ₁₂ N ₃ O ₉ Pb	0,5	Açık kahve	20,20	28,57 (29,95)	2,40 (2,4)	7,69 (8,45)

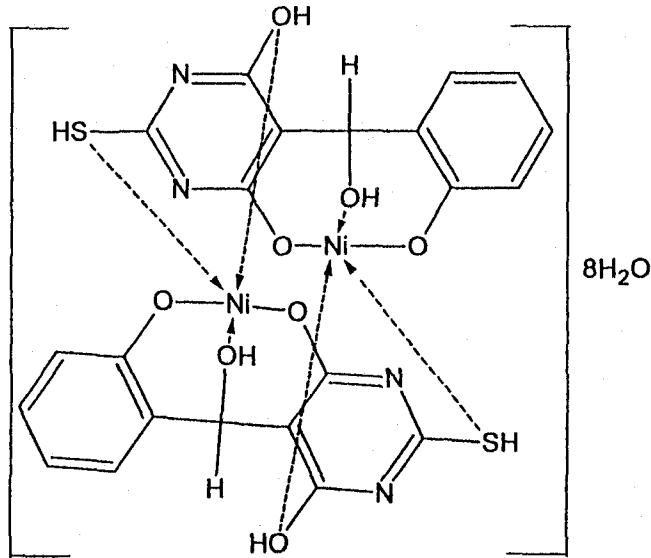
3.7.3. HTPH₂ ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksinin karakterizasyonu

3.7.3.1. HTPH₂ ligandının Co(II) kompleksinin karakterizasyonu



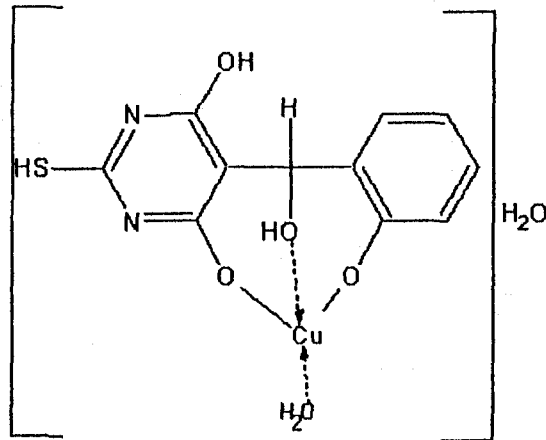
Element ve TGA analizine (Ek 63) göre ikisi nem ikisi ligand olmak üzere dört suyun bulunması ve kompleksin iki merkezli olması gerekmektedir. Manyetik moment 4.1 BM' nu değeri ile altı elektrona göre düşük değerdedir. Bu da kompleksde metal – metal etkileşiminin olduğunu göstermektedir. UV görünür (Ek 62) bölge spektrumunda 21140 cm^{-1} 'de (83 $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 20000 cm^{-1} 'de (70 $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 16700 cm^{-1} 'de (45 $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 13245 cm^{-1} 'de (40 $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) pikleri altı koordinasyonlu bozulmuş oktahedral geometriye uygun düşmektedir (Lever, 1997). Bu komplekste manyetik momentin altı elektrona karşılık değerden bir miktar düşük olması metal- metal zayıf etkileşiminin olduğunu göstermektedir.Yapı her bir ligand iki metal için birine üç dişli diğer metale iki dişli olarak bağlanmaktadır. Her metalin altıncı koordinasyonunu su tamamlamaktadır. Bu da TGA eğrisinde yaklaşık 170 °C'ye kadar ayrılan suya karşılık gelmektedir. Yukarıdaki kompleksin yapısının temsil eden şekil çok karışık olduğundan basitçe çizilmiştir. Normal formül $[\text{Co}_2(\text{HTP}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Kompleksin molar iletkenlik sonuçları, kompleksin iyonik olmadığını göstermektedir. IR spektrumu ile ilgili karakteristik pikler tablo 3.13'de, IR spektrumu Ek 61'de verilmiştir.

3.7.3.2. HTPH₂ ligandının Ni(II) kompleksinin karakterizasyonu



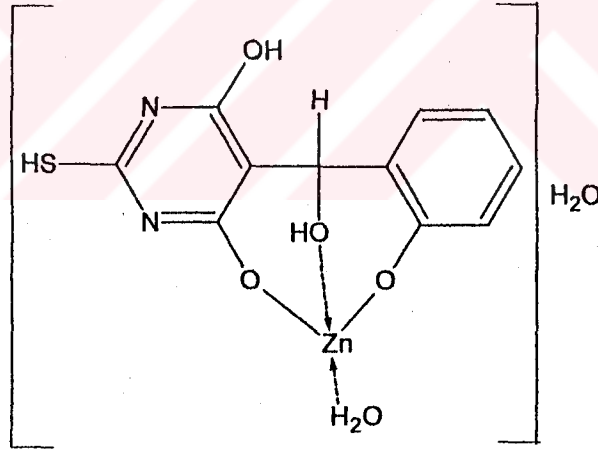
Element analizine göre ligand metal oranı 2/2 olmaktadır donör atomların simetrisi (geometrisi) düşünüldüğünde ligand üç dişli olarak bağlanmalıdır. TGA sonucuna (Ek 66) göre 119 °C' ye kadar bileşikteki sekiz mol su (nem) uzaklaşmaktadır. Manyetik süsseptibilite 3.4 BM değeri iki metalden gelen dört elektronluk manyetizmayı tam karşılamamaktadır. Paramanyetizmanın bir miktar düşük olması azda olsa metal metal etkileşiminin bulunduğunu ve komplekslerin iki merkezli olduğunu göstermektedir. Kompleksin iki merkezli olabilmesi için her iki ligandın kükürt ve dört nolu karbona bağlı OH oksijeninden iki dişli olarak bir metale, 6,7,9 no'lu C'lara bağlı OH oksijenlerinden diğer metale bağlanmalıdır. Bu durumda metaller beş koordinasyonlu olmakta ve metaller arasında azda olsa bir etkileşimin olabileceği mümkün görülmektedir. Bu top - çubuk yapılandırılması ile de görülebilmektedir. Kompleksin UV görünür spektrumunda (Ek 65) 24390 cm^{-1} ($45 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 14285 cm^{-1} ($5 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve 13333 cm^{-1} ($10 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)' de görülen pikler yüksek sipin kare piramit geometriye uygun düşmektedir. IR spektrumu ile ilgili karakteristik pikler tablo 3.13'de, IR spektrumu Ek 64'de verilmiştir. Molar iletkenliği olmadığından kompleks iyonik değildir.

3.7.3.3. HTPH₂ ligandının Cu(II) kompleksinin karakterizasyonu



TGA (Ek 69) ve element analiz sonuçlarına göre, yapıda iki mol su bulunmaktadır. Sulardan bir tanesi düşük sıcaklıkta (120°C 'ye kadar) yapıdan ayrılmakta olduğundan kristal suyu, diğer su molekülü $120 - 190^{\circ}\text{C}$ arasında terk ettiğinden ligand olarak bağlandığı düşünülmelidir. Bu durumda kompleks dört koordinasyonludur. UV görünür bölge (Ek 68) spektrumunda yaklaşık 20000 cm^{-1} ($110\text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ile 12000 cm^{-1} ($900\text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) arasında yayvan bir bandın bulunması yapının bozulmuş kare düzlem veya bozulmuş tetrahedral yapıya uygun olduğunu göstermektedir (Lever, 1997). Manyetik moment değeri 1.72 BM ile tek elektrona karşılık gelmektedir. Bu da önerilen geometri ile uyumludur. Kompleksin molar iletkenlik ölçümü iyonik olmadığını göstermektedir. IR spektrumu ile ilgili karakteristik pikler tablo 3.13'de IR spektrumu Ek 67'de verilmiştir.

3.7.3.4. HTPH₂ ligandının Zn(II) kompleksinin karakterizasyonu



TGA (Ek 72) ve element analiz sonuçlarına göre bir mol su ligand olarak, bir mol su da kristal suyu olarak bulunmaktadır. Böylece kompleksin dört koordinasyonlu olduğu verilerden ortaya çıkmaktadır. UV görünür bölge spektroskopisi (Ek 71) ve manyetik süseptibilite değerleri $\text{Zn(II)}\text{ } d^{10}$ yapısında olduğundan bilgi vermemektedir. Kompleksin molar iletkenlik ölçümü iyonik olmadığını göstermektedir. IR spektrumu ile ilgili karakteristik pikler tablo 3.13'de, IR spektrumu Ek 70' de görülmektedir.



Tablo 3.13. 5-[hidroksi (2-hidroksifenil) metil] -2- tioksodihidropirimidin -4,6(1*H*,5*H*) dion (HTPH₂) ligandının ve Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrum sonuçları (cm⁻¹).

Bileşikler	(O-H) gerilme	(N-H) gerilme	(N-H) eğilme	(C-H) gerilme	(C-N) eğilme	(C=N) gerilme	(C=O) gerilme	(C-O) eğilme	(C-CO) eğilme
HTPH ₂ Ligandı	3500 3394	3279	1421	3059	1456	1655	1678	1140	1134
[Co ₂ (HTP) ₂ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O	3420	3221	1430	3060	1457	1648	1695	1175	1152
[Ni ₂ (HTP) ₂].8H ₂ O	3364	3223	1402	-	1460	1640	-	1184	1157
[Cu (HTP).(H ₂ O)].H ₂ O	3481	3282	1483	3067	1456	1659	-	1195	1134
[Zn (HTP).(H ₂ O)]H ₂ O	3434 3388	3188	1452	3058	1387	1617	-	1241	1207

Tablo 3.14 5-[hidroksi (2-hidroksifenil) metil] -2-tioksodihidropirimidin -4,6(1*H*,5*H*) dion (HTPH₂) ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin TGA sonuçları.

Bileşikler	Ayrılan gruplar	Sıcaklık aralığı °C	Hesaplanan (Bulunan) %	Kalan madde
HTPH ₂ Ligandı		277 (bozunma)		
[Co ₂ (HTP) ₂ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O	2 H ₂ O (nem)	60 – 110	4,8 (4,5)	Co
	2 H ₂ O (ligand)	110 – 170	3,8 (4,0)	
	Toplam ligand kaybı	498	87 (93)	
[Ni ₂ (HTP) ₂].8H ₂ O	8 H ₂ O (nem)	67 – 119	19,2 (21,0)	Ni
	Toplam ligand kaybı	307 – 545	85,2 (90)	
[Cu (HTP).(H ₂ O)].H ₂ O	H ₂ O (nem)	- 120	4,9 (5,2)	Cu
	H ₂ O (ligand)	120 – 190	4,8 (4,5)	
	Toplam ligand kaybı	234 – 419	81 (70)	
[Zn (HTP).(H ₂ O)]H ₂ O	H ₂ O (ligand)	37 – 120	4,8 (4,5)	Zn
	H ₂ O (ligand)	160 – 200	4,7 (3,9)	
	Toplam ligand kaybı	346 – 596	82 (73)	

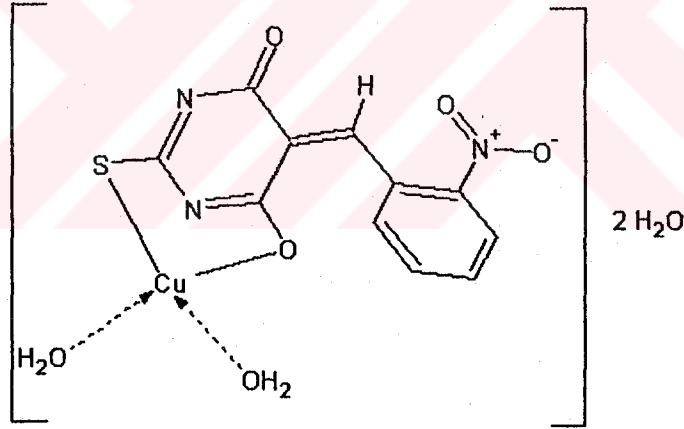
* TGA sonuçlarından toplam kütle kaybı hesaplanamamaktadır.



Tablo 3. 15 5-[hidroksi (2-hidroksifenil) metil]-2-tioksodihidropirimidin -4,6 (1*H*,5*H*) dion (HTPH₂) ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin formülü, magnetik momenti, rengi, verimi, bozunma noktası ve element analiz sonuçları.

Bileşikler	Formül	μ_{eff} B.M	Renk	Verim %	Element Analizi % Hesaplanan (Bulunan)			
					C	H	N	S
HTPH ₂ Ligandı	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₄ S	-	Bej	77	49,62 (48,07)	3,79 (3,49)	10,52 (10,93)	12,04 (12,1)
[Co ₂ (HTP) ₂ (H ₂ O) ₂] 2H ₂ O	C ₂₂ H ₂₄ N ₄ O ₁₂ S ₂ Co	4,1	Pembe	45,02	36,78 (36,40)	3,37 (3,82)	7,80 (8,14)	8,93 (8,79)
[Ni ₂ (HTP) ₂]. 8H ₂ O	C ₂₂ H ₃₂ N ₄ O ₁₆ S ₂ Ni ₂	3,4	Açık yeşil	44,07	35,04 (34,71)	3,74 (3,50)	7,43 (7,24)	8,51 (8,8)
[Cu(HTP).(H ₂ O)] H ₂ O	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₆ SCu	1,72	Kahve	51,14	36,31 (35,48)	3,32 (3,19)	7,70 (7,32)	8,81 (8,23)
[Zn(HTP).(H ₂ O)] H ₂ O	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₆ SZn	0,5	Beyaz	49,40	38,00 (38,42)	2,90 (2,45)	8,06 (8,7)	9,22 (9,7)

3.7.4. NTPH₂ ligandının Cu(II) kompleksinin karakterizasyonu



Element analizi ve TGA değerlerine göre (Ek 75) komplekste NTPH₂ ligandından başka iki su ligand olarak, iki su da nem olarak bulunduğu anlaşılmaktadır. Su molekülünün ayrılması, 78°C'den başlamıştır. Yapı dört koordinasyonludur. UV görünür bölge spektrumunda (EK 74) yaklaşık 13000 cm⁻¹ civarında yayvan bir bandın olması yapının bozulmuş kare düzlem yapıya uygun olduğunu göstermektedir. 1.72 BM değeri eşlenmemiş tek elektrona karşılık gelmektedir. Bu da önerilen geometriyi

desteklemektedir. IR spektrumu ile ilgili karakteristik pikler tablo 3.16'da, IR spektrumu Ek 73'de görülmektedir.

Komplekslerin diferansiyel puls polarogramları (Ek 76 ve 77)'de verildi. Pikler merkez atomunun indirgenme potansiyellerine yakın değerlerde çıkmıştır. Bu da ligandların metalin indirgenme potansiyellerini pek büyük ölçüde değiştirmediklerini göstermektedir.

Tablo 3.16 5-(2-nitrobenziliden)-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1*H*,5*H*)-dion (NTPH₂)

Ligandının Cu(II) komplekslerinin IR spektrum sonuçları (cm⁻¹).

Bileşikler	(O-H) gerilme	(N-H) gerilme	(N-H) eğilme	(C-H) gerilme	(C-N) eğilme	(C=N) gerilme	(C=O) gerilme	(C-O) eğilme	(C-CO) eğilme
NTPH ₂	-	3147	1557	3105	1440	1598	1730 1689	1213	1151
[Cu(NTP).(H ₂ O)] 2H ₂ O	3462	-	-	3105		1525	1625	1229	1186

Tablo 3.17 5-(2-nitrobenziliden)-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1*H*,5*H*)-dion (NTPH₂) Ligandının ve Cu(II) komplekslerinin TGA sonuçları

Bileşikler	Ayrılan gruplar	Sıcaklık aralığı °C	Hesaplanan (Bulunan) %	Kalan madde
NTPH ₂		270 (bozunma)		
[Cu(NTP).(H ₂ O)] 2H ₂ O	2 H ₂ O (nem)	78 – 200	8,77 (9,0)	*
	2 H ₂ O (ligand)	200 -	8,8 (8,6)	
	Toplam ligand kaybı	519	*	

* TGA sonuçlarından toplam kütle kaybı hesaplanamamaktadır.

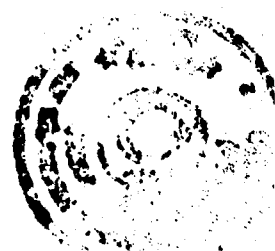
Tablo 3.18 5-(2-nitrobenziliden)-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1*H*,5*H*)-dion (NTPH₂)
Ligandının ve Cu(II) komplekslerinin formülü, magnetik momenti, rengi,
verimi, bozunma noktası ve element analiz sonuçları.

Bileşikler	Formül	μ_{eff} B. M.	Renk	Verim %	Element Analizi % Hesaplanan (Bulunan)			
					C	H	N	S
NTPH ₂	C ₁₁ H ₇ N ₃ O ₄ S	-	Yeşil	68	47,65 (47,75)	2,54 (2,46)	15,16 (14,98)	11,57 (11,48)
[Cu(NTP).(H ₂ O)] 2H ₂ O	C ₁₁ H ₁₃ CuN ₃ O ₈ S	1,72	Kahve	45,02	32,00 (32,49)	3,66 (3,85)	10,18 (9,55)	7,77 (8,6)

KAYNAKLAR

- Akabori, S., 2,3-dimethyl-barbitursäure sal. aldehyd reagens, Aus d. Chem Institut d. Kaiserl. Univ. Sendai Japan (Eingegangen am 3. dezember 1932).
- Aman, T., Khan, I. and Parveen, Z., 1997, Spectrophotometric Determination of Barbituric acid, *Analitical Letters*, 30(15),2765 - 2777.
- Bekaroğlu, Ö., Can, S., 1988. Synthesis and Characterizzation of a Crown-Ether Substituted Salicylaldimine Schiff-Base Ligands and Its Complexes.with Co(II), Cu(II), Ni(II) and Uranyl(IV). *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 2831.
- Bekaroğlu, Ö., Tan, N., 1990. *Anorganik Kimya I.*, Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları , Ankara.
- Bekaroğlu, Ö., Tan, N.,1983 *Synth. React. In. Inor. Met. Org. Chem.*, 13,666-682.
- Buckingham, D. A., Clark, C. R., McKeown, R. H. And Ooi, W.,1984, C-H Acidity of Barbituric Acids, *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.*, 1440 – 1441.
- Casellato, U., Vidali, M., VIGATO, P.A., 1979. Actinide Complexes with Chelating Ligands Containing Sulphur and Amidic Nitrogen Donor Atoms, *Coord Chem. Rev.*, Vol. 28, pp. 238.
- Cotton and Wilkinson, 1980, *Advanced Inorganic Chemistry*, a comprehensive text fourth edition.
- Dikman, E., 1984, *Enstrümental Analiz*, Çağlayan Kitabevi,İstanbul, 90-91.
- Dox, A., Plaisance, G.P., 1916, A comparison of Barbituric Acid, Thiobabaturic Acid and Malonylguanidine as Quantitative Precipitants for Furfural, 2156– 2166.
- Drago, R.S., *Physical Methods for Chemists.*, second edition.
- Enrique, C.,Quiros, M., Salas, J.M., Garcia,A. AndMartin,J.D., 1993, 5(2'Carboxy) phenylazo barbiturate diaqua copper(II) trihydrate: Characterization and crystal structure, *Journal of Crystallographic and Spectroscopic res.*, vol. 23. No. 5,407-410.
- Erdik, E., 1993. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- Erdik, E., 1987, *Denel Organik Kimya*, Ankara Ün. Fen Fak. Yayınları Ankara.
- Fessenden, R.J., 1990. *Organic Chemistry*, Brooks/Cole Publishing Company Pacific Grove, California, pp. 823-852.

- Fessenden, R.J., 1993. Organik Kimya Çözümleri, Çev. Ed. Tahsin UYAR, Güneş Kitabevi, 230, Ankara.
- Geary, W.J., 1970. Coordination Chemist Rev., 7, 81-122.
- Greenwood, N.N., and Earnshaw, A. Chemistry of the Elements, 1986.
- Griffith, J.S., Orgel, L.E., 1957. Ligand-Field Teory, Quart. Revs., Vol. 11, pp.381-389.
- Gündüz, T., 1994, Koordinasyon Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Ankara.
- Gündüz, T., 1988 İnrümental Analiz, Ankara.
- Gündüz, T., 1979 Kalitatif Analiz Ders Kitabı, Diyarbakır, 261-274.
- Harry, B., Mark, J.R., and Charles, N.R., 1970. Analytical Chemistry, 195-199.
- 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.
- Jonas, R., Klink, R., 1974, Synthetica Merck, 285.
- Joule, L.A., Smith, G.F., 1978, Heterocyclic Chemistry, second edition, 134.
- Kambe, S., Saito, K., Sakurai, A., 1981, Synthesis, 531.
- Koffer, H., 1975, Kinetics of Protolytic and Keto-Enol Reactions of Some 5-Monosubstituted Barbituric Acids, J. C. S. Perkin II, 819- 821.
- Lever, A.B.P., 1997, Inorganic Spectroscopy., second edition.,
- Marcetta, Y., Darensburg, Ivan, F., Magdalena, P., and Joseph, H., R., 1994. J. Coord. Chem. Vol. 32, pp. 39-49.
- Masoud, M.S., Akelah, A., and Kandil, S.S., 1982 Indian J. Chem., 24 A, 885.
- Masoud, M.S., and Refaat, L.S., 1982 Trans. Met. Chem., 7, 315.
- Masoud, M.S., EL-Enem, S.A., and EL - Shereafy, E., 1991. Electrical Conductivity Properties of Some O-Substituted Arylazo - Barbiturate Complexes at Different Temperatures, Journal of Thermal Analysis, 37, 365-373.
- Masoud, Mamdouh S., and et. al., 1986, Conducting Properties of Some Azo Complexes" Reactivity of Solids, 2, 269-276.
- Masoud, M.S., S.A. Abou Ali, G.Y., Ali and I.M. Abed Thermodynamic parameters of ionization of 5-(2-substituted phenylazo)barbituric acids, Thermochimica acta, 122, 1987, 209-220.



- Masoud, M.S., and Ahmed M., Heiba, Synthesis and characterization of new 5-(o-substituted arylazo)-barbituric acid complexes with transition metals, *Transition Met. Chem.* 14,1989, 175-180.
- McKeown, R.H., First Thermodynamic dissociation constants of 5,5-disubstituted barbituric acids in water at 25°C, part 1. 5,5-dialkyl-,5-alkenyl-5-alkyl-,5-alkyl 5,5- aryl-5,5-diaryl-,and 5,5-dihalogeno-barbituric acids, *J.C.S. Perkin II*, 1980, 504-522.
- Meissner, J.W.G., Alexander C. Vander Laan and Upendra K., Reduction of 5-Arylidenebarbiturate derivatives by Thiols, *Tetrahedron Letters* Vol 35, No,17 pp 2757-2760, 1994.
- Moser, J., and et. al.,1991, Surface complexation of colloidal semiconductors strongly enhances interfacial electron-transfer rates',*Langmuir* 7,30,12-18.
- Neil Forlong, D., and et. al.,1986, Colloidal semiconductors in systems for the sacrificial photolysis of water: sensitization of TiO_2 by Adsorption of Ruthenium Complexes" *J.Phys.Chem.*90,1107-1115.
- Naidu, P.R., Ranga,M.B., 1972,Isotopik exchange studies of benzene diamine complexes of cobalt(II) *J.InorganicNuc. Chem.*, 34,379-382.
- Ongley, P.A., 1973, *Practical Handbook of Organic Chemistry*. 667 – 695.
- Oktay, Ş., 1998, *Farmakoloji*, 2. baskı, Nobel Tıp Evi, İstanbul, 90-94-95-438.
- Oskay, E. 1979 *Organik Kimya*, Hacettepe Ün. Yayınları, Ankara, 285-301.
- Pursell, K.F.,Kotz, J.C., 1977. *Inorganic Chemistry*, W.B.Sounders Co., Philadelphia.
- 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.
- Fabio, R., Andrea P., Lorenzo G., Luigi B., Hydrogen bonding in barbituric and thiobarbituric acids: a theoretical and FT-IR study, *Chem. Physics* 271 2001, 293-308.
- Sideratou, Z., D. Tsiourvas, C.M. Paleos, E. Peppas, J. Anastassopoulou, T. Theophanides, Hydrogen-bonded complexes resulting from the interaction of alkylated barbituric acid and 2,6-diamidopyridine derivatives, *J. Of Molecular Structure* 484,1999,91-101.
- Smith, B.V., 1980, *Elementary Practical Organic Chemistry*, third edition, 166, 370-371.

Solomons, T:W:G., 1982, Fundamentals of Organic Chemistry, 753-754.

Tanaka, K., Xing C., Teiji K. And Fumio Y. 5-Arylidene 2,3-Dimethyl barbituric acid derivatives, mild organic oxidants for allylic and benzylic alcohols, Chem Pharm. Bullen, 36 (1) 60-69, 1988.

Tanaka, K., Xing C., Teiji K. And Fumio Y. Oxidation of thiol with 5-arylidene-2,3-dimethylbarbituric acid: application to synthesis of unsymmetrical disulfide, Tetrahedron Vol. 44, No. 11, pp 3241 to 3249, 1988.

Tanaka, K., Xing Chen Teiji Kimura and Fumio Yoneda, Oxidation of Thiol by 5-arylidene-1,3-dimethylbarbituric acid and its Application to synthesis of unsymmetrical disulfide, Tetrahedron Letters, Vol. 28, No. 36, pp 4173-4176, 1987.

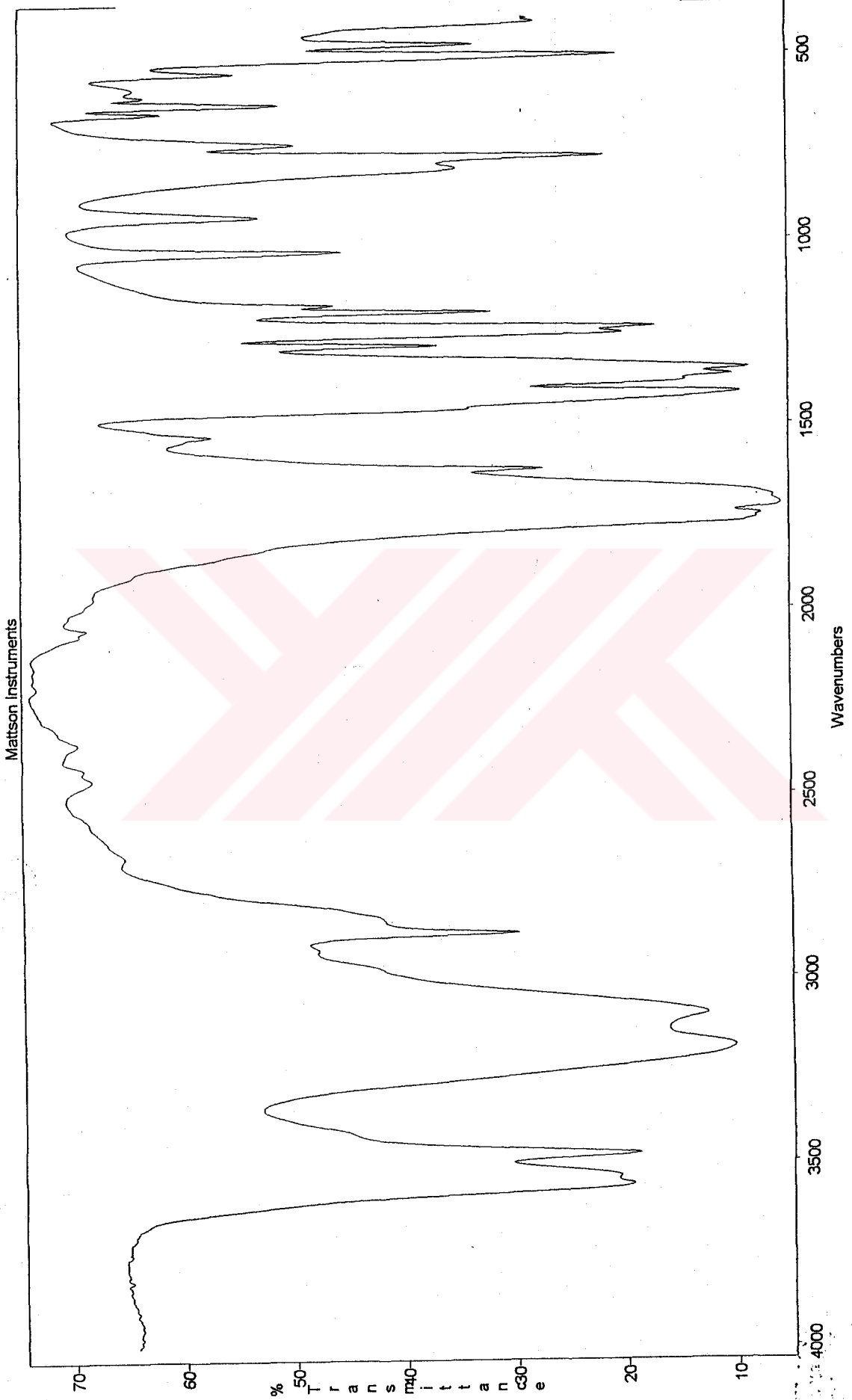
Tanaka, K., Xing Cheng, Teiji Kimura and Fumio Yoneda, Mild oxidation of allylic and benzylic alcohols with 5-arylidene barbituric acid derivatives as a model of redox coenzymes, Chem. Pharm. Bull., 34(9) 3945-3948 1986

Tunalı, N.K., Özkar, S., 1993. Anorganik Kimya, Gazi Üniv. Yayınları No : 185, Ankara.

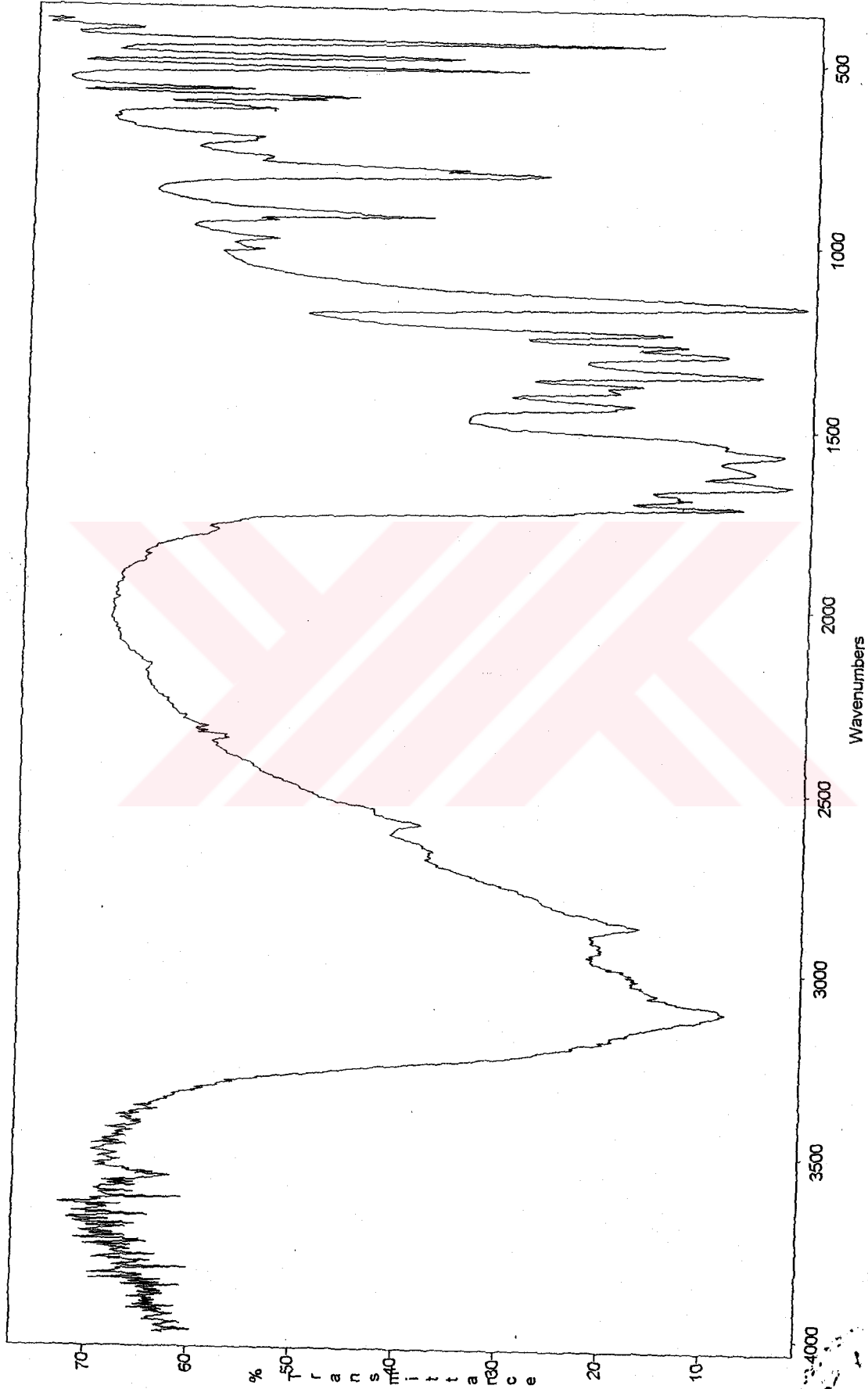
Ulrich, T., and et.al., 1984, [1.1] Ferrocenophones as effective catalysts in the photoelectrochemical hydrogen evolution from acidic aqueous media", J. Am. Chem. Soc. 106, 5361- 5382.

Vogel, A.I., 1966, Elementary Practical Organic Chemistry, part 2, second edition, 166-169, 407, 673, 675.

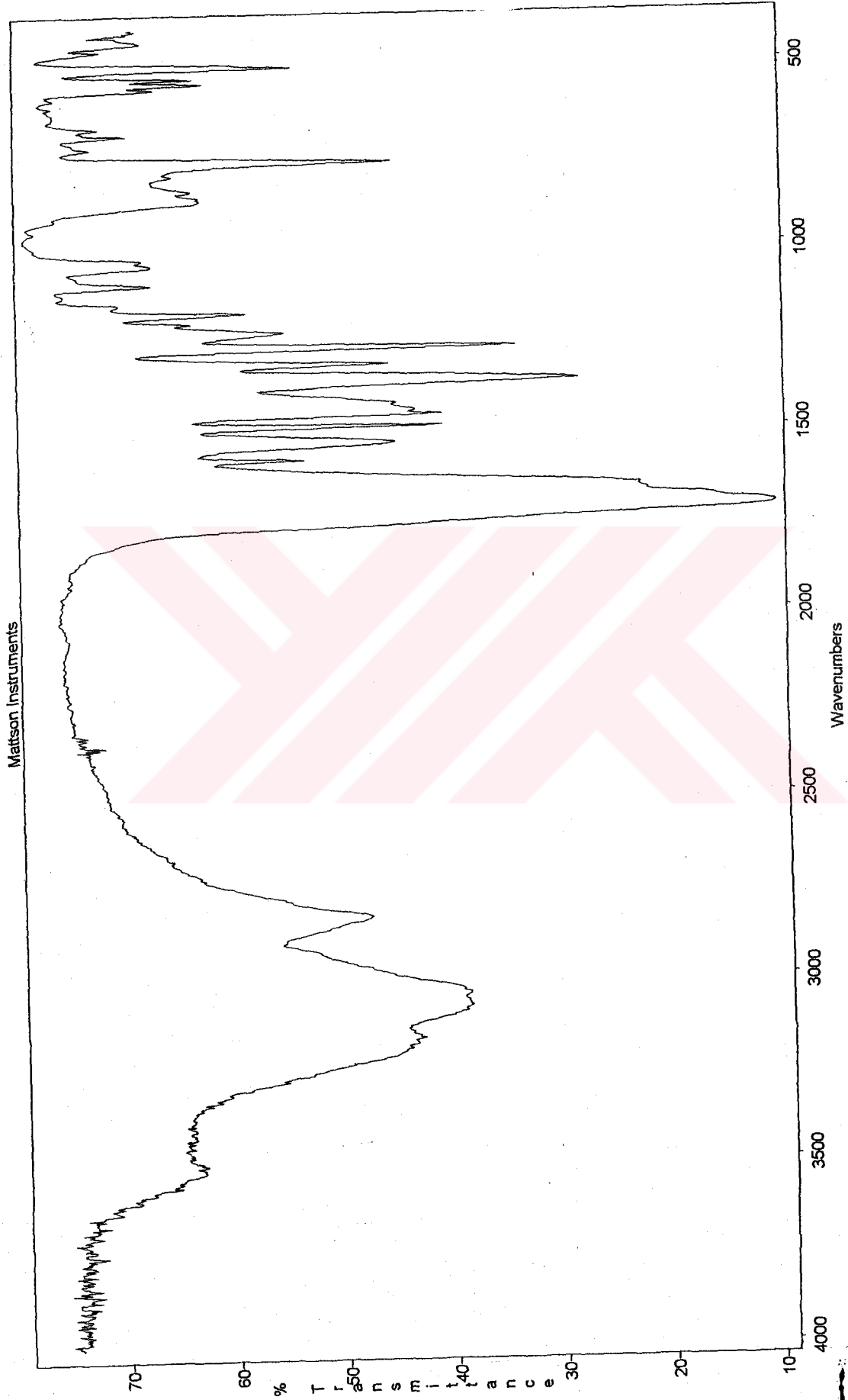
Ek 1 Barbiturik asit molekülünün IR spektrumu.



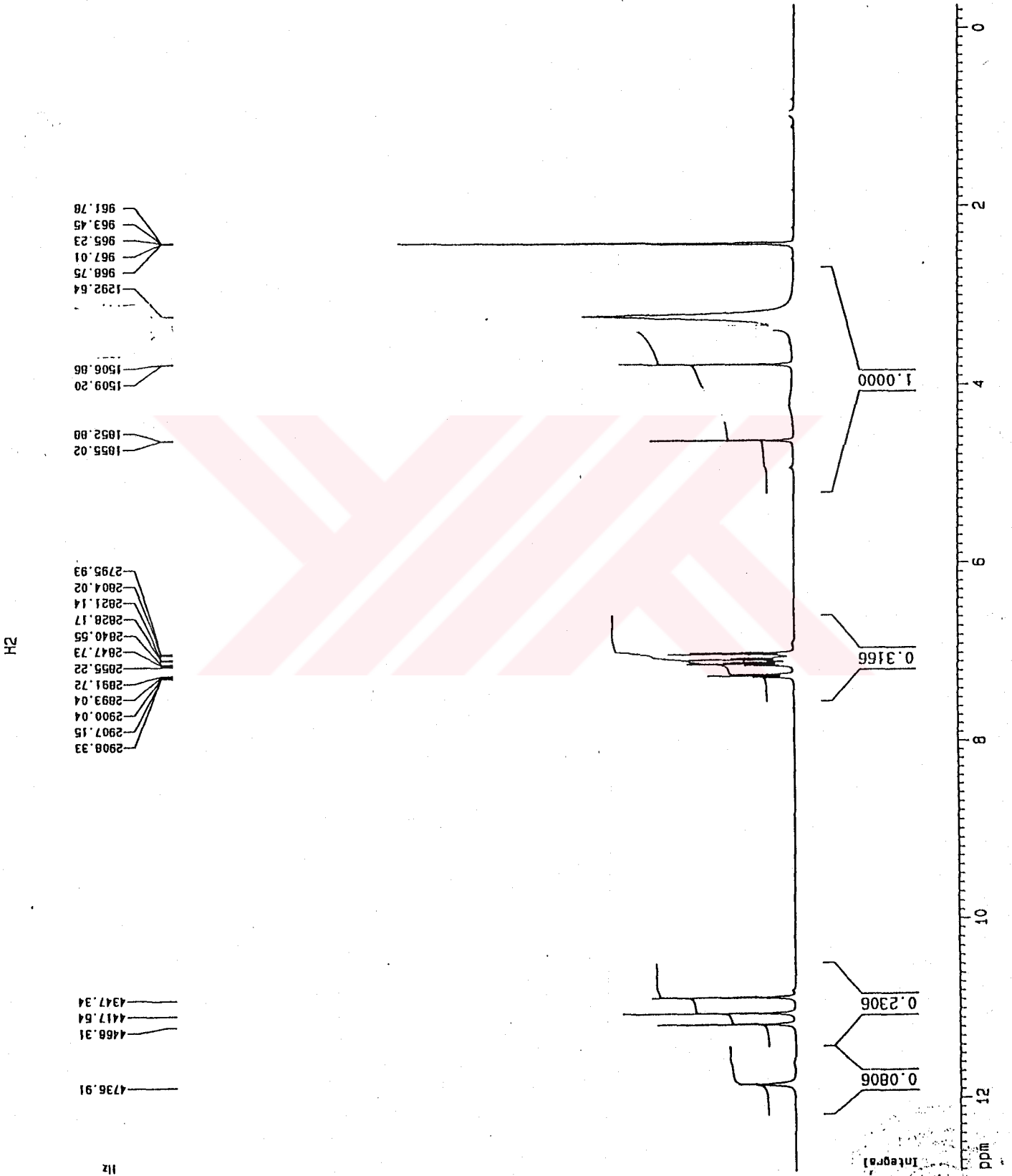
Ek 2 Tiobarbiturik asit molekülünün IR spektrumu.



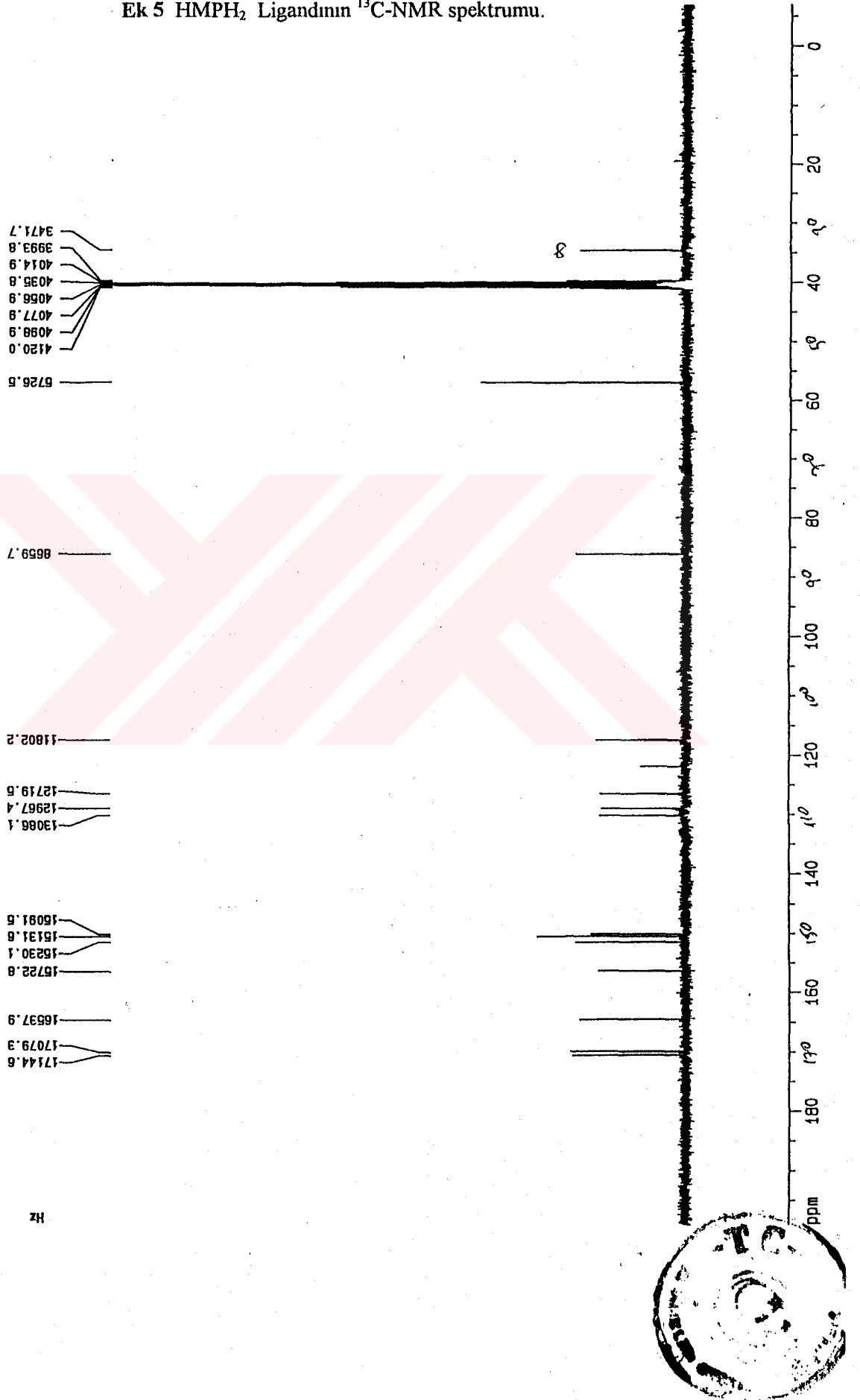
Ek 3 HMPH₂ Ligandının IR spektrumu.



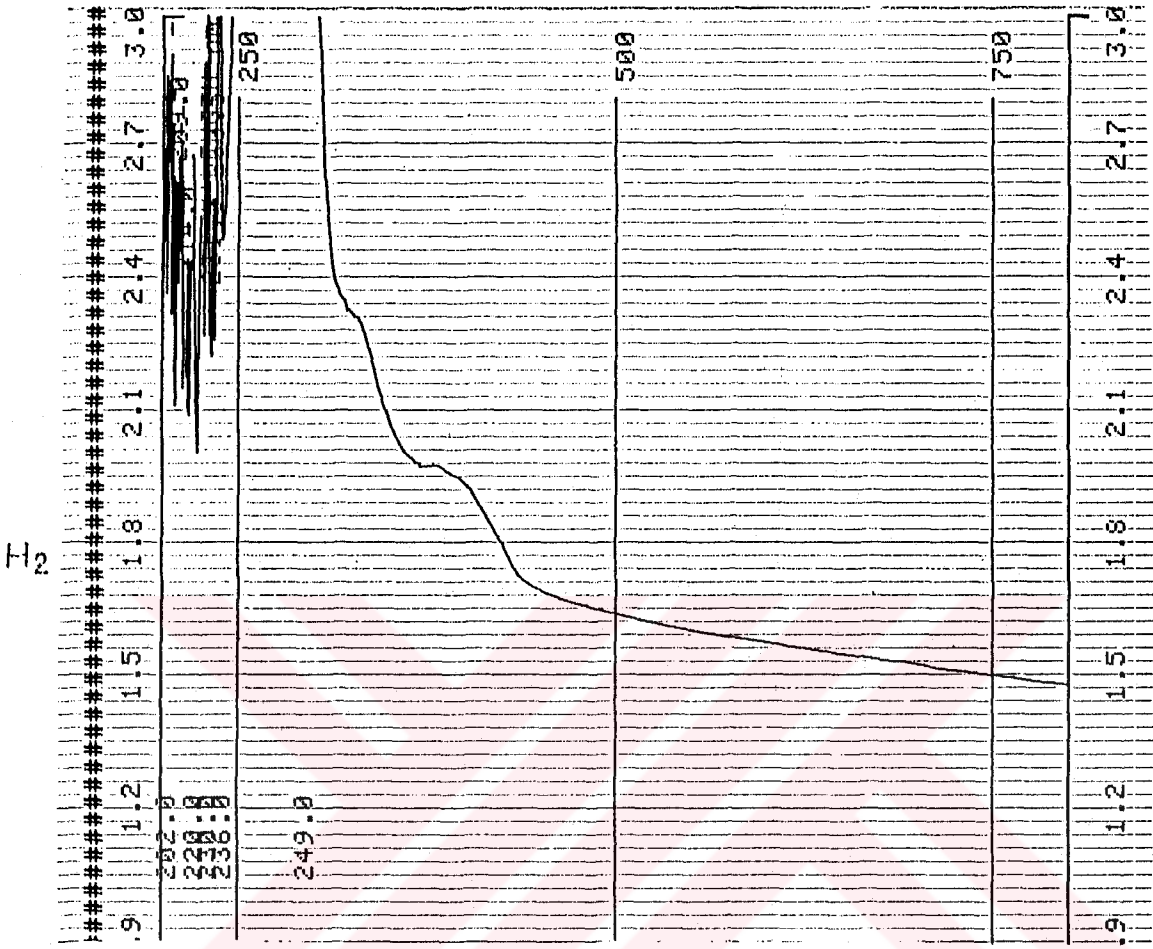
Ek 4 HMPH₂ Ligandının ¹H-NMR spektrumu.



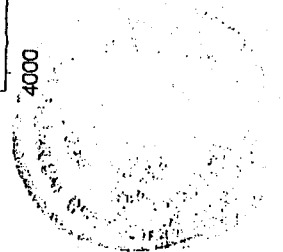
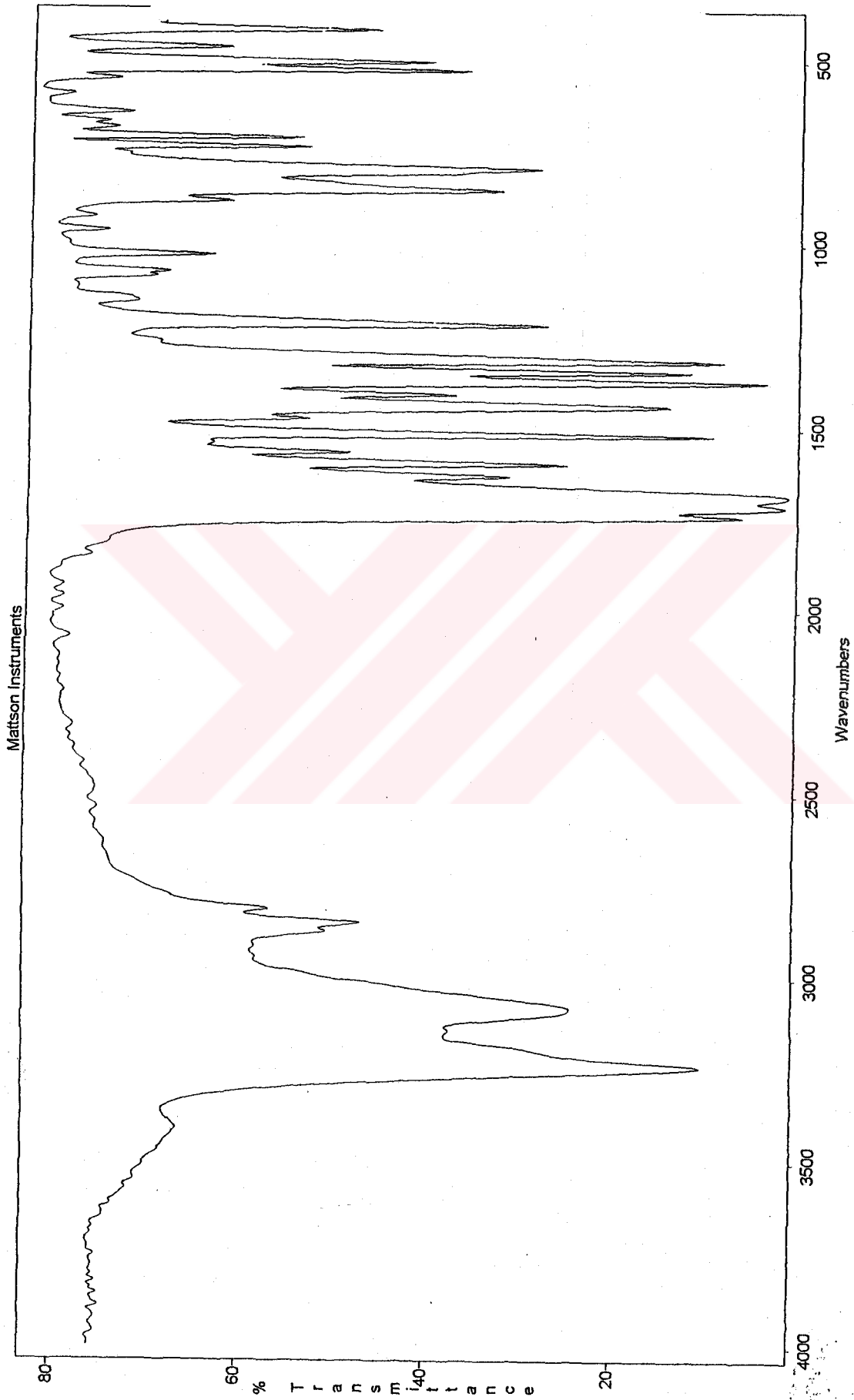
Ek 5 HMPH₂ Ligandının ¹³C-NMR spektrumu.



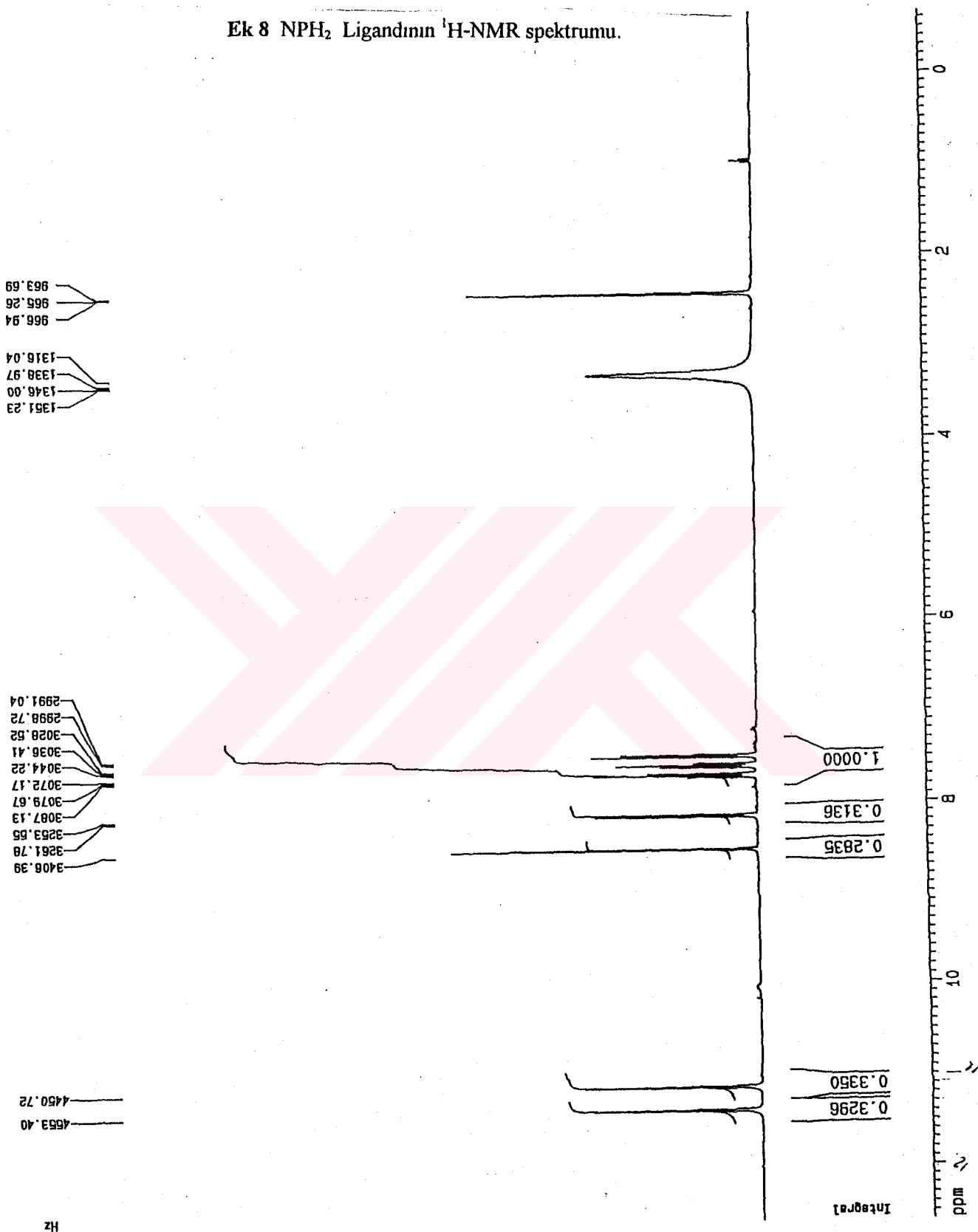
Ek 6 HMPH₂ Ligandının UV spektrumu.



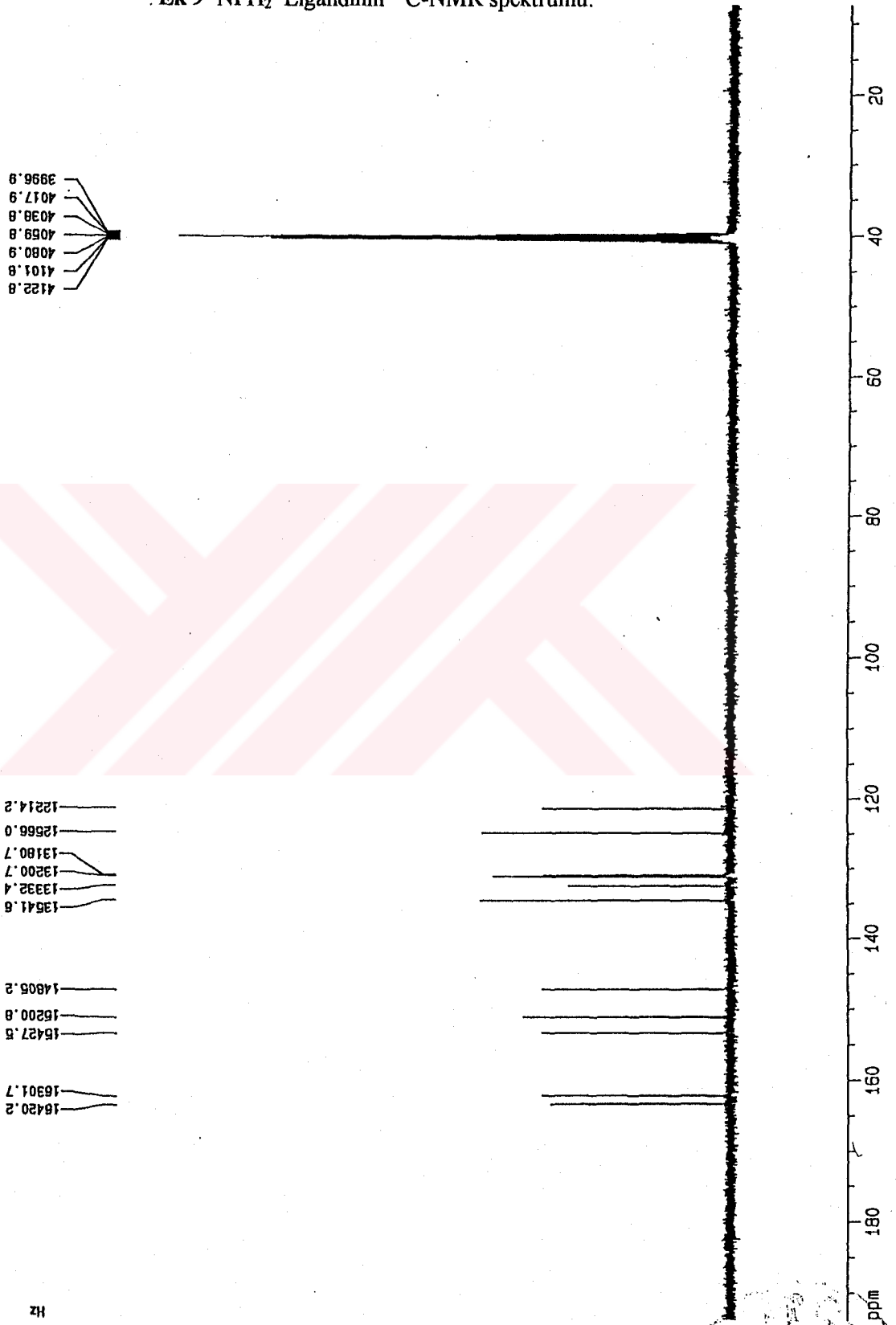
Ek 7 NPH₂ Ligandının IR spektrumu



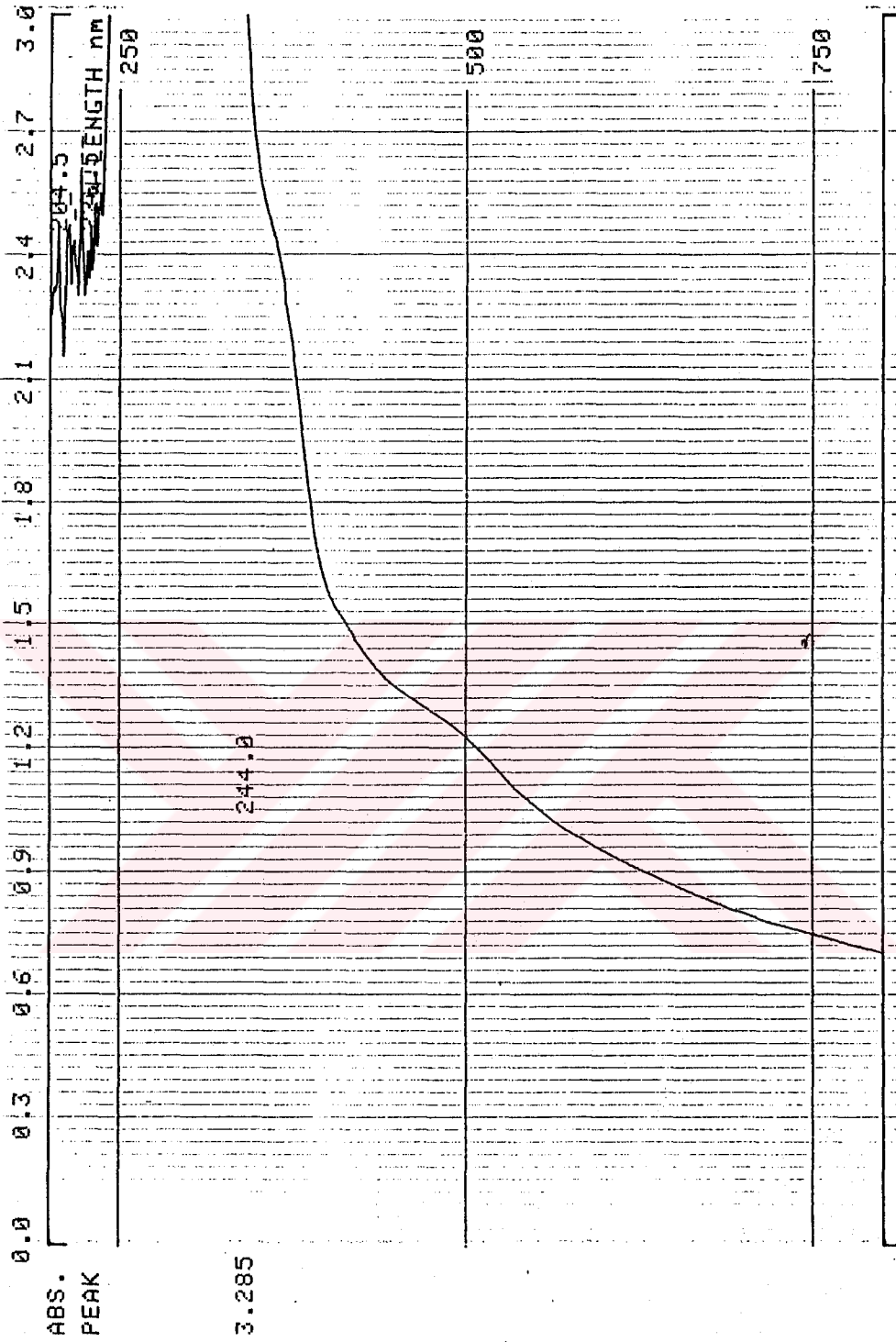
Ek 8 NPH₂ Ligandının ¹H-NMR spektrumu.



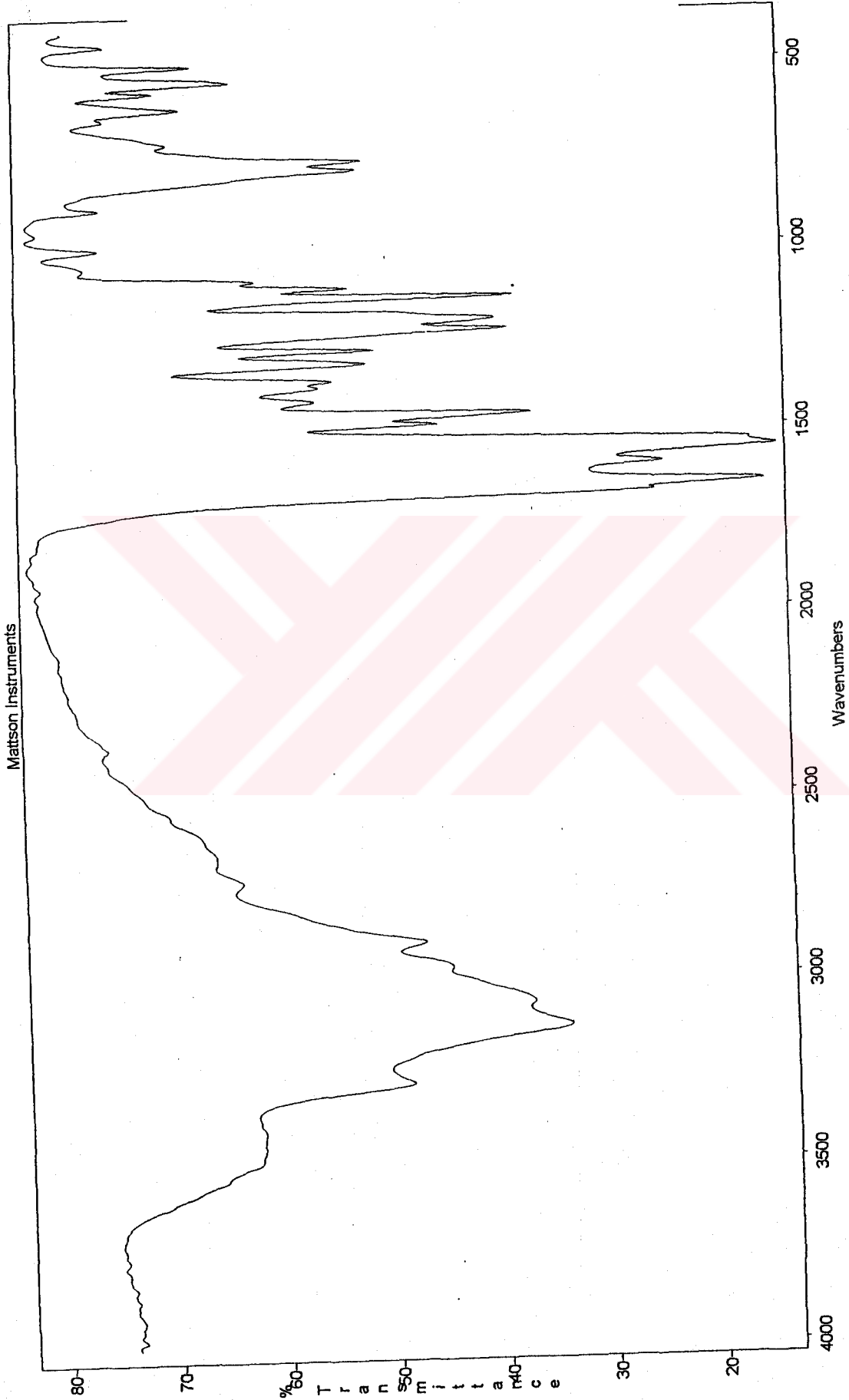
Ek 9 NPH₂ Ligandının ¹³C-NMR spektrumu.



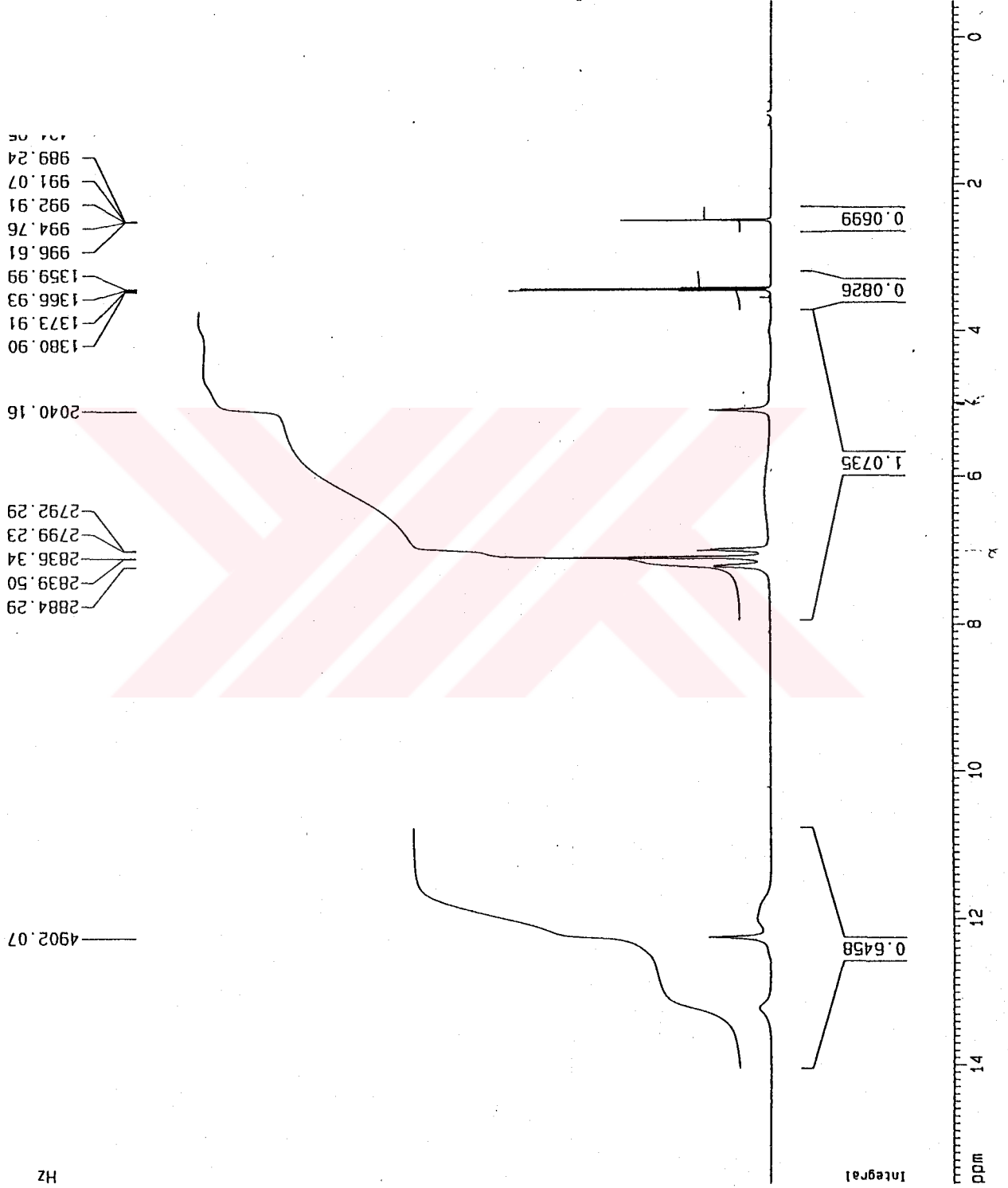
Ek 10 NPH₂ Ligandının UV spektrumu.



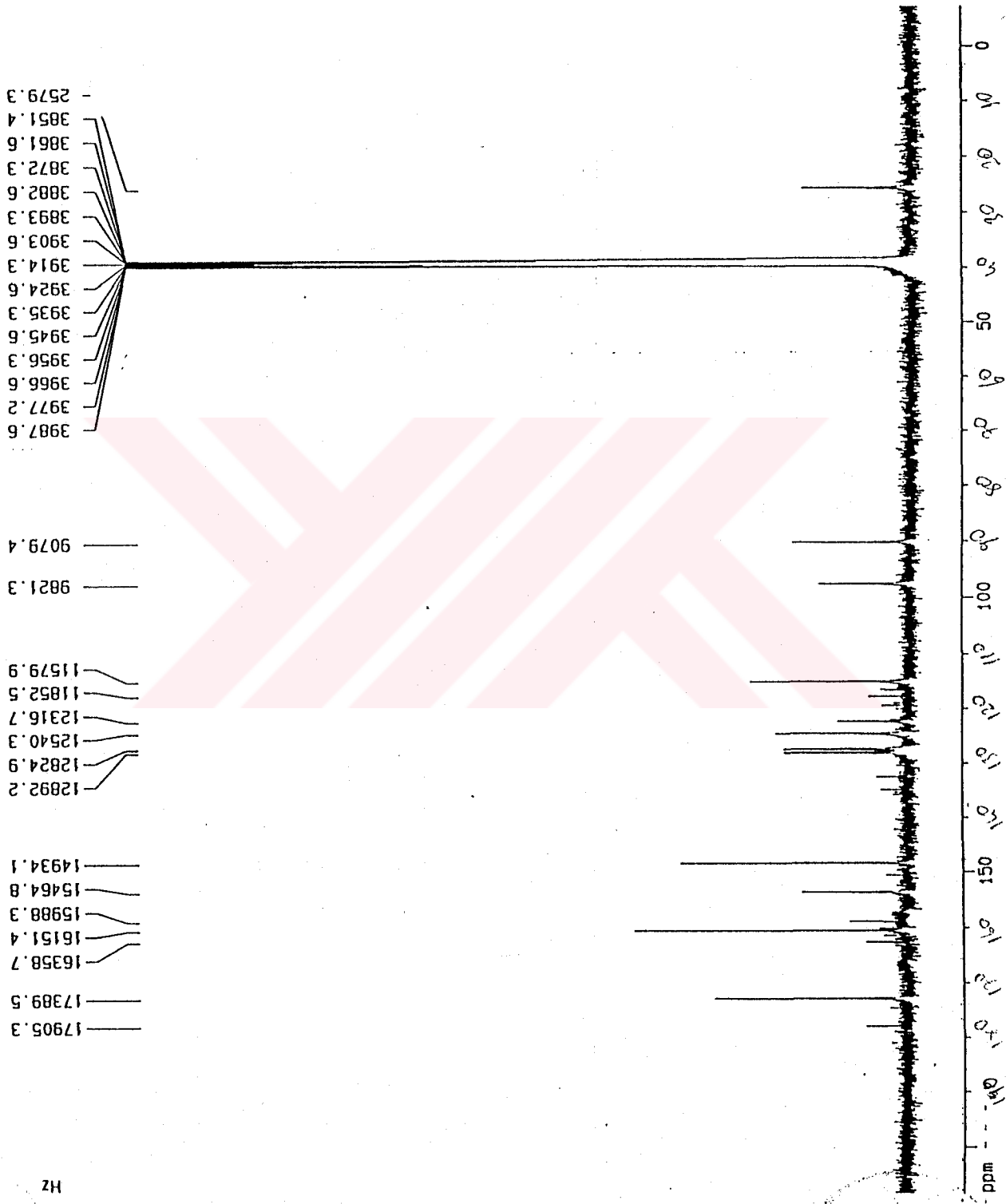
Ek 11 HTPH₂ Ligandının IR spektrumu.



Ek 12 HTPH₂ Ligandının ¹H-NMR spektrumu.



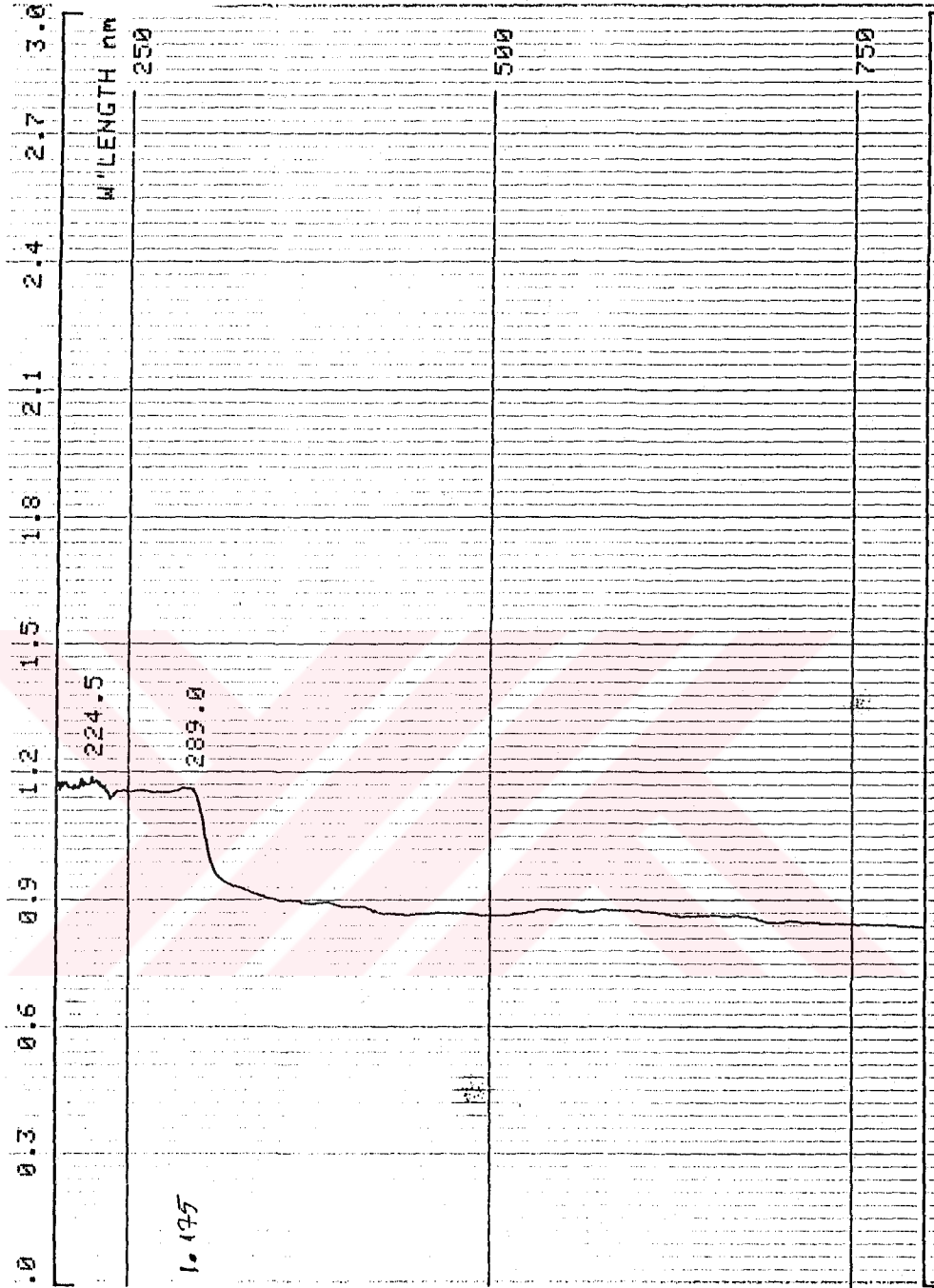
Ek 13 HTPH₂ Ligandının ¹³C-NMR spektrumu.



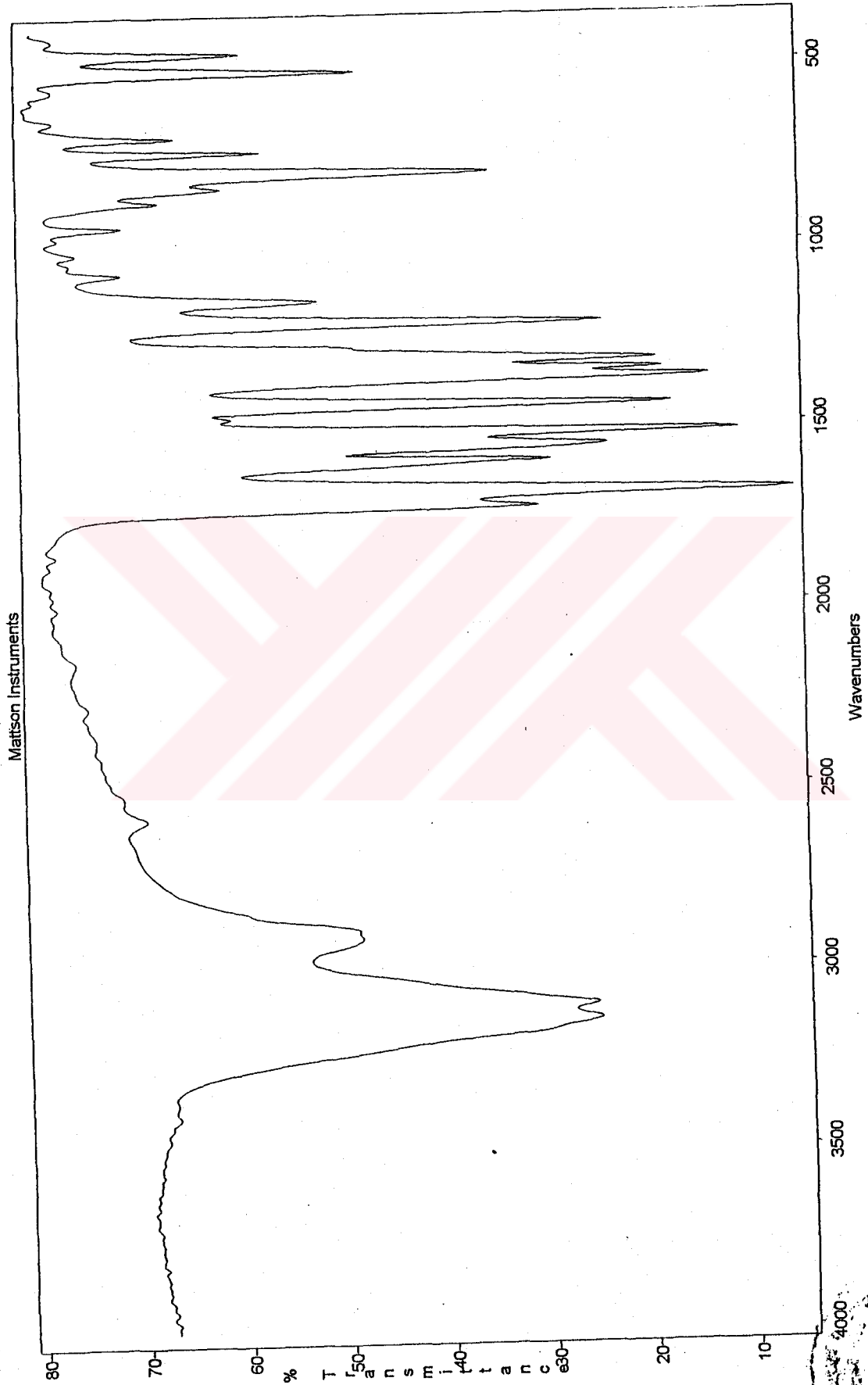
Y1

Hz

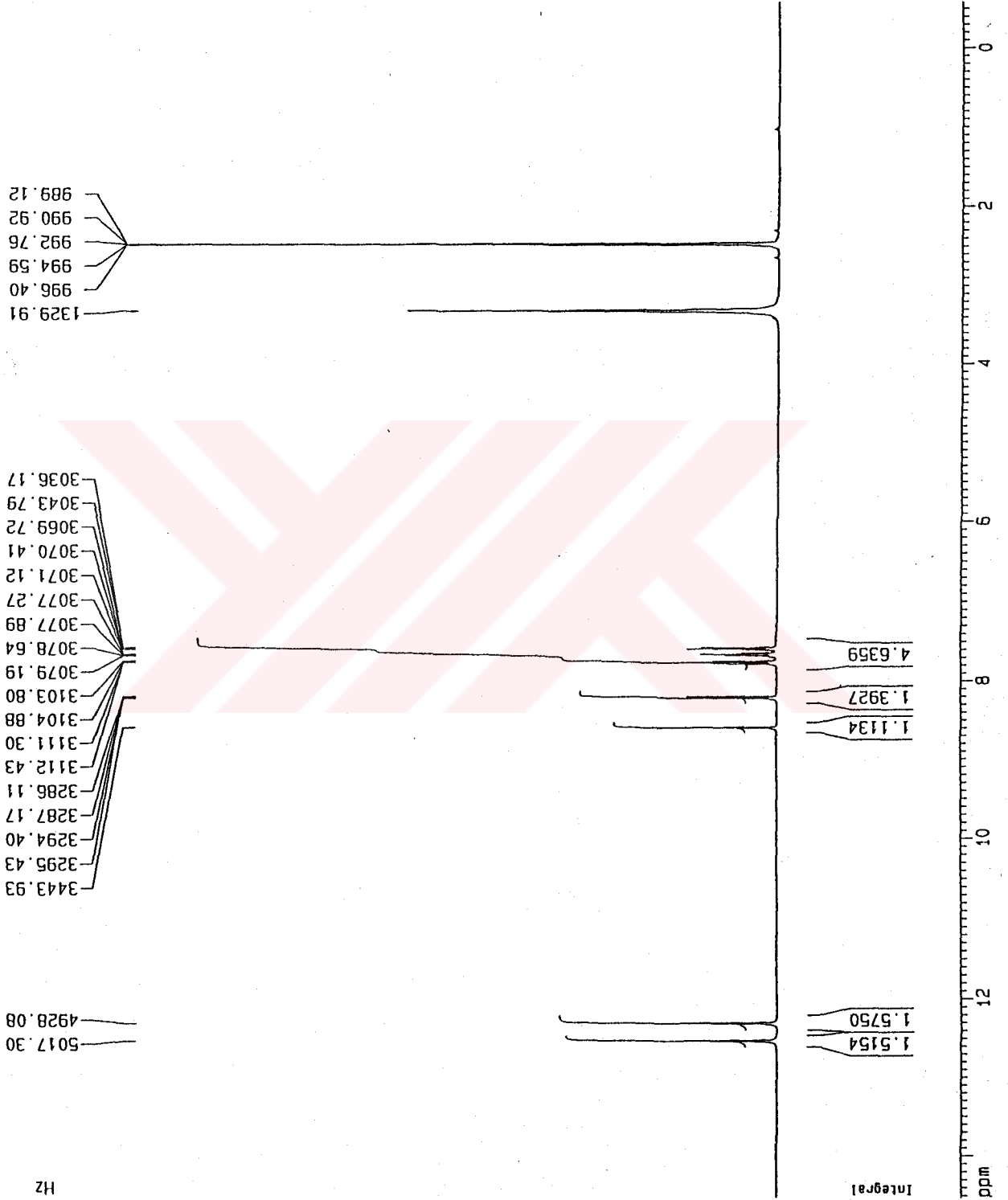
Ek 14 HTPH₂ Ligandının UV spektrumu.



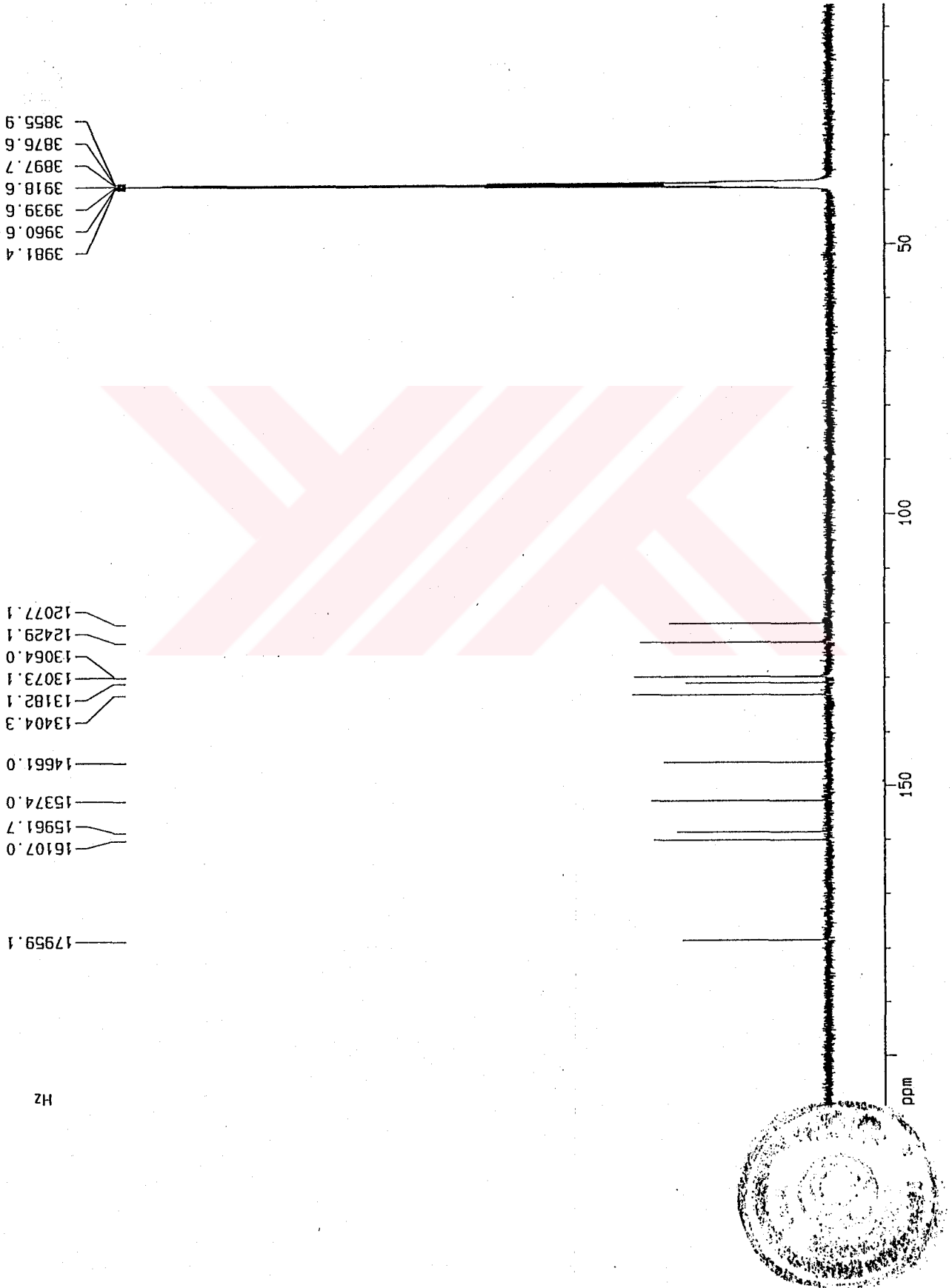
Ek 15 NTPH₂ Ligandının IR spektrumu.



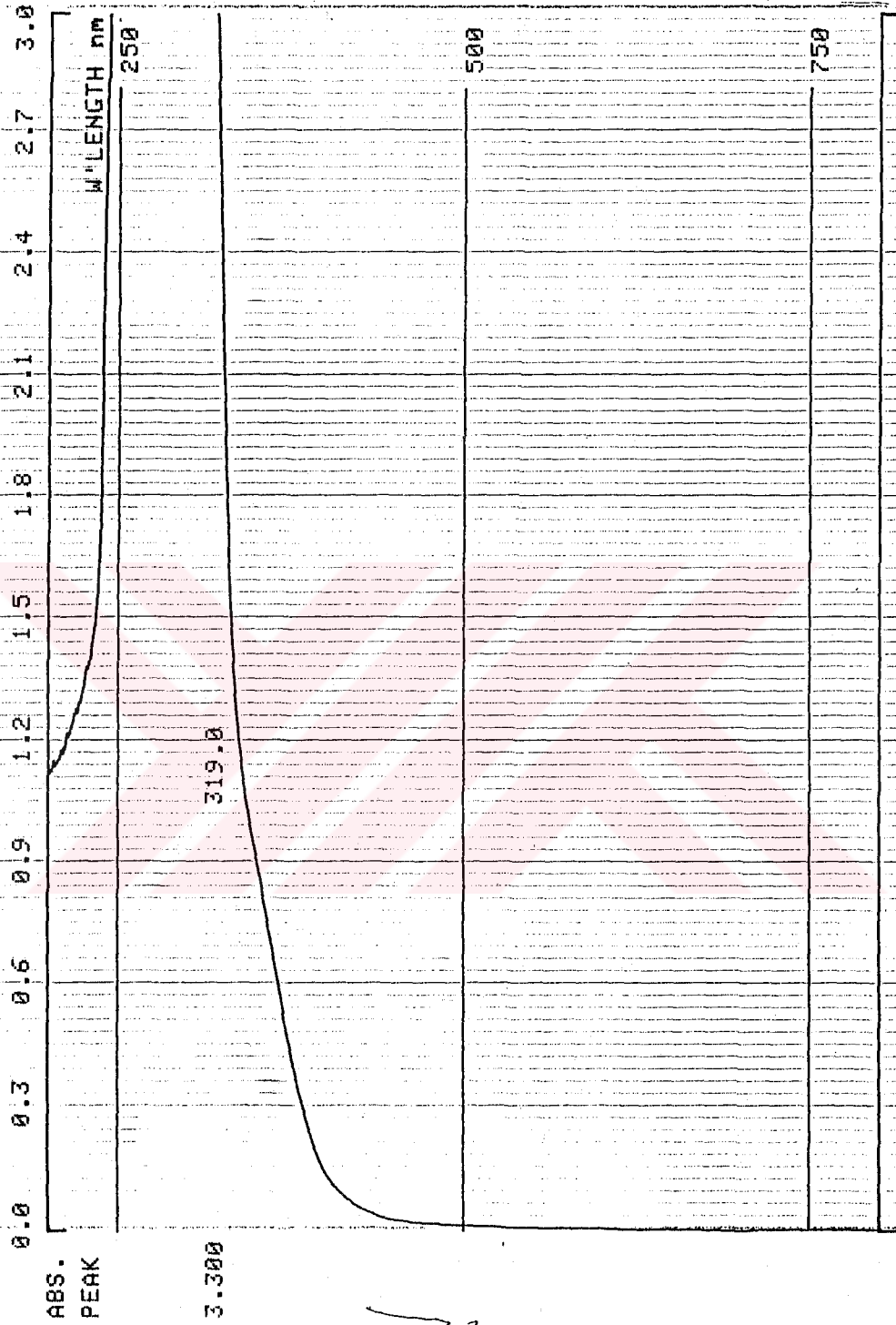
Ek 16 NTPH₂ Ligandının ¹H-NMR spektrumu.



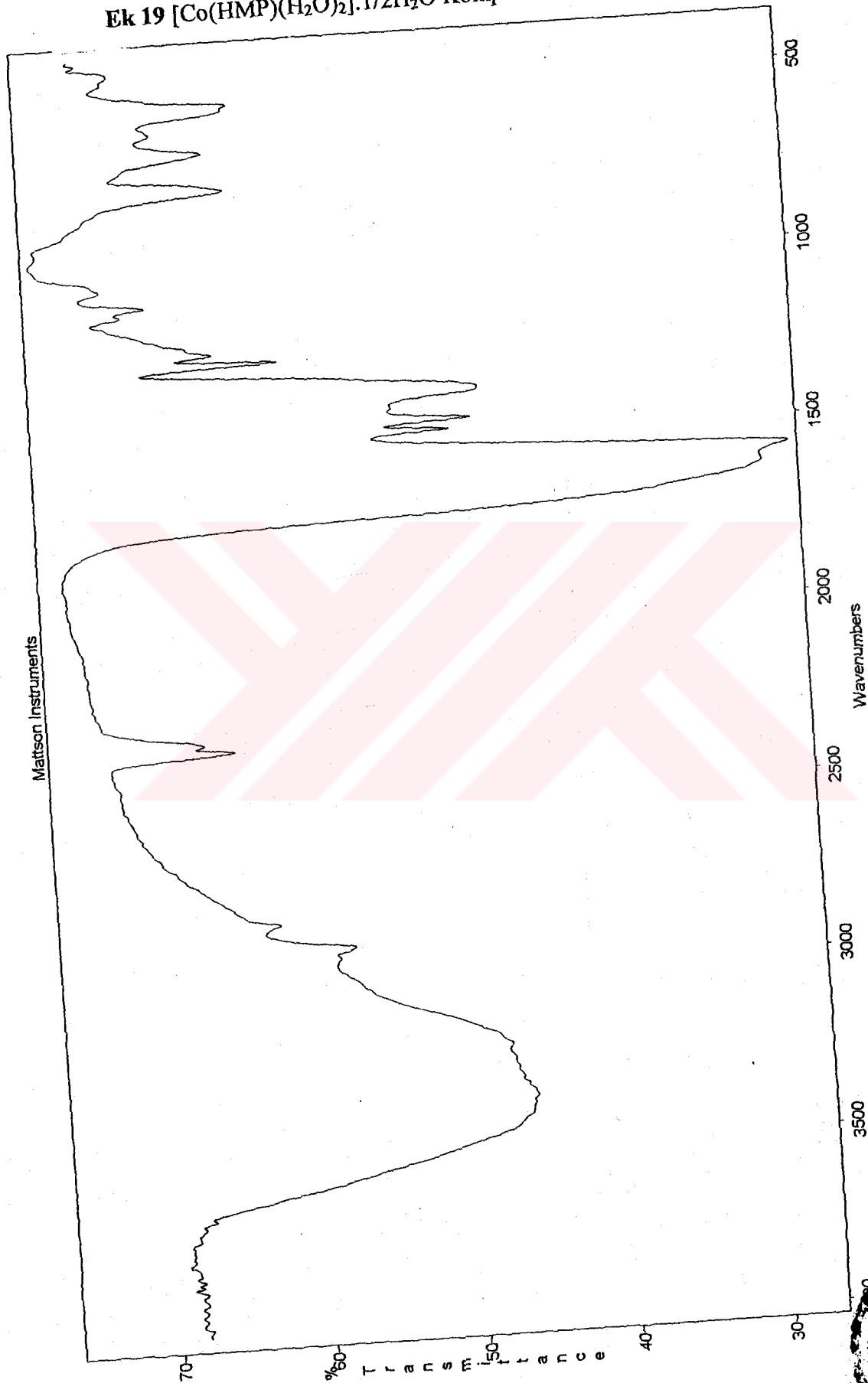
Ek 17 NTPH₂ Ligandının ¹³C-NMR spektrumu.



Ek 18 NTPH₂ Ligandının UV spektrumu.

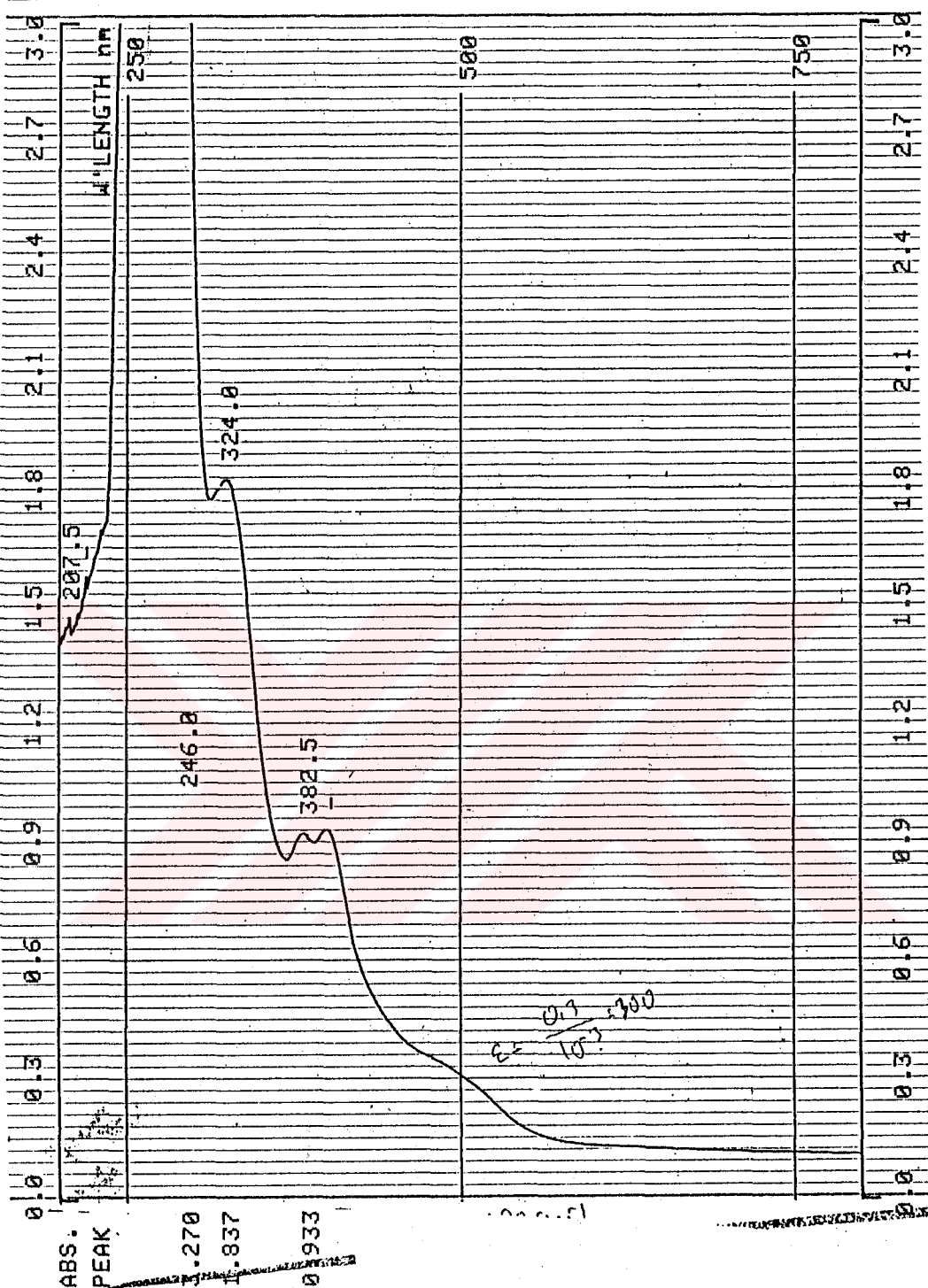


Ek 19 $[\text{Co}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin IR spektrumu.

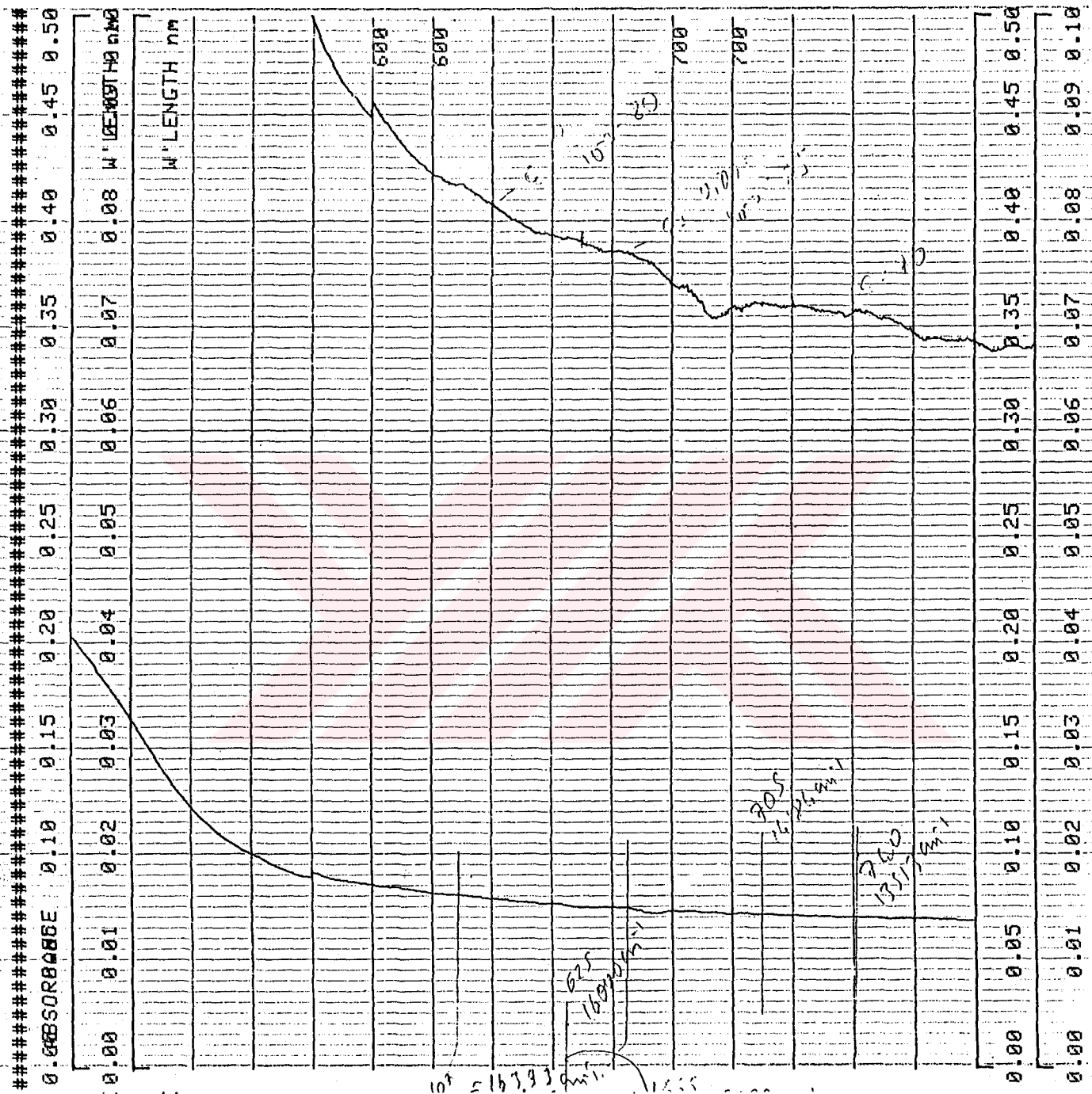


Ek 20 (a) $[\text{Co}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin UV spektrumu.

H_2CO



Ek 20 (b) $[\text{Co}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin UV spektrumu.



DATE 96/04/21

HERMAL ANALYSIS DATA

FILE NAME KH200 .000

[TG]

MEASURING CONDITIONS
SAMPLE NAME KH200
SAMPLE SIZE 2.750 mg
SAMPLING INT 10.0 sec
ACC. DATE 96/04/20

COMMENT

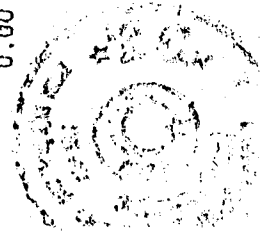
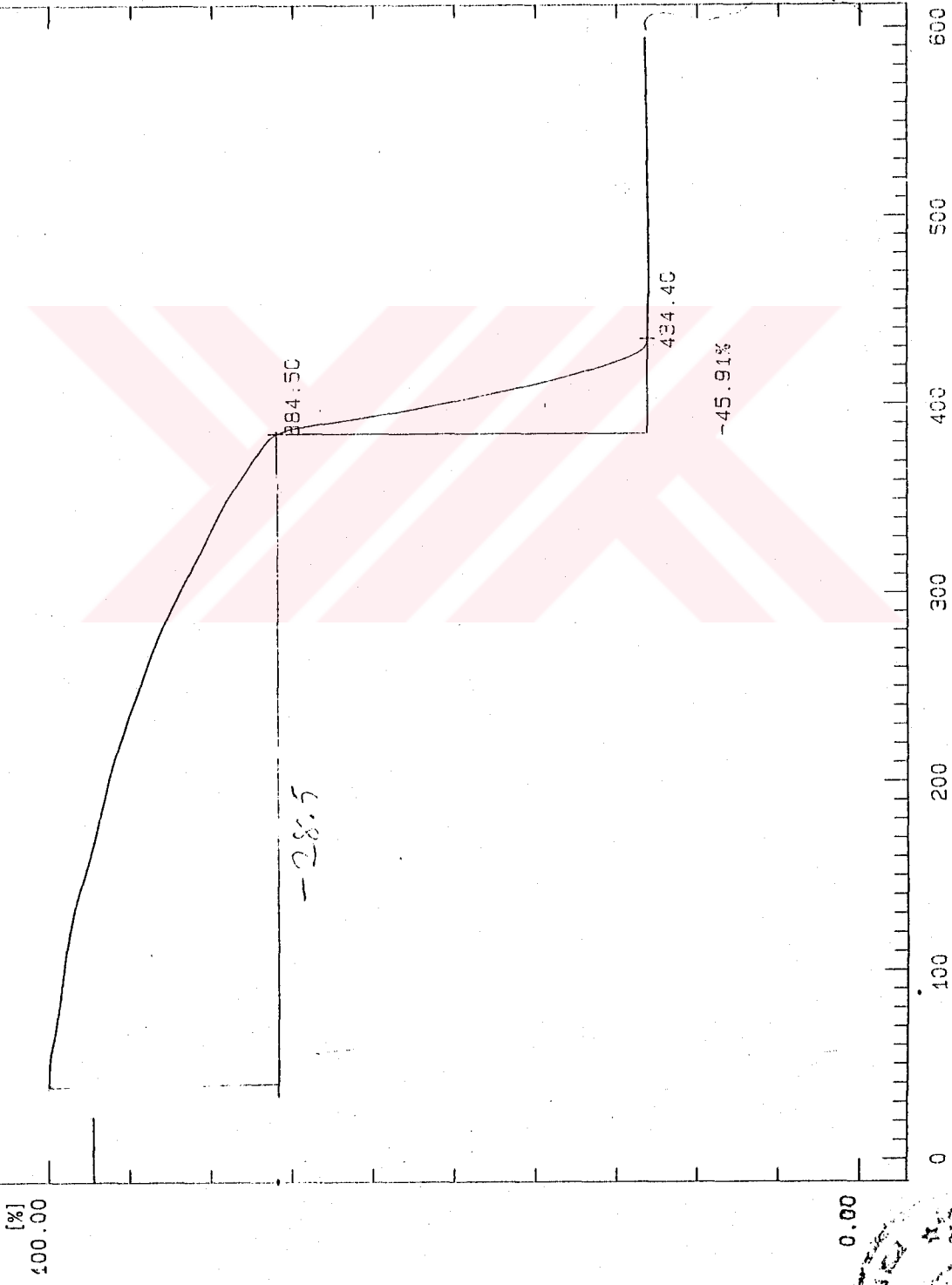
KH200

HEATING PROGRAM

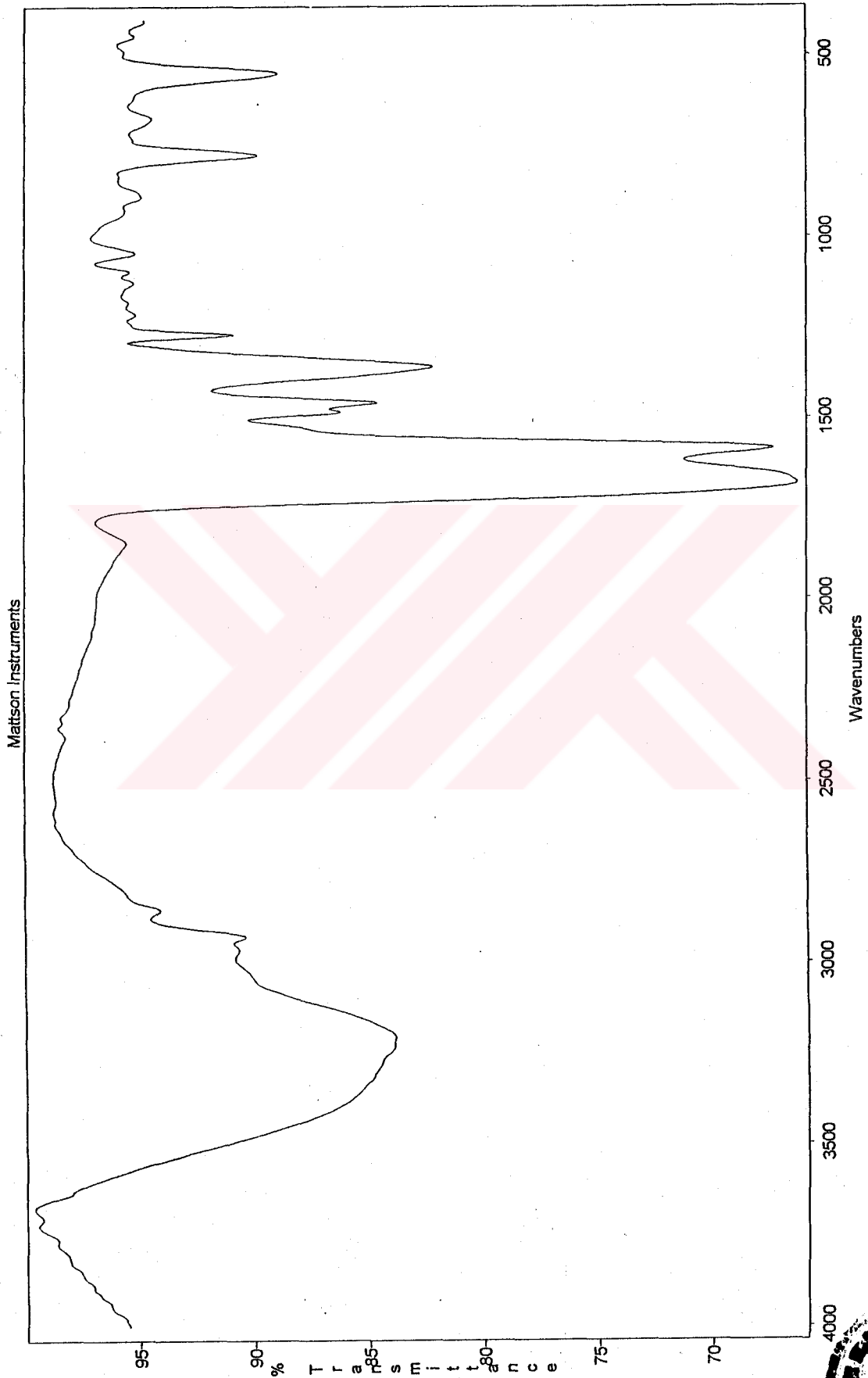
RATE TEMP
1 15.0 500.0

Ek 21 [Co(HMP)(H₂O)₂].1/2H₂O Kompleksinin TGA spektrumu.

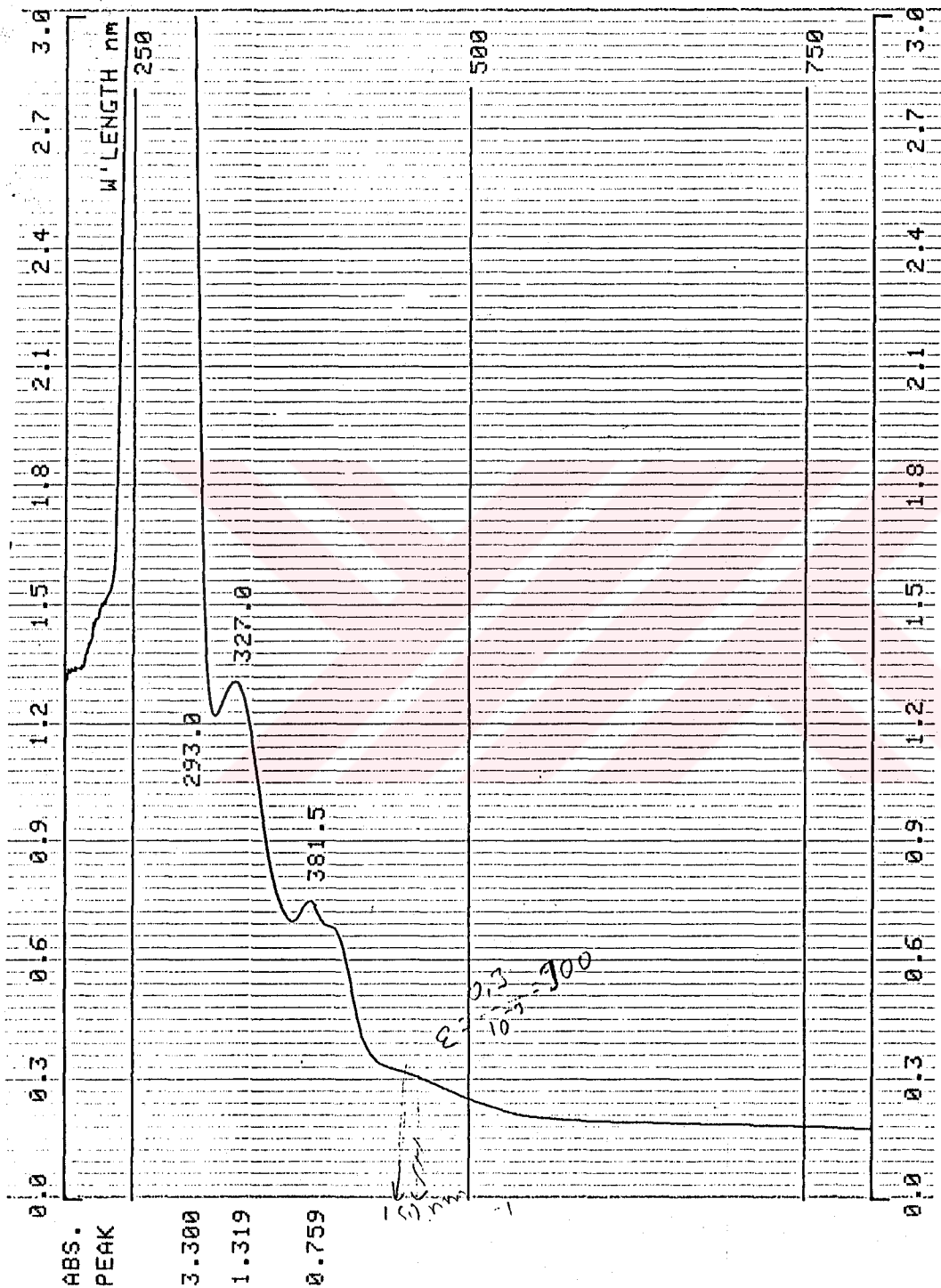
SHIMADZU



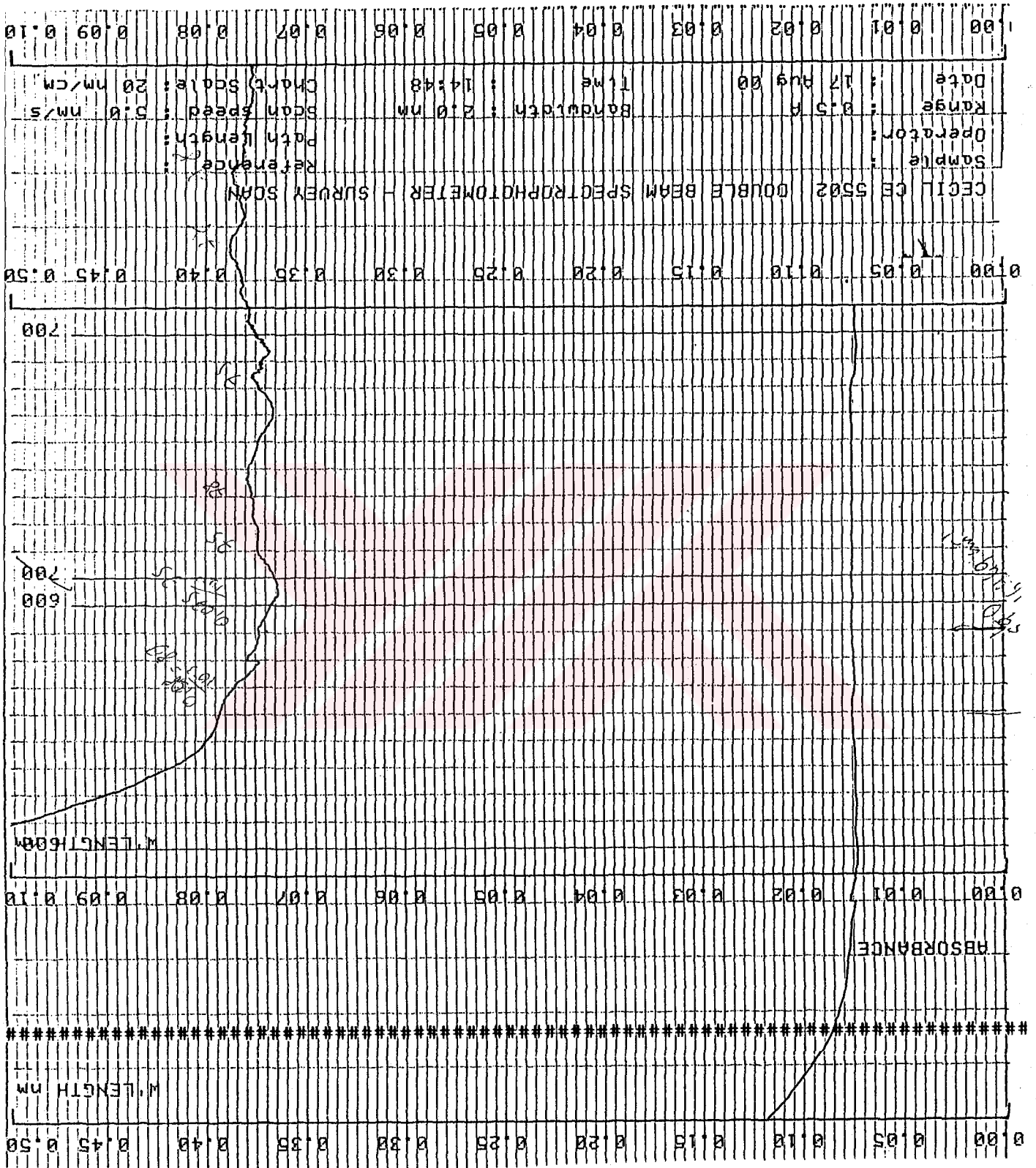
Ek 22 $[\text{Ni}_2(\text{HMP})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin IR spektrumu.



Ek 23 (a) $[\text{Ni}_2 (\text{HMP})_2 (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin UV spektrumu.



Ek 23 (b) $[\text{Ni}_2(\text{HMP})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin UV spektrumu.



THERMAL ANALYSIS DATA

DATE 96/02/11

FILE NAME KH2NI .000

[TG]

MEASURING CONDITIONS
SAMPLE NAME KH2NI
SAMPLE SIZE 2.260 mg
SAMPLING INT 10.0 sec
ACQ. DATE 96/02/11

COMMENT

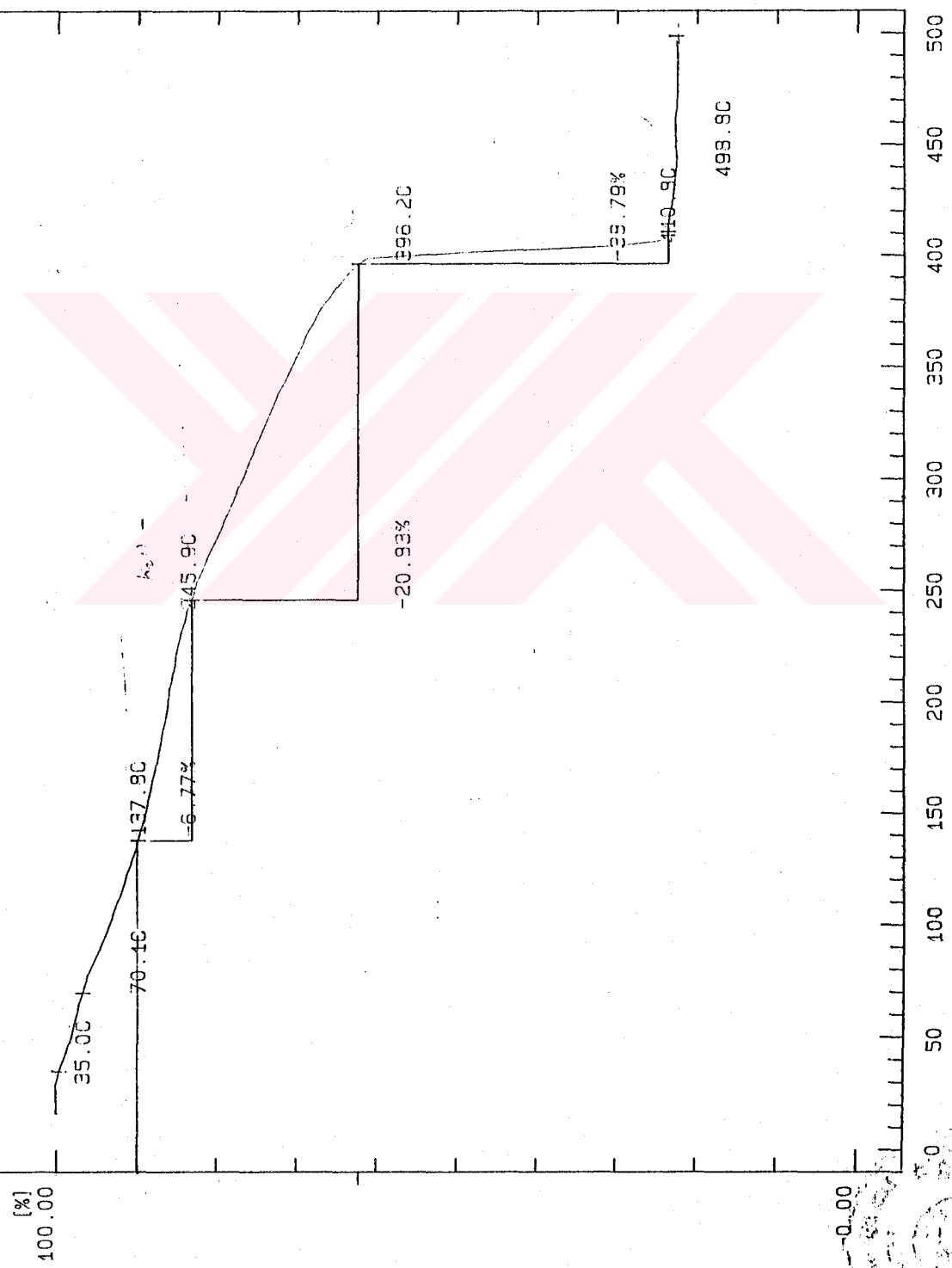
KH2NI

HEATING PROGRAM

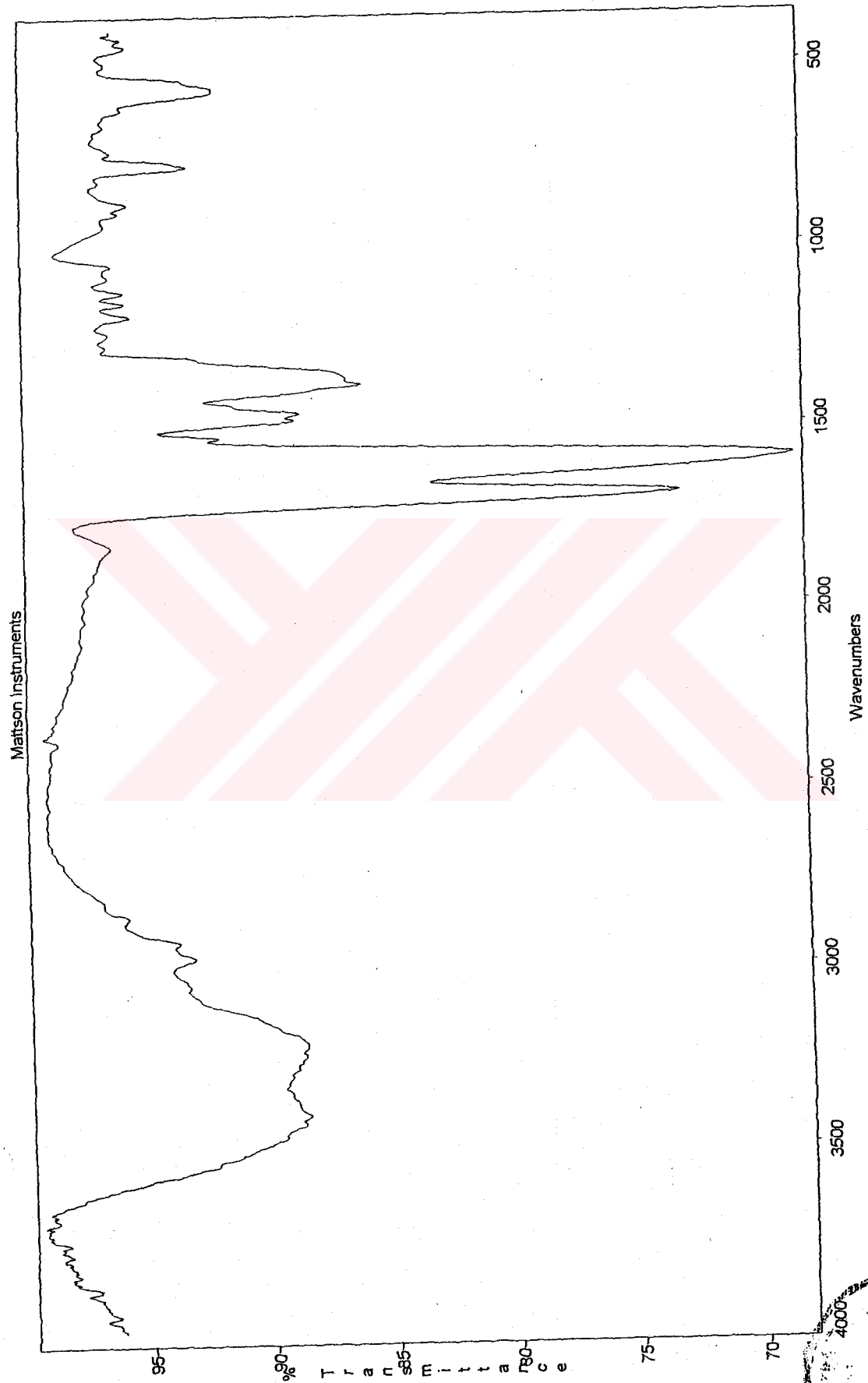
RATE TEMP
1 15.0 500.0

Ek 24 $[\text{Ni}_2(\text{HMP})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin TGA spektrumu.

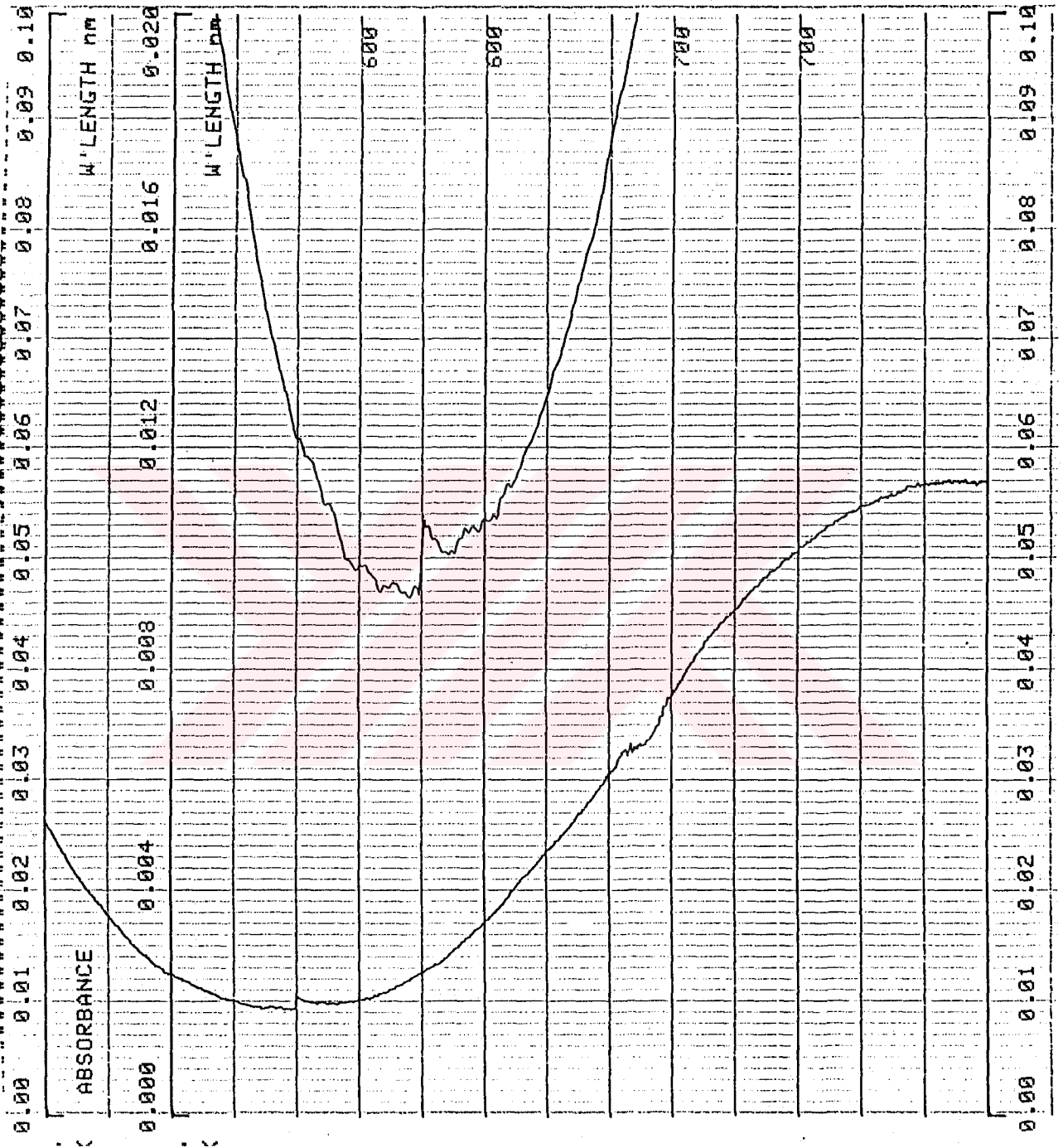
SHIMADZU



Ek 25 $[\text{Cu}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin IR spektrumu.



Ek 26 [Cu (HMP) (H₂O)₂] H₂O Kompleksinin UV spektrumu.



FILE NAME KH2CU .000

[TG]

MEASURING CONDITIONS
SAMPLE NAME KH2CU
SAMPLE SIZE 3.370 mg
SAMPLING INT 10.0 sec
ACQ. DATE 96/02/11

COMMENT

KH2CU

HEATING PROGRAM

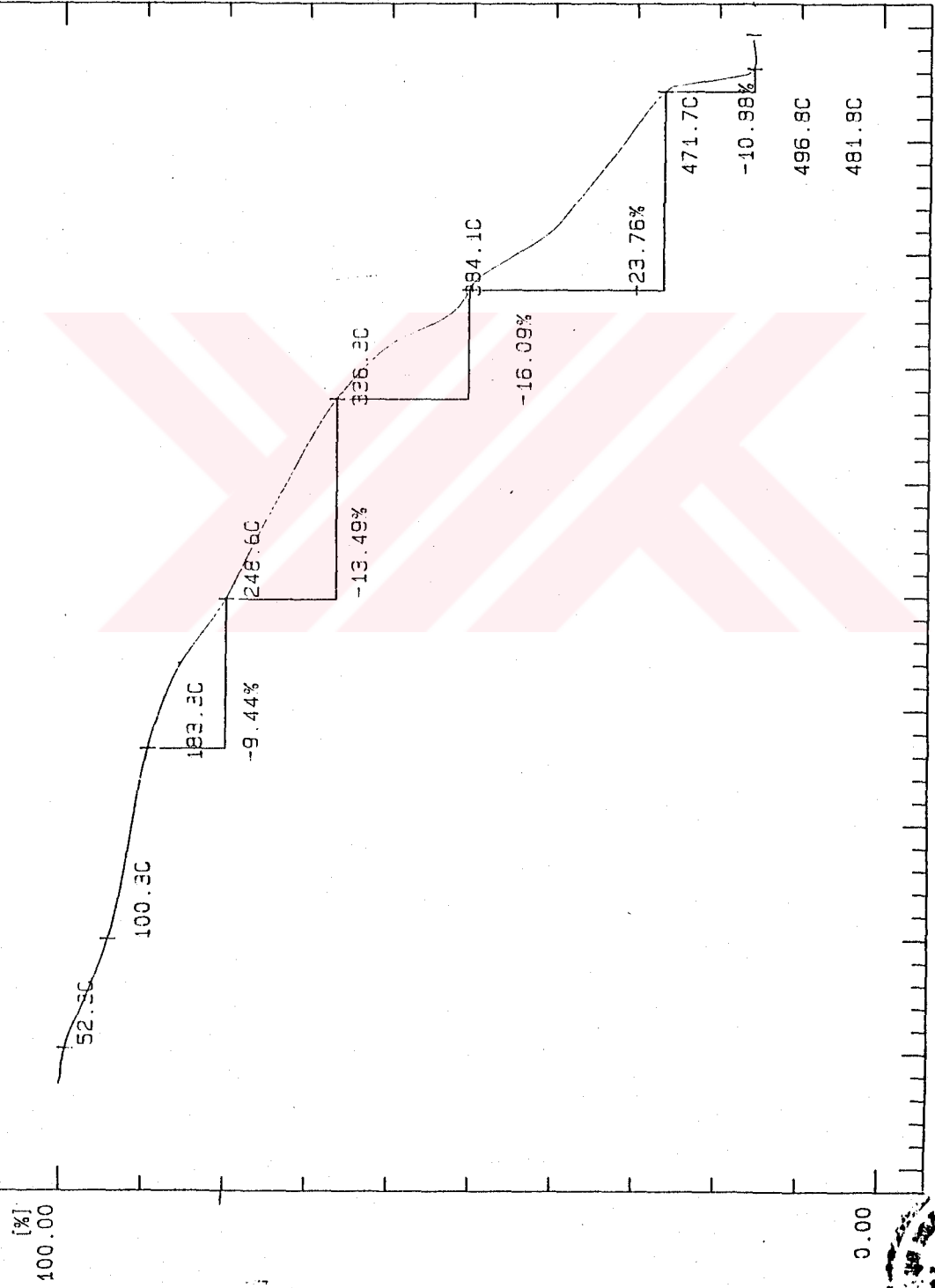
RATE TEMP

1 15.0 500.0

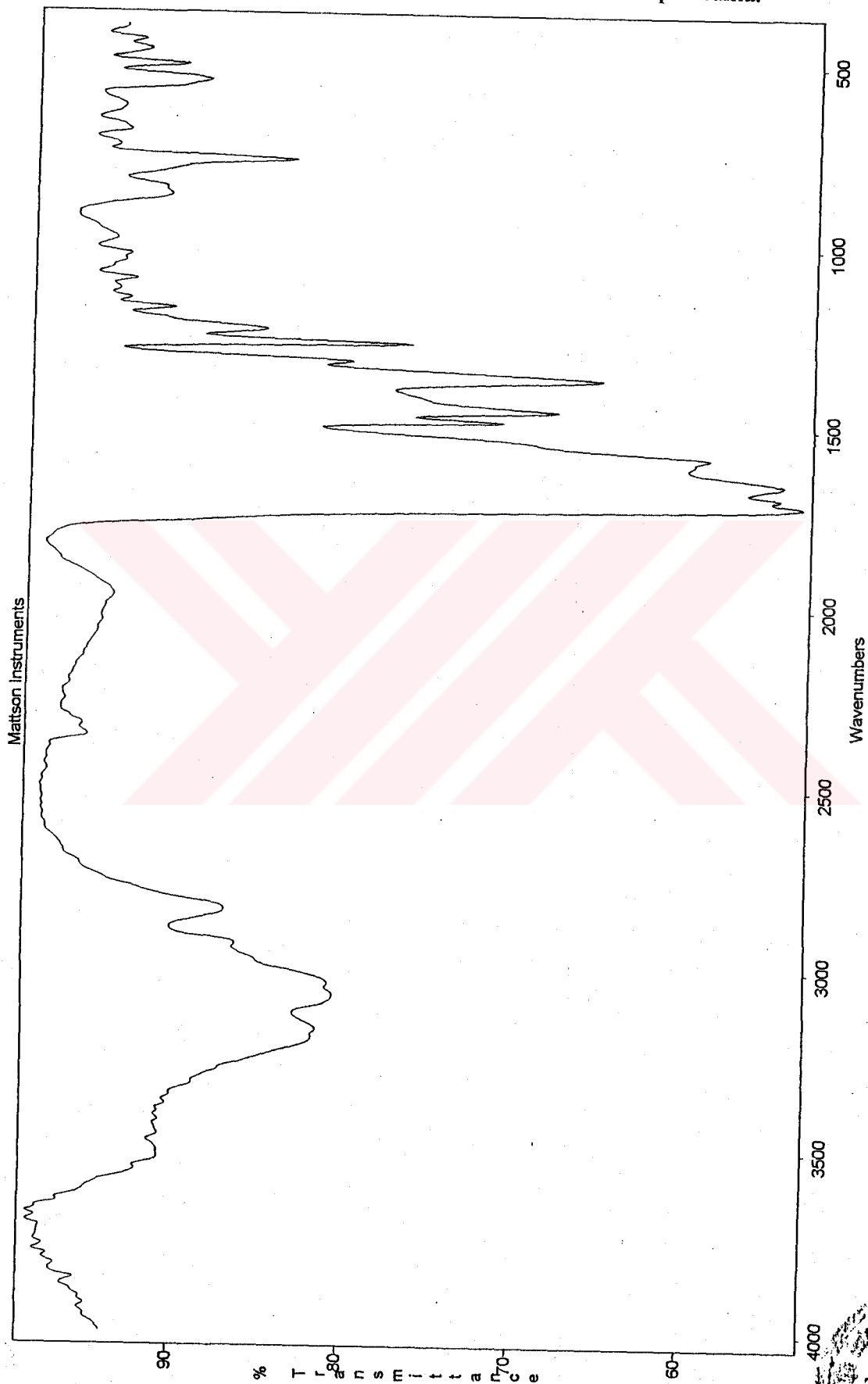
Ek 27 [Cu (HMP) (H₂O)₂] H₂O Kompleksinin TGA spektrumu.

SHIMADZU

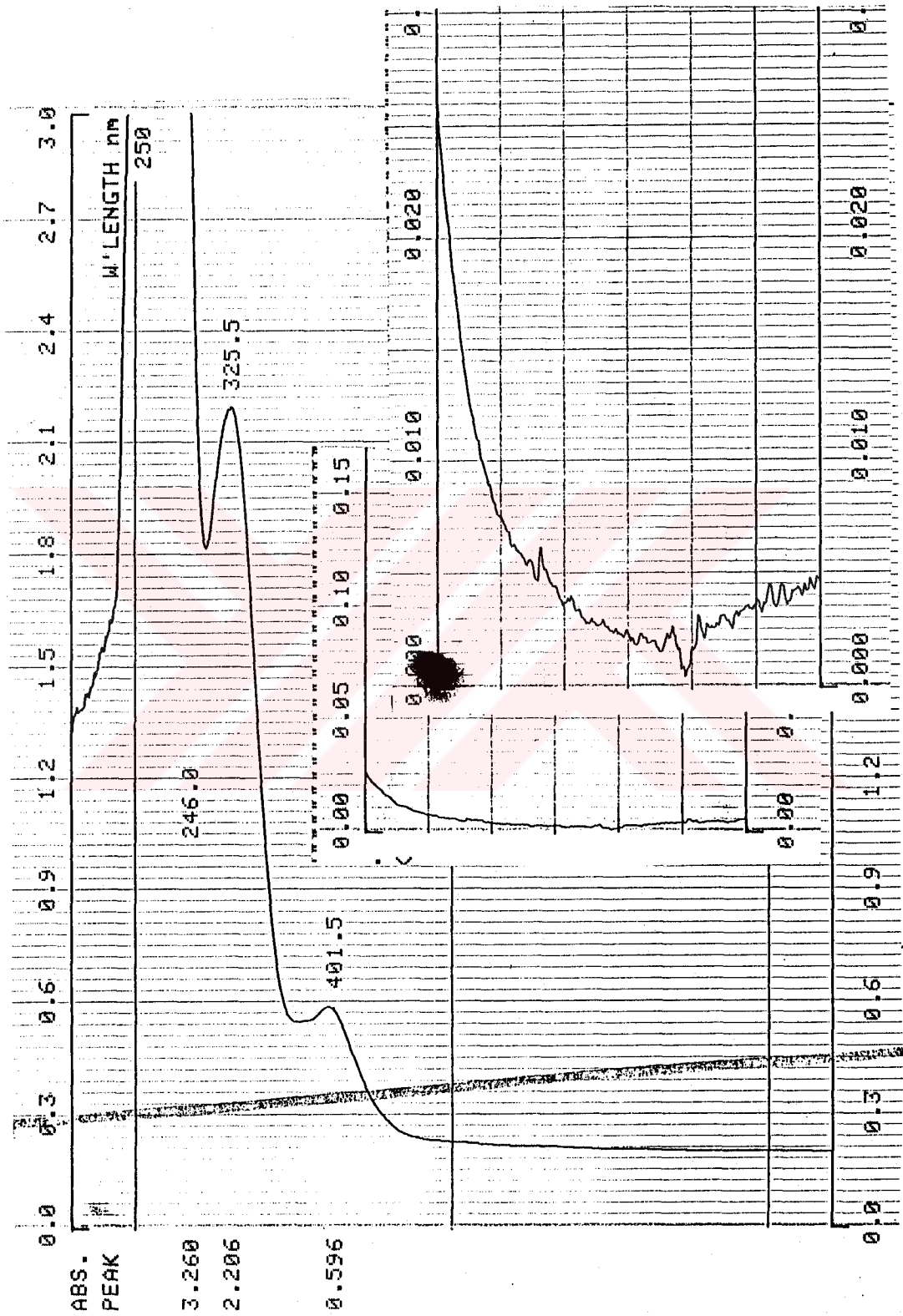
[C]



Ek 28 [Zn (HMP).(H₂O)] Kompleksinin IR spektrumu.

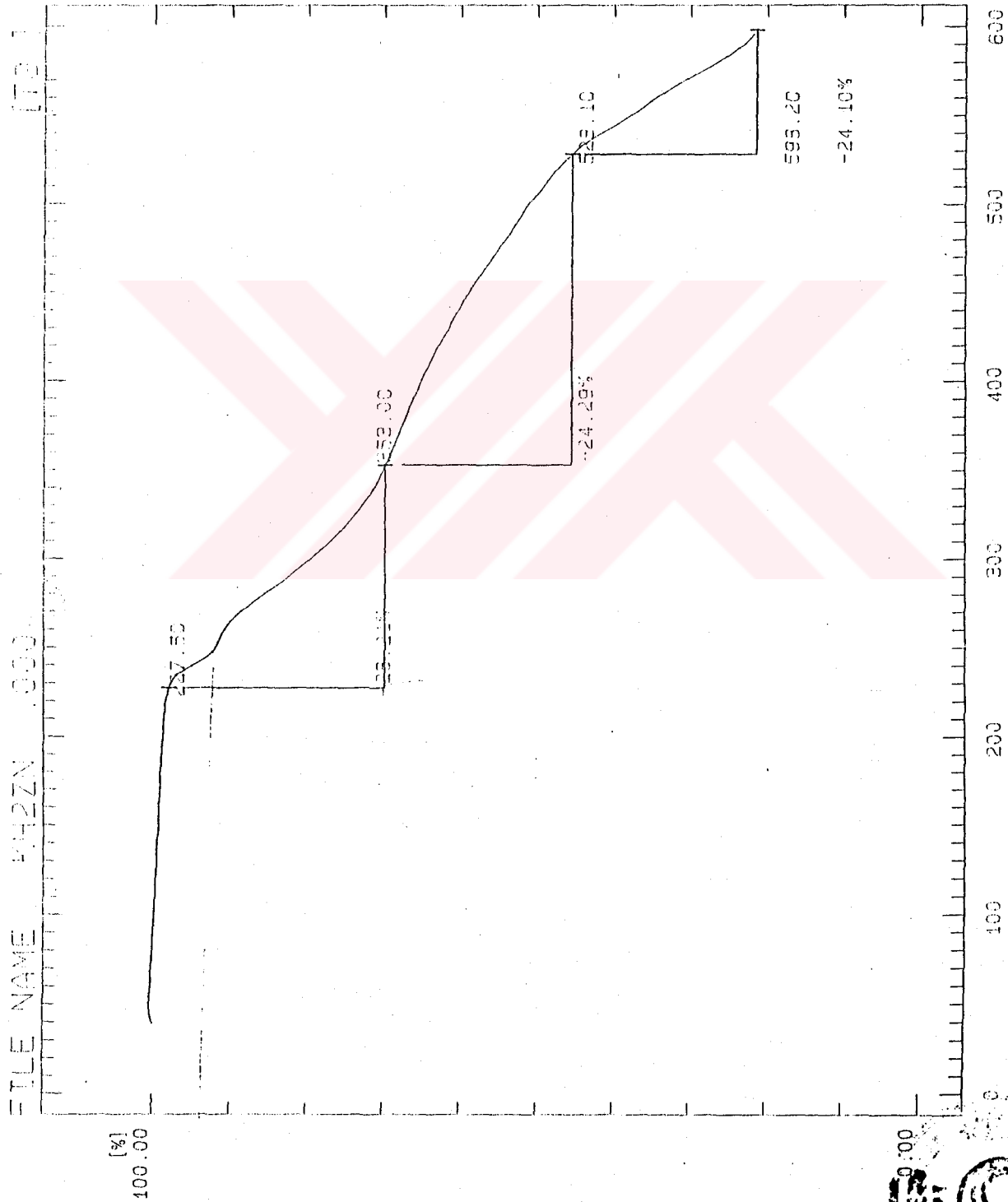


Ek 29 $[\text{Zn}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin UV spektrumu.



THERMAL ANALYSIS DATA

DATE 96/04/21



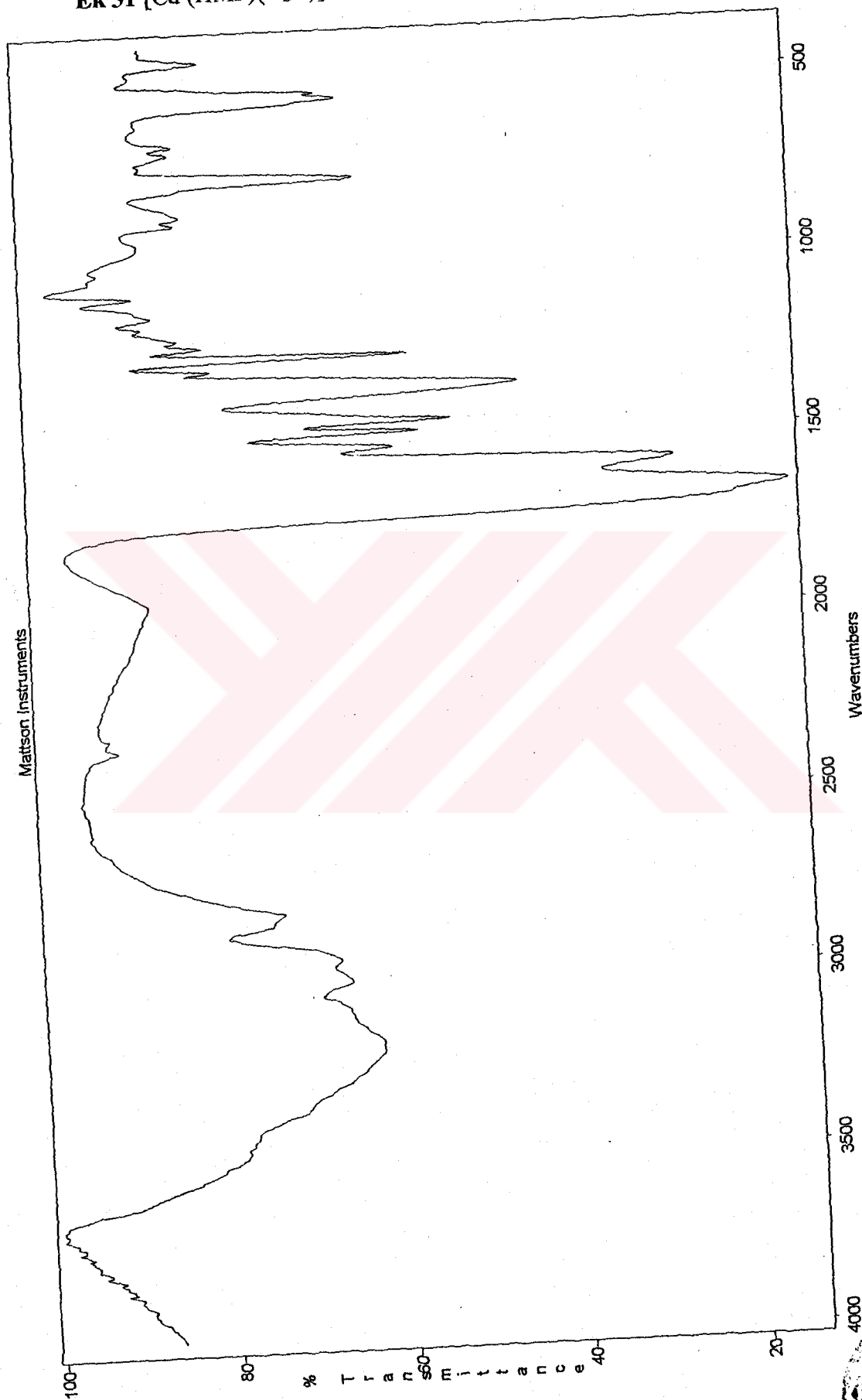
HEATING CONDITIONS
 SAMPLE NAME PH2ZN
 SAMPLE SIZE 0.1200 g
 HEATING RATE 10.0 °C/min
 DATE 96/01/20
 COMMENT

Ek 30 [Zn (HMP).(H₂O)]. Kompleksinin TGA spektrumu.

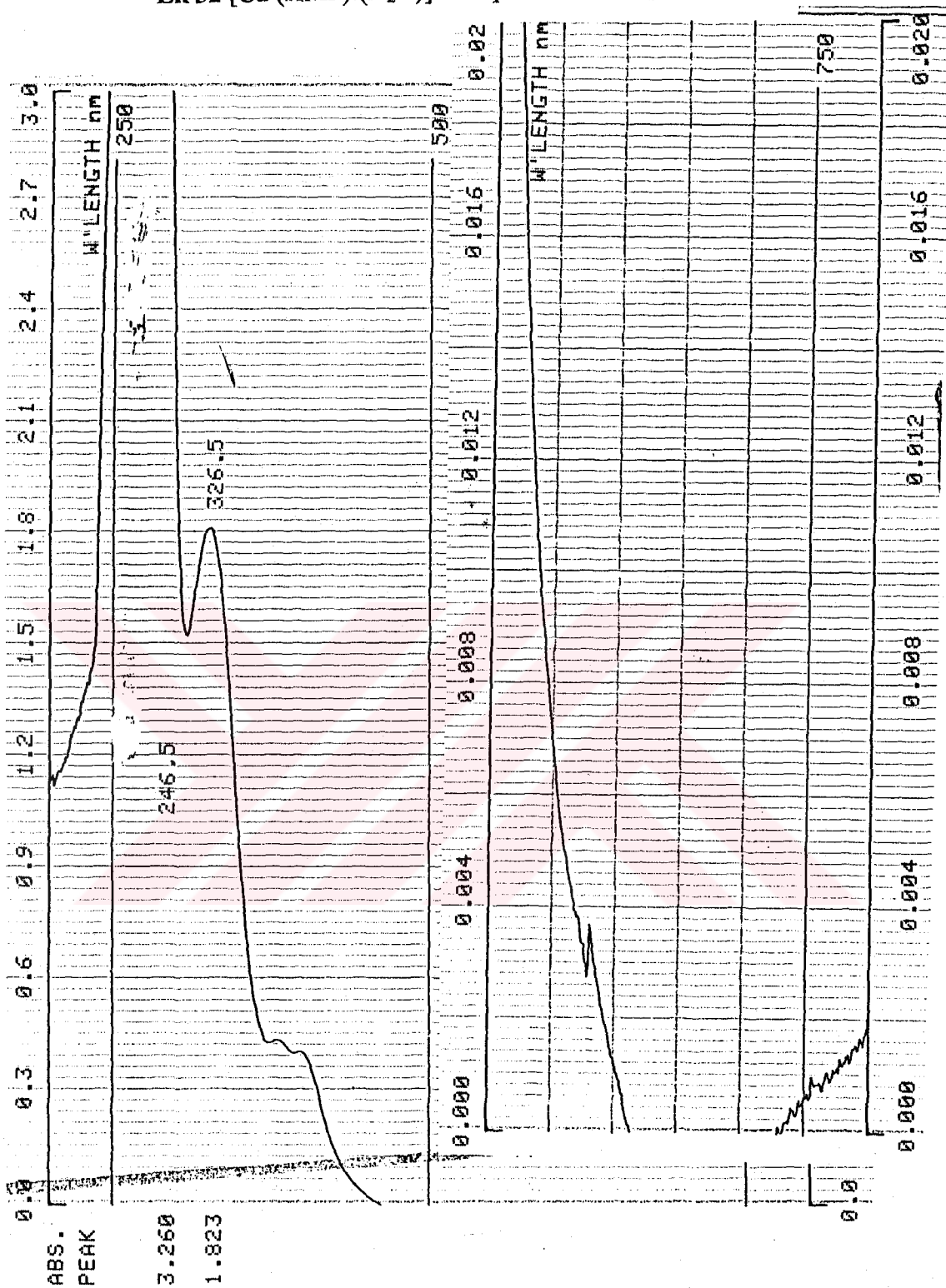
HEATING PROGRAM
 RATE TEMP
 1 10.0 600.0

SHIMADZU

Ek 31 $[\text{Cd}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin IR spektrumu.

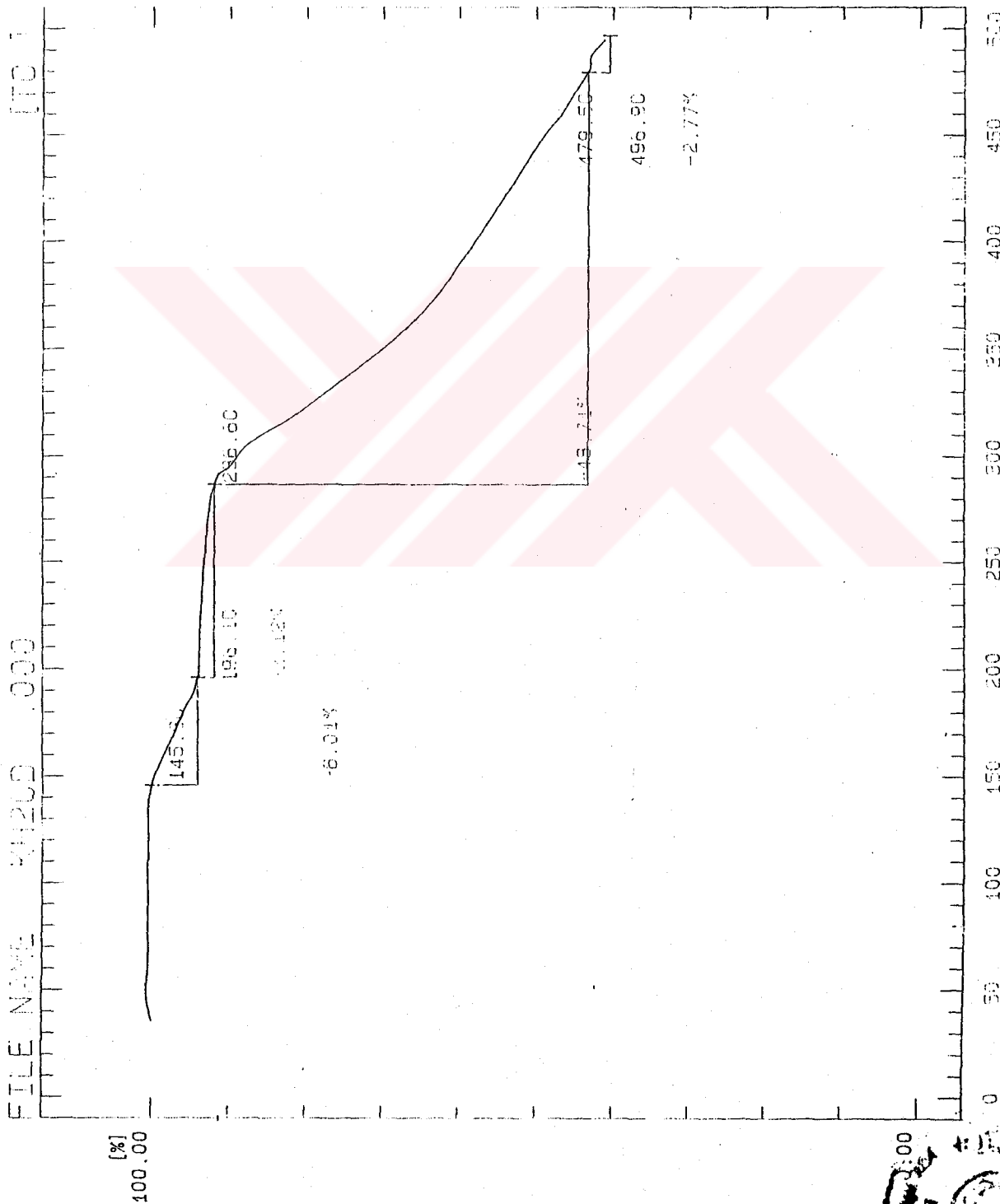


Ek 32 [Cd (HMP).(H₂O)] Kompleksinin UV spektrumu.



THERMAL ANALYSIS DATA

DATE 98/02/16



MEASURING CONDITIONS

SAMPLE NAME RH200
 SAMPLE SIZE 1.180 g
 SAMPLING INT 10.0 sec
 MOD. DATE 98/02/16

COMMENT

RH200

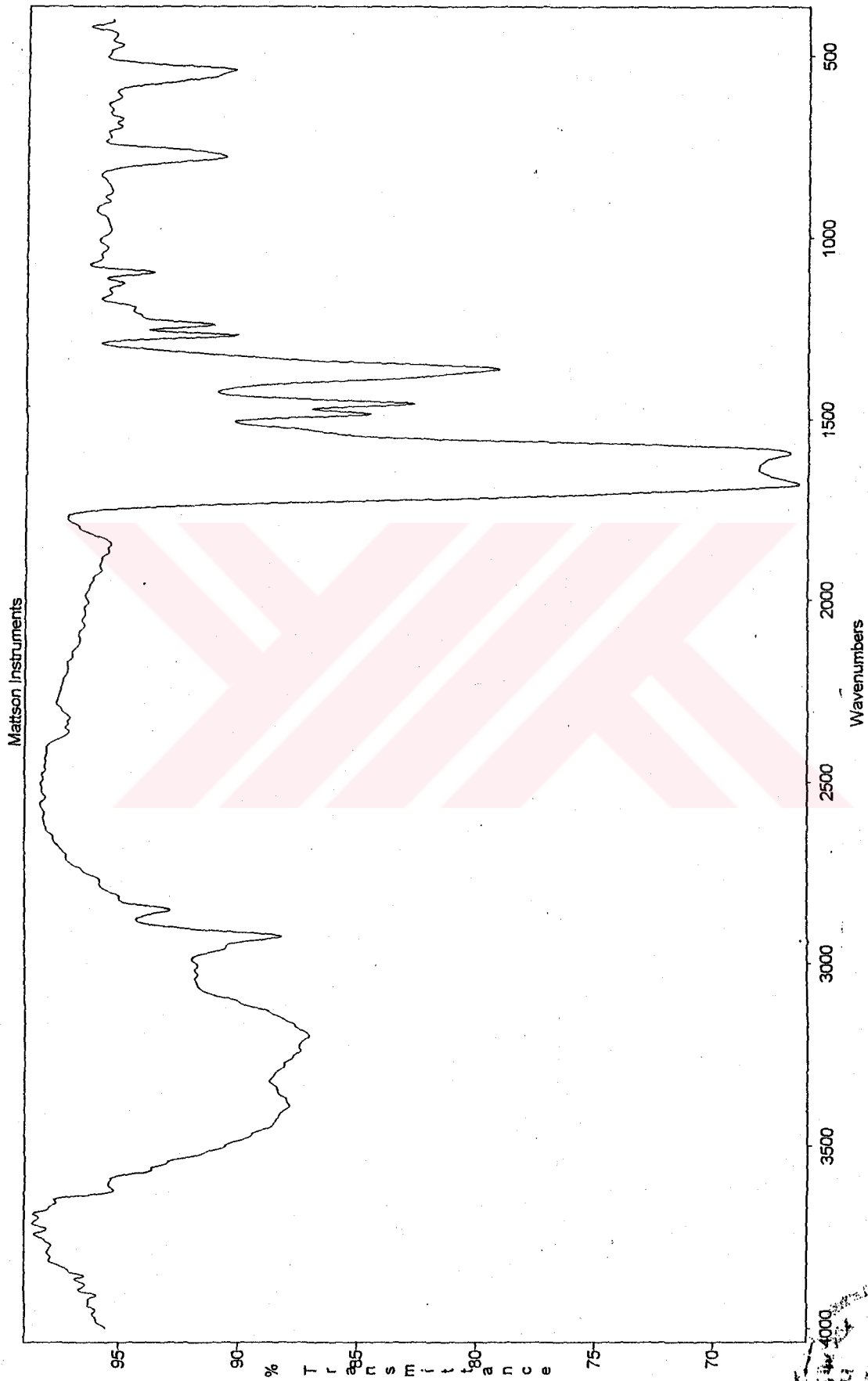
HEATING PROGRAM

RATE TEMP
 1 15.0 500.0

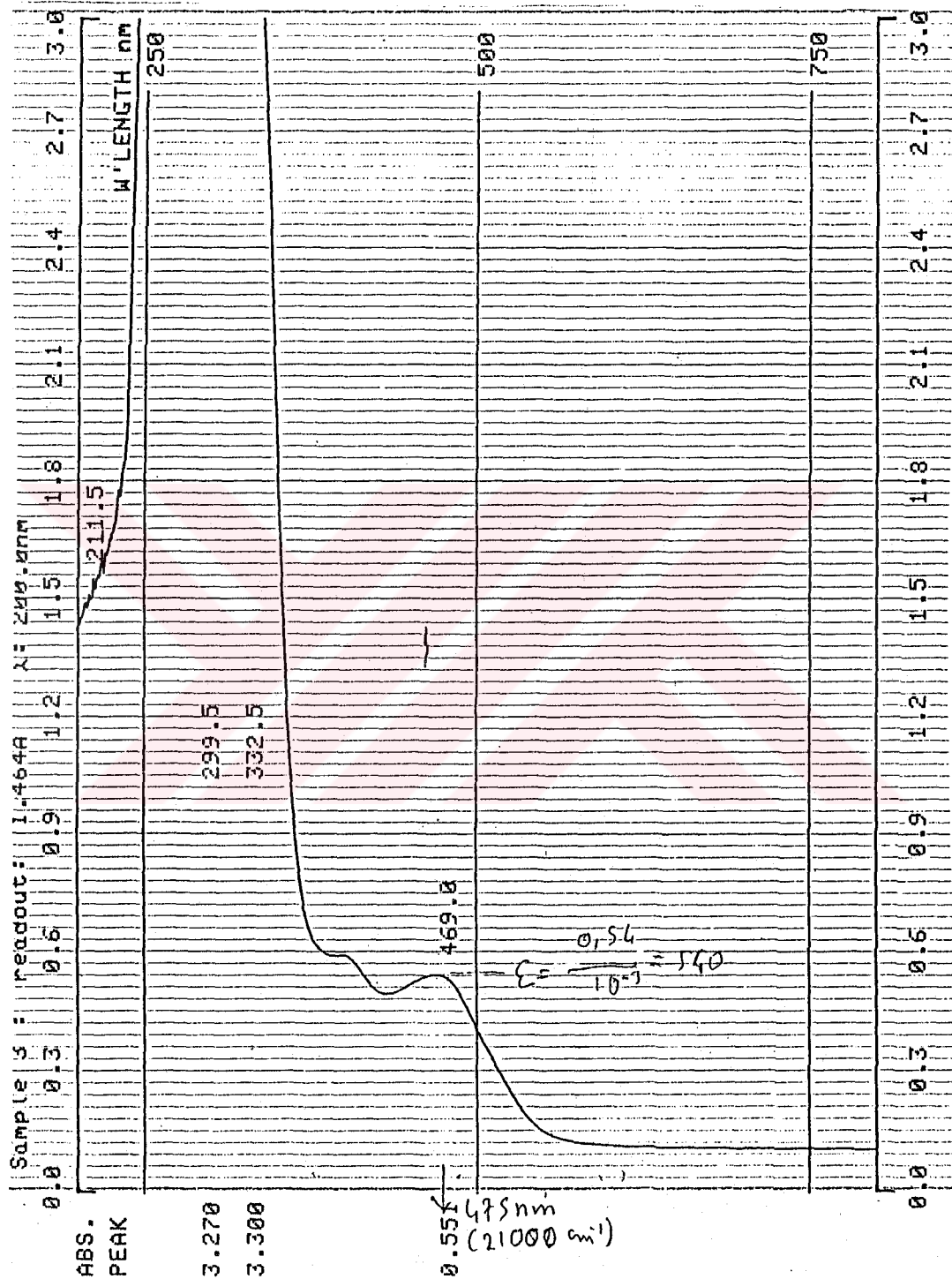
Ek 33 [Cd (HMP)(H₂O)] Kompleksinin TGA spektrumu.

SHIMADZU

Ek 34 [Ag.(HMP) (H₂O)] Kompleksinin IR spektrumu.



Ek 35 [Ag.(HMP).(H₂O)] Kompleksinin UV spektrumu.



FILE NAME KH2AG .000

DATE 96/02/16

MEASURING CONDITIONS

SAMPLE NAME KH2AG

SAMPLE SIZE 1.680 mg

SAMPLING INT 10.0 sec

ACQ. DATE 96/02/16

COMMENT

KH2AG

HEATING PROGRAM

RATE TEMP

1 15.0 500.0

Ek 36 [Ag.(HMP).(H₂O)] Kompleksinin TGA spektrumu.

SHIMADZU

100.00

[TG]

282.4C

314.9C

355.0C

412.6C

450.2C

485.3C

497.7C

-3.74%

-6.80%

-5.63%

-11.14%

-23.10%

50 100 150 200 250 300 350 400 450 500

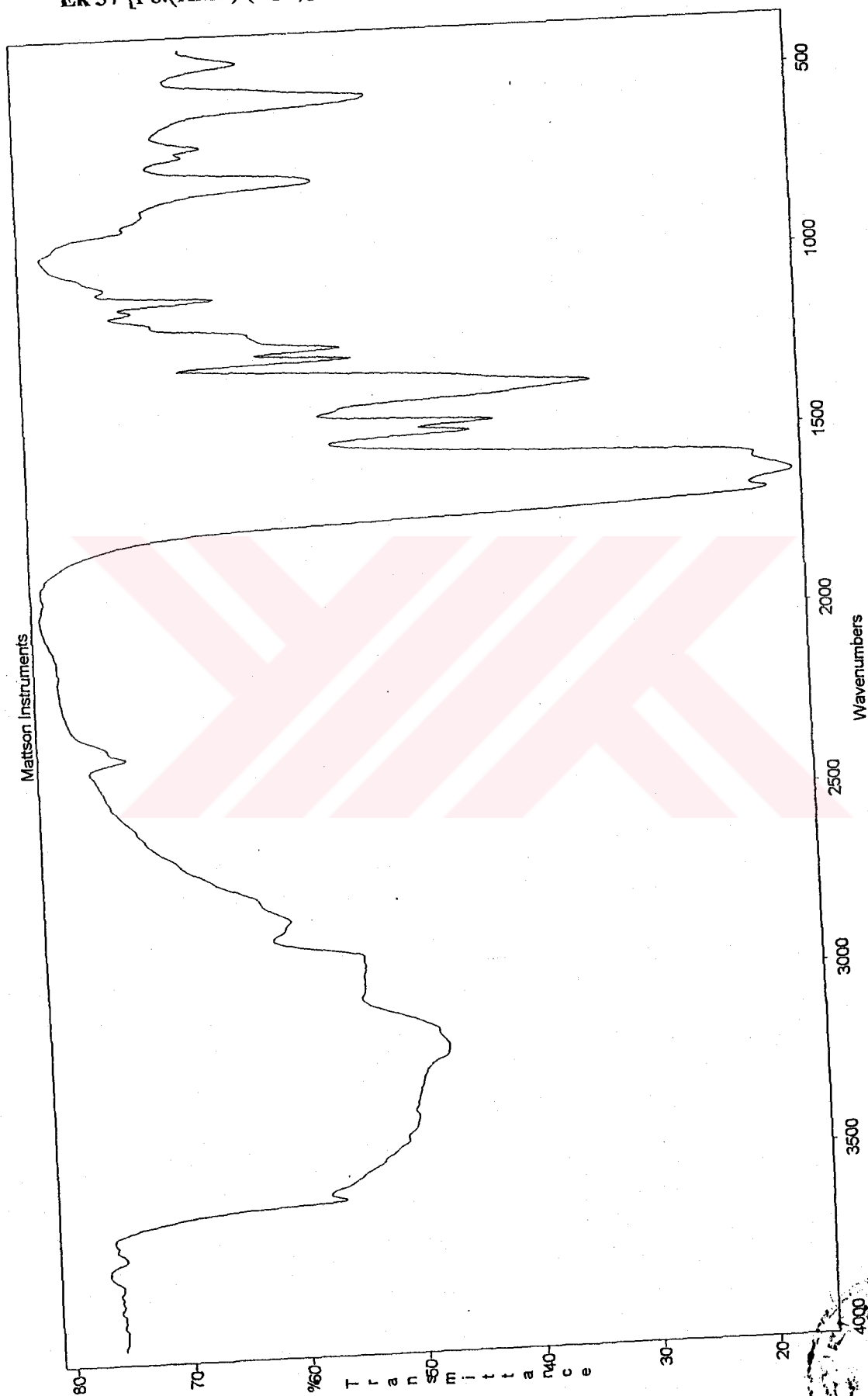
[C]

EK-68

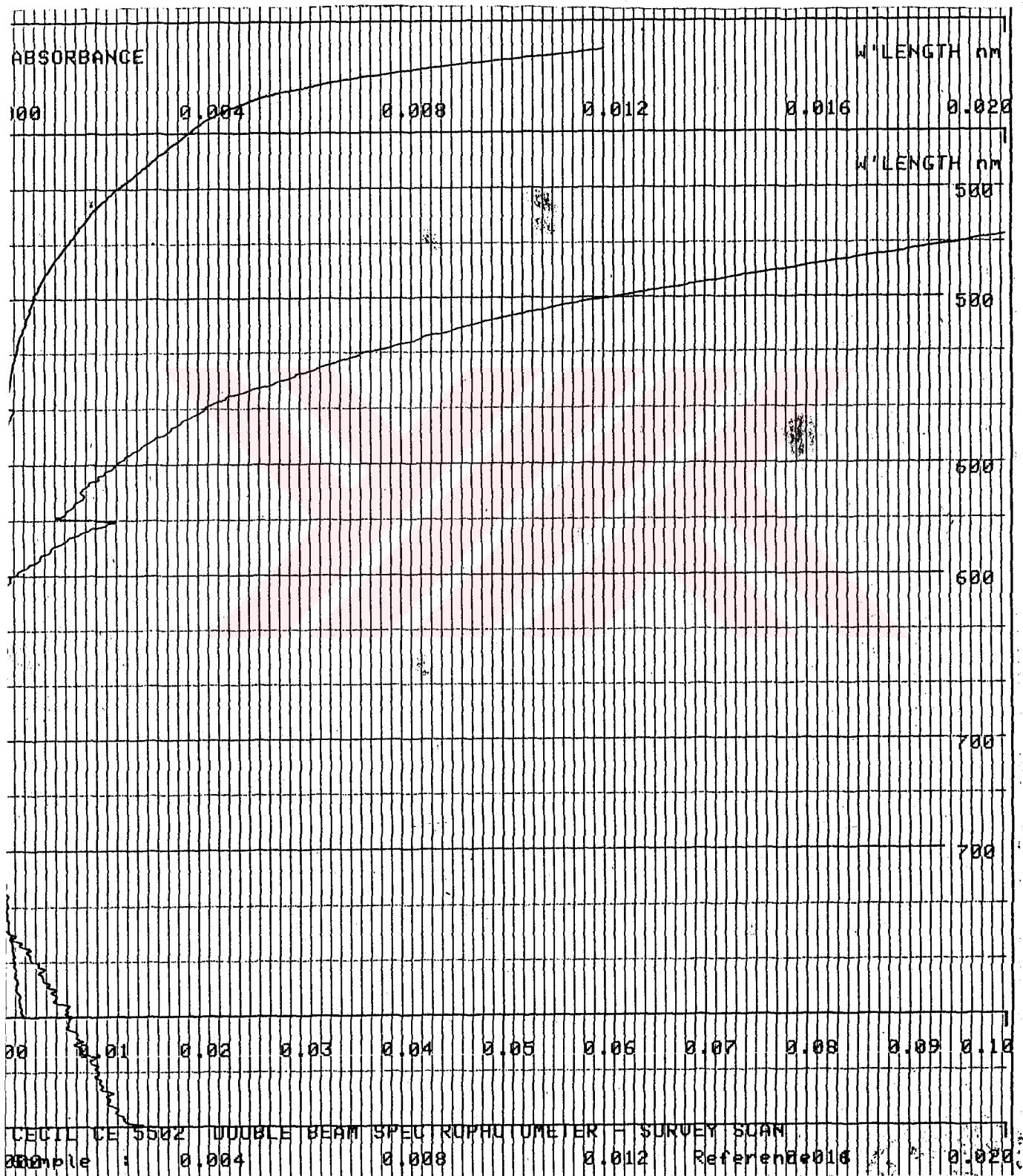
The figure is a Thermogravimetric Analysis (TGA) curve for the sample KH2AG. The y-axis represents the remaining weight percentage [%], ranging from 100.00 down to 0.00. The x-axis represents the temperature in degrees Celsius [C], ranging from 50 to 500. The curve shows a series of weight loss steps, each labeled with a temperature and a corresponding percentage loss. The steps occur at 282.4C (-3.74%), 314.9C (-6.80%), 355.0C (-5.63%), 412.6C (-11.14%), 450.2C (-23.10%), and 485.3C. The final weight loss step is labeled at 497.7C. The curve is plotted on a grid with major ticks every 50 units on the x-axis and every 10 units on the y-axis. A large, faint, diagonal watermark 'X' is visible across the center of the plot area.

Temperature [C]	Weight Loss [%]
282.4	-3.74
314.9	-6.80
355.0	-5.63
412.6	-11.14
450.2	-23.10
485.3	-
497.7	-

Ek 37 [Pb.(HMP).(H₂O)] Kompleksinin IR spektrumu.



Ek 38 [Pb.(HMP).(H₂O)] Kompleksinin UV spektrumu.



FILE NAME 342P3 .002

MEASURING CONDITIONS

SAMPLE NAME 342P3

SAMPLE SIZE 0.0000 g

SAMPLING INT 0.0000 sec

WC. DATE 960304/20

COMMENT

342P3

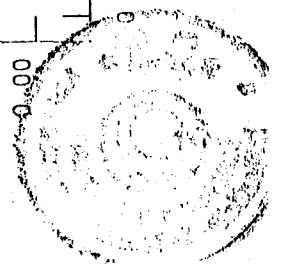
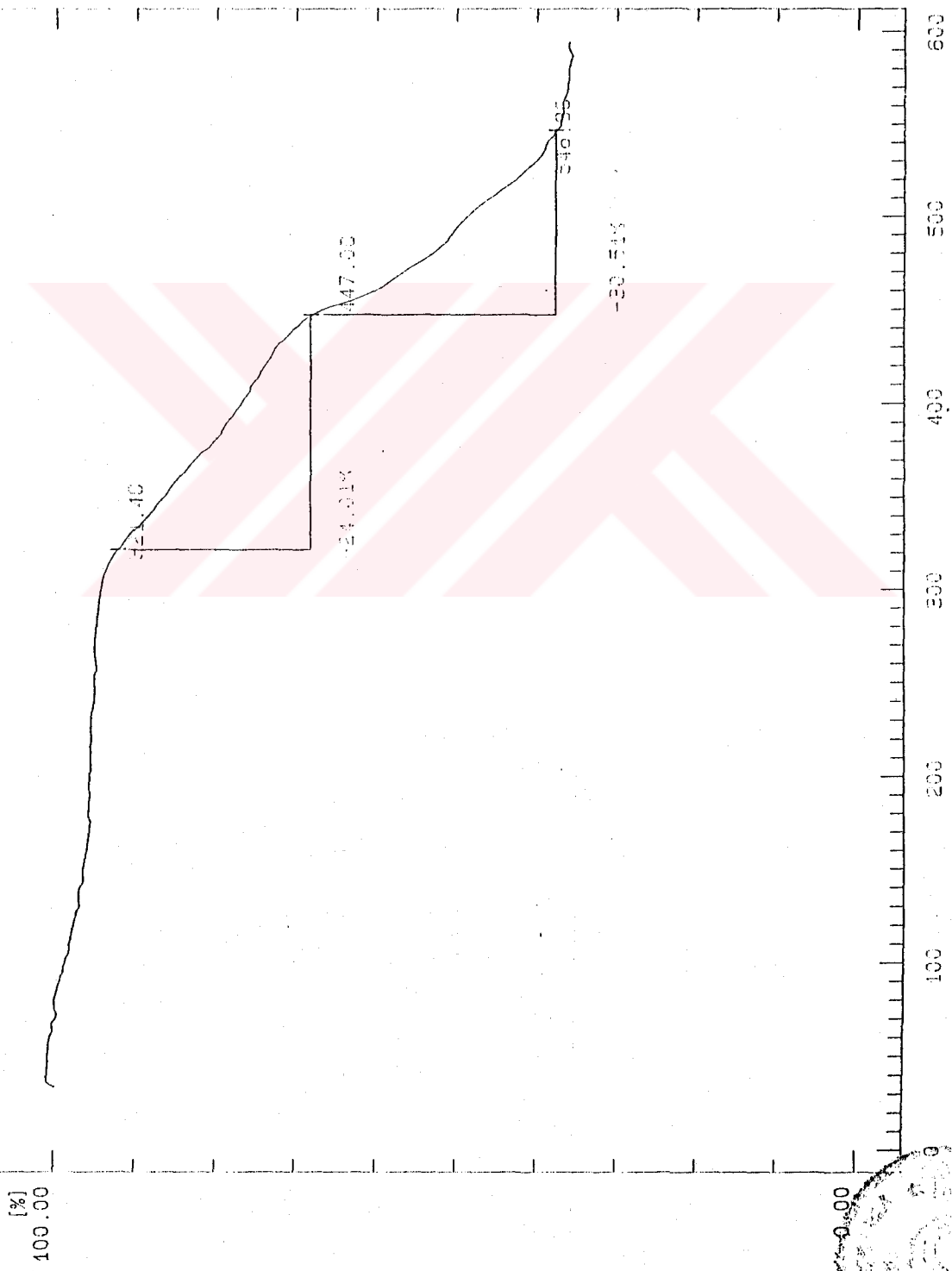
HEATING PROGRAM

RATE TEMP

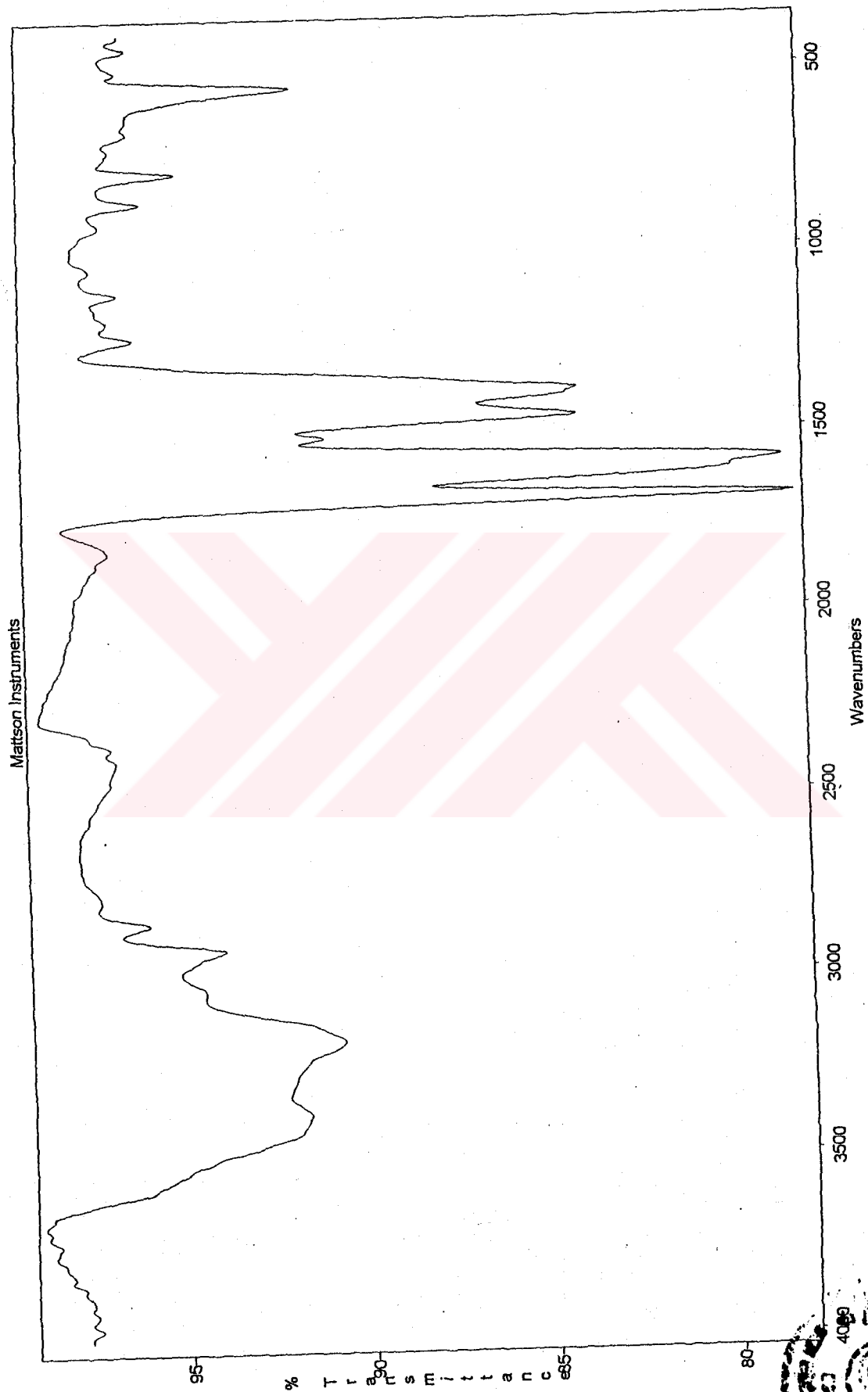
1 15.0 600.0

Ek 39 [Pb.(HMP).(H₂O)] Kompleksinin TGA spektrumu.

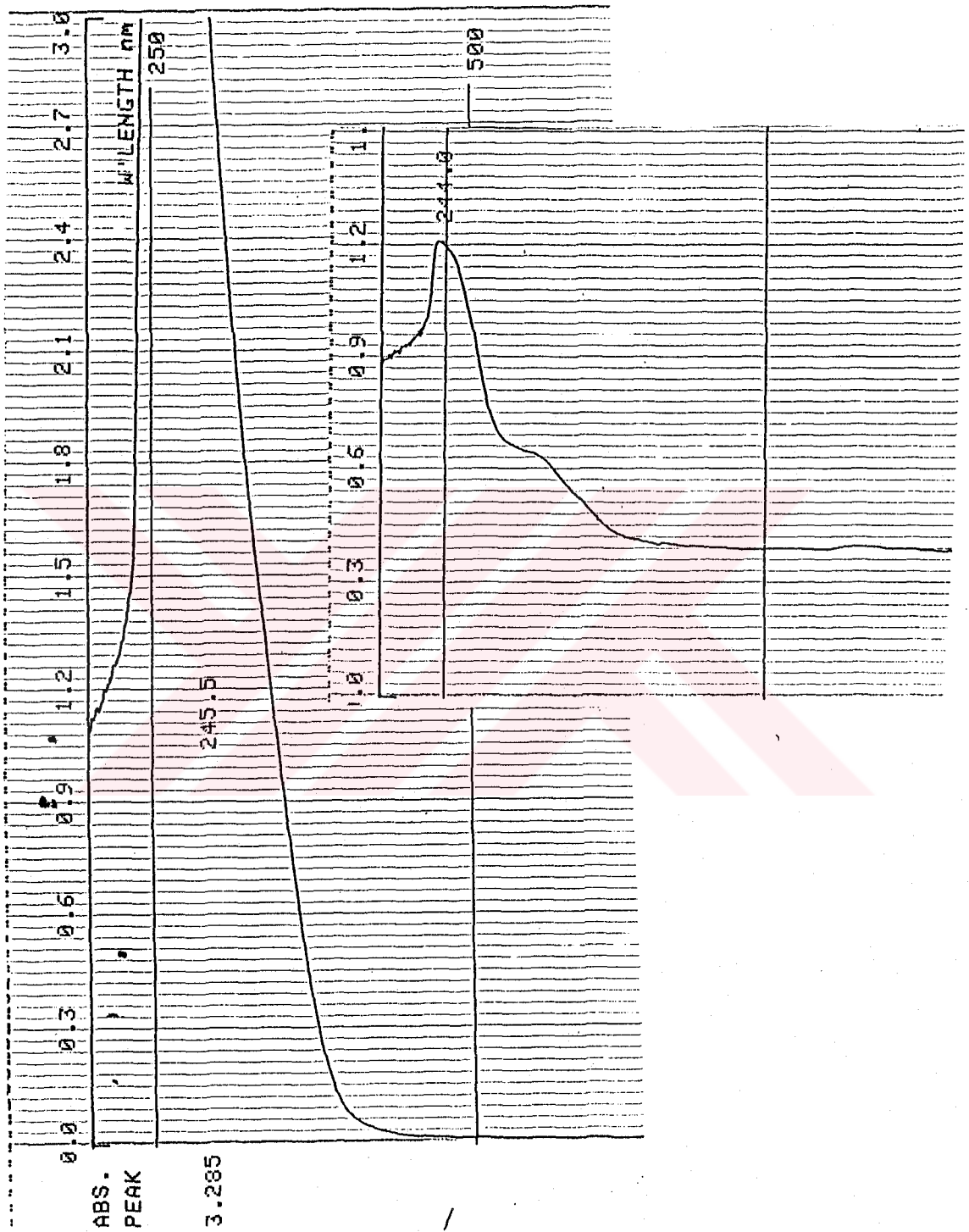
SHIMADZU



Ek 40 $[\text{Mn}(\text{NPH})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin IR spektrumu.



Ek 41 $[\text{Mn}(\text{NPH})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin UV spektrumu.



HERMAL ANALYSIS DATA

DATE 96/02/16

FILE NAME KH4MN .000

MEASURING CONDITION
SAMPLE NAME KH4MN
SAMPLE SIZE 0.360 g
SYNTHESIS INT 10.0 sec
ACC. DATE 96/02/12

COMMENT

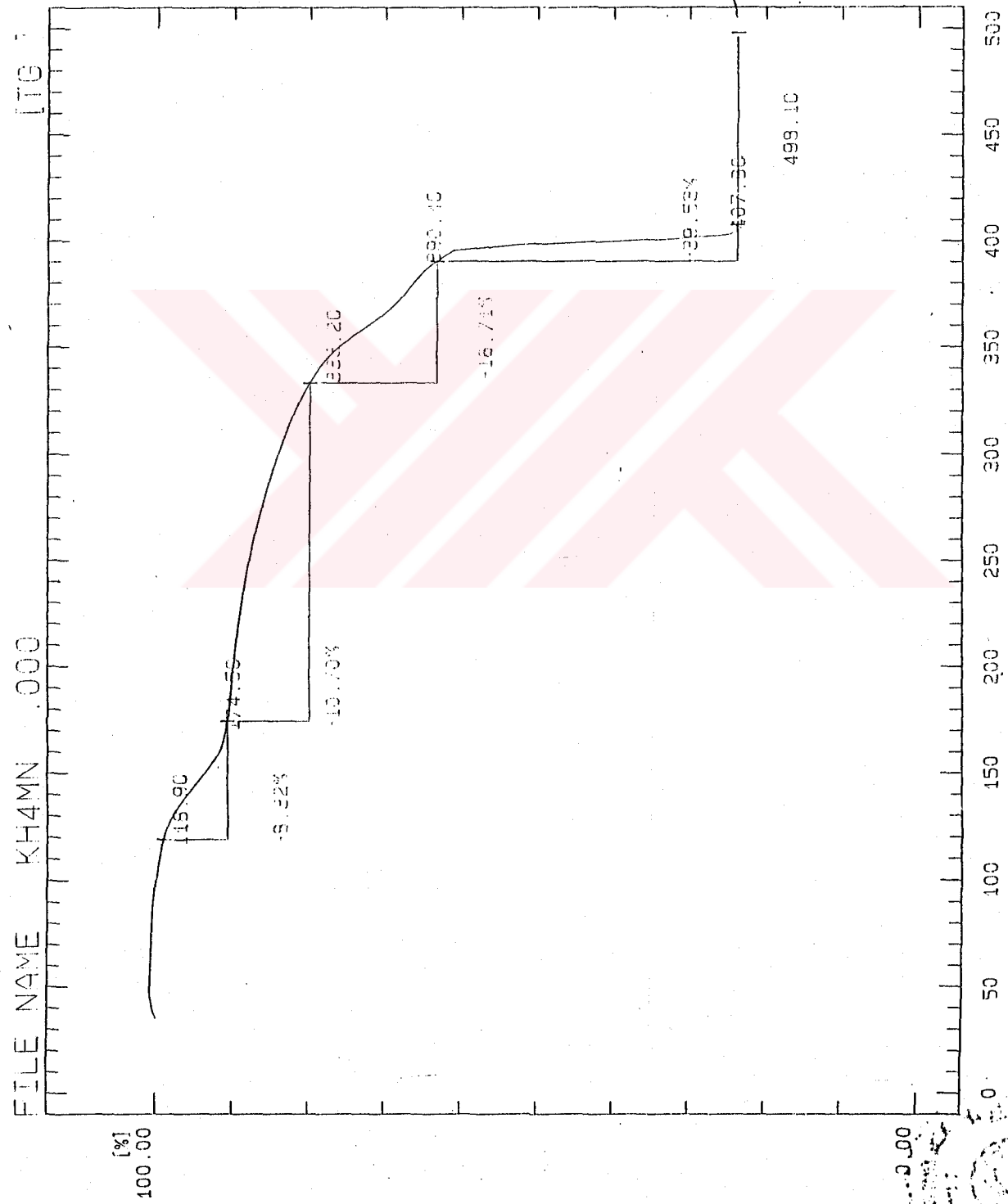
KH4MN

HEATING PROGRAM

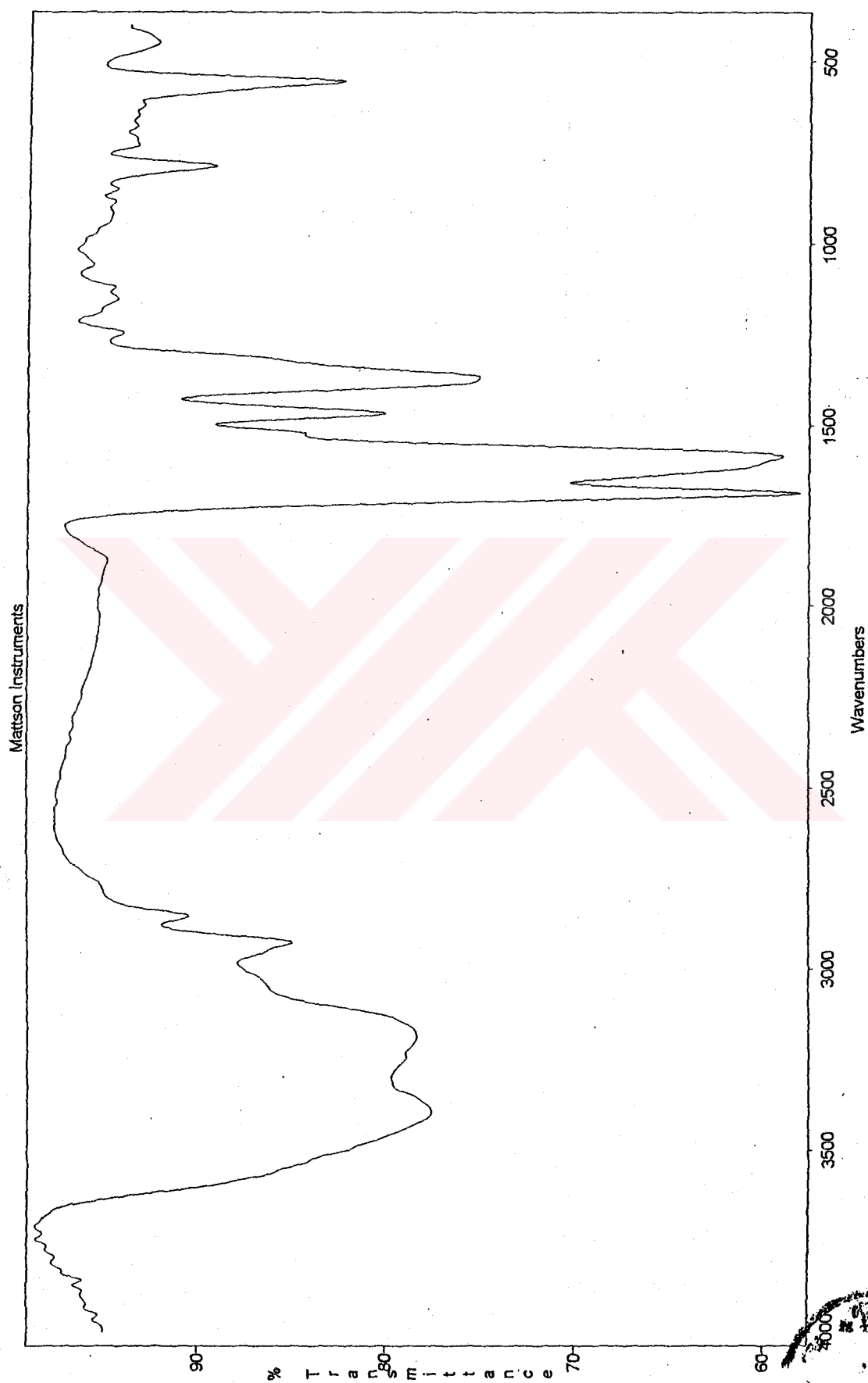
RATE TEMP
1 15.0 500.0

Ek 42 $[\text{Mn}(\text{NPH})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin TGA spektrumu.

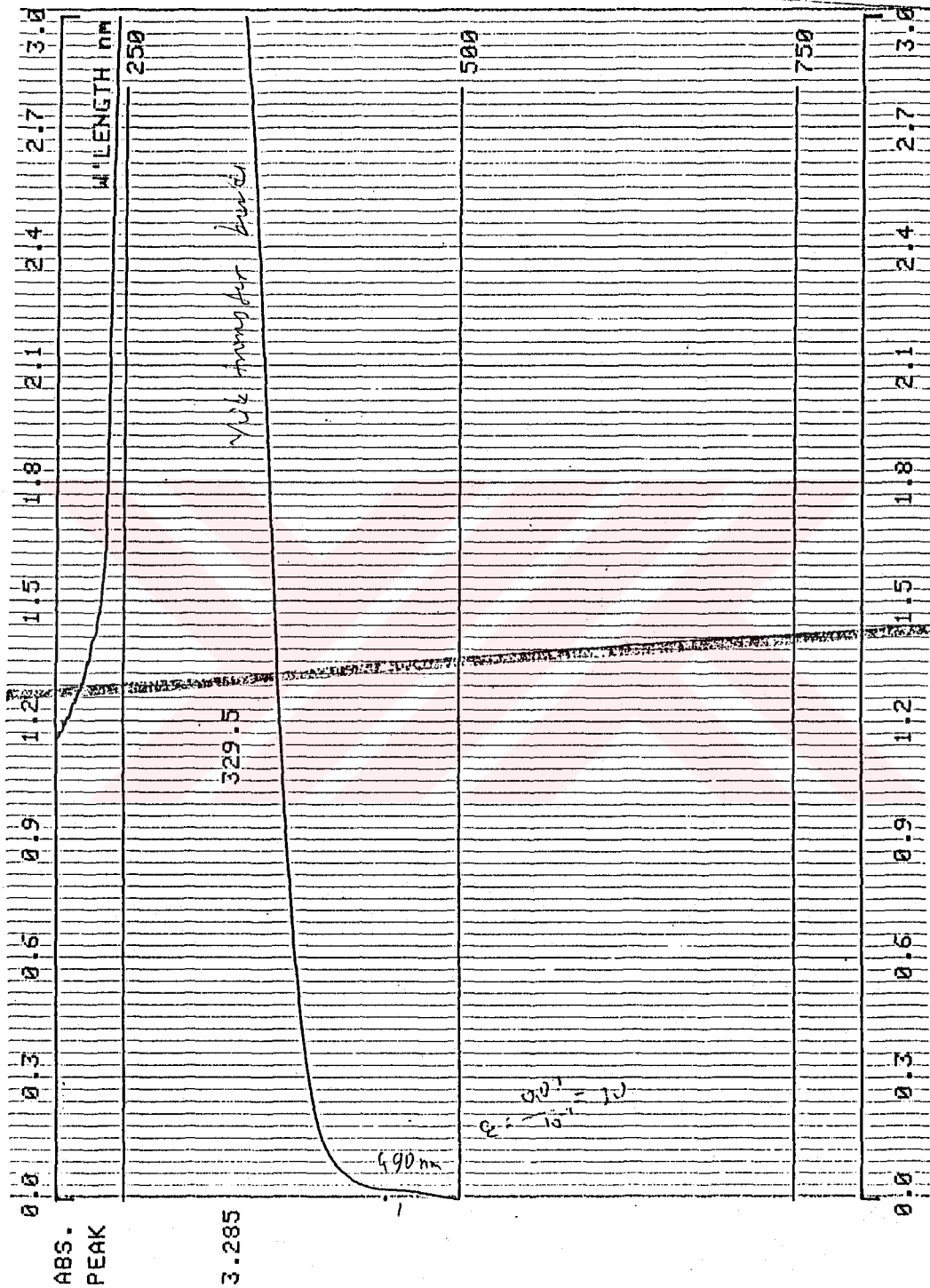
SHIMADZU



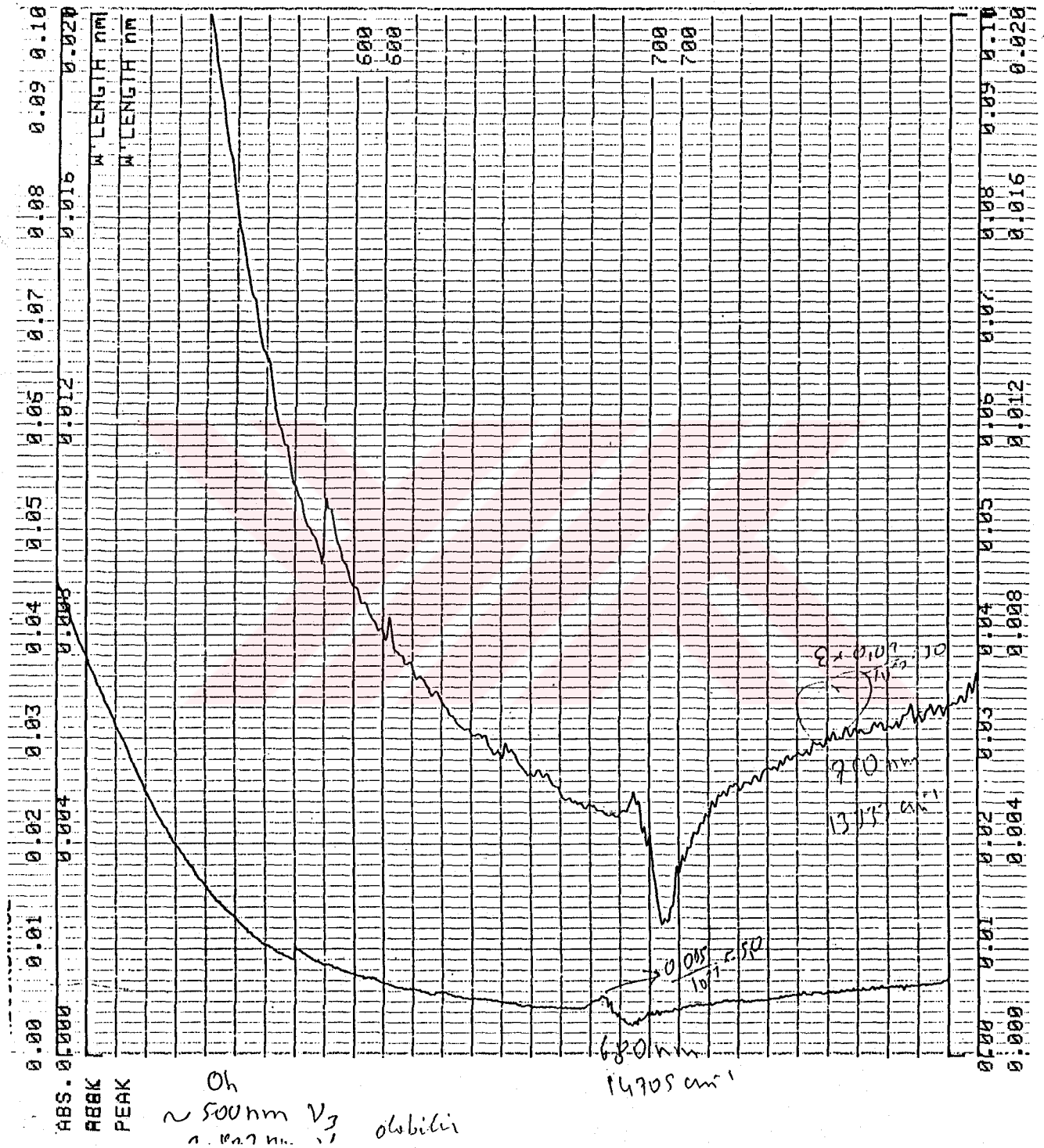
Ek 43 $[\text{Co}(\text{NP})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin IR spektrumu.



Ek 44 (a) $[\text{Co}(\text{NP})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin UV spektrumu.



Ek 44 (b) $[\text{Co}(\text{NP})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin UV spektrumu.



[TG]

FILE NAME K4400 000

MEASURING CONDITIONS
SAMPLE NAME K4400
SAMPLE SIZE 4.640 g
SAMPLING INT 10.0 s
ACC. DATE 96/02/12

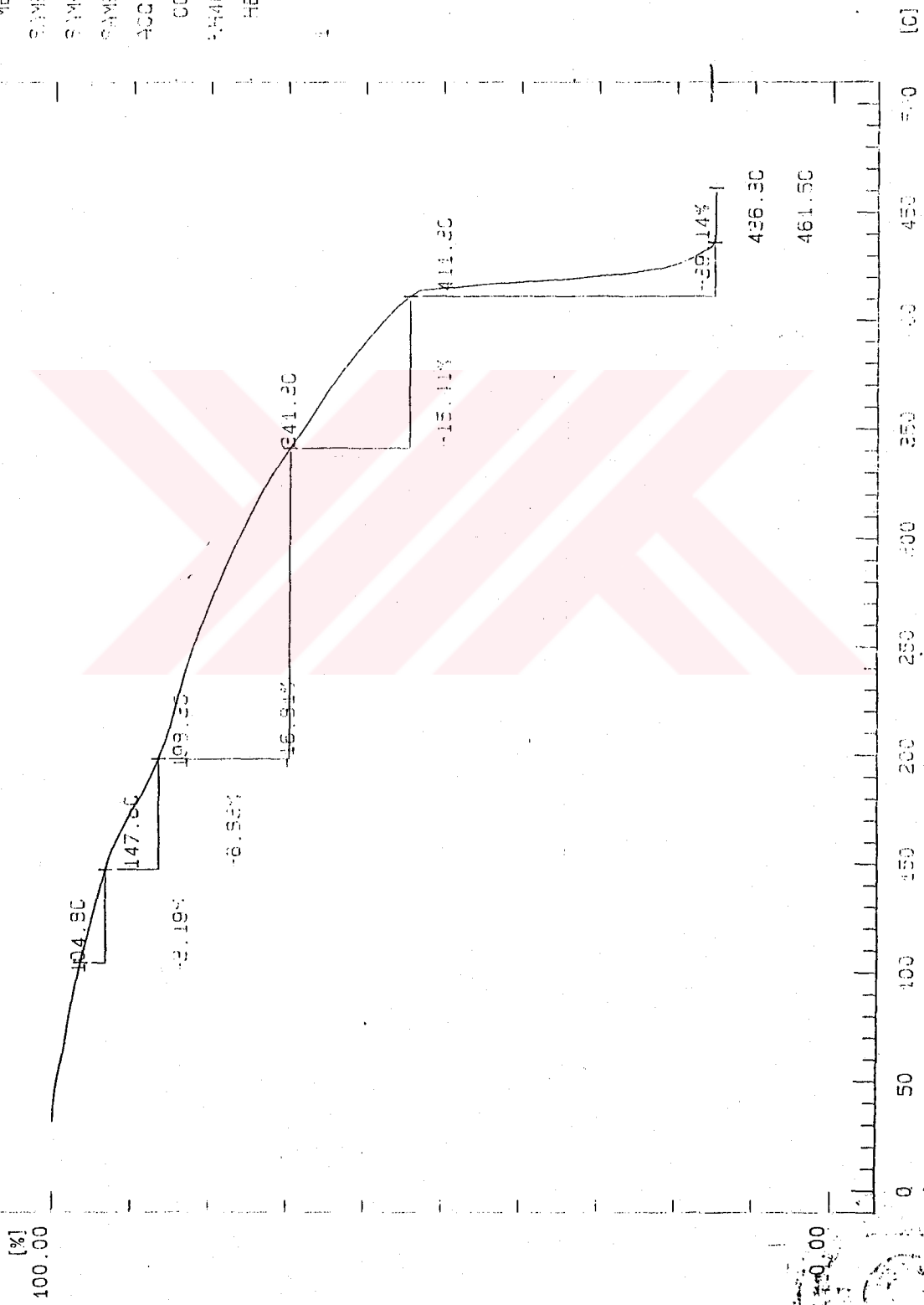
COMMENT

K4400

HEATING PROGRAM

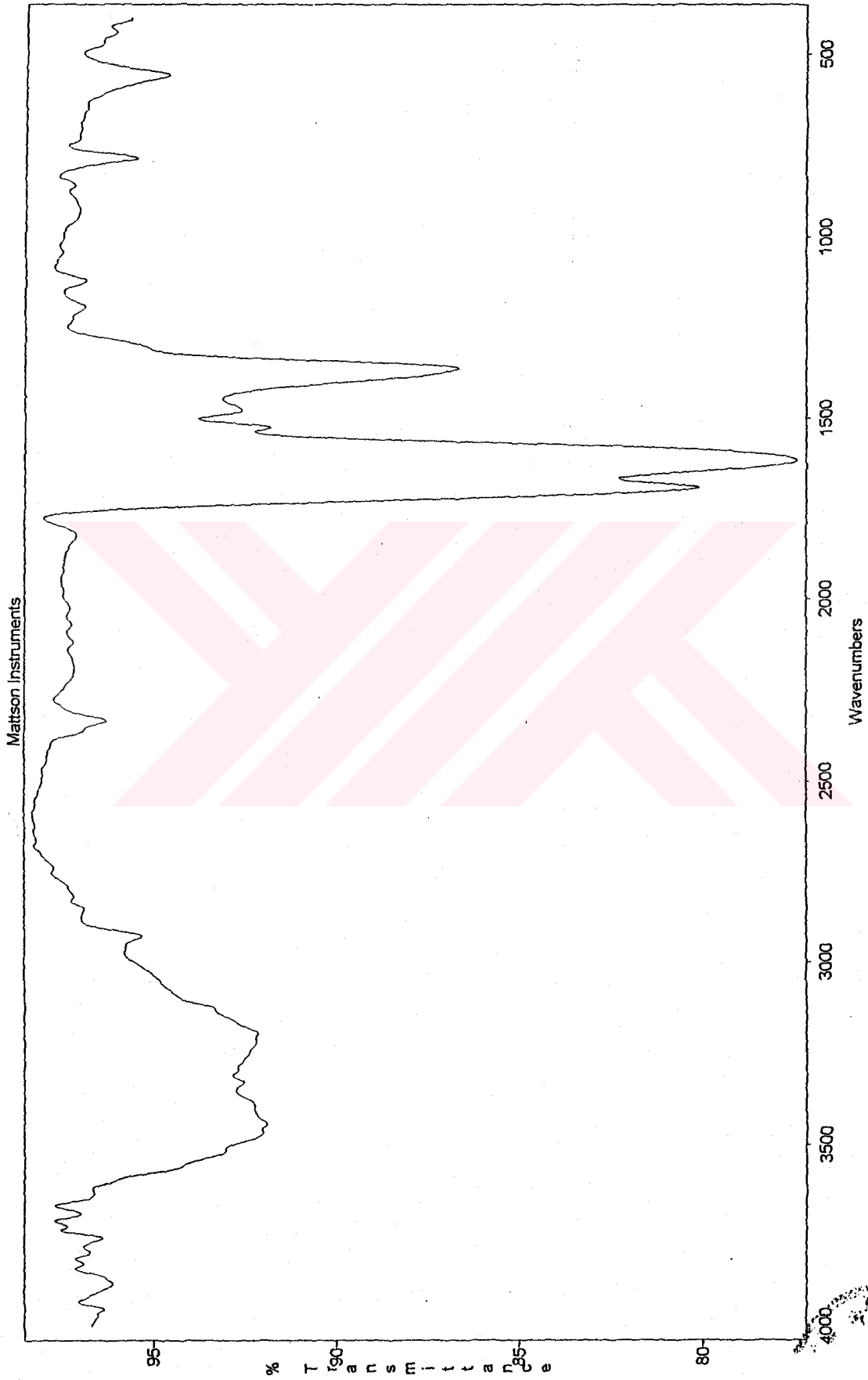
RATE 0
TEMP 0

Ek 45 [Co(NP).(H₂O)₃].H₂O Kompleksinin TGA spektrumu.

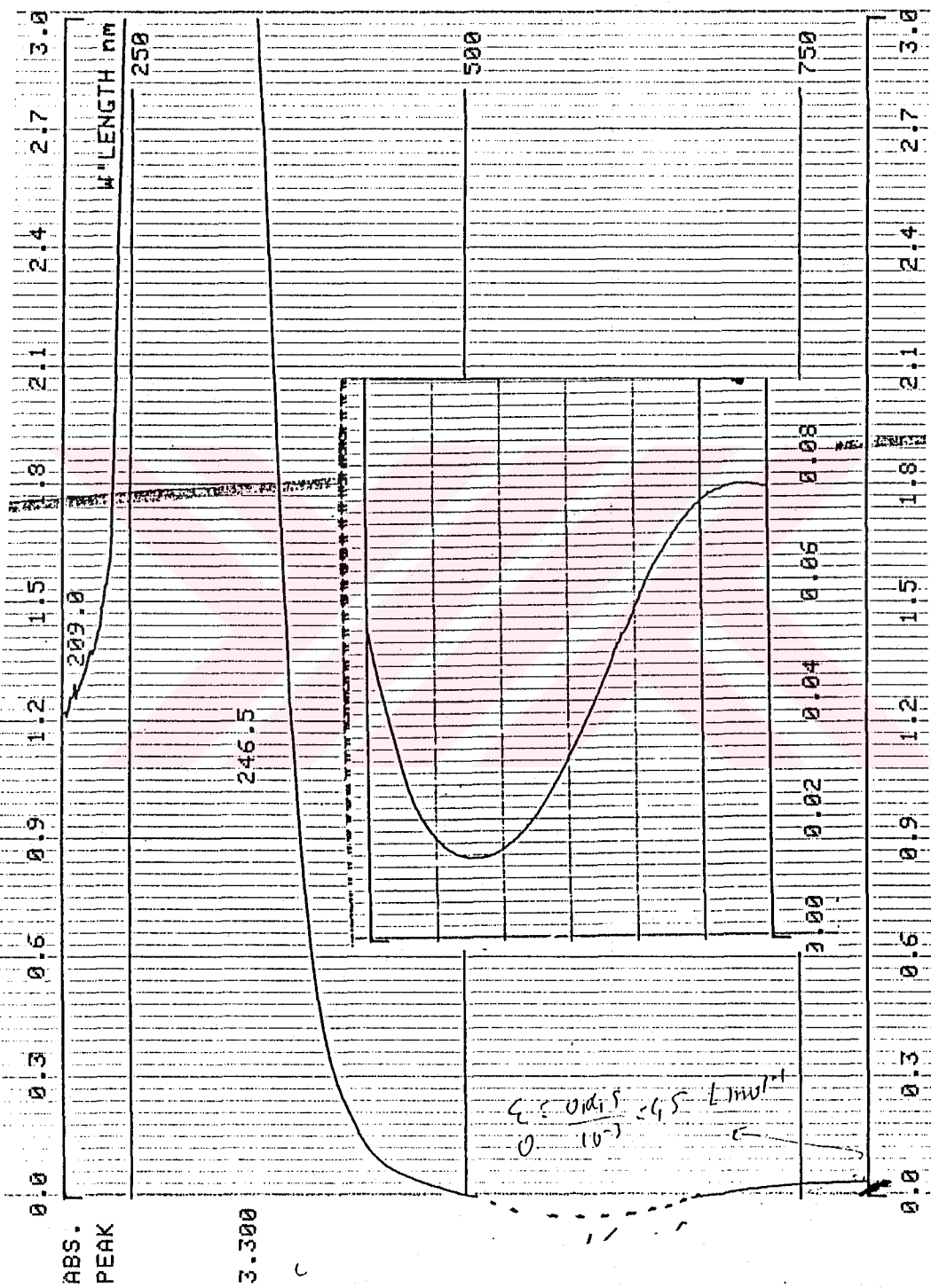


SHIMADZU

Ek 46 $[\text{Cu}(\text{NP})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin IR spektrumu.



Ek 47 [Cu.(NP)(H₂O)₃].H₂O Kompleksinin UV spektrumu.



INTERMIL HINHLIDIO UH1H

DATE 10/11/204

FILE NAME KH4CU 000

[TG]

MEASURING CONDITIONS
SAMPLE NAME KH4CU
SAMPLE SIZE 0.830 mg
SAMPLING IN 10.0 sec
ACQ. DATE 10/11/20

COMMENT

KH4CU

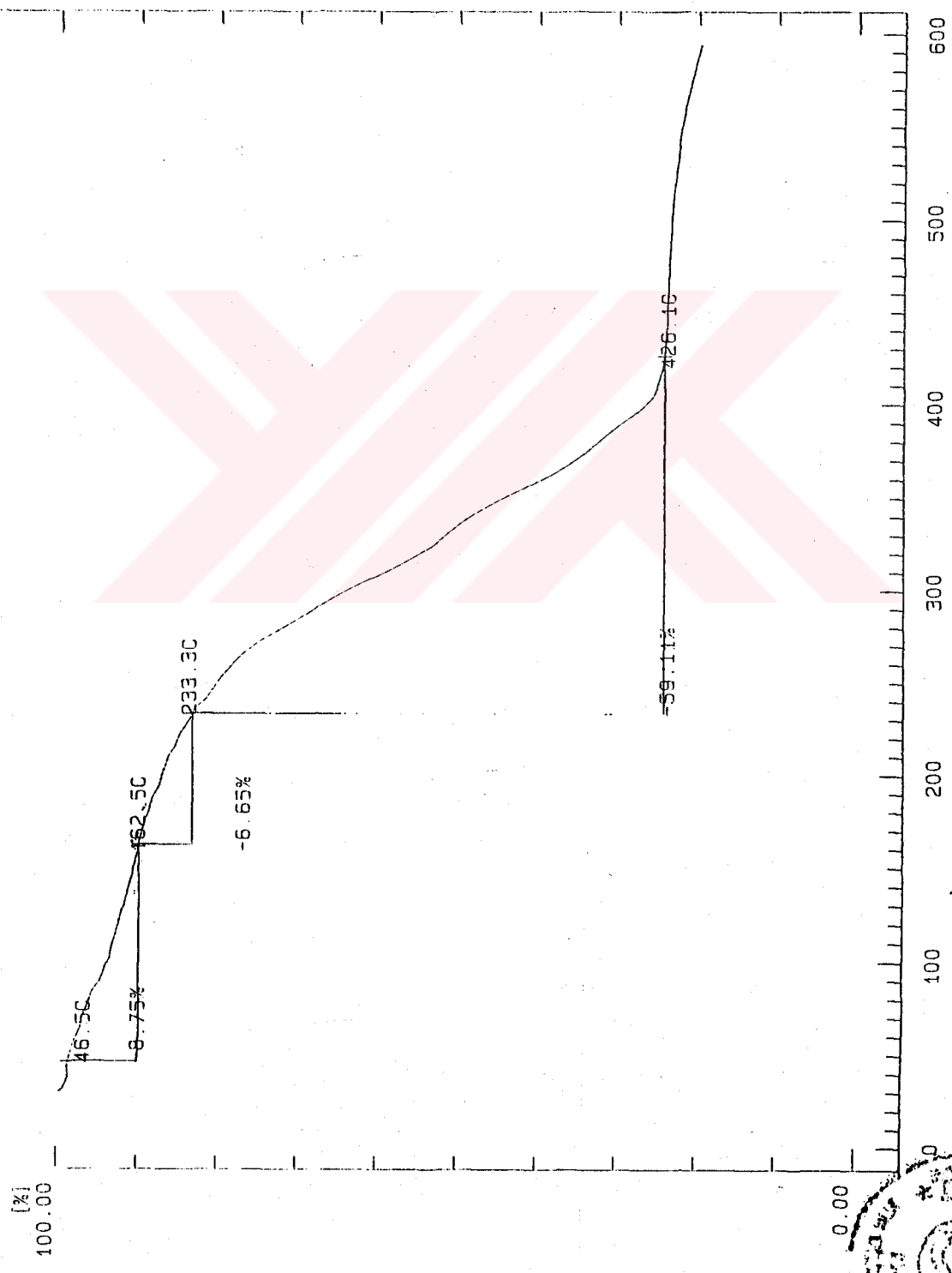
HEATING PROGRAM

RATE TEMP

1 15.0 600.0

Ek 48 [Cu.(NP)(H₂O)₃].H₂O Kompleksinin TGA spektrumu.

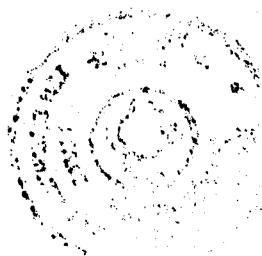
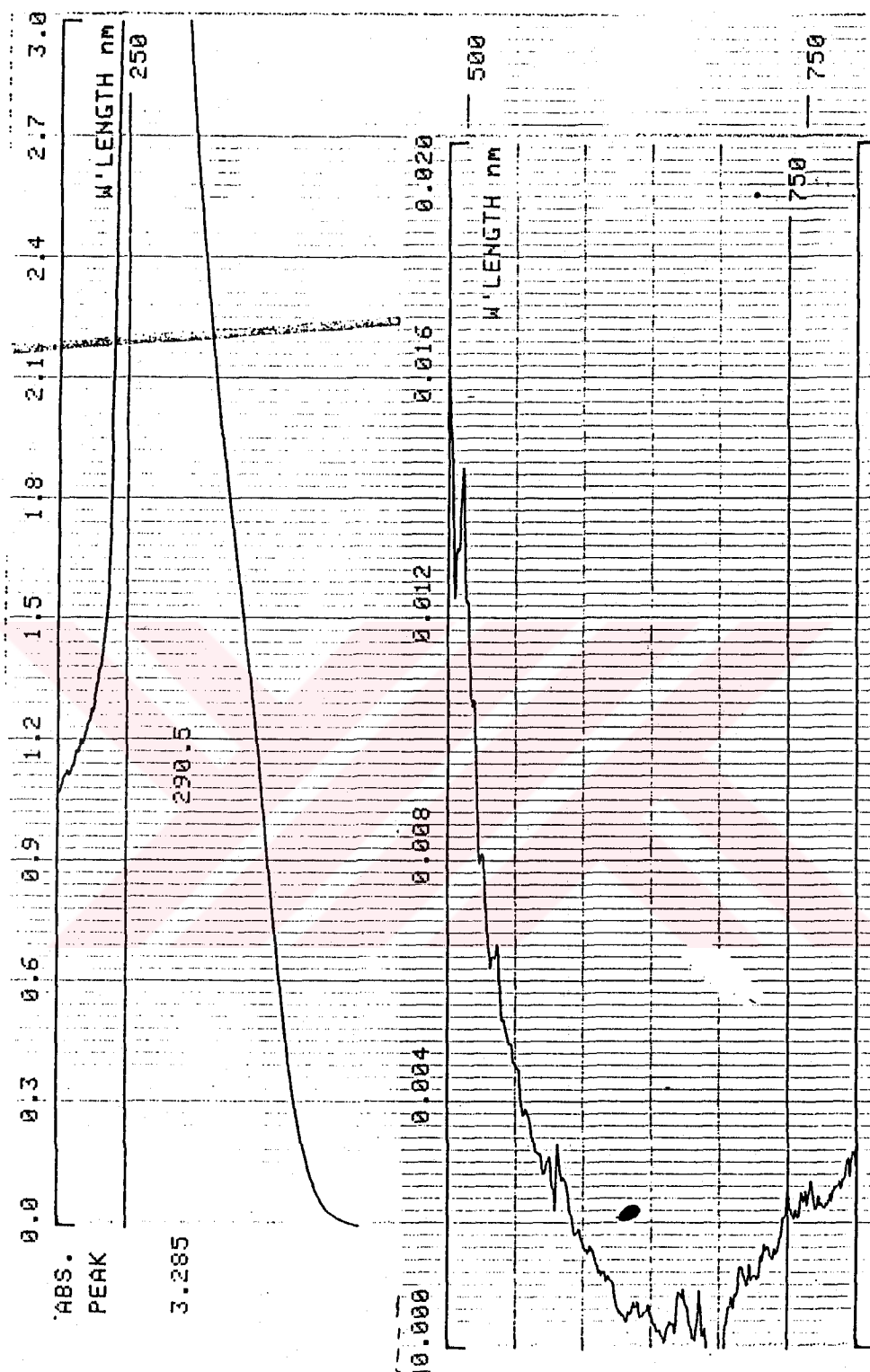
SHIMADZU



Ek 49 $[\text{Zn}(\text{NP})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin IR spektrumu.



Ek 50 $[\text{Zn}(\text{NP})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin UV spektrumu.



DATE 10/11/2014.

INTERNAL ANALYSIS UNIT

FILE NAME KH4ZN 000

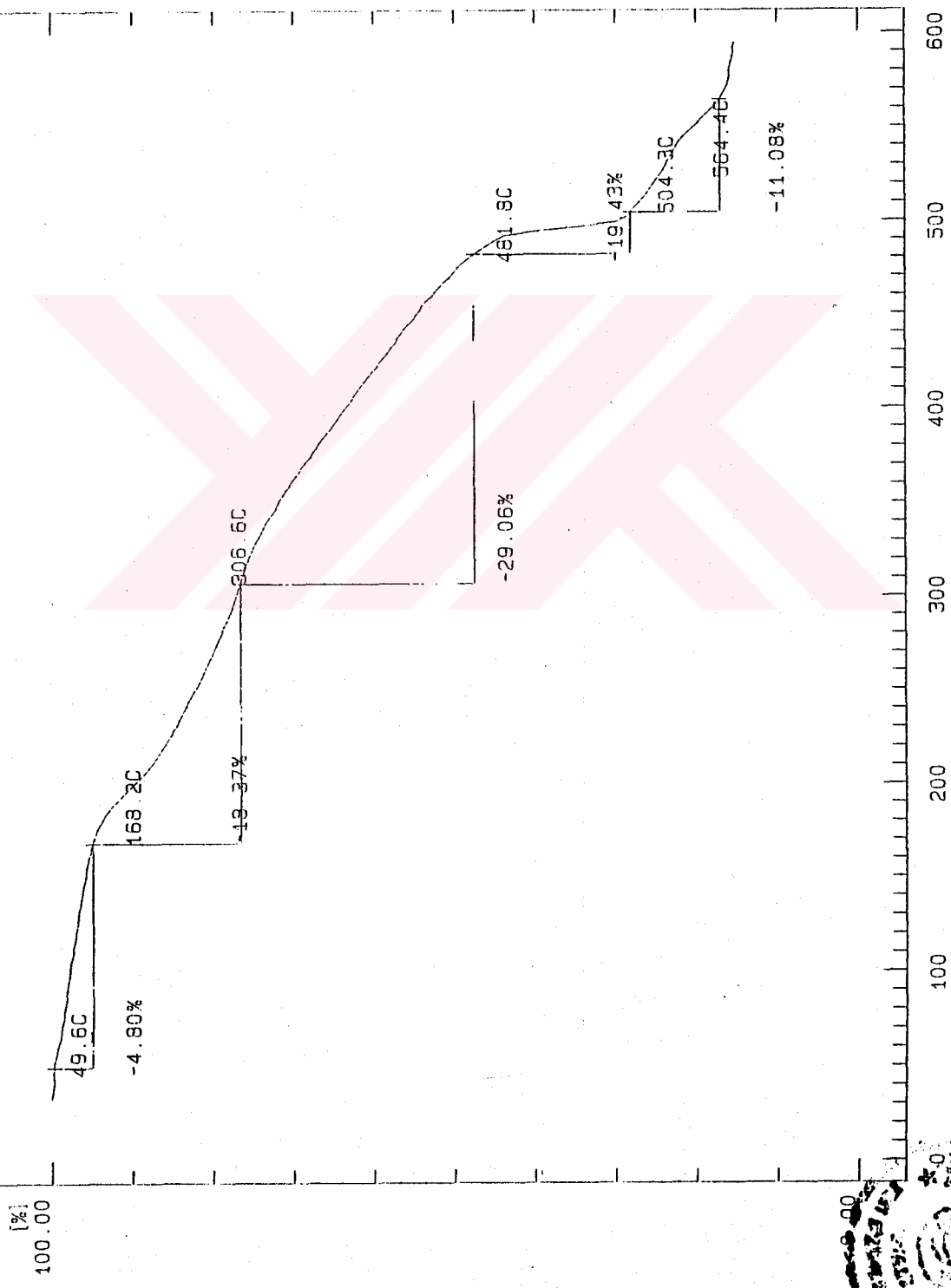
[TG]

MEASURING CONDITIONS
SAMPLE NAME KH4ZN
SAMPLE SIZE 3.240 mg
SAMPLING INT 10.0 sec
ACQ. DATE 10/11/20

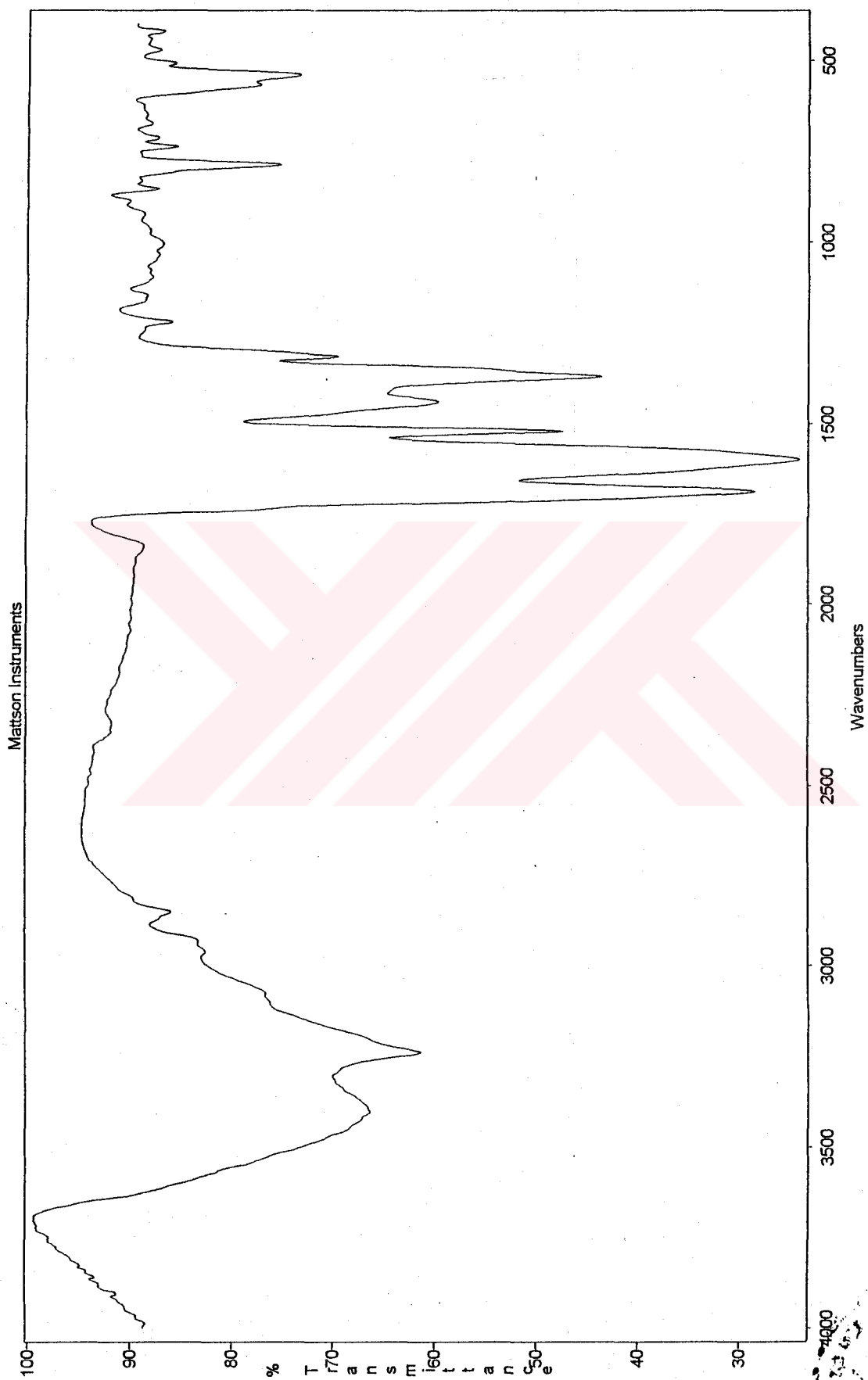
Ek 51 [Zn.(NP)(H₂O)].H₂O Kompleksinin TGA spektrumu.

COMMENT
KH4ZN
HEATING PROGRAM
RATE TEMP
1 15.0 600.0

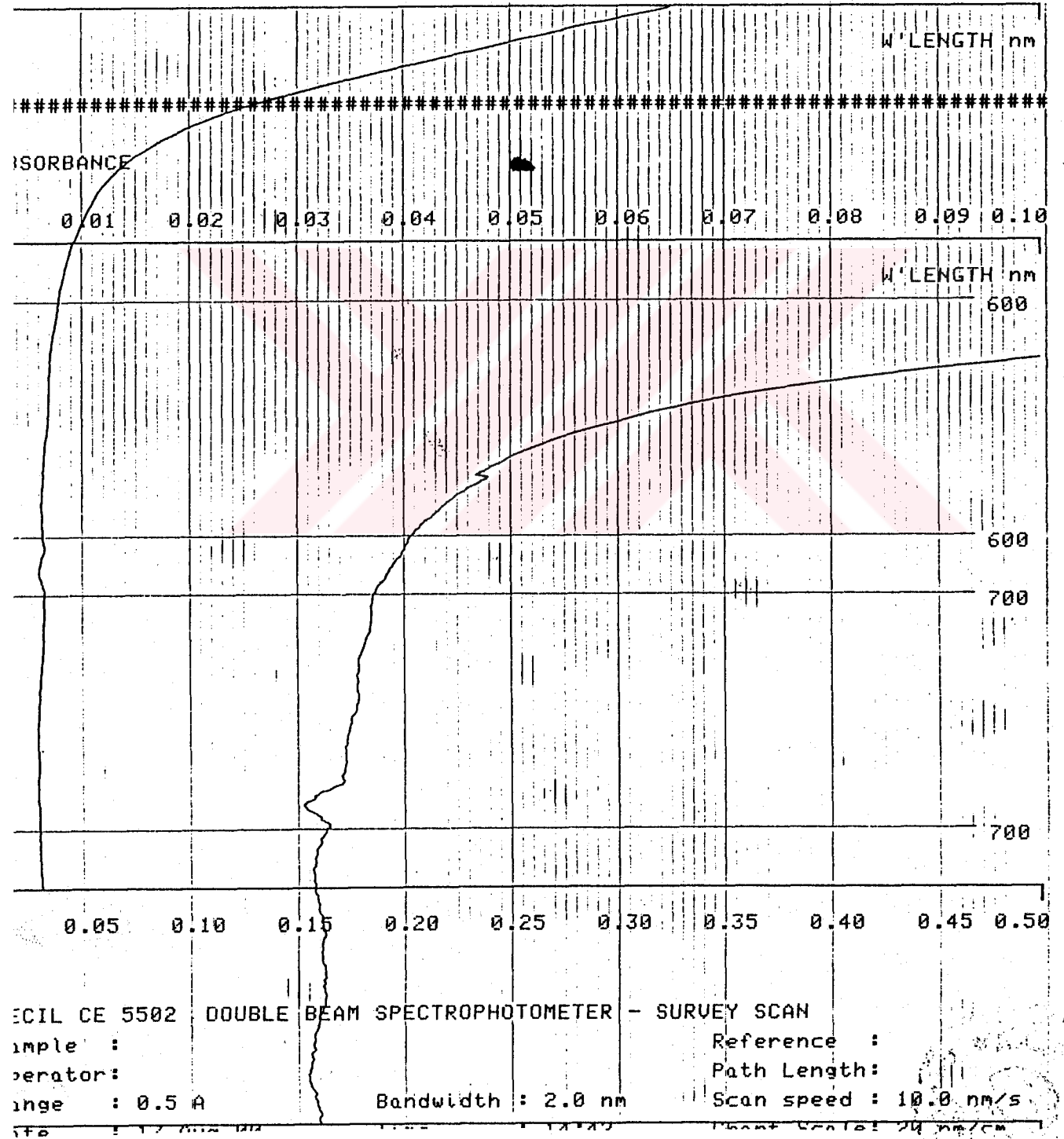
SHIMADZU



Ek 52 [Ag(NPH).H₂O] Kompleksinin IR spektrumu.



Ek 53 [Ag(NPH).H₂O] Kompleksinin UV spektrumu.



DATE: 2004-12-14

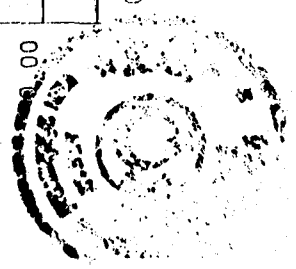
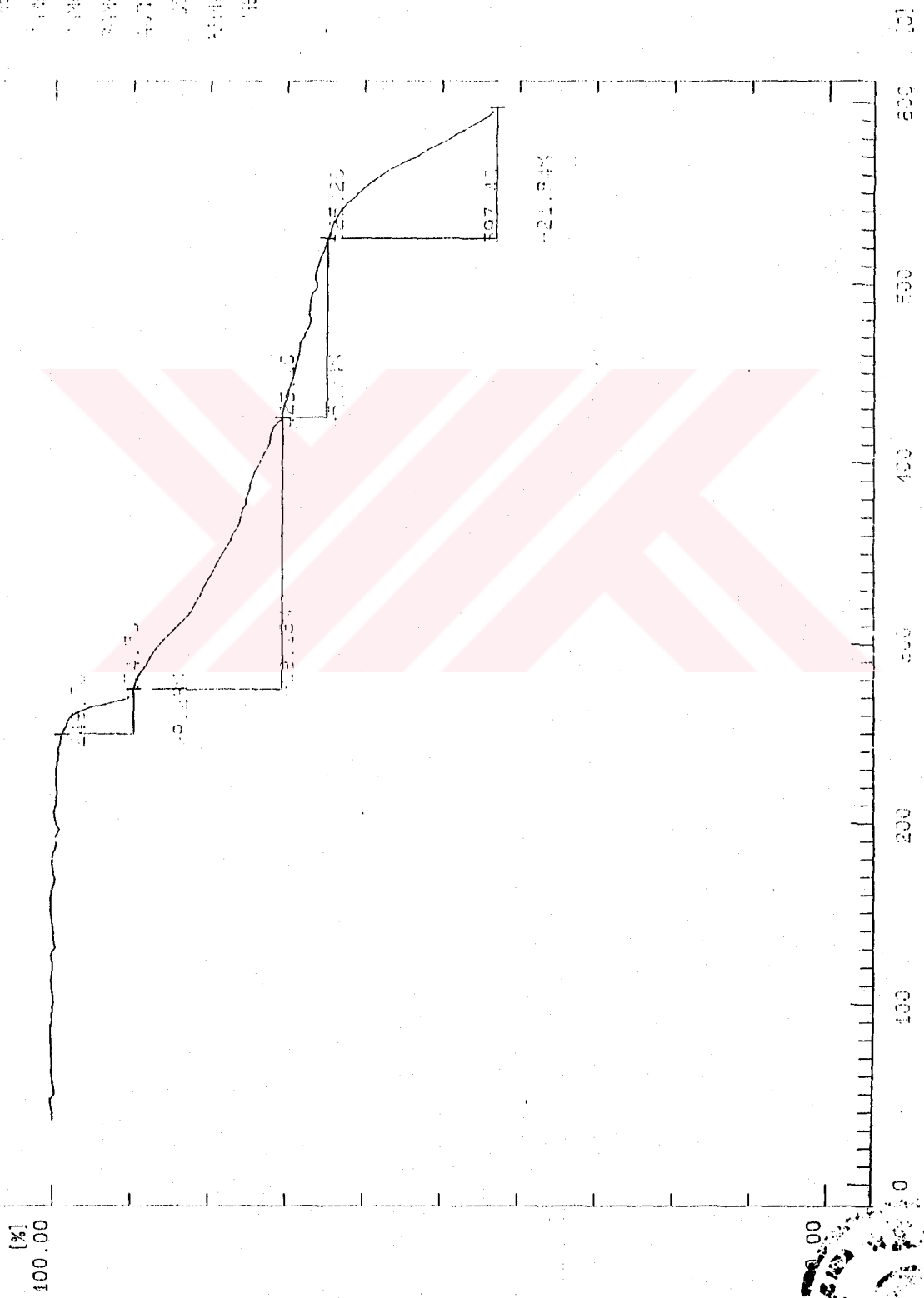
FILE NAME: 20041214000

TESTING CONDITIONS
START TIME: 10:10
START DATE: 2004-12-14
START WEIGHT: 1.970 g
STARTING POINT: 100.00
END DATE: 2004-12-14
END TIME: 10:10
END WEIGHT: 1.970 g

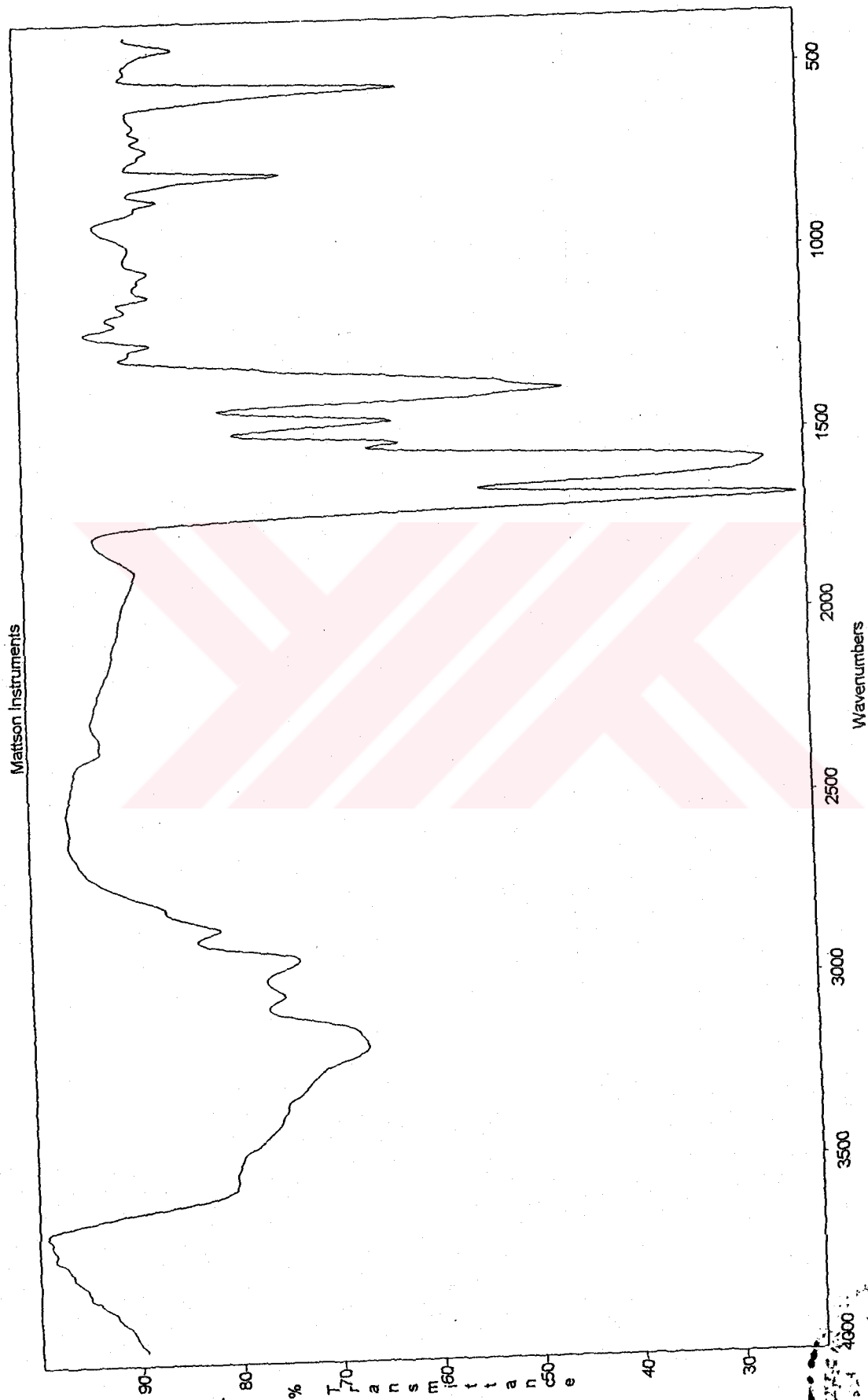
Ek 54 [Ag(NPH).H₂O] Kompleksinin TGA spektrumu.

TESTING PROGRAM
RATE: 10°C/min
TEMP: 600.00

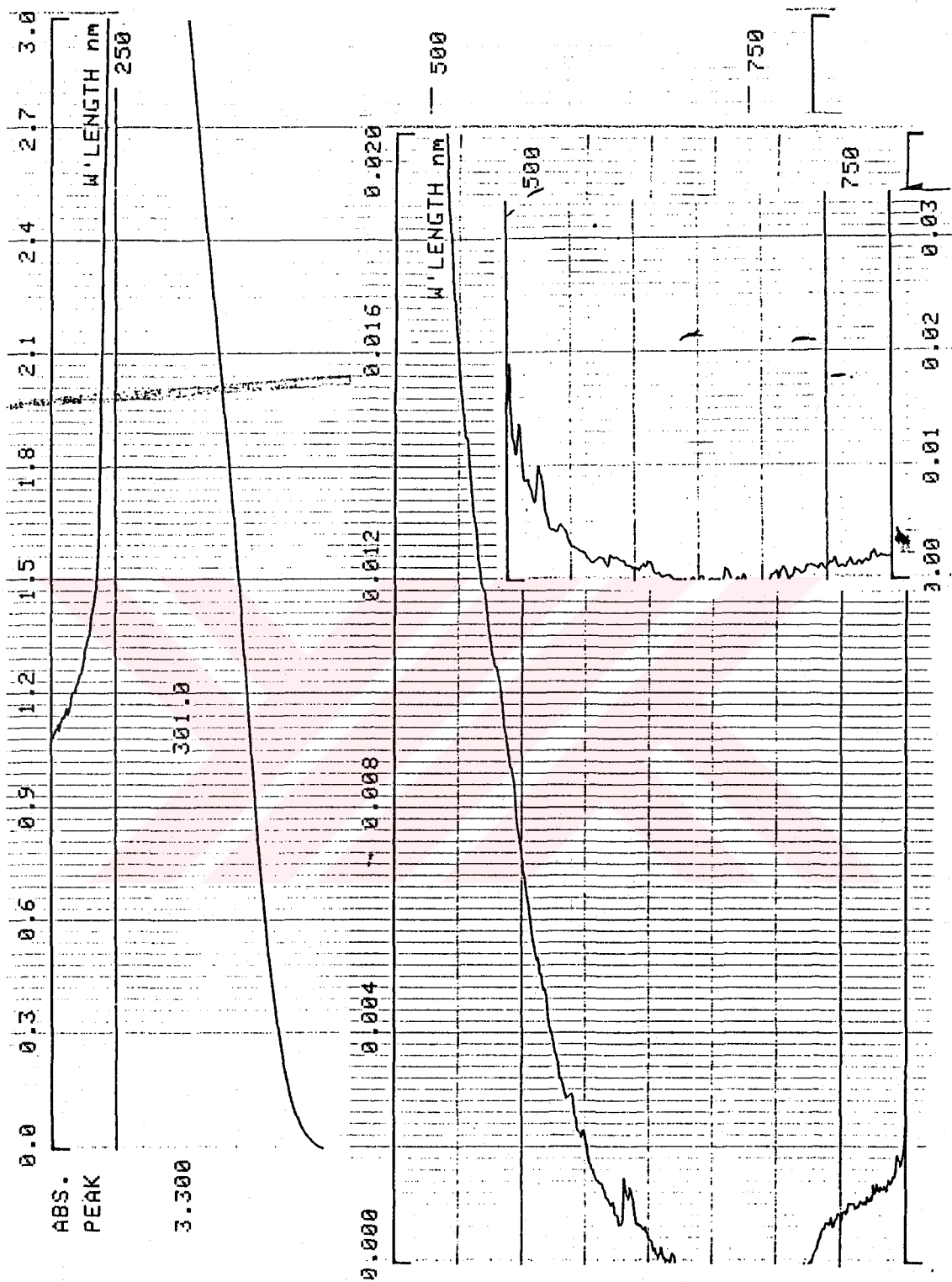
SHIMADZU



Ek 55 [Cd.(NP).(H₂O)₂] Kompleksinin IR spektrumu.



Ek 56 [Cd.(NP).(H₂O)₂] Kompleksinin UV spektrumu.



—
—
—
—

FILE NAME	KH4CD	.000

ACQ.	DATE	STATION	TIME	SEC	COORD	NAME	POSITIONS
4.910					4.910		
10.0					10.0		
96/02/12					96/02/12		

1. ...
2. ...
3. ...
4. ...
5. ...
6. ...
7. ...
8. ...

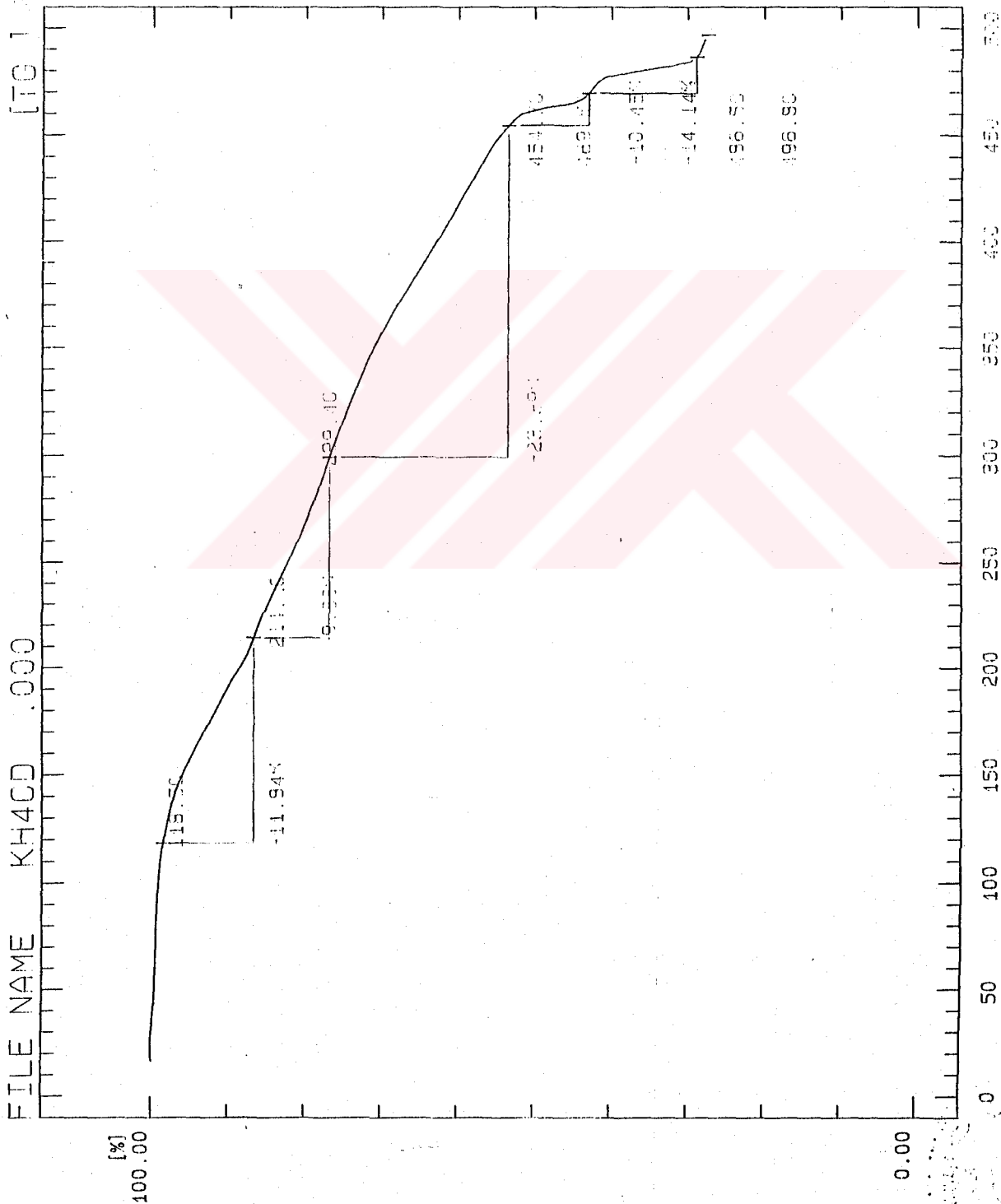
0
0
7
.
.
.

2000

0.450

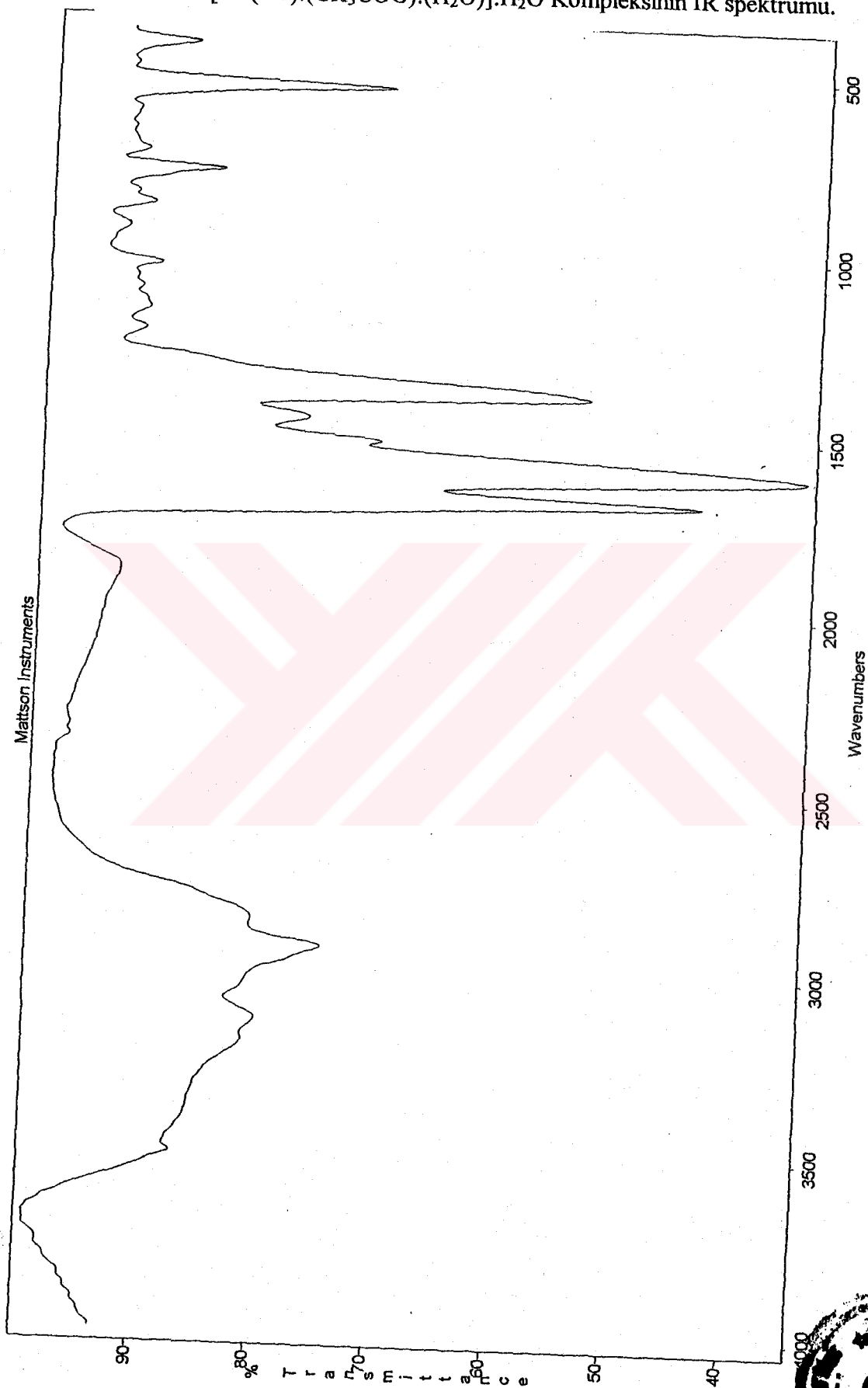
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

Ek 57 $[\text{Cd}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksinin TGA spektrumu.

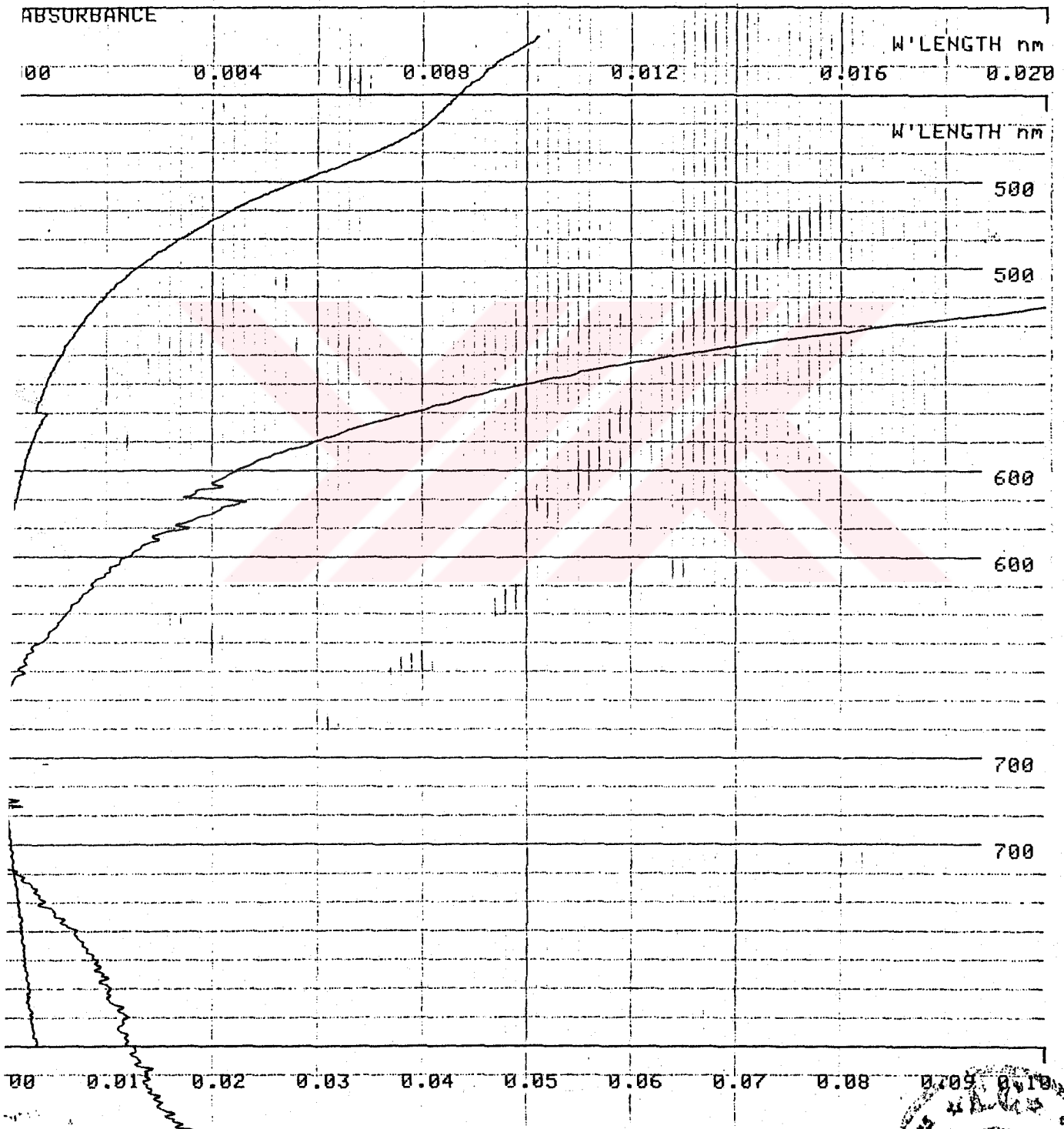


SHIMADZU

Ek 58 $[\text{Pb}(\text{NP})\cdot(\text{CH}_3\text{COO})\cdot(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin IR spektrumu.



Ek 59 [Pb.(NP).(CH₃COO).(H₂O)].H₂O Kompleksinin UV spektrumu.



FILE NAME 944PB 000

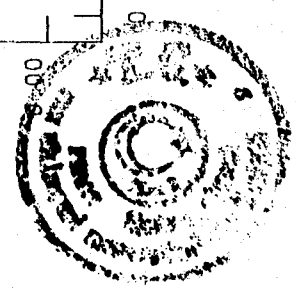
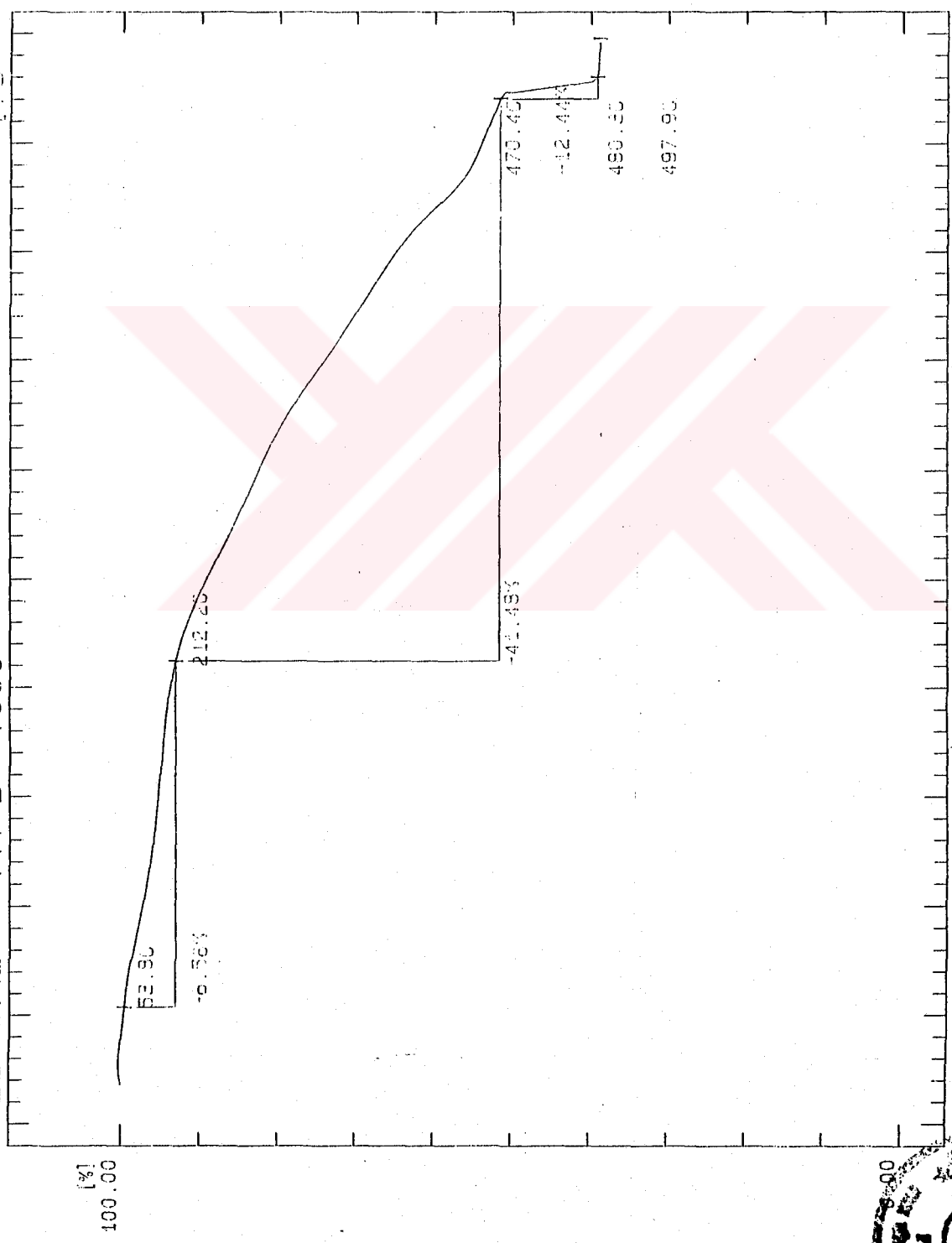
ITC

MEASURING CONDITIONS
SAMPLE NAME 50MBE
STARTING T 100 5.540 60
ENDING T 500.0 500.0
DATE 98 02 10

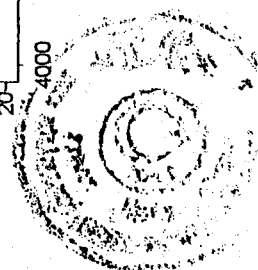
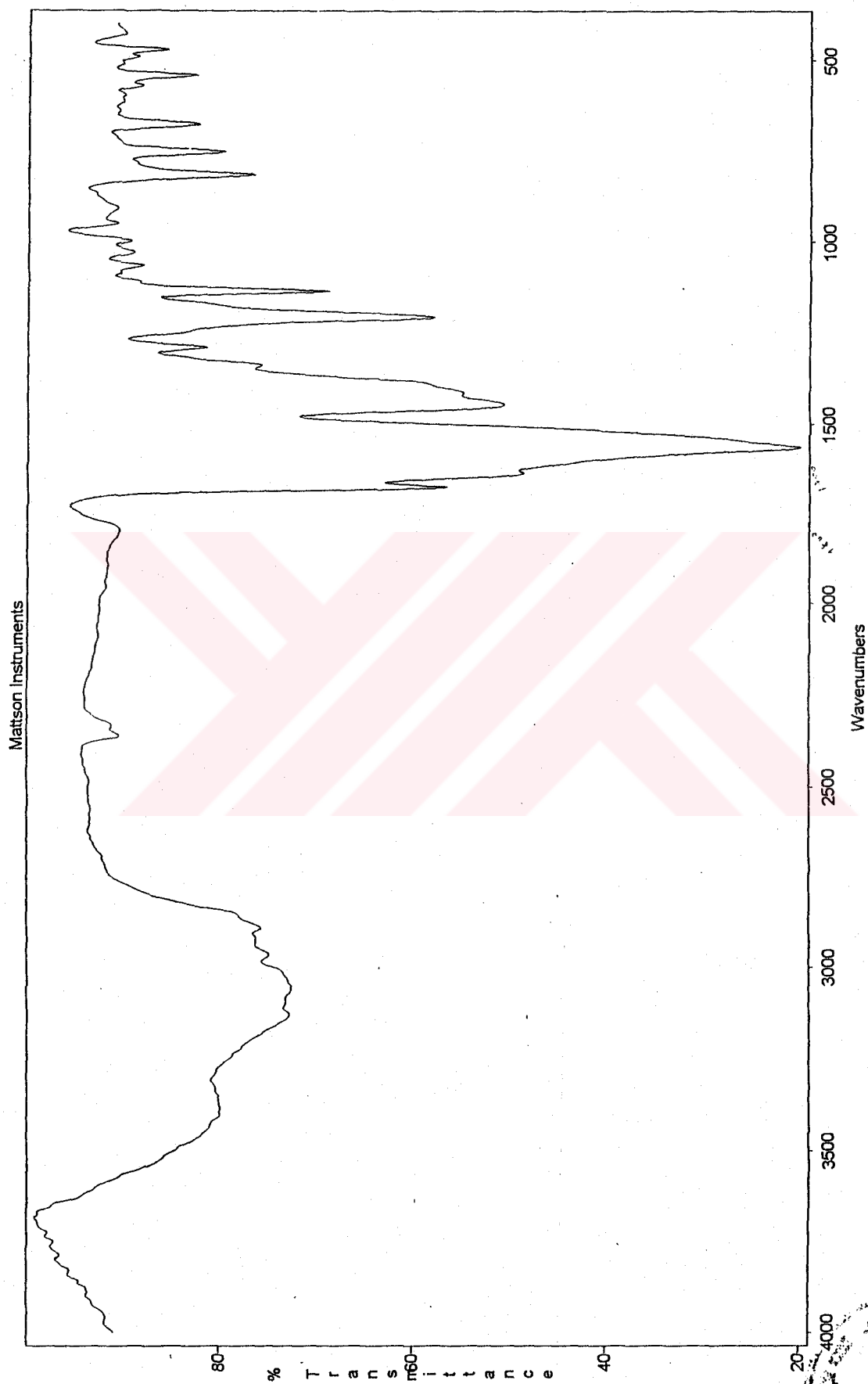
Ek 60 [Pb.(NP).(CH₃COO).(H₂O)].H₂O Kompleksinin TGA spektrumu.

HEATING PROGRAM
RATE TEMP
1 15.0 500.0

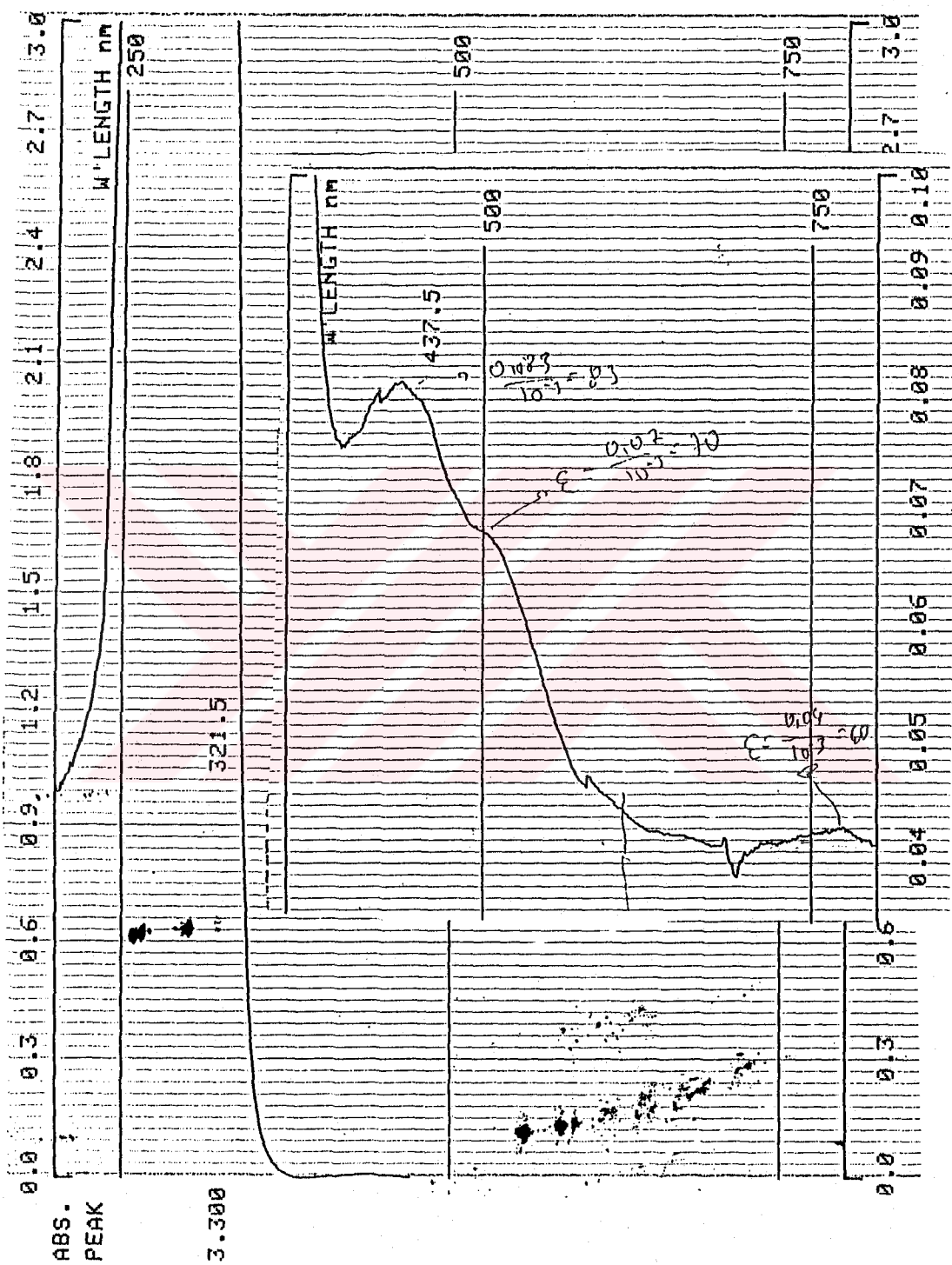
SHIMADZU



Ek 61 $[\text{Co}_2(\text{HTP})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin IR spektrumu.



Ek 62 $[\text{Co}_2(\text{HTP})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin UV spektrumu.



DATE 96/02/10

FILE NAME RY1001.D000

ITC

RY1001.D000

MEASURING CONDITIONS

SAMPLE NAME RY1001

SAMPLE SIZE 4.900 g

SAMPLING INT 10.0 sec

ACC. DATE 96/02/11

COMMENT

RY1001

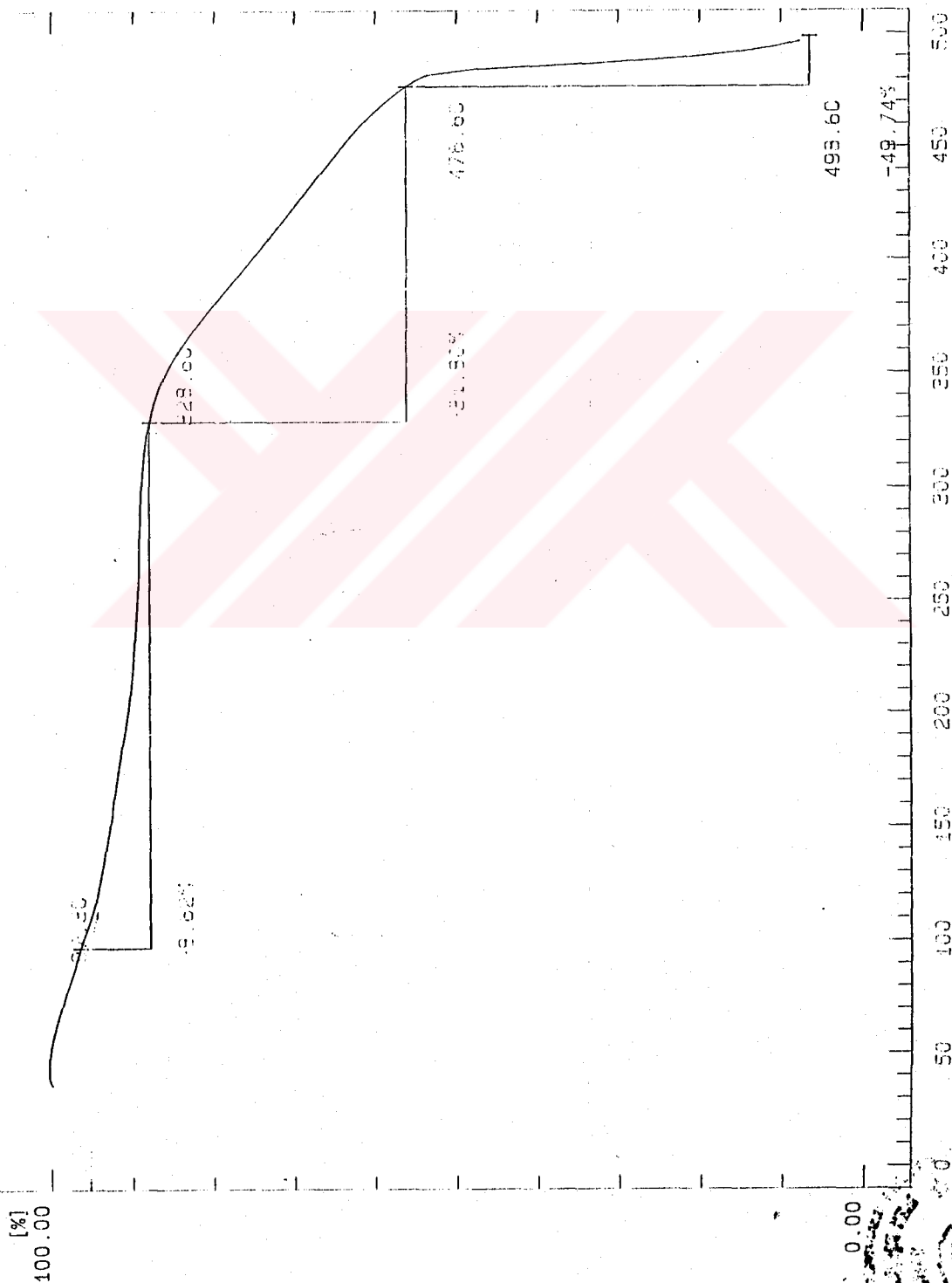
HEATING PROGRAM

RATE TEMP

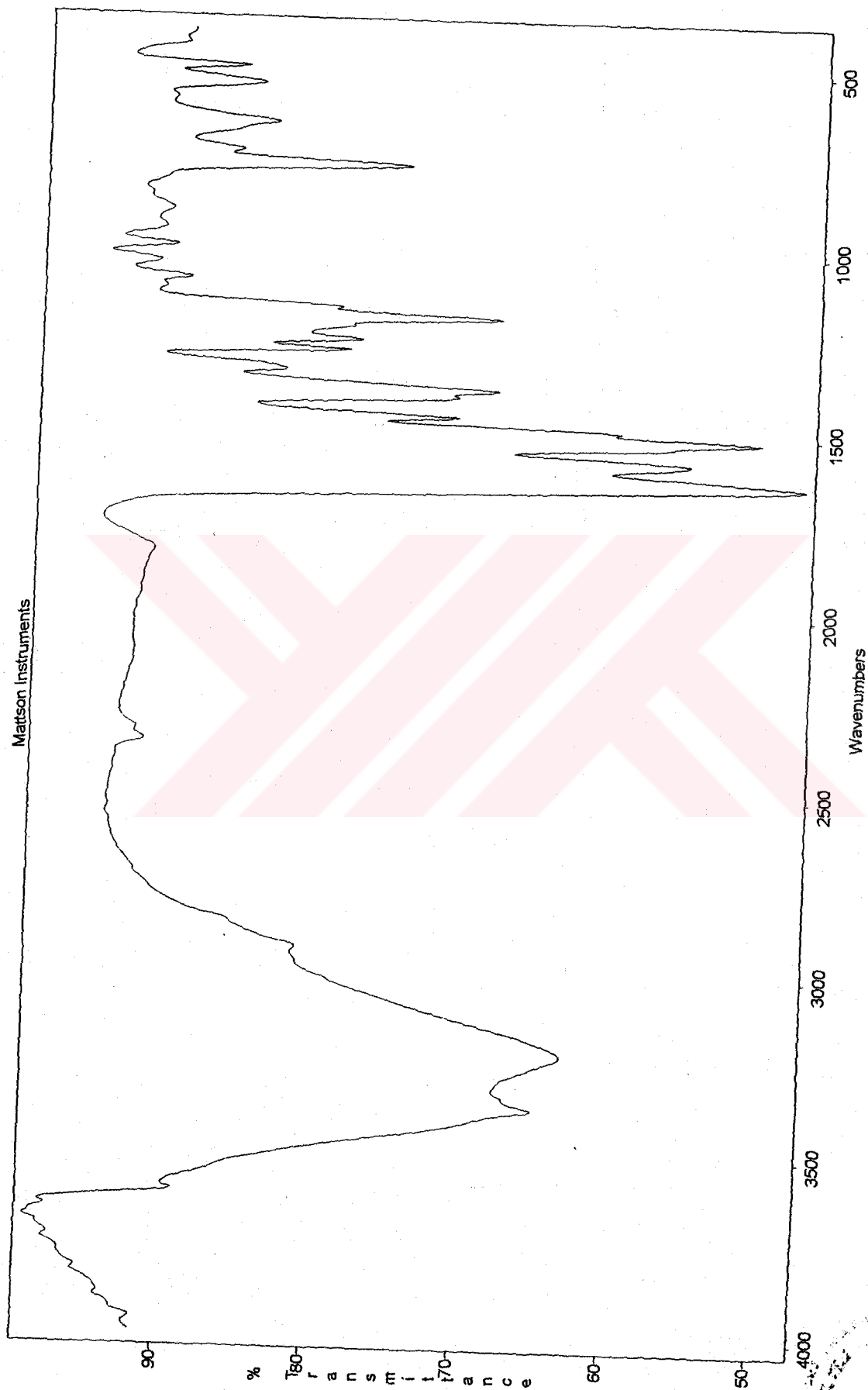
1 15.0 500.0

Ek 63 $[\text{Co}_2(\text{HTP})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin TGA spektrumu.

SHIMADZU



Ek 64 $[\text{Ni}_2(\text{HTP})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin IR spektrumu.



ABSORBANCE

Ek 65 $[\text{Ni}_2(\text{HTP})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin UV spektrumu.



CECIL CE 5502 DOUBLE BEAM SPECTROPHOTOMETER
Operator:
Range : 1.0 A Bandwidth : 2.0
CECIL CE 5502A DOUBLE BEAM SPECTROPHOTOMETER

DATE 10/11/2004.

FILE NAME KY1NI .000

[TG]

FILE NAME KY1NI .000

MEASURING CONDITIONS
SAMPLE NAME KY1NI
SAMPLE SIZE 2.100 mg
SAMPLING INT 10.0 sec
ACQ. DATE 10/11/20

COMMENT

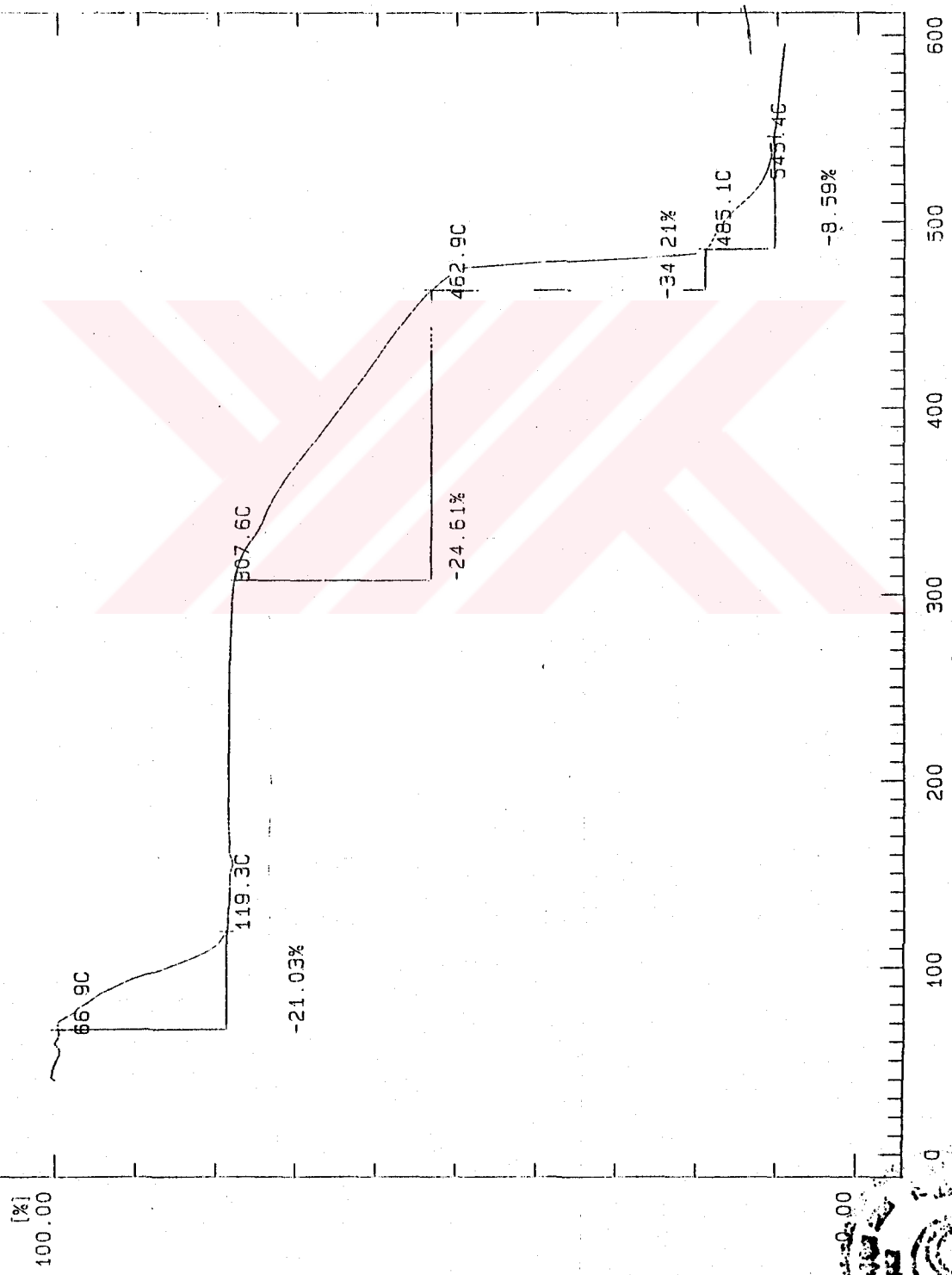
KY1NI

HEATING PROGRAM

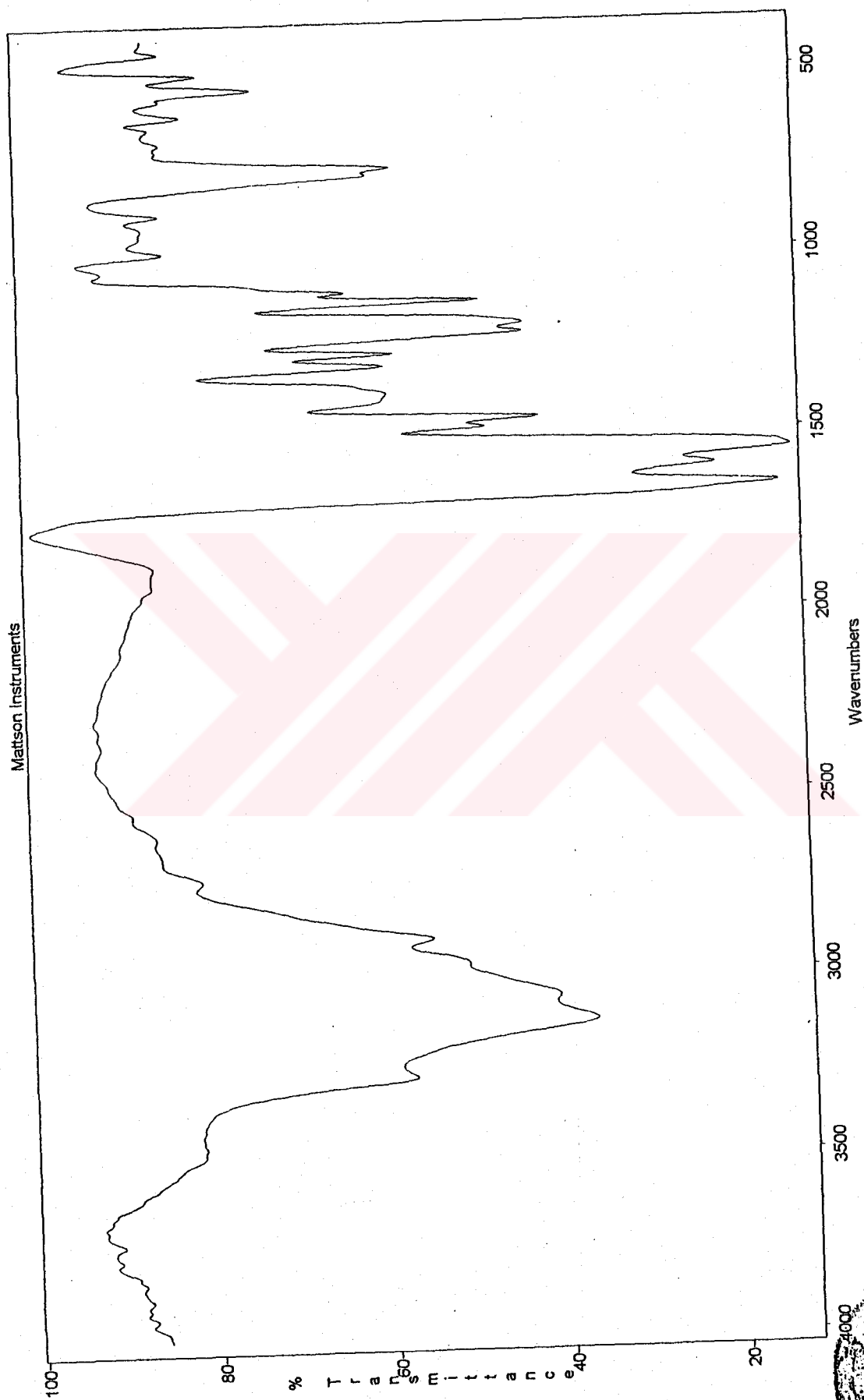
RATE TEMP
1 15.0 600.0

Ek 66 [Ni₂ (HTP)₂].8H₂O Kompleksinin TGA spektrumu.

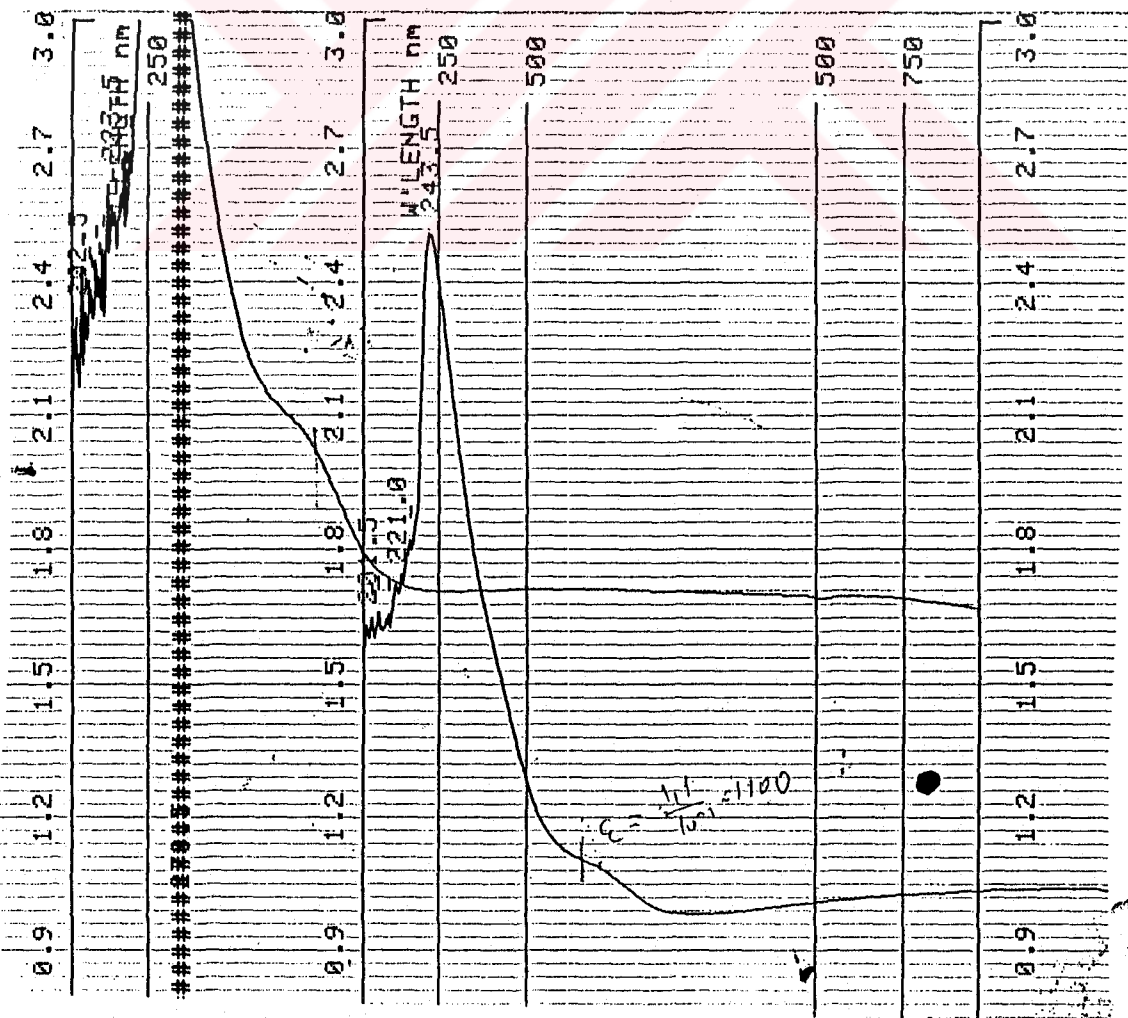
SHIMADZU



Ek 67 [Cu (HTP).(H₂O)].H₂O Kompleksinin IR spektrumu.



Ek 68 $[\text{Cu}(\text{HTP})\cdot(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin UV spektrumu.



FILE NAME KY10U2 000

MEASURING CONDITIONS
SAMPLE NAME KY10U2
SAMPLE SIZE 2.000 mg
SAMPLING INT 10.0 sec
ACQ DATE 10/11/20

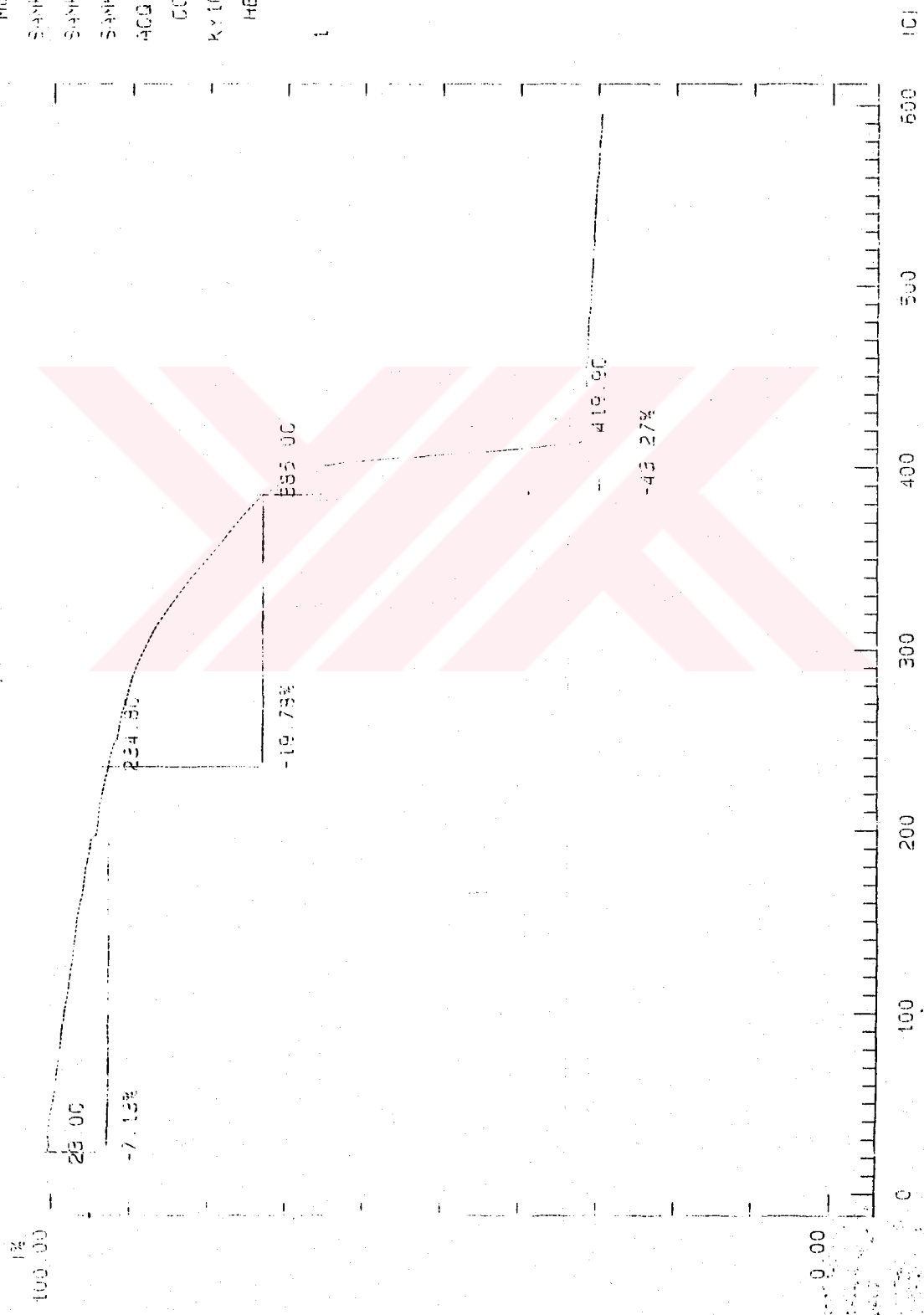
COMMENT

KY10U2

HEATING PROGRAM

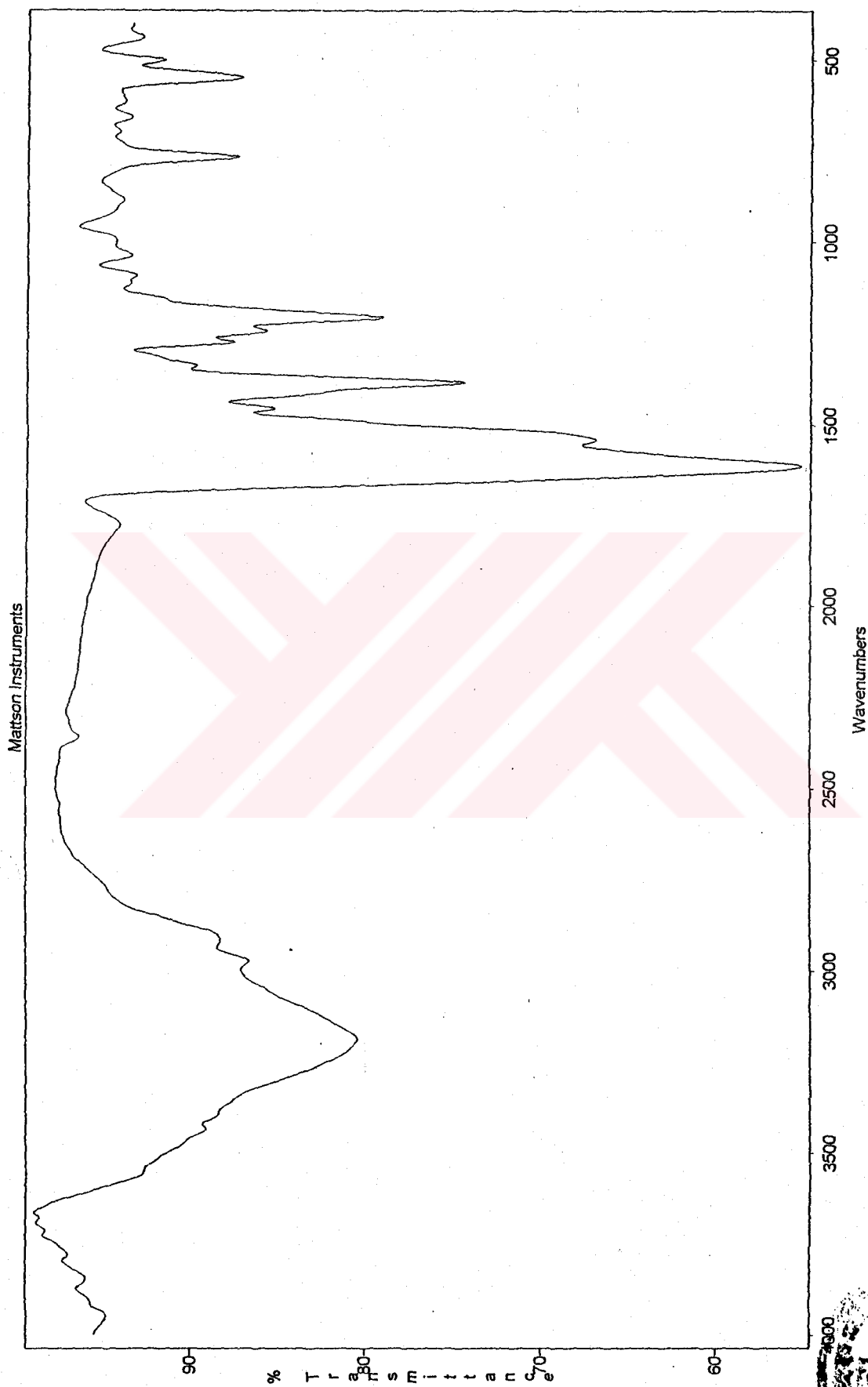
RATE TEMP
1 15.0 600.0

Ek 69 [Cu (HTP).(H₂O)].H₂O Kompleksinin TGA spektrumu.

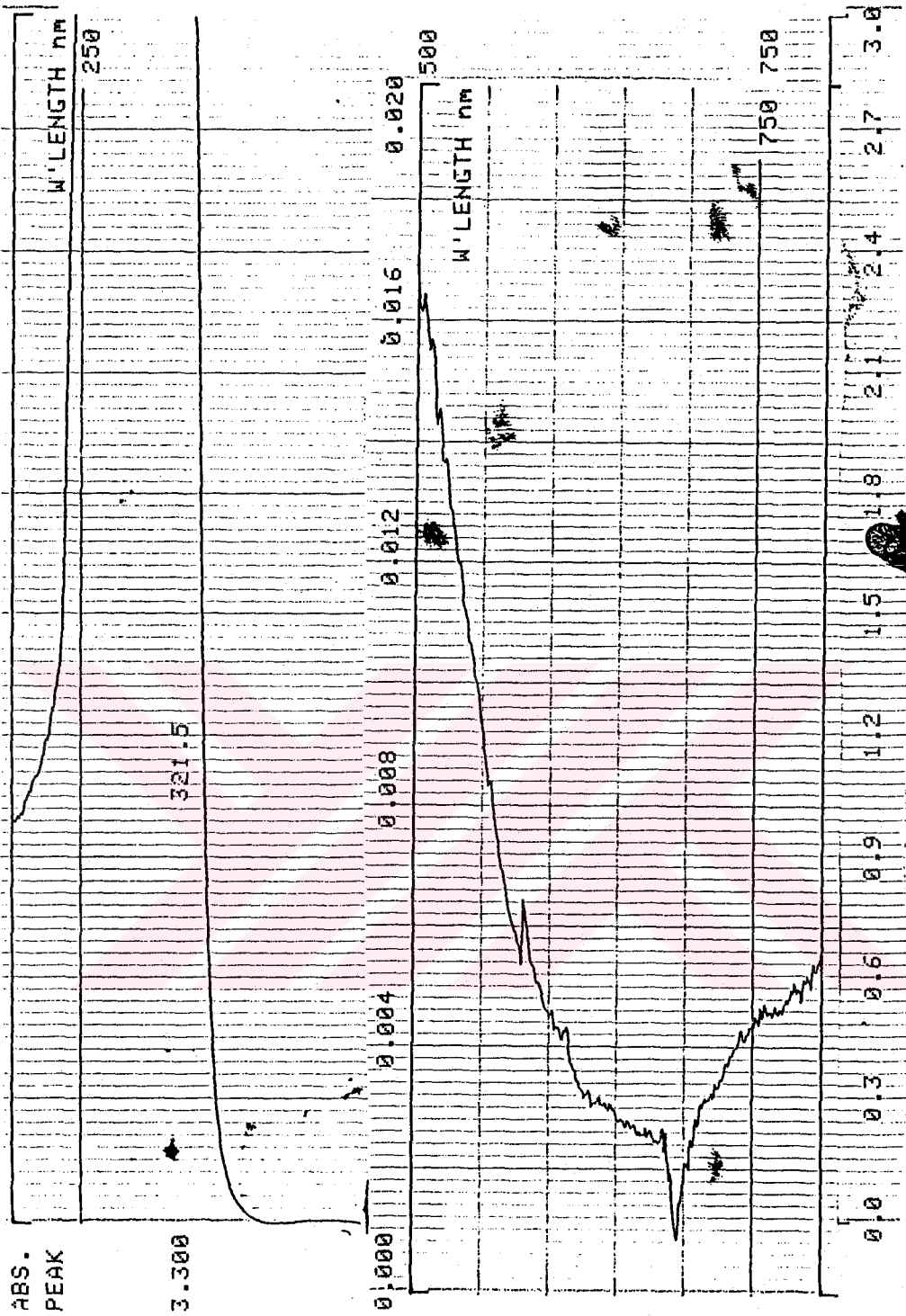


SHIMADZU

Ek 70 [Zn (HTP).(H₂O)]H₂O Kompleksinin IR spektrumu.



Ek 71 [Zn (HTP).(H₂O)]H₂O Kompleksinin UV spektrumu.



FILE NAME KY11ZN 000 [TG]

MEASURING CONDITIONS
SAMPLE NAME KY11ZN
SAMPLE SIZE 2.500 mg
SAMPLING INT 10.0 sec
ACQ. DATE 10/11/20

COMMENT

KY11ZN

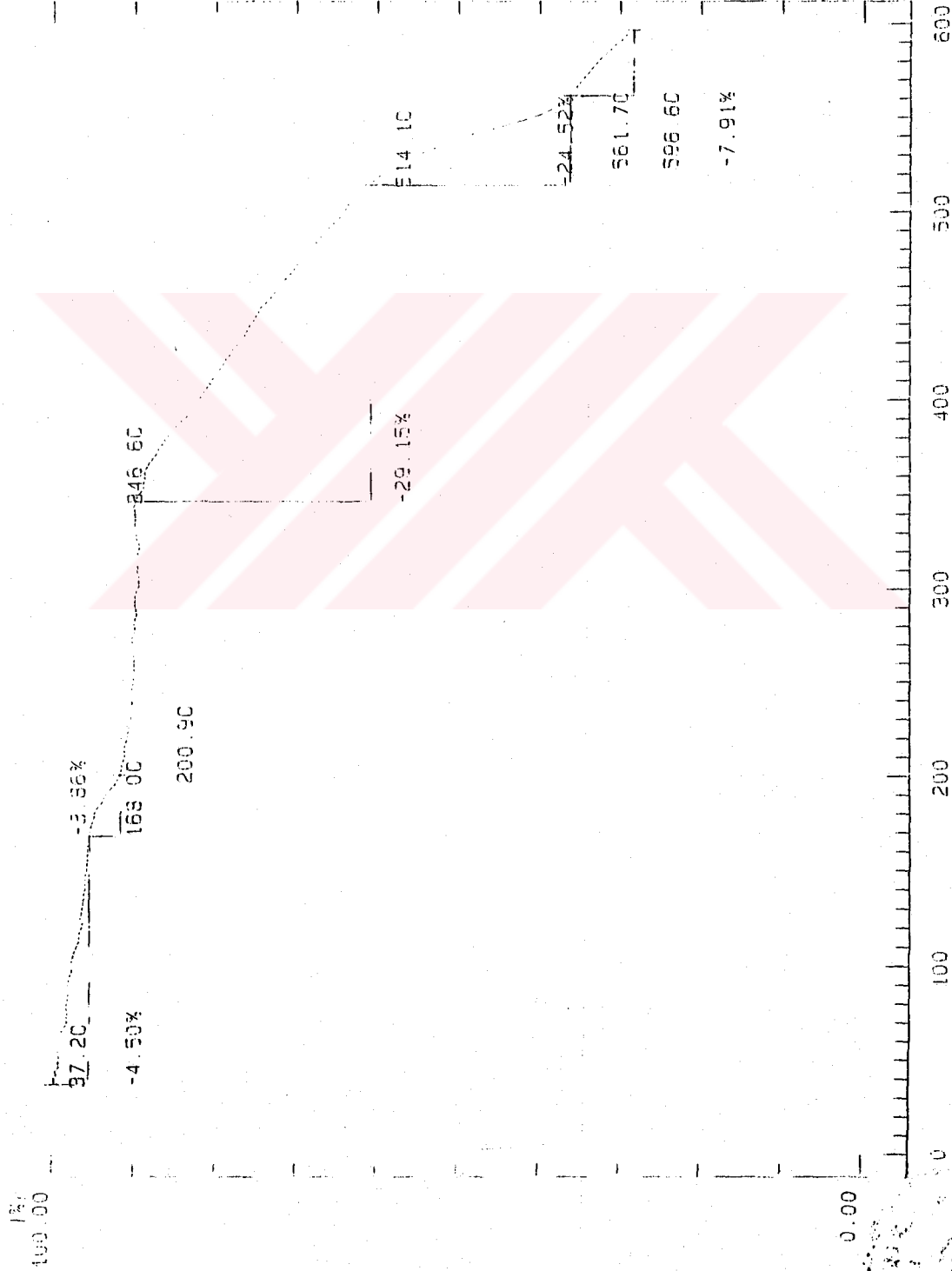
HEATING PROGRAM

RATE TEMP

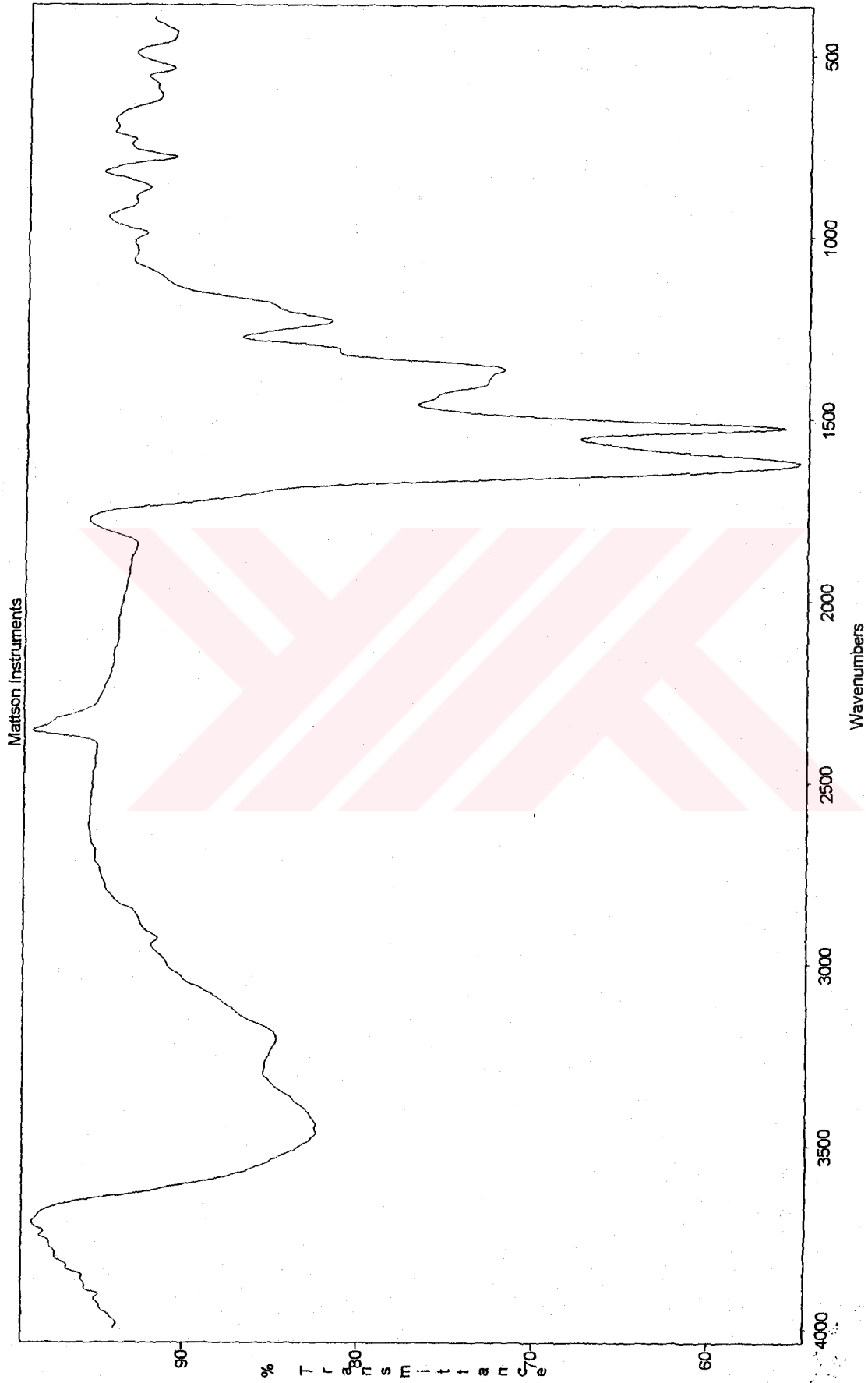
1 15.0 600.0

Ek 72 [Zn (HTP).(H₂O)]H₂O Kompleksinin TGA spektrumu.

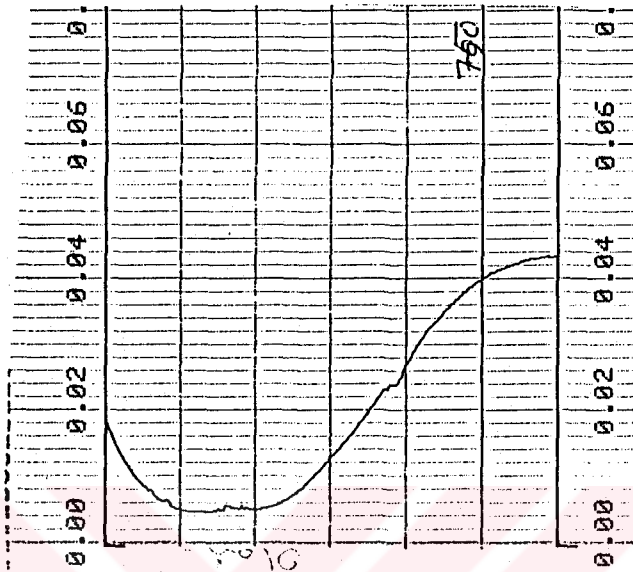
SHIMADZU



Ek 73 $[\text{Cu}(\text{NTP})\cdot(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin IR spektrumu.



Ek 74 $[\text{Cu}(\text{NTP})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin UV spektrumu.



FILE NAME KY2CU 000

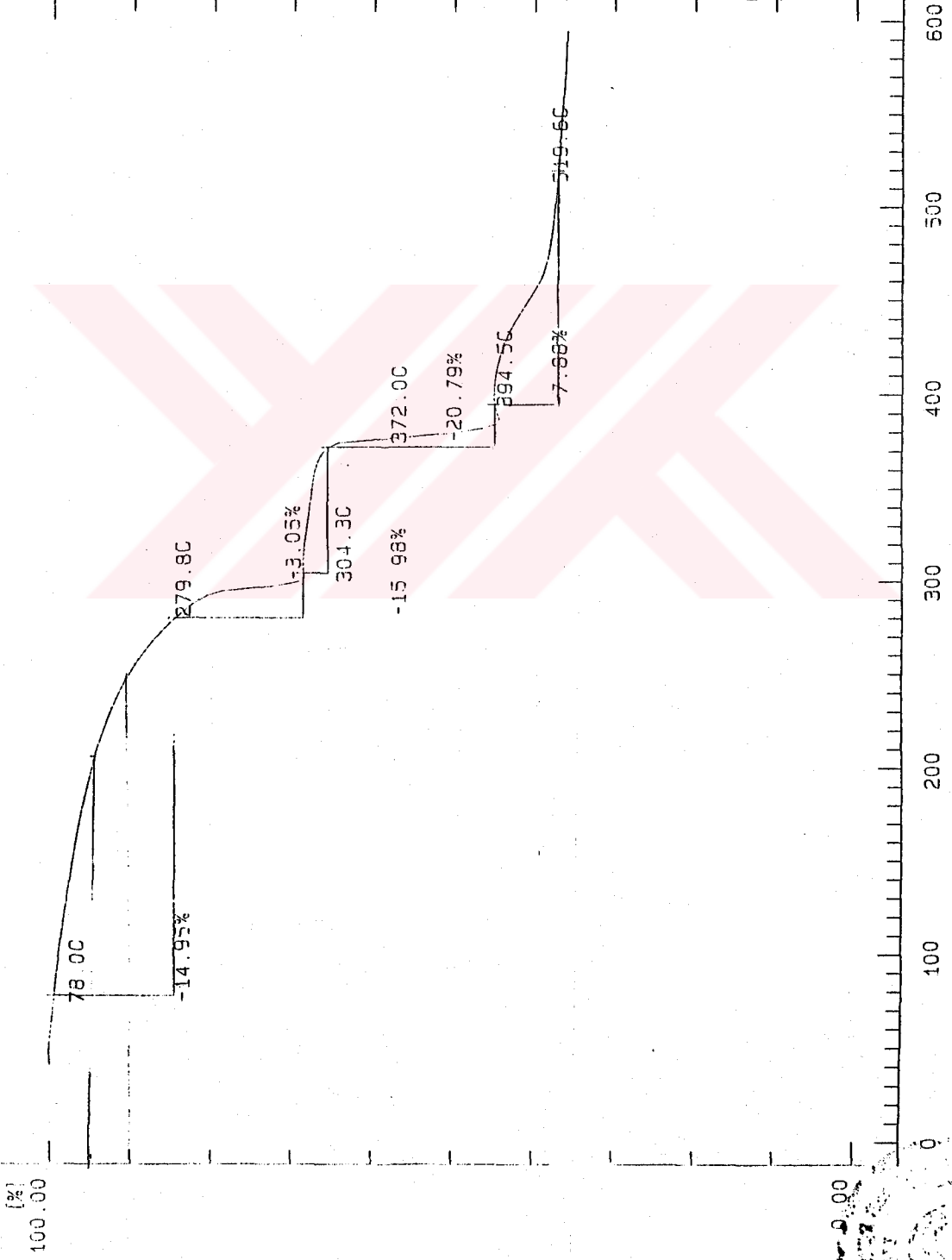
[TG]

MEASURING CONDITIONS
SAMPLE NAME KY2CU
SAMPLE SIZE 3.670 mg
SAMPLING INT 10.0 sec
ACQ DATE 10/11/20

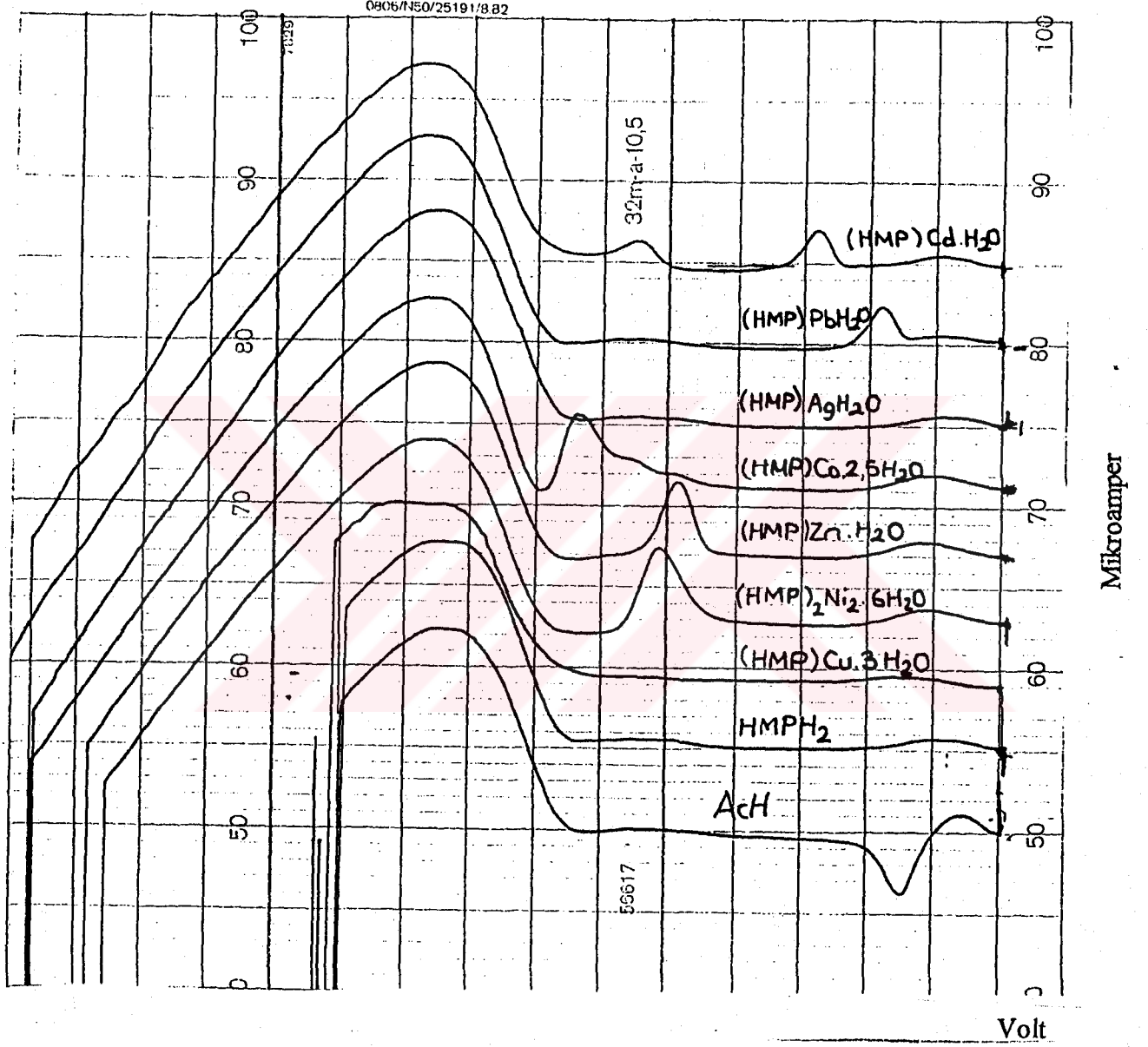
Ek 75 [Cu(NTP).(H₂O)].2H₂O Kompleksinin TGA spektrumu.

COMMENT
KY2CU
HEATING PROGRAM
RATE TEMP
1 15 0 600.0

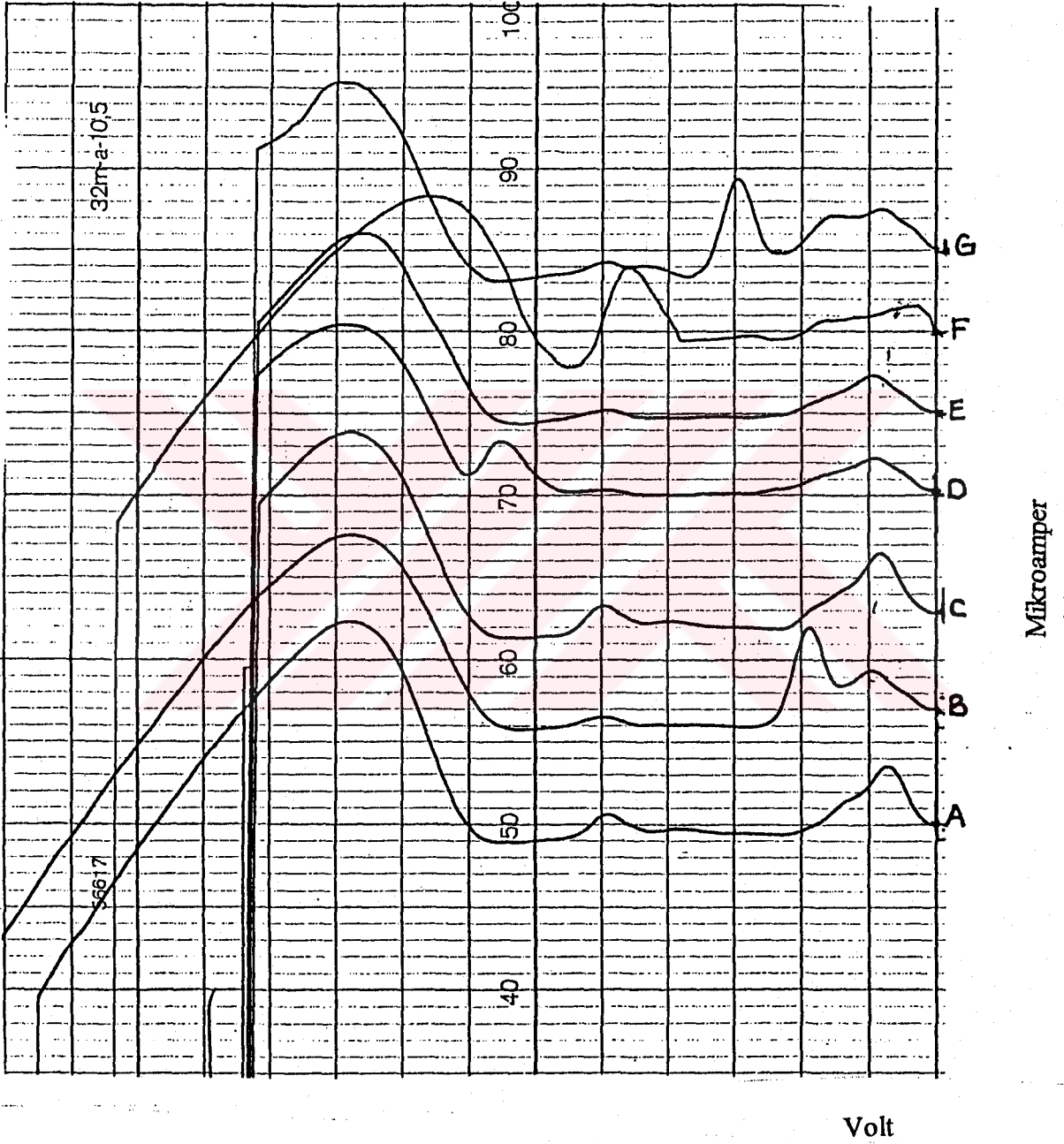
SHIMADZU



Ek 76 M.(HMP).H₂O Komplekslerinin polarogramları: A = asetik asit çözeltisi, B = HMPH₂ ligandı, C = [Cu (HMP) (H₂O)₂] H₂O Kompleksi, D = [Ni₂ (HMP)₂(H₂O)₂] 4H₂O Kompleksi, E = [Zn (HMP)(H₂O)] Kompleksi, F = [Co(HMP)(H₂O)₂].1/2H₂O Kompleksi, G = [Ag.(HMP) (H₂O)] Kompleksi, H = [Pb.(HMP).(H₂O)] Kompleksi, I = [Cd (HMP)(H₂O)] Kompleksi.



Ek 77 M.(NP).H₂O Komplekslerinin polarogramları: A = NPH₂ ligandı,
 B = [Pb.(NP).(CH₃COO).(H₂O)].H₂O Kompleksi,
 C = [Ag(NPH).H₂O] Kompleksi, D = [Co(NP).(H₂O)₃].H₂O Kompleksi,
 E = [Mn(NPH)(Cl)(H₂O)].2H₂O Kompleksi,
 F = [Cu.(NP)(H₂O)₃].H₂O Kompleksi, G = [Cd.(NP).(H₂O)₂] Kompleksi.



JUNE 29 04:42

[10]

000

42

FILE NAME

MEASURING CONDITIONS

SAMPLE NAME 14
SAMPLE SIZE 1.010 g
SYMBOLING INT 10.0 sec

EXP. DATE 98/04/18

COMMENT

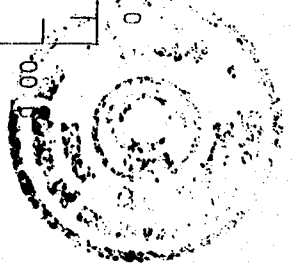
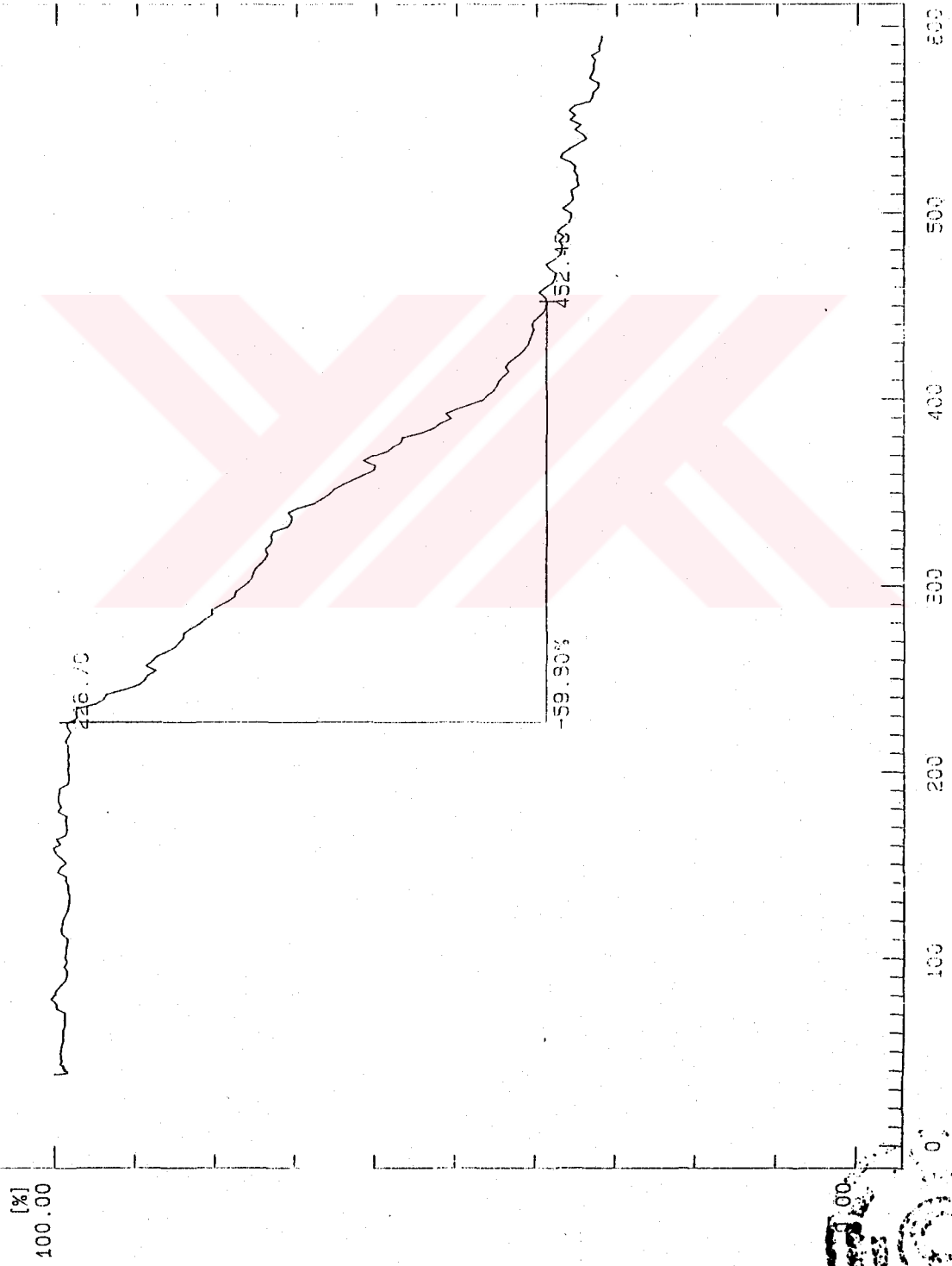
14

HEATING PROGRAM

RATE TEMP
1 15.0 600.0

Ek 78 HMPH₂ ligandının TGA'sı.

SHIMADZU



國立中央圖書館

W
Z
C
Z

W
J
F
W

丁

○
○
○

QUESTIONS CONCERNING

SECRET

33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
8

69-242-107-1

40. CME 96/04/15

1
2
3
4
5
6
7

10

SECRET

$\frac{0}{\sum_{i=1}^n}$

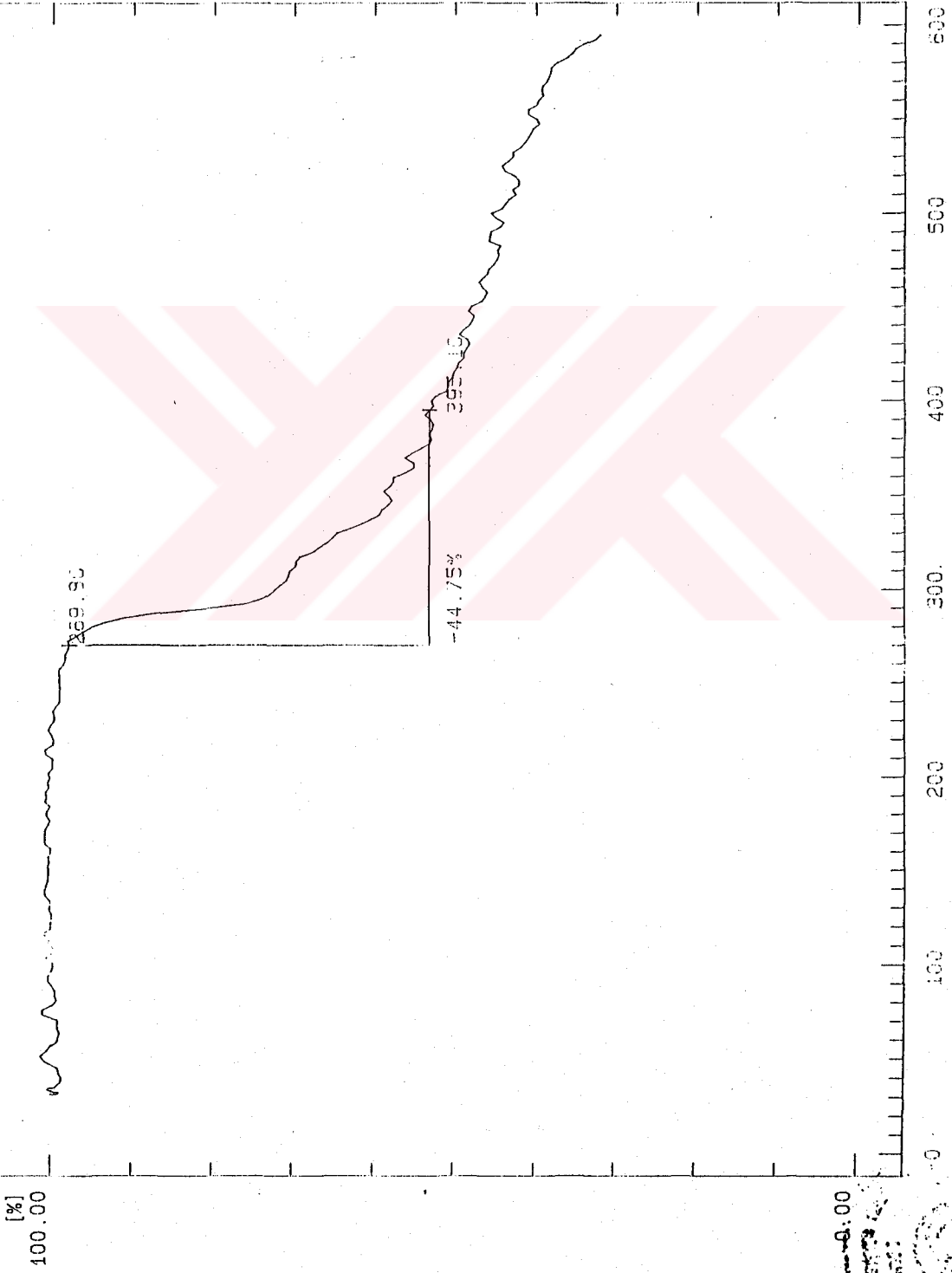
0
0
0
0

0
0
10
10

0
0
10
10

Ek 79 NPH₂ ligandının TGA'sı

SHIMADZU



1707-00-00-00-00-00

1707-00-00-00-00-00

1707-00-00-00-00-00

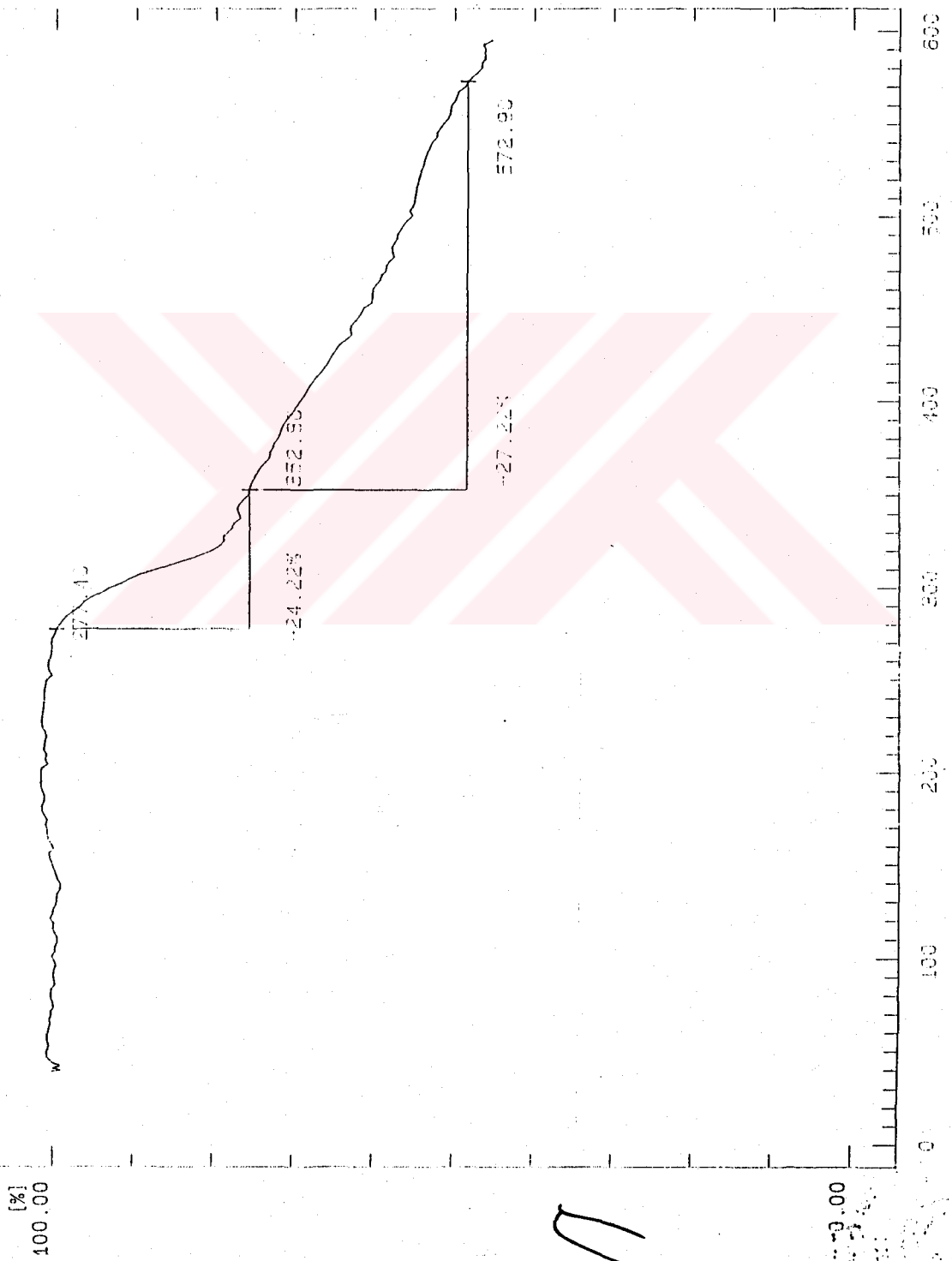
MEASUREMENT INFORMATION

DATE: 10/10/2010
TIME: 10:10:10
ANALYST: [illegible]
SAMPLER: [illegible]
SAMPLING RATE: 10.00
SAMPLING VOLUME: 10.00
SAMPLING PRESSURE: 10.00
SAMPLING TEMPERATURE: 10.00
SAMPLING HUMIDITY: 10.00
SAMPLING LOCATION: 10.00
SAMPLING METHOD: 10.00
SAMPLING EQUIPMENT: 10.00
SAMPLING PERSONNEL: 10.00
SAMPLING COMMENTS: 10.00

Ek 80 HTPH₂ ligandının TGA'sı

MEASUREMENT INFORMATION

DATE: 10/10/2010
TIME: 10:10:10
ANALYST: [illegible]
SAMPLER: [illegible]
SAMPLING RATE: 10.00
SAMPLING VOLUME: 10.00
SAMPLING PRESSURE: 10.00
SAMPLING TEMPERATURE: 10.00
SAMPLING HUMIDITY: 10.00
SAMPLING LOCATION: 10.00
SAMPLING METHOD: 10.00
SAMPLING EQUIPMENT: 10.00
SAMPLING PERSONNEL: 10.00
SAMPLING COMMENTS: 10.00



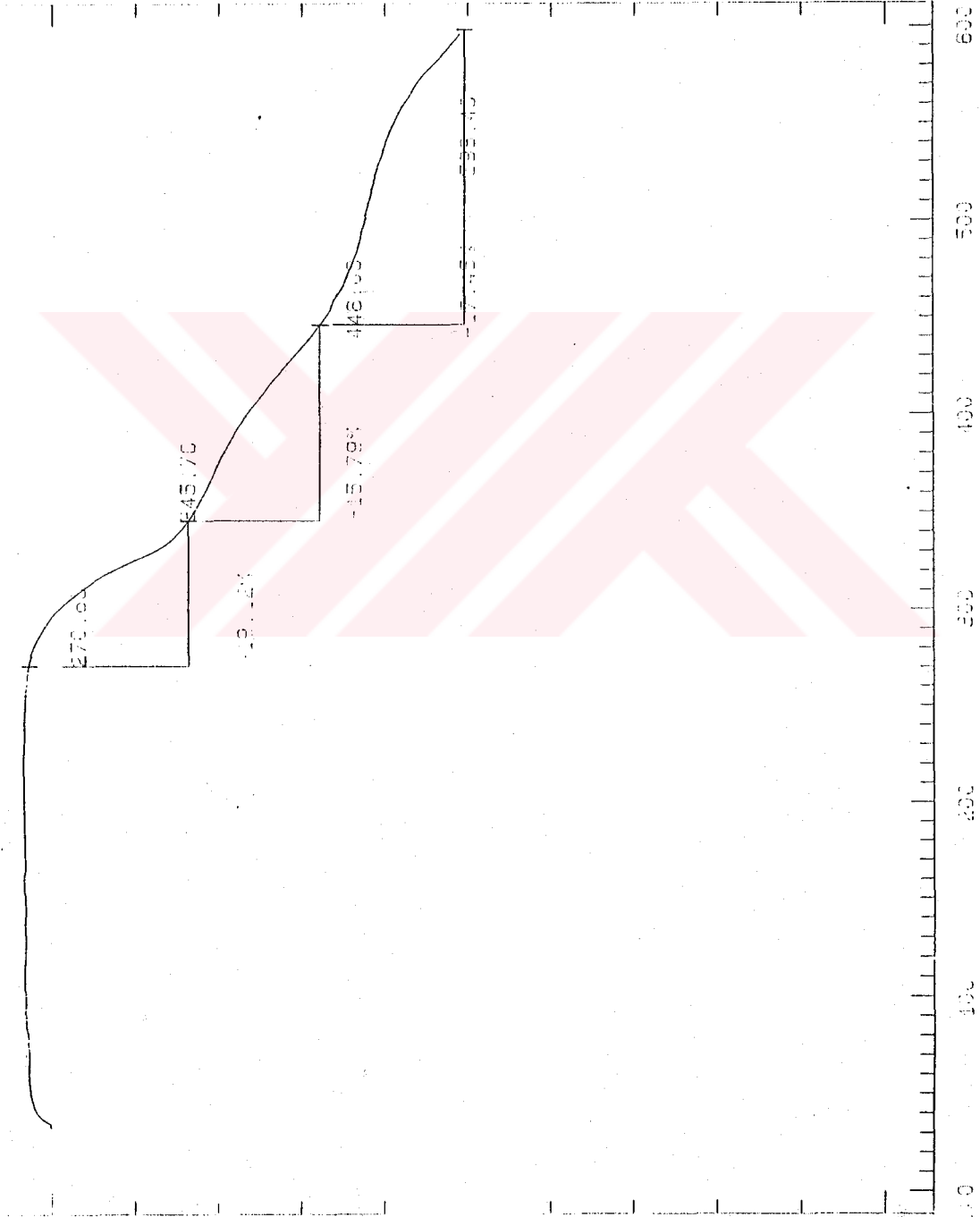
SHIN (22)

173

173

FILE NAME

100.00
[%]



MEASURING CONDITIONS
SAMPLE NAME
SAMPLE SIZE 0.070 g
HEATING RATE 10.0 deg
DATE 9e 04/20
COMMENT

Ek 81 NTPH₂ ligandının TGA'sı

HEATING PROGRAM
RATE 10.0
TEMP 600.0

SHIMADZU