

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2013-YL-068

HETEROHALKALI HİDRAZON GRUPLARI İÇEREN
YENİ LİGANDLARIN SENTEZİ

Didem KAZAR

Tez Danışmanı:
Yrd. Doç. Dr. Emrah GİZİROĞLU

AYDIN

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Didem KAZAR tarafından hazırlanan “Heterohalkalı Hidrazon Gruplar İçeren Yeni Ligandların Sentezi” başlıklı tez, tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan	:Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN	ADÜ
Üye:	:Doç. Dr. Metin AK	PAÜ
Üye:	:Yrd. Doç. Dr. Emrah GİZİROĞLU	ADÜ

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans Tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun Sayılı kararıyla tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cengiz ÖZARSLAN

Enstitü Müdürü

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

.../.../2013

Didem KAZAR

ÖZET
HETEROHALKALI HİDRAZON GRUPLARI İÇEREN
YENİ LİGANDLARIN SENTEZİ

Didem KAZAR

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Emrah GİZİROĞLU
2013, 53 sayfa

Sentezi gerçekleştirilen *o*-hidroksibenzoil ve *p*-hidroksibenzoil hidrazin ligandlarının 1,3-dimetil-5-asetil barbitürik asit ile gerçekleştirdiği reaksiyon sonucu iki yeni ligand H_2L^1 (%85 verim) ve H_2L^2 (%88 verim) elde edilmiştir. Bu yeni iki ligandın, 1:1 molar oranda (M:L) $CuCl_2 \cdot 5H_2O$ ile sitokiyometrik reaksiyonları sonucu $[Cu(L^1)(DMSO)]$ ve $[Cu(L^2)(DMSO)]$ sentezlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler 1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR ve X-Ray spektroskopik yöntem teknikleriyle karakterize edilmiştir. X-Ray analizinin yapıldığı ve $[Cu(L^1)(DMSO)]$ ' nun triklinik P-1 kristal yapısına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca H_2L^1 ve H_2L^2 ' in metal ekstraksiyonu yapılmış ve geçiş metallerinden Pb (II), Zn (II) ve Cd (II)' e karşı kompleksleşebilme özellikleri incelenmiştir.

Anahtar sözcükler: *hidrazon, sıvı-sıvı ekstraksiyon, geçiş metal, spektroskopi*

ABSTRACT
SYNTHESIS OF NEW LIGANDS CONTAINING
HETEROCYCLIC HYDRAZONE GROUPS

Didem KAZAR

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Emrah GİZİROĞLU

2013, 53 pages

In this study, *o*-hydroxybenzoyl hydrazine and *p*-hydroxybenzoyl hydrazine react with 1,3-dimethyl-5-acetyl-barbituric acid in ethanol to give two new ligands H_2L^1 (85% yield) and H_2L^2 (88% yield) respectively. The copper (II) complexes $[Cu(L^1)(DMSO)]$ and $[Cu(L^2)(DMSO)]$ were prepared by the stoichiometric reaction of the $CuCl_2 \cdot 5H_2O$ with the H_2L^1 and H_2L^2 in a molar ratio (M:L) of 1:1. All compounds have been fully characterized using conventional spectroscopic techniques by 1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR. X-ray structure analysis was carried out on the adducts $[Cu(L^1)(DMSO)]$ which crystallizes in the triclinic P-1 space group. This operation, in addition to neutral conditions synthesized hydrazone derivatives, solid-liquid extraction and to transition metals Pb (II), Zn (II) and Cd (II) complexed their ability susceptibility was studied.

Key words: *hydrazone, liquid- liquid extraction, transition metal, spectroscopy*

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, yürütülen çalışmaların başlangıç noktasından bitiş noktasına kadar beni her zaman deneyim, bilgi ve tecrübesiyle daha iyiye sabırla yönlendiren, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve her konuda yardımcı olan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Emrah GİZİROĞLU' na,

Tez çalışmamın yürütülmesinde FEF-12037 nolu proje ile çalışmamızı destekleyen ADÜ BAP Başkanlığı'na ve ayrıca Kimya Bölümü' ne,

Komplekslerin kristal yapısının aydınlatılması noktasında yardımını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN' e,

Deneysel çalışmalarım sırasında, yardımlarıyla yanımda olan, destek gördüğüm ve her aşamada bilgisiyle yol gösterip tezimin tamamlanmasında büyük katkısı olan Sayın Arş. Gör. Hakan Can SÖYLEYİCİ' ye,

Fakültemizin olanaklarından yararlanmamı sağlayan Fen Fakültesi Dekanlığı'na ve deneysel çalışmalarım sırasında bölümün her türlü imkanlarını sunarak tez çalışmamın gerçekleşmesini sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Mustafa DEMİR' e,

Ayrıca yüksek lisansa başlamam konusunda yol gösterici olan ve hayatımda mesleki temel bilgilerimin mimarı, daima desteğini gördüğüm canım öğretmenim Sayın Prof. Dr. Cafer TURGUT' a,

Yüksek lisansımın en başından sonuna kadar karşılaştığımız her durumda yanıma güvenle durduğumuz, tez dönemim boyunca da her daim yardımlarını esirgemeyen ve desteğiyle yanımda bulunan sevgili arkadaşım Nil ORHAN' a,

Gözlerine her baktığımda, hayata dair başarıma isteğiyle dolduğum, hayatımın her aşamasında bana benden çok güvenerek desteğini esirgemeyen hayat arkadaşım Suat SOYDAN' a,

Her zaman kendimi özel hissettiren ve bana karşı anlayışlı davranarak hayatım boyunca yanımda olduklarını hissettiren canım annem ve babam Nurten ve Hasan KAZAR, canım ablam Hamide KAZAR KIRBIYIK ve canım kardeşim Ümit KAZAR' a,

En derin sevgilerimi sunar, sonsuz teşekkür ederim.

Didem KAZAR

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI.....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
ÖNSÖZ.....	xi
İÇİNDEKİLER	xiii
SİMGELER DİZİNİ.....	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
EKLER DİZİNİ.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Barbitürik Asitler	1
1.1.1. Barbitürik Asitin Asitliği.....	2
1.1.2. Barbitürik Asitin Reaksiyonları	3
1.2. Schiff Bazları	7
1.2.1. Tautomerilik.....	8
1.2.2. pH Etkisi	8
1.2.3. Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Özellikleri ve Uygulama Alanları...	10
1.3. Ağır Metal	11
1.3.1. Ağır Metal Kirlilikleri ve Nedenleri.....	11
1.3.2. Ağır Metallerin Canlı Mekanizma Üzerindeki Etkisi	12
2. KAYNAK ÖZETİ.....	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM	21
3.1. Materyal	21

3.2. Yöntem	21
3.2.1. Deneysel Çalışmalar	22
4. BULGULAR	26
4.1. 1,3-Dimetil-5-Asetil Barbitürik Asit <i>o</i> -Hidroksibenzoil Hidrazon (H_2L^1) Ligandının ve $[Cu(L^1)(DMSO)]$ Kompleksinin Karakterizasyonu.....	26
4.2. 1,3-Dimetil-5-Asetil Barbitürik Asit <i>p</i> -Hidroksibenzoil Hidrazon (H_2L^2) Ligandının ve $[Cu(L^2)(DMSO)]$ Kompleksinin Karakterizasyonu.....	27
4.3. H_2L^1 ve H_2L^2 Ligandlarının Adsorpsiyon Ölçümleri	27
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	31
KAYNAKLAR.....	39
EKLER.....	43
ÖZGEÇMİŞ.....	53

SİMGELER DİZİNİ

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
DMSO	Dimetil Sülfoksit
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
MS	Kütle Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
THF	Tetrahidrofur
Ar	Aril
cm ⁻¹	Dalga Sayısı Birimi
DMF	N,N-Dimetilformamid
HAc	Asetik Asit
Hetero	Heteroaromatik
TEA	Trietilamin
UV	Ultra Violet
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ABA	5- Asetilbarbitürik Asit
DABA	5-Diaminometilen Barbitürik Asit
<i>o</i> -	Orto
<i>p</i> -	Para
ppm	Parts per Million
CCDC	The Cambridge Crystallographic Data Centre

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1. Barbitürik asit sentezi	1
Şekil 1. 2. Barbitürik asit ve enol-keto tautomerisi	2
Şekil 1. 3. Barbitürik asidin keto rezonansı	3
Şekil 1. 4. Barbitürik asidin enol rezonansı	3
Şekil 1. 5. Diazonyum klorür tuzları barbitürik asitle kenetlenme reaksiyonu.	4
Şekil 1. 6. Barbitürik asidin nitrolama reaksiyonu	4
Şekil 1. 7. Aromatik aldehitlerle veya heteroaromatik aldehitlerden oluşan barbitürik asit türev sentezi.....	5
Şekil 1. 8. Ditosikloheksilid barbitürik asit sentezi	6
Şekil 1. 9. 5-diaminometilidin barbitürik asit türevi sentezi	6
Şekil 1. 10. 5-diaminometilidin barbitürik asit sentezi	7
Şekil 1. 11. 5-izobütiliden-1,3- dimetilbarbitürik asit sentezi	7
Şekil 1. 12. Schiff bazı oluşum mekanizması	8
Şekil 1. 13. Keto- amin ve fenol- imin formu	8
Şekil 1. 14. Asidik ortamda elektrofilik gücün artışı, nükleofilik gücün azalışı	9
Şekil 1. 15. Bazik ortamda elektrofilik gücün azalışı, nükleofilik gücün artışı	9
Şekil 2. 1. Mono ve di-C-alkilatbarbitürik asit sentez tepkimesi	13
Şekil 2. 2. 5-asetilbarbitürik asit ve 5-formilbarbitürik asit sentez reaksiyonu...14	
Şekil 2. 3. 5-formil-1,3-dimetilbarbitürik asit ve 5-asetilbarbitürik asidin w- aminoalkonoik asit ile oluşturduğu schiff bazı	14
Şekil 2. 4. 5-asetilbarbitürik asit sentez tepkimesi	15
Şekil 2. 5. 5-benzilbarbitürik asit sentez tepkimesi.....	15
Şekil 2. 6. 5-alkilbarbitürik asit sentez tepkimesi	15
Şekil 2. 7. <i>p</i> -hidroksi- ve <i>p</i> -metoksibenzaldetin barbitürik asit ile gerçekleştirdiği kondenzasyon reaksiyonu	16

Şekil 2. 8. DABA türevlerinin sentezi.....	17
Şekil 2. 9. 5-benzoilbarbitürik asit türevleri sentezi.....	17
Şekil 2. 10. 5-benzoilbarbitüratların fenilhidrazon türevlerinin sentezi.....	18
Şekil 2. 11. Barbitürik asidin kararlı anyon yapısı.....	19
Şekil 2. 12. Barbitürik asidin kararsız anyon yapısı.....	19
Şekil 3. 1. 5- Asetilbarbitürik asit sentezi (ABA).....	22
Şekil 3. 2. <i>o</i> - hidroksibenzoil hidrazin sentezi	22
Şekil 3. 3. <i>p</i> - hidroksibenzoil hidrazin sentezi	23
Şekil 3. 4. 1,3-dimetil-5 asetil barbitürik asit <i>o</i> -hidroksibenzoil hidrazin sentezi	23
Şekil 3. 5. 1,3-dimetil-5 asetil barbitürik asit <i>p</i> -hidroksibenzoil hidrazin sentezi	24
Şekil 3. 6. [Cu(L ¹)(DMSO)] kompleksinin molekül yapısı.....	25
Şekil 3. 7. [Cu(L ²)(DMSO)] kompleksinin molekül yapısı.....	25
Şekil 5. 1. Barbitürik asitlerin sergiledikleri 4 tautomerik form.....	31
Şekil 5. 2. H ₂ L ¹ (<i>o</i> -HOC ₆ H ₄) ve H ₂ L ² (<i>p</i> -HOC ₆ H ₄) için tautomerik formlar	32
Şekil 5. 3. [Cu(L ¹)(DMSO)] kompleksinin atom numarandırılmış tek kristal molekül yapısı.....	35
Şekil 5. 4. [Cu(L ¹)(DMSO)] kompleksinin kristal molekül yapısı.....	36

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. Ligandların % adsorbsiyon değerleri	27
Çizelge 2. AAS ile Cd için elde edilen kalibrasyon grafiği	28
Çizelge 3. AAS ile Pb için elde edilen kalibrasyon grafiği	28
Çizelge 4. AAS ile Zn için elde edilen kalibrasyon grafiği	29
Çizelge 5. Parantez içinde [Cu(L1)(DMSO)]' nun bağ uzunluk ve açıları	35
Çizelge 6. [Cu (L ¹) (DMSO)] için kristal veriler	38
Çizelge 7. Ligandların adsorpsiyon yüzdeleri	38

EKLER DİZİNİ

Ek 1. 1,3-dimetil-5 asetil barbitürik asit <i>o</i> -hidroksibenzoil hidrazin (H_2L^1) ligandının oda sıcaklığında DMSO içindeki 1H -NMR spektrumu.....	43
Ek 2. 1,3-dimetil-5 asetil barbitürik asit <i>o</i> -hidroksibenzoil hidrazin (H_2L^1) ligandının oda sıcaklığında DMSO içindeki ^{13}C -NMR spektrumu.....	44
Ek 3. 1,3-dimetil-5 asetil barbitürik asit <i>p</i> -hidroksibenzoil hidrazin (H_2L^2) ligandının oda sıcaklığında DMSO içindeki 1H -NMR spektrumu.....	45
Ek 4. 1,3-dimetil-5 asetil barbitürik asit <i>p</i> -hidroksibenzoil hidrazin (H_2L^2) ligandının oda sıcaklığında DMSO içindeki ^{13}C -NMR spektrumu.....	46
Ek 5. Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for. U_{eq} is defined as 1/3 of of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor.....	47
Ek 6. Anisotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2$ $[h^2a^{*2}U_{11}+...+2hka \times b \times U_{12}]$	48
Ek 7. Bond Lengths for.....	49
Ek 8. Hydrogen Atom Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for.....	50
Ek 9. Bond Angles for.....	51
Ek 10. Torsion Angles for.....	52

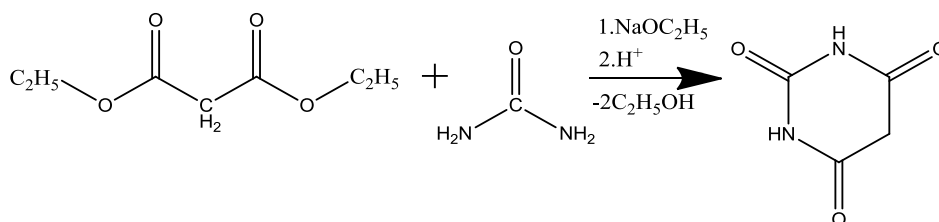
1. GİRİŞ

Literatürde genel olarak karşılaşılan ve özellikle gıda maddeleri, tekstil boya ları, pigmentler, ilaç sanayi gibi birçok alanda yaygın şekilde kullanılmakta olan koordinasyon bileşiklerinin, canlı organizma üzerinde etkinlikleri dikkat çekmektedir. Canlı yaşamın temel taşlarına sahip maddelerin koordinasyon bileşiği özelliğinde olması, bilim dünyasını bu bileşikler üzerine çalışmaya yönlendirmiş ve bu alandaki çalışmaların niteliğ in artmasına neden olmuştur.

1.1. Barbitürük Asitler

1863' de Adolf von Baeyer tarafından malonik asitle ürenin reaksiyonu sonucu barbitürük asitler sentezlenmiştir. Sistematik olarak pirimidin-2,4,6- (1H,3H,5H)-trion olarak isimlendirilirken IUPAC tarafından kısaca barbitürük asit adı verilmiştir.

Baeyer'in ortaya koyduğu sentez metodu zamanla bazı modifikasyonlara uğramış olsa da, reaksiyon yöntemi aynıdır. Yönteme göre sübtitüe malonik esterlere, üre bir alkoksit varlığında, bir süre ısıtılarak reaksiyon yürütülmekte ve barbitürük asit elde edilmektedir (Şekil 1.1). Elde edilen bu bileşik beyaz kristal yapılı ve erime noktası 252-253° C olan bileşiktir (Kırkan, 2005). Adolf von Bayer, Organik Kimya alanın da yapmış olduğu bu çalışmayla Nobel ödülü almıştır (Westhorpe ve Ball, 2002).



Şekil 1.1. Barbitürük asit sentezi

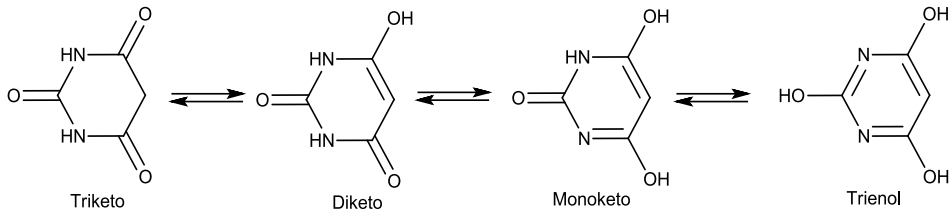
Barbitürük asit ve türevlerinin yapısı incelendiğinde 2, 4 ve 6 konumunda üç tane karbonil grubu ve 1, 3 ve konumlarında da hidrojen atomu bulunmaktadır. Yapısında bulunan üç karbonil kökü nedeniyle keton yapısına sahiptir ve adlandırılırken üç adet keton anlamına gelen trion ekini almaktadırlar.

Barbitürik asitler yapısında bulunan -NH grupları nedeniyle nem, CO₂ ve metal tutma, asidik ve bazik boyar maddeleri adsorplama özelliklerine sahiptir (Zhou vd., 2001). Yine genel olarak barbitürik asit türevlerinin yapılarında bulunan, hidroksil gruplarının sayılarına bağlı olarak bileşiğin asidik özelliği artmaktadır. Örneğin 2,4-dihidroksipirimidin, barbitürik aside göre zayıf asit özellik gösterir (Elderfield, 1959).

1.1.1. Barbitürik Asitin Asitliği

Barbitürik asidin pKa' sı 4.06' dır ve kuvvetli bir asittir. Asitliği ise proton ayrılması ile oluşan anyonun yeterli mezomeri ile stabilize edilmesine dayanmaktadır. 5-Konumunun alkilasyonu ile asitliği önemli derecede azalmaktadır (Jursic, 2001a).

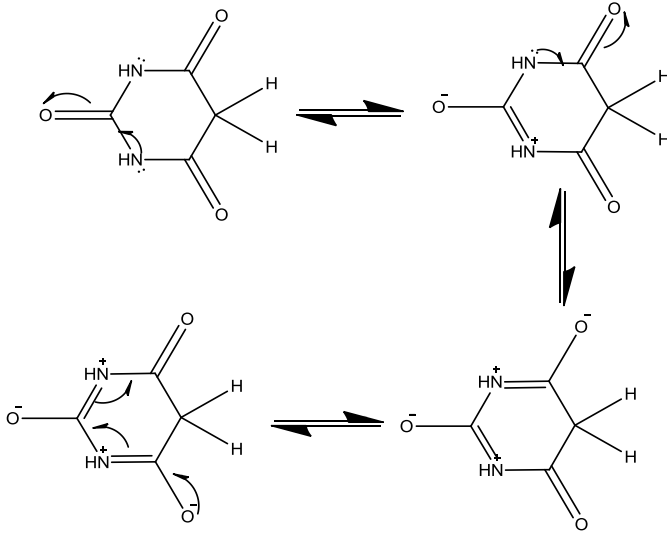
Barbitürik asitlerin olası tautomerlerinin belirlenmesi ile ilgili yapılan birçok teorik ve deneysel çalışmada tautomeriyi belirleyen en önemli faktörün pH olduğu belirtilmiştir. Barbitürik asit türevleri yapısı nedeniyle triketo, diketo, monoketo ve trienol olmak üzere dört farklı konfigürasyon sergilemektedir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Barbitürik asit ve enol-keto tautomerisi

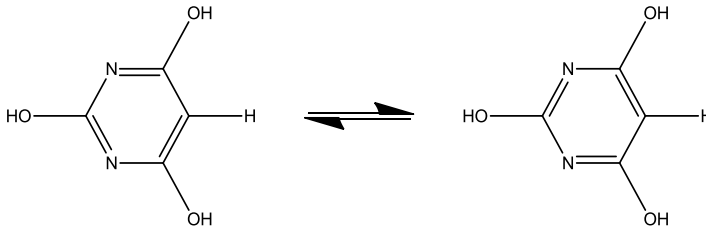
Ortam koşullarına bağlı olarak farklı tautomer özellik sergileyen barbitürik asitler, asidik koşullarda en kararlı tautomerisini triketo yapısıyla, en kararsız tautomerisini trienol yapısında göstermektedir (Şekil 1.3) (Şekil 1.4) (Orhan, 2013).

Keto yapısı;



Şekil 1. 3. Barbitürük asidin keto rezonansı

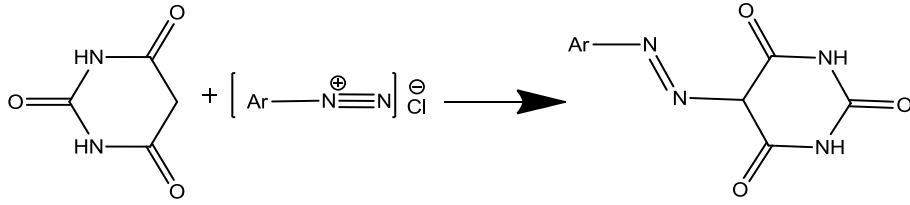
Enol yapısı;



Şekil 1.4. Barbitürük asidin enol rezonansı

1.1.2. Barbitürük Asidin Reaksiyonları

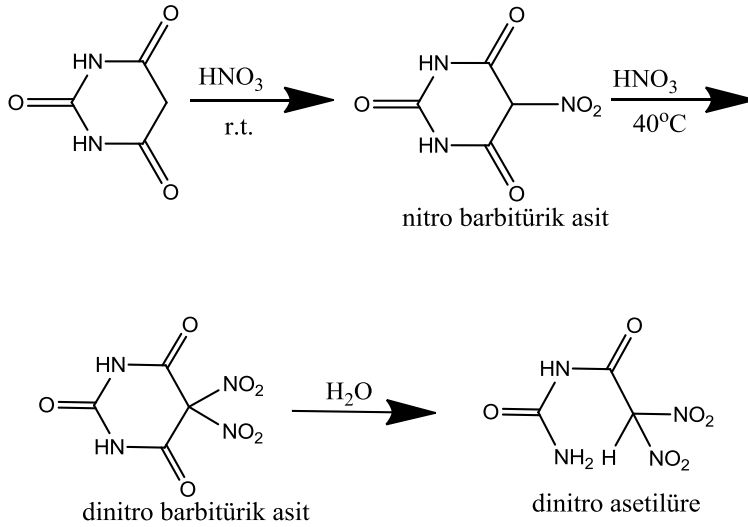
Barbitürük asit türevlerinin bilinen reaksiyonlarından ilki, kenetleme reaksiyonlarıdır. Kararsız yapıdaki diazonyum klorür tuzlarının barbitürük asitteki aktif metilen grubuyla kenetlenmesi sonucu bu reaksiyon meydana gelir. Reaksiyon ürünü olarak 5-(arilazo) barbitürük asit oluşur (Şekil 1.5) (Masoud vd., 1986).



Şekil 1.5. Diazonyum klorür tuzları ile barbitürik asidin kenetlenme reaksiyonu

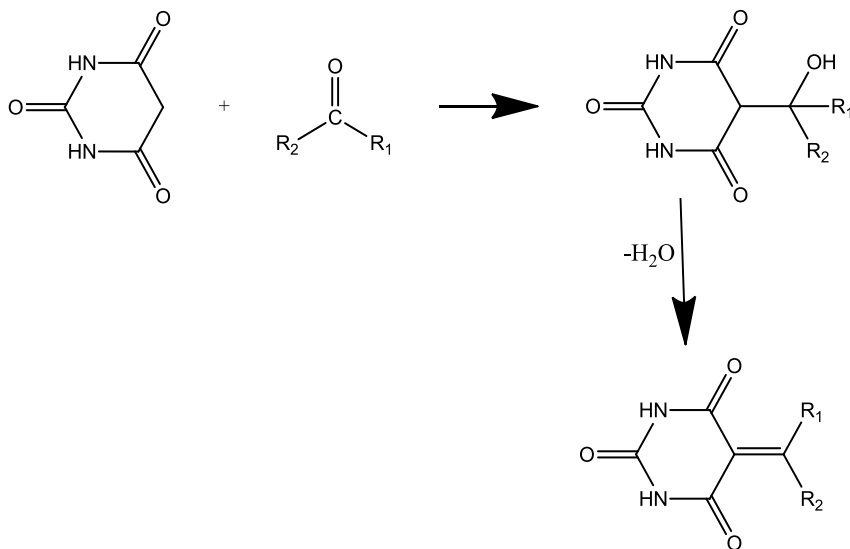
Sentezlenen 5-(arilazo) barbitürik asit türevleri için boyar madde ve spektrofotometrik analiz reaktifi olarak kullanılabilirliği için araştırmalar günümüzde hala devam etmektedir (Amin vd., 2001; Song vd., 2004).

Barbitürik asit oda sıcaklığında dumanlı nitrik asitle muamele edilerek beş pozisyonundan nitrolamaya uğrar. Reaksiyon ortamının sıcaklığı $40^{\circ}C$ ' ye çıkartıldığında nükleofillere karşı oldukça hassas olan 5,5-dinitro barbitürik asit oluşur. Oluşan bu dinitro ürünü, nükleofillere karşı olan hassasiyeti dolayısıyla, su ile oda sıcaklığında hemen hidroliz olur (Şekil 1.6) (Langet vd., 2000).



Şekil 1.6. Barbitürik asidin nitrolama reaksiyonu

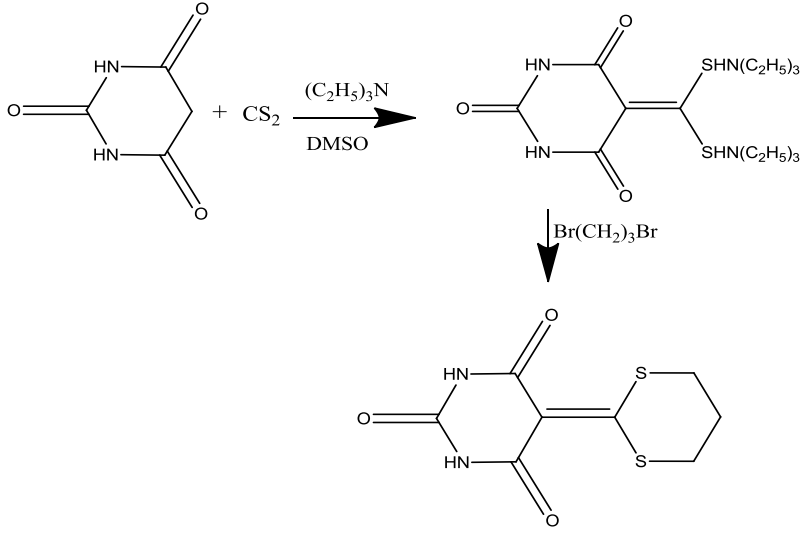
Barbitürik asitin en önemli reaksiyonlarından bir diğeri, karbonil bileşikleri ile olan reaksiyonlarıdır. Aromatik aldehytlerle veya heteroaromatik aldehytlerle yüksek verimde 5-arilmetilen barbitürik asit veya 5-heteoarilmetilen barbitürik asit oluşumu bu reaksiyona iyi bir örnektir (Şekil 1.7).



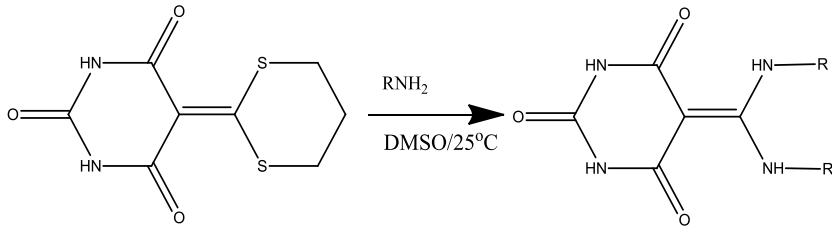
Şekil 1.7. Aromatik aldehitlerle veya heteroaromatik aldehitlerden oluşan barbitürük asit türev sentezi

Reaksiyonda ara ürün olarak gösterilen, α -hidroksimetil türevi bileşiğinin birçok çalışmada izole edilebildiği kanıtlanmıştır (Moskvin vd., 2001). Bu tip reaksiyonlara “Knoevenagel Kondenzasyonu” da denir.

Barbitürük asitin Knoevenagel Kondenzasyonuna benzeyen bir başka reaksiyonu da karbondisülfürle ve karbodiimidlerle olan reaksiyonlarıdır. Karbondisülfürle yapılan çalışmada reaksiyon sonucu oluşan bishidrotiyolidin, barbitürük asitin sodyum tuzunu 1,3-dibrom propan ile reaksiyona sokmuş ve düşük verimle ditiosikloheksilid barbitürük asidi sentezlemiştir (Kırkan, 2005). Bu reaksiyonda daha sonra, katalizör olarak kullanılan baz ve çözücünün değiştirilmesiyle ditiosikloheksilid barbitürük asiti daha yüksek verimle sentezlenmiştir (Huang ve Chen 1986) (Şekil 1.8).Yapılan daha sonraki çalışmalarda, ditiyosikloheksilid barbitürük asit ile primer aminleri reaksiyona sokmuş ve 5-diaminometilidin barbitürük asit türevleri sentezlemiştir (Şekil 1.9) (Figuroa-Villar vd., 2001; Huang ve Chen, 1986).



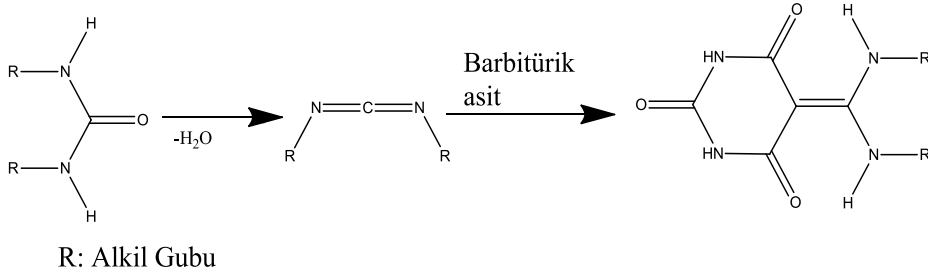
Şekil 1.8. Ditiosikloheksilid barbitürik asit sentezi



R: Alkil Grubu

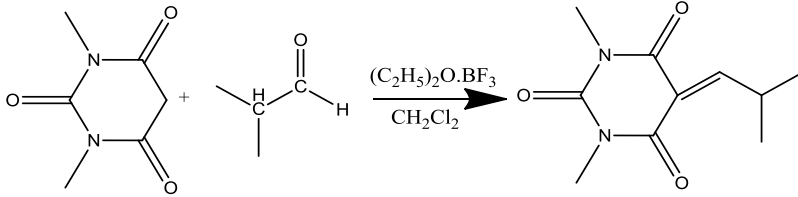
Şekil 1.9. 5-diaminometilidin barbitürik asit türevi sentezi

Dietil malonat gibi aktif metilen grubu taşıyan bileşikler, üreden su çekilmesiyle elde edilen karbodiimitle yüksek sıcaklıklarda bir kondenzasyon ürünü verirler (Kırkan, 2005). Bu reaksiyondan baz alınarak, aktif metilen grubuna sahip barbitürik asidin de bu tip reaksiyonları başarıyla yürüteceği düşünülen sentezi, birkaç basamakta gerçekleştirdikleri 5-diaminometilidin barbitürik asit türevlerinin sentezini, barbitürik asit ile karbodiimitle reaksiyonuyla tek basamakta gerçekleştirmişlerdir (Şekil1.10) (Jursic vd., 2003; Figueroa-Villar vd., 2001).



Şekil 1.10. 5-diaminometilidin barbitürük asit sentezi

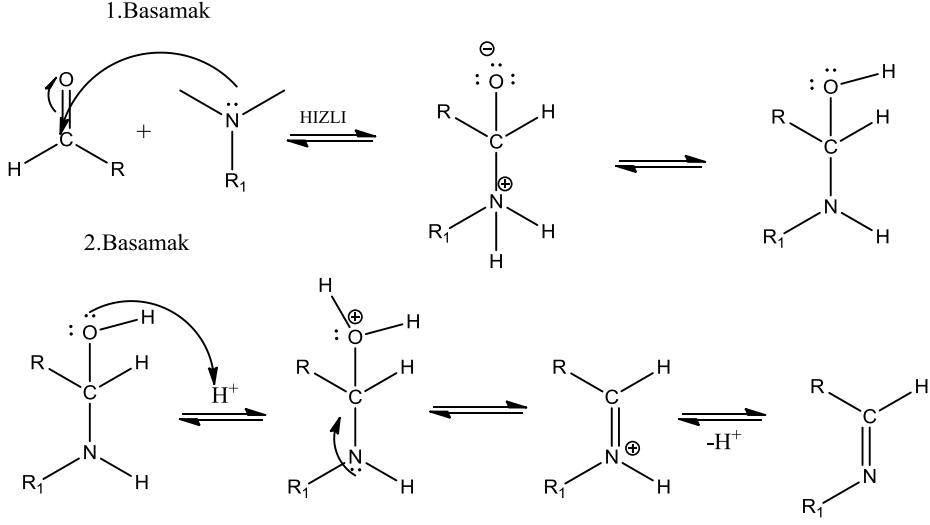
5-alkiliden ve 5-ariliden barbitürük asit türevlerinin sentezi kondenzasyon reaksiyonları ile sentezlenebilir. Aşağıdaki reaksiyonda, 1,3-dimetilbarbitürük asit, izobütiraldehit ile bor triflor eterat varlığında oda sıcaklığında diklormetan içerisinde tepkime gerçekleşmiştir. Reaksiyon ürünü olarak, 5-izobütütiliden-1,3-dimetilbarbitürük asitin % 95 verimle sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada izobütiraldehit dışında başka bir aldehit kullanılmamıştır (Şekil 1.11) (Bolte, 1982).



Şekil 1.11. 5-izobütütiliden-1,3- dimetilbarbitürük asit sentezi

1.2. Schiff Bazları

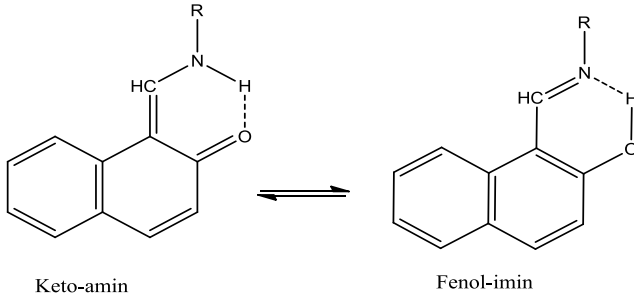
Schiff bazları ilk kez Alman kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir (Şekil 1.12). İlk kez Pfeiffer ve arkadaşları tarafından ligand olarak kullanılmaya başlanmıştır (Pfeiffer vd., 1931). Genel fomülleri R- CH= NR' dir. Burada R ve R' alkil veya aril süstituentleridir.



Şekil 1.12. Schiff bazı oluşum mekanizması

1.2.1. Tautomerilik

Schiff bazlarının bazıları proton transferinden kaynaklanan keto-enol tautomerizmi özelliğini göstermektedir. Genellikle orto hidroksi grup içeren aldehytlardan oluşan bu tür bileşiklerde fenol-imin, keto- amin olmak üzere iki tip tautomerik form mevcuttur (Şekil 1.13) (Ünver, 2001).

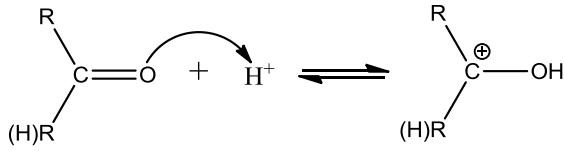


Şekil 1.13. Keto- amin ve fenol- imin formu

1.2.2. pH Etkisi

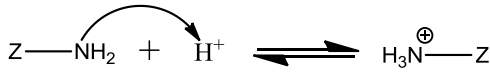
Kondensasyon bileşiklerinde karbonil bileşikleri elektrofil olarak, reaktif ise nükleofil olarak bulunurlar. Reaksiyona katılan elektrofil ile nükleofil her ne kadar kuvvetliyse, reaksiyon o kadar kolay gerçekleşir. Reaksiyon ortamı eğer

asidikse, elektrofil olan karbonil bileşiminin elektrofilik gücü artarken, reaktifin nükleofilik gücü azalmaktadır (Şekil 1.14) (Çelebier, 2004).



Karbonil Grubu

Karbokasyon

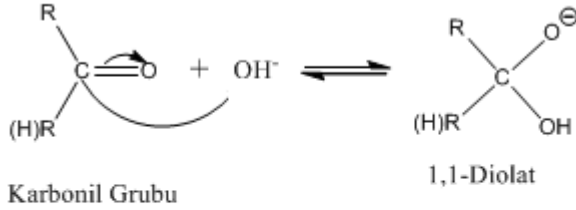


Reaktif

Amonyum katyonu

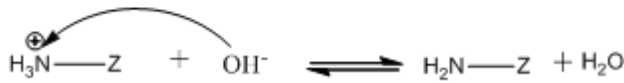
Şekil 1.14. Asidik ortamda elektrofilik gücün artışı, nükleofilik gücün azalışı

Bazik ortamda gerçekleşen reaksiyonlarda ise, bazların karbonil karbonuna katılmasıyla karbonil bileşiminin elektrofilik gücü azalır (1,1- Diolat), reaktifin su ile etkileşmesiyle bir dengeye kadar oluşan amonyum katyonundan, proton kopmasıyla reaktifin nükleofilik gücünde artış gerçekleşir (Şekil 1.15).



Karbonil Grubu

1,1-Diolat



Amonyum katyonu

Nükleofil

Şekil 1.15. Bazik ortamda elektrofilik gücün azalışı, nükleofilik gücün artışı

1.2.3. Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Özellikleri ve Uygulama Alanları

Kompleksleşme reaksiyonlarını etkileyen temel etkenler; ligandın türü, donör atomlarının sayısı, ligand ile metal tuzunun molar oranlarıdır. Kompleksleşmeye katılan metal atomlarının sayısına göre homonükleer kompleks ve metal atomlarının farklılıklarına göre kompleksler, eğer tek tür metal atomu üzerinden kompleksleşiyorsa; mononükleer, dinükleer veya polinükleer olarak adlandırılırlar. Yine kompleksleşme için kullanılan metal atomları, eğer farklı metal atomları üzerinden kompleks oluşturuyorsa, heteronükleer kompleks şeklinde tanımlanır. Ayrıca sentezlenen schiff bazı kompleks bileşikleri için genel olarak, Zn^{+2} diamagnetik özellik sergilerken, Co^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} komplekslerinin paramagnetik özellik sergiledikleri yapılan çalışmalarla desteklenmiştir (Gökçe, 2012).

Günümüzde koordinasyon bileşiklerinin endüstride ve biyolojik sistemlerdeki önemi giderek artmaktadır. Schiff bazları özellikle koordinasyon kimyasında, ligand olarak kullanılırlar. Yapılarında bulunan merkez atomuna, donör atomları ile bağlanırlar ve donör atomu sayısına göre çok dişli ligand olarak isimlendirilirler. Schiff bazları merkez atomuna yapısında bulunan verici atomları ile bağlanır ve iyi bir azot verici ligand olarak bilinirler. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir (Çelebier, 2004).

Schiff bazları, yapılarında bulunan N, S ve O gibi donör atomları yardımıyla kompleks oluşturma işlemlerini kolaylıkla gerçekleştirirler. Donör atomlarının schiff bazlarındaki türü ve sayısının kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi oldukça yüksektir. Ancak oluşacak kompleks yapısını bir tek donör atomları etkilemez. Ligandın reaksiyonda etkileştiği metal tuzu, reaksiyona katılan ligand ve metal tuzunun molar oranı gibi etkiler kompleksin yapısı üzerinde mutlak etki etmektedir.

Schiff bazlarının metal kompleksleri, içerdiği elektron çekici gruplar nedeniyle yüksek biyolojik aktivite gösterirler. Özellikle Cu kompleksleri antibakteriyel aktivite, Pt kompleksleri antitümör aktivite, Co kompleksleri oksijen ayrılması-taşınmasında, Mn ve Ru kompleksleri suyun fotolizini katalizlemekte, yine Ru kompleksleri oksijen atomlarıyla alkollerin oksidasyonunu katalizlemekte, Al kompleksleri etilen, metakrilat, kaktid ve diğer heterosiklik monomerlerin

polimerizasyonunda, Fe kompleksleri katodik oksijen indirgenmesini katalizleme gibi özellikler sergilemektedir (Reichert vd., 1999).

Schiff bazları ve bu bazların metal kompleksleri radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, kalitatif ve kantitatif tayinlerde kullanılması, aynı zamanda ilaç, boya ve plastik sanayisinde kullanımının yaygınlaşması ve son yıllarda schiff bazlarının sıvı kristal özelliğinin ortaya çıkması konuyla ilgili çalışmaların önemini arttırmıştır (Koç, 2001). Özellikle bazı kimyasal reaksiyonlardaki katalizör etki göstermesi farklı araştırma konularının doğmasına neden olmuştur.

1.3. Ağır Metal

Su kirliliklerinin büyük bir kısmını genellikle periyodik tablonun IV. periyodunda bulunan metaller oluşturmaktadır. Çevre ve insan yaşamı için tehlikeli olan bu metaller genellikle bitki ve hayvanlardan besin zinciri yolu ile alınmakta ve özellikle biyokimyasal reaksiyonların temelini oluşturan enzimlerin yapılarına bağlanarak toksik etki göstermektedirler. Ağır metallerin hava, deniz ve toprak kirliliğine sebep olduğu bilinmektedir. Metaller, enzim molekülleri ile birleşerek molekülün kararlılığına ve aktivitesine etki eder. Yaklaşık 50' ye yakın elementin insan vücudunda eser düzeyde bulunduğu bilinmektedir ve bu miktar ise yaklaşık olarak 10 grama kadar çıkabilmektedir (Karadağ, 2008).

1.3.1. Ağır Metal Kirlilikleri ve Nedenleri

Son yıllarda artan kuraklık ve kirlilik ile su kaynaklarının daha da azalması kullanılabilir suyun önemini hızla artırmaktadır. Özellikle toksik nitelik gösteren bazı maddeler çok küçük konsantrasyonlar da bile insan sağlığına zarar verebilecek hastalıklara hatta ölümlere neden olabilmektedirler. Çünkü ağır metaller biyolojik yıkıma uğramadıklarından dolayı insan metabolizmasında zararsız son ürünlere dönüştürülemezler. Bu nedenle vücutta birikerek organizma için büyük tehlike oluştururlar (Karadağ, 2008).

Çok küçük miktarlarda dahi bulunduğu çevreyi kirleten dolayısıyla insan sağlığını tehdit eden, dikkat çeken ağır metaller; Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Ag, Hg ve Al 'dur (Karadağ, 2008).

Tüm bu sebepler nedeniyle ağır metal kirliliklerin gideriminin önemi günümüzde daha da artmaktadır. Fakat bazı ağır metaller insan ve canlılar için

gereklidir. Bu nedenle günümüzde pek çok ülke içme suyu niteliklerini belirlemiş, atık sularda bulunması gereken metal miktarlarını hazırladıkları çeşitli yönetmeliklerle güvence altına almışlardır (Karadağ, 2008).

Ağır metallerin çevreye atık olarak yayılmasında etkin olan endüstriyel faaliyetler; maden ve otomotiv endüstrisi, cam ve çimento üretimi, termik ve nükleer santraller, makine kimya endüstrisi, gübre sanayisi, tekstil ve demir-çelik sanayisi başta gelmektedir (Karadağ, 2008).

Son yıllarda hızla gelişen üretim ve teknoloji ile birlikte metallere olan gereksinimin artıyor olması, üretim süreçleri sonrasında yararlı hale dönüştürülürken yeterli önlem alınmadan tekrar doğaya kontrolsüz biçimde salınmaları çevre için ciddi tehlike oluşturmaktadır (Karadağ, 2008).

Atık suda bulunan ağır metallerin önemli bir miktarı arıtma çamurlarında bulunurken, çözülmüş kısımlar yüzey suları ve denizlere ulaşarak bu bölgelerde çökelti olarak kalırlar. Buralarda bulunan ağır metaller tekrar mobilize olarak içme sularına ve besin zincirine ulaşabilirler. Besin zincirine ulaşan ağır metaller, kimyasal veya biyolojik olarak bünyeden atılamazlar ve buralarda akümüle olurlar (Karadağ, 2008).

Son yıllarda, yapılan ekstraksiyon işlemlerinde aktif karbona alternatif olarak, çeşitli reçineler adsorban olarak kullanılmaktadır. Kullanılan adsorbanların en önemlisi ve yaygın kullanılanı gözenekli ve geniş yüzey alana sahip polimerik reçine olan Amberlite türü reçinelerdir (Karadağ, 2008).

1.3.2. Ağır Metallerin Canlı Mekanizma Üzerindeki Etkisi

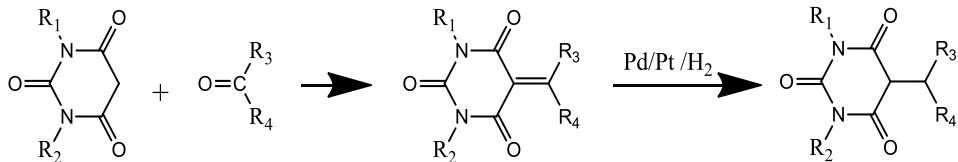
Eser elementler vücutta enzimlerin aktiflenmesinde, enzimlerin yapısında, hormon ve vitaminlerin yapı taşı olarak ve bağışıklık sistemi gibi bir çok farklı işlevlerde bulunurlar (Karadağ, 2008).

Canlılar için hayati bir öneme sahip eser elementlere çevre kirlenmesi gibi nedenlerle yüksek dozda maruz kalındığında, organizma üzerinde zehir etkisi yapmaktadır. Vücut içerisinde yer alan eser element oranındaki değişiklik çeşitli hastalıkların asıl nedeni olabilmektedir (Karadağ, 2008).

2. KAYNAK ÖZETİ

1911 yılında Barbitüratların biyolojik aktivite olarak ilk kez anti-konvulsant özelliği araştırılmıştır. Barbitürik asitleri ve türevlerinin biyolojik aktifliği oldukça fazladır. Çoğunlukla sedatif-hipnotik ve anti-konvulsant özellik göstermektedirler. Zaman içinde farklı ticari isimler altında üretilerek farmakoloji alanında sıklıkla kullanılmaktadır. Aynı sınıf ilaçlarla kıyaslandığında maliyetlerinin düşük olması nedeniyle, ilaç üretim alanında başlangıç maddesi olarak tercih edilmektedir. Farmakoloji alanında en çok mono ve di-C-alkilat barbitürik asit türevlerinin kullanımlarına rastlanılmaktadır. Ancak mono ve di-C-alkilat barbitürik asit türevlerinin sentezinin farklı çözücü, katalizör gibi özel koşullar gerektirmesi, bu türevlerin sentezini zorlaştırmaktadır (Jursic ve Neumann, 2001a).

Jursic ve Neumann (2001a)'nın yürüttükleri çalışmada mono ve di-C-alkilat barbitürik asit türevlerini sentezlemek için birkaç farklı katalitik indirgeyici kullanmışlardır. En uygun katalizör olarak; paladyum ve platin tespit edilmiştir. Aldehitler ve ketonlar, barbitürik asit türevleri ile paladyum ve platin katalizörlüğünde tepkimeye sokularak mono ve di-C-alkilat barbitürik asit türevleri sentezlenmiştir (Şekil 2.1).



R₁=H, CH₃

R₂= H, CH₃, C₆H₅

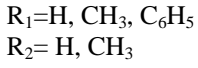
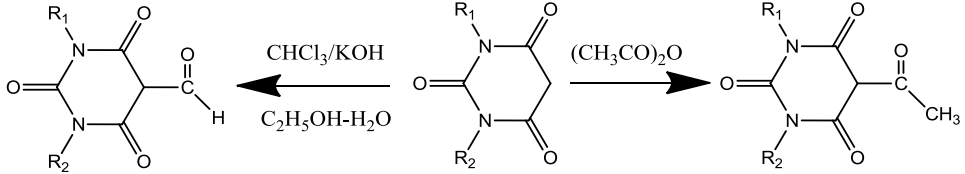
R₃= H, CH₃, *n*-C₆H₇, *n*-C₁₁H₂₃, *n*-C₆H₁₃, -(CH₂)₅

R₄= H, CH₃, *n*-C₆H₅, *n*-C₆H₁₃

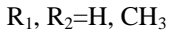
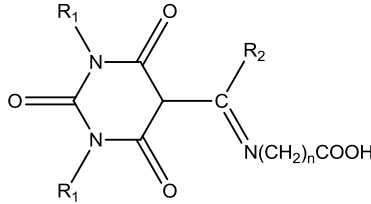
Şekil 2.1. Mono ve di-C-alkilatbarbitürik asit sentez tepkimesi

İlaç sanayisinde kullanılan barbitürik asit türevlerinden 5-açılbarbitürat yapısındaki bileşiklerin yeni kullanım alanlarının olabileceği düşünülmektedir. 5-açılbarbitüratların hazırlanması için literatürde bir çok sentetik prosedür bulunmaktadır. Ancak formil ve asetil barbitüratlar gibi basit açıl barbitüratların hazırlanışı ile ilgili iyi bir sentetik prosedür yoktur (Jursic ve Neumann, 2001b).

Jursic ve Nuemann (2001b) tarafından yapılan çalışmada, 5- formil ve 5- asetil barbitüratların türevlerinin hazırlanışı, fenil hidrazonlarla ve ω-aminoalkanoik asit ile schiff bazı oluşumu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kolay ve yüksek verimle 5- formil ve 5- asetil barbitürik asit türevlerinin sentezi için yeni yöntem geliştirilmiştir (Şekil 2.2) (Şekil 2.3).

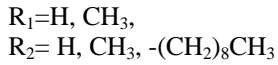
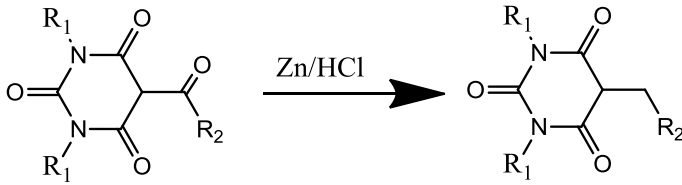


Şekil 2.2. 5-asetilbarbitürik asit ve 5-formilbarbitürik asit sentez reaksiyonu

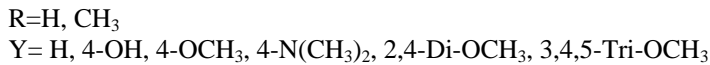
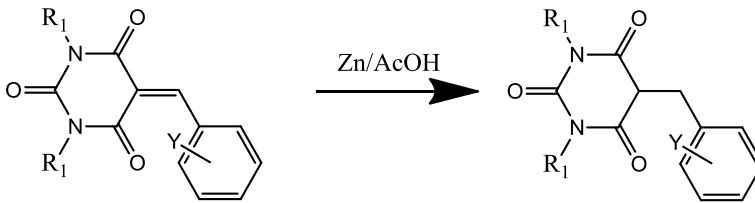


Şekil 2.3. 5-formil-1,3-dimetilbarbitürik asit ve 5-asetilbarbitürik asidin ω-aminoalkonoik asit ile oluşturduğu schiff bazı

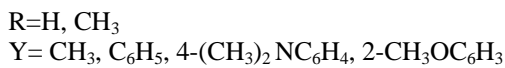
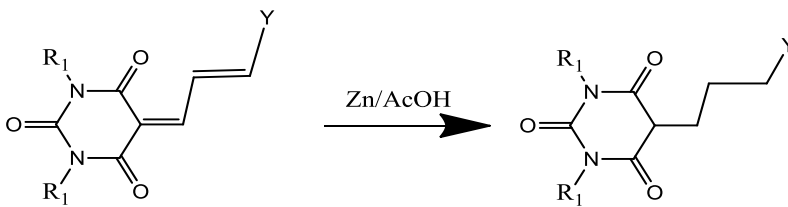
Jursic ve Neumann (2003), 5-alkil ve 5-asetil barbitürik asit türevlerini Zn katalizörü kullanılarak indirgemişlerdir (Şekil 2.4). Reaksiyon ürünü olarak, 5-benzilbarbitürik asit ve 5-alkilbarbitürik asit elde etmişlerdir. Yine aynı çalışmada daha önce Pd ve Pt ile gerçekleştirilen indirgeme işlemi bu kez Zn kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.5) (Şekil 2.6).



Şekil 2.4. 5-asetilbarbitürik asit sentez tepkimesi



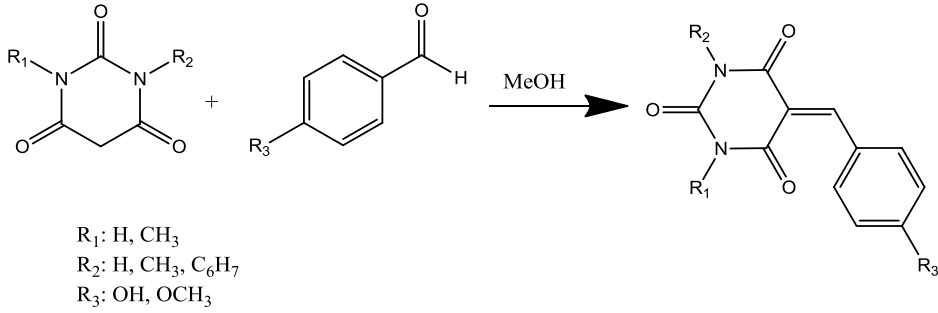
Şekil 2.5. 5-benzilbarbitürik asit sentez tepkimesi



Şekil 2.6. 5-alkilbarbitürik asit sentez tepkimesi

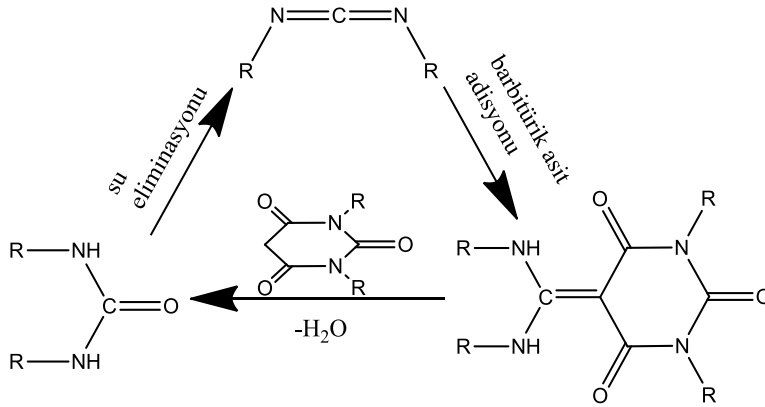
Literatürde alifatik aldehytler ile 1,3-dikarbonil bileşikleri olan malonatların kondenzasyonuna ait bir çok çalışma bulunsa da, 1,3-dikarbonil bileşiği olan barbitürik asitlerle alifatik aldehytlerin kondenzasyonları ile ilgili başka bir çalışma bulunmamaktadır. Buna rağmen, arilkarboksaldehytlerle barbitürik asitlerin kondenzasyon reaksiyonları ile ilgili bir çok araştırma mevcuttur. *p*-

hidroksibenzaldahit ve *p*-metoksibenzaldehitin (Amin vd., 2001) barbitürik asitlerle kondenzasyon reaksiyonu çözücünün metanol olduğu ortamda geri soğutucu altında kaynatılarak gerçekleştirilmiştir ve kondenzasyon ürünlerinden yüksek verimler elde edilmiştir. (Şekil 2.7)



Şekil 2. 7. *p*-hidroksi- ve *p*-metoksibenzaldetin barbitürik asit ile gerçekleştirdiği kondenzasyon reaksiyonu

Daha önceki yıllarda yapılmış olan çalışmalarda, bazı aromatik ketonların nitrofenil hidrazinlerle verdikleri hidrazon bileşiklerinin antikanser aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir. Barbitürik asit türevlerinde, tıpkı aromatik ketonlar gibi ve antikanser aktivite özellik gösterdiği kaynaklarda bahsedilmektedir. Jursic vd. (2003), tarafından yürütülen çalışmada yeni bir barbitürik asit türevi sentezlenmiş ve sentezlenen bileşiklerin antikanser özelliği araştırılmıştır. Bu çalışmada, üre ve barbitürik asitin tepkimesiyle 5-diaminometilen barbitürik asitin (DABA) sentezi gerçekleştirilmiş ve spektroskopik olarak yapı aydınlatılması yapılmıştır (Şekil 2.8).

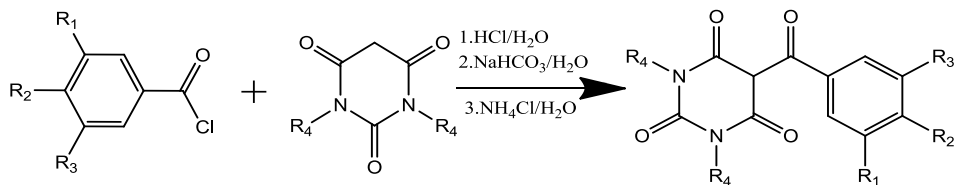


R= C₆H₁₁, 4-CH₃C₆H₄, (CH₃)₂CH

Şekil 2.8. DABA türevlerinin sentezi

Jursic vd. (2004), son yüzyılda bazı aromatik barbitüratlar, barbitürik asit fenilhidrazonlar ve diğer barbitürik asit içeren schiff bazlarının hipnotik, anestetik, sakinleştirici etkileri sayesinde ilaç kimyası için sıklıkla kullanılmakta olduğu belirtilmektedir.

Çözücü molekülleriyle barbitüratlar arasında hidrojen bağı oluşmuyorsa keto form, oluşuyorsa enol form söz konusudur. Enol form, termal olarak kararlılık gösterir. Jursic vd. (2004), tarafından yapılan çalışmada da sentezlenen moleküllerin izolasyonu için çözücü seçimi oldukça önemlidir. Benzoil klorür ile barbitürik asidi THF içerisinde tepkimeye sokarak 5-benzoilbarbitürik asit türevleri sentezlenmiştir (Şekil 2.9)



R₁= H, CH₃

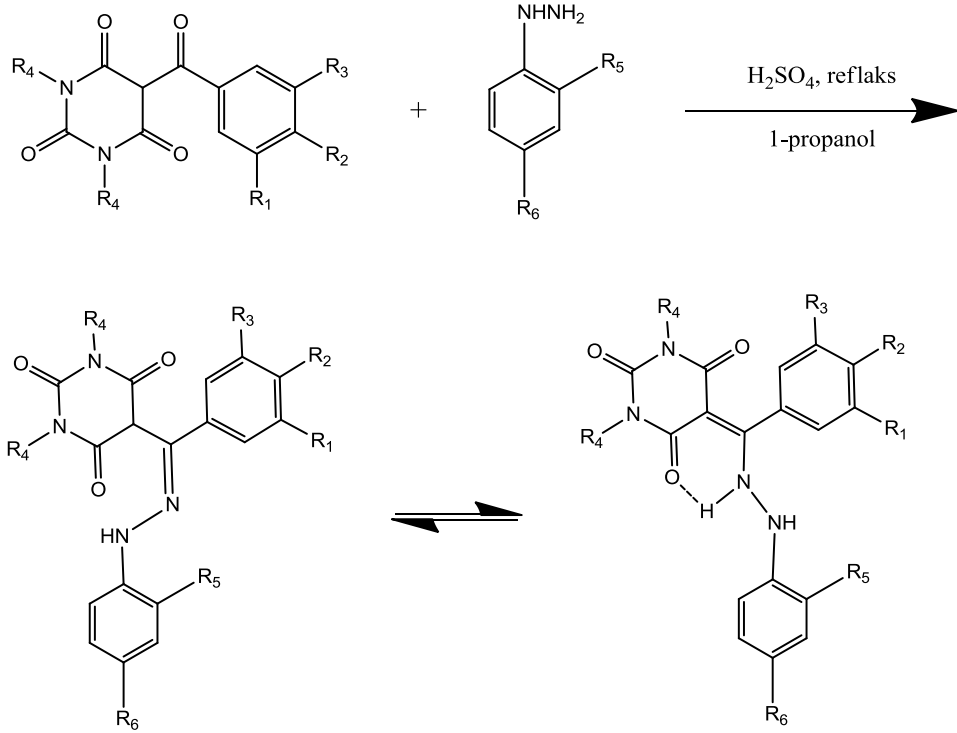
R₂= H, NO₂

R₃= H, NO₂

R₄=NO₂, H

Şekil 2.9. 5-benzoilbarbitürik asit türevleri sentezi

Jursic vd. (2004), benzoil barbitüratların sentezlendiği çalışmada 2,4-dinitro fenil hidrazin ve fenil hidrazinlerle bileşiklerin hidrazonlarını sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu hidrazonlar farklı tautomerik formlar sergilemektedir. Bu tautomerlerin oluşmasının temel nedeni çözücülerin polariteleridir (Şekil 2.10)

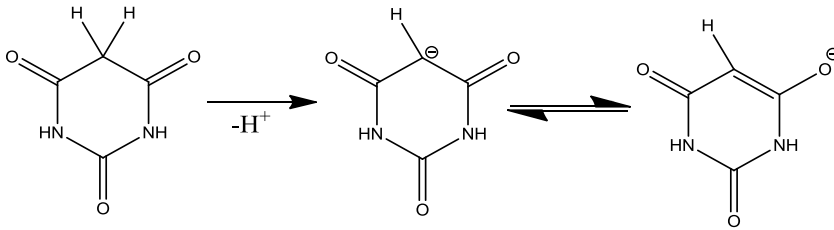


R₅, R₆ = -NO₂, -H

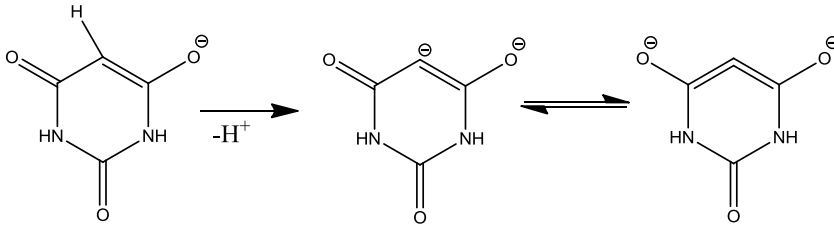
Şekil 2.10. 5-benzoilbarbitüratların fenilhidrazon türevlerinin sentezi

Keller ve Dziadecka (2011), barbitürik asitlerin sergiledikleri biyolojik aktivite özelliklerinin, barbitürik asidin karbonil grupları arasında bulunan C5 pozisyonundaki aktif protona (α -hidrojeni) bağlı olduğunu söylemektedir. Kararsız protonlar, kolaylıkla yer değiştirerek farmakoloji alanı için önemli olan 5-alkil türevlerini, hetero-Diels-Alder reaksiyonları için önemli substratları ve düşük oksidan özellik gösteren ylidene reaksiyonlarını, merosiyanin boyaları gibi birçok alanda kullanımı devam eden bileşiklerin sentezini sağlamaktadır. Biyolojik sistemler için aldehitlerin 1,3-dimetilbarbitürik asitlerle gerçekleştirdiği Knoevenagel reaksiyonları model bir reaksiyondur.

Keller ve Dziadecka (2011)' nin yürüttüğü çalışmada, β -dikarbonil bileşiklerinin farklı pH koşullarında sergiledikleri davranışlar araştırılmıştır. β -dikarbonil bileşikleri, barbitürik asit türevleri olarak sınıflandırılır. Barbitürik asitte C5 pozisyonundaki α -hidrojeni atomu nedeniyle, karbonil bileşiklerindeki gibi barbitürik asitlerde de C5 pozisyonundaki hidrojenlerden biri koaptığında oluşan anyon rezonanstan dolayı kararlık gösterir. Ancak C5 pozisyonundaki diğer proton koaptığında oluşan anyon kararlılık sergilemez. Bu nedenle ikinci hidrojen atomunun asitliği düşüktür (Şekil 2.11) (Şekil 2.12).



Şekil 2.11. Barbitürik asidin kararlı anyon yapısı



Şekil 2.12. Barbitürik asidin kararsız anyon yapısı

Hidrometalurjik ve çevresel işlemlerde, sulu çözeltilerden metal iyonların toplanması ve uzaklaştırılması için sıklıkla ekstraksiyon teknikleri uygulanmaktadır. Yapılan çalışmalarda, bir çok oksim türevleri sentezlenmiş ve bunların farklı çözücülerde sergiledikleri özellikler araştırılmıştır (Gup vd., 2006).

Gup vd. (2006) tarafından yapılan çalışmalarda, *p*-aminobenzoil hidrazon içeren 6 yeni vic-dioksim ve bunların Ni (II), Cu (II) ve Co (II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen vic-dioksim bileşikleri kullanılarak sulu fazdan organik faza bazı geçiş metallerinin (Ni^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Cr^{+3}) metal kation adsorbsiyon özelliği ölçülmüştür. Cu^{+2} , Cd^{+2} ve Zn^{+2} iyonları sentezlenen 3 ligand tarafından diğer iyonlara göre daha çok eksrate edildiği

görülmüştür. Vic-dioksim ve hidrazonların içerdikleri C=O, C=N, NH, C=NOH gruplar nedeniyle bir çok geçiş metaliyle kompleks oluşturabilmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Deneylerde kullanılan reaktiflerin bir kısmı, ilgili literatürler kaynak alınarak sentezlenmiştir. Bir kısmı ise Aldrich, Fluka, Acros ve Merck gibi firmalardan temin edilmiştir. Reaktifler herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan piyasadan satın alındığı gibi kullanılmışlardır.

Deneylerde kullanılan 5-asetilbarbitürik asit (Jursic ve Neumann, 2001b), *p*-hidroksibenzoil asit hidrazin ve *o*-hidroksibenzoil asit hidrazin bileşikleri (Komurcu vd., 1995; Singh vd., 1999) literatürde belirtilen yöntemlerle sentezlenmiştir.

3.2. Yöntem

Deneyel çalışmalarda kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce ısıtılmış, yüksek vakum altında tam olarak kurutulmuş ve argon ile yıkanmıştır.

Infrared spektrofotometresi: IR spektrumları Adnan Menderes Üniversitesi Merkez Araştırma laboratuvarında bulunan Varian 900 FT-IR model spektrofotometrede KBr pellet ile alınmıştır.

Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi: ¹H NMR spektrumları Ege Üniversitesinde bulunan Bruker Ultrashield 400 Plus model cihaz ile yaptırılmıştır. Kimyasal kayma değerleri (δ) ppm olarak ve J değerleri Hz olarak verilmiştir.

Erime Noktası Tayin Cihazı: Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Electro Thermal 9200 model cihaz ile tespit edilmiştir.

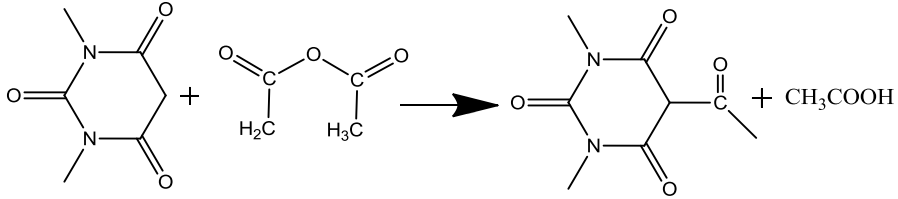
Kütle Spektrometre: Sentezlenen bileşiklerin MS ölçümleri, Aydın Ticaret Borsası Özel Gıda Kontrol Laboratuvarı Kalıntı- Pestisit Laboratuvarında Shimadzu marka LCMSMS 8030-Triple Quadrupole model cihazla ölçülmüştür.

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi: Sentezlenen bileşiklerin metal adsorpsiyonları Aydın Ticaret Borsası Özel Gıda Kontrol Laboratuvarı Mineral Laboratuvarında Shimadzu marka AA-6800 model cihaz ile ölçülmüştür.

X-Ray Kırınım Yöntemi: Sentezlenen bakır kompleksinin X-Ray kırınım ölçümleri Xcalibur Eos Diferaktometresi ile yapılmıştır.

3.2.1. Deneysel Çalışmalar

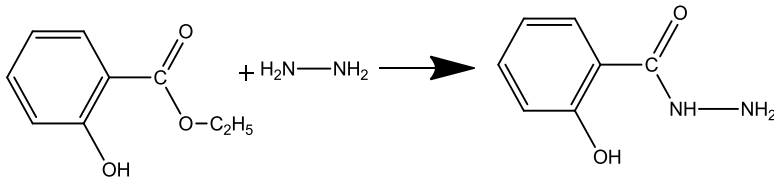
3.2.1.1. 5- Asetilbarbitürik asit sentezi



Şekil 3. 1. 5- Asetilbarbitürik asit sentezi (ABA)

1,3-Dimetil barbitürik asit (6,4 g, 0.1 mol) üzerine asetik anhidrit (150 mL, % 95) ilave edildi. Karışım üzerine birkaç damla konsantre sülfürik asit damlatıldı ve 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Süre bitiminde karışım 1:2 oranında, çeker ocak altında uçuruldu. Uçurma işleminin ardından buz- su banyosunda (10° C) soğutuldu. Elde edilen katı madde süzüldü, önce sıcak suyla ardından asetonla yıkandı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı (Şekil 3.1) (Verim: 7.8 g, % 92, Erime noktası: 95° C, Molekül ağırlığı: 197 gmol⁻¹).

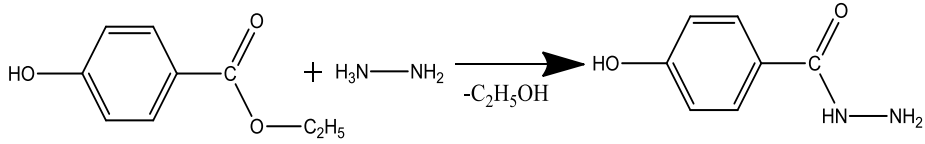
3.2.1.2 *o*-Hidroksibenzoil hidrazin sentezi



Şekil 3.2. *o*- hidroksibenzoil hidrazin sentezi

Etil-*o*-hidroksibenzoat (1.48 ml, 10 mmol) üzerine hidrazin hidratın aşırısı (2.5 ml, % 50) ilave edildi. Karışıma etanol eklenerek 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Süre bitiminde, elde edilen çökelek süzüldü, saf su ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı (Şekil 3.2) (Verim: % 74, Erime noktası: 217° C, Molekül ağırlığı: 153 gmol⁻¹).

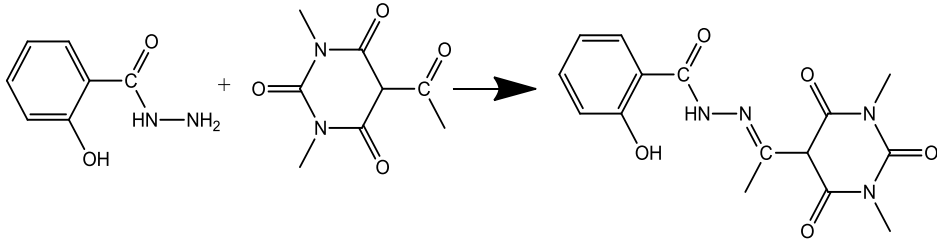
3.2.1.3. *p*-Hidroksibenzoil hidrazin sentezi



Şekil 3.3. *p*- hidroksibenzoil hidrazin sentezi

Etil-*p*- hidroksibenzoat (1.48 ml, 10 mmol) üzerine hidrazin hidratın aşırısı (2.5 ml, % 50) ilave edildi. Karışıma etanol eklenerek 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Süre bitiminde, elde edilen çökelek süzüldü, saf su ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı (Şekil 3.3) (Verim: % 74, Erime noktası: 217° C, Molekül ağırlığı: 153 gmol⁻¹).

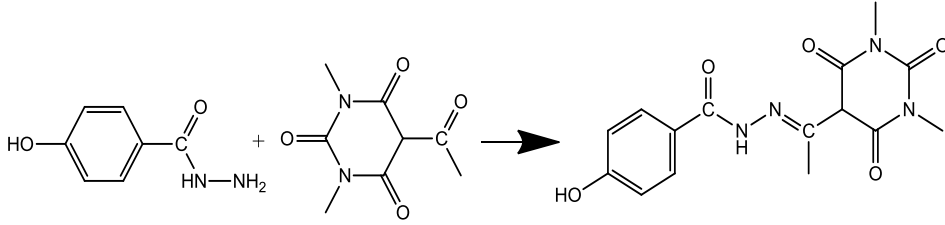
3.2.1.4. 1,3-Dimetil-5 asetil barbitürik asit *o*-hidroksibenzoil hidrazon (H₂L¹) sentezi



Şekil 3.4. 1,3-dimetil-5 asetil barbitürik asit *o*-hidroksibenzoil hidrazin sentezi

o-Hidroksibenzoil hidrazinin (1.52 g, 10 mmol) etanoldeki (50 ml) çözeltisine, 1,3-dimetil-5 asetil barbitürik asit' in (1.98 g, 10 mmol) yine etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışıma 2 damla asetik asit eklenerek 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonrasında elde edilen beyaz katı süzüldü, soğuk etanol ve dietil eter ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu (Şekil 3.4) (2.82 g, Verim: % 85, Erime noktası: 266° C).

3.2.1.5. 1,3-Dimetil-5 asetil barbitürik asit *p*-hidroksibenzoil hidrazon (H_2L^2) sentezi

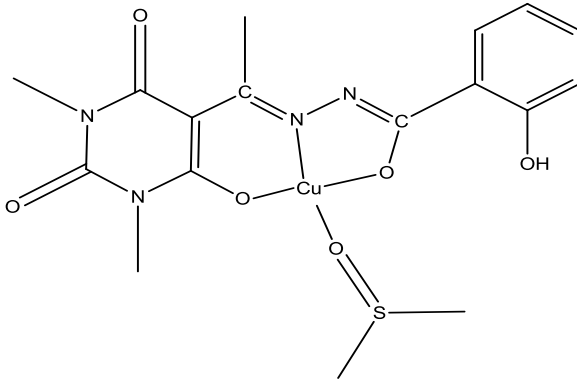


Şekil 3.5. 1,3-dimetil-5 asetil barbitürik asit *p*- hidroksibenzoil hidrazin sentezi

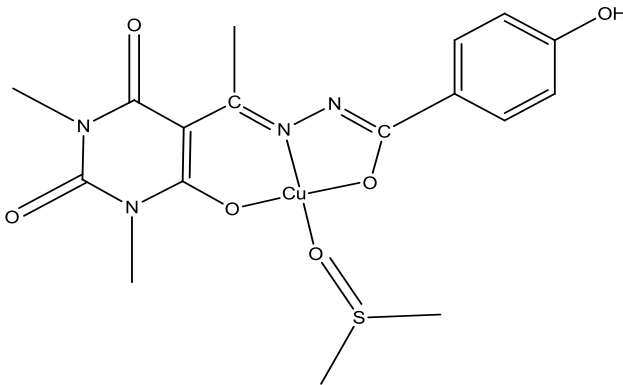
p-Hidroksibenzoil hidrazin (1.52 g, 10 mmol) etanoldeki (50 ml) çözeltisine, 1,3-dimetil-5 asetil barbitürik asitin (1.98 g, 10 mmol) yine etanol çözeltisi ilave edildi. Karışıma 2 damla asetik asit eklenerek 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonrasında elde edilen beyaz katı süzüldü, soğuk etanol ve dietil eter ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu (Şekil 3.5) (3.02 g, Verim: % 91, Erime noktası: 273° C).

3.2.1.6. $[Cu(L^1)(DMSO)]$ ve $[Cu(L^2)(DMSO)]$ komplekslerinin sentezi

H_2L^1 veya H_2L^2 ligandlarının (1.66 g, 5 mmol) ethanoldeki süspansiyonu hazırlandı. Üzerine $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ' nun (0.85 g, 5 mmol) saf sudaki çözeltisi (15 mL) ve DMSO (10 mL) ilave edildi. Karışıma eşdeğer miktarda ethanolde hazırlanmış KOH (0,56 g, 10 mmol) çözeltisinde eklenerek, yaklaşık 2 saat 80 °C' de geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen koyu yeşil renkli karışım süzüldü ve oda sıcaklığında muhafaza edildi. Oluşan kristaller saf suyla yıkanarak $[Cu(L^1)(DMSO)]$ ve $[Cu(L^2)(DMSO)]$ kompleksleri elde edildi (Şekil 3.6) (Şekil 3.7). X-Ray kırınım yöntemi için $[Cu(L^1)(DMSO)]$ kompleksi DMSO içerisinde yeniden kristallendirildi.



Şekil 3. 6. [Cu(L¹)(DMSO)] kompleksinin molekül yapısı



Şekil 3. 7. [Cu(L²)(DMSO)] kompleksinin molekül yapısı

3.2.1.5. H₂L¹ ve H₂L² ligandları için metal katyon adsorpsiyonu

Katı faz ekstraksiyonunun ardından, AAS' de yapılacak ölçüm için Pb, Zn ve Cd metallere stok çözeltilerinden uygun seyreltmelerle 7 noktalı (40- 20- 10- 5- 2.5- 1- 0.5- 0 ppm) kalibrasyon eğrisi çizildi.

Hazırlanan çözeltilerin her biri için tartımı yapılan ligandlar (H₂L¹ için: 3,32 mg ve H₂L² için: 3,32 mg) amber şişelere alınarak 4 saat oda sıcaklığında karıştırıldı, süre bitiminde ligandlar süzülerek ortamdan uzaklaştırıldı ve AAS' de adsorpsiyon ölçümleri yapıldı.

4. BULGULAR

Tez çalışmamız sırasında çıkış maddesi olarak kullanılan *p*-hidroksibenzoil hidrazin, *o*-hidroksibenzoil hidrazin ve 5-asetilbarbitürik asit (ABA) bileşikleri literatürde belirtildiği biçimde sentezlenmiştir. Çalışmamızda barbitürik asit hidrazon ligandları olarak isimlendirilen ve daha önce sentezi gerçekleştirilmemiş olan 1,3-dimetil-5 asetil barbitürik asit *o*-hidroksibenzoil hidrazin (H_2L^1) ve 1,3-dimetil-5 asetilbarbitürik asit *p*-hidroksibenzoil hidrazin (H_2L^2) isimli 2 yeni schiff bazı ve bunların Cu (II) metal kompleksleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları 1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, X-Ray, MS ve AAS ölçümleriyle aydınlatılmıştır. Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak ligandlar ve kompleksler için yapısal formüller sunulmuştur. Elde edilen tüm veri ve bilgiler aşağıda detaylı olarak sunulmuştur.

4.1. 1,3-Dimetil-5 Asetil Barbitürik Asit *o*-Hidroksibenzoil Hidrazon (H_2L^1) Ligandının ve $[Cu(L^1)(DMSO)]$ Kompleksinin Karakterizasyonu

H_2L^1 olarak kodlaması yapılan ve renksiz kristal yapıdaki ligand için elde edilen verim oranı: % 85, erime noktası ise 266 °C' dir.

1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 13.77 (s, 1H); 11.26 (br, 2H); 7.82 (d, $J_{HH} = 6.5$ Hz, 1H); 7.46 (triplet, $J_{HH} = 8.5$ Hz, 1H); 6.95-7.02 (m, 2H); 3.19 (s, 6H); 2.69 (s, 3H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 171.7, 165.3, 157.6, 150.6, 134.1, 129.5, 119.3, 117.0, 115.9, 88.9, 27.5, 16.6$ ppm.

FT-IR (KBr) ν : 3290–2580, 1687, 1647, 1642, 1612, 1582, 1310, 1035 cm^{-1} .

$[Cu(L^1)(DMSO)]$ olarak kodlaması yapılan koyu yeşil renkli yapıdaki kompleks için; FT-IR (KBr) ν : 3110, 3065, 2948, 1694, 1634, 1593, 1569, 1245, 1152, 1090, 1042 cm^{-1} .

4.2. 1,3-Dimetil-5 Asetil Barbitürük Asit *p*-Hidroksibenzoil Hidrazon (H_2L^2) Ligandının ve $[Cu(L^2) (DMSO)]$ Kompleksinin Karakterizasyonu

H_2L^2 olarak kodlaması yapılan ve renksiz kristal yapıdaki ligand için elde edilen verim oranı: % 91, erime noktası ise $273^\circ C$ dir.

1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 13.72 (s, 1H); 11.18 (s, 1H); 10.29 (s, 1H); 7.82 (d, $J_{HH} = 8.9Hz$, 2H); 6.90 (d, $J_{HH} = 8.9Hz$, 2H); 3.17 (s, 6H); 2.68 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 171.8, 164.9, 161.4, 150.6, 129.9, 121.7, 115.2, 88.7, 27.5, 16.7$ ppm. FT-IR (KBr) ν : 3250, 2960, 1683, 1628, 1612, 1590, 1340, 1028 cm^{-1} .

$[Cu(L^2)(DMSO)]$ olarak kodlaması yapılan koyu yeşil renkli yapıdaki kompleks için; FT-IR (KBr) ν : 3143, 3053, 2950, 1686, 1615, 1573, 1560, 1234, 1148, 1094, 1050.

4.3. H_2L^1 ve H_2L^2 Ligandlarının Adsorpsiyon Ölçümleri

Ligandların ağır metalleri adsorplama yeteneğinin ölçülmesi için AAS' de ölçümler yapılmış ve ölçüm değerleri için % A değerleri hesaplanmıştır (Gup vd., 2006).

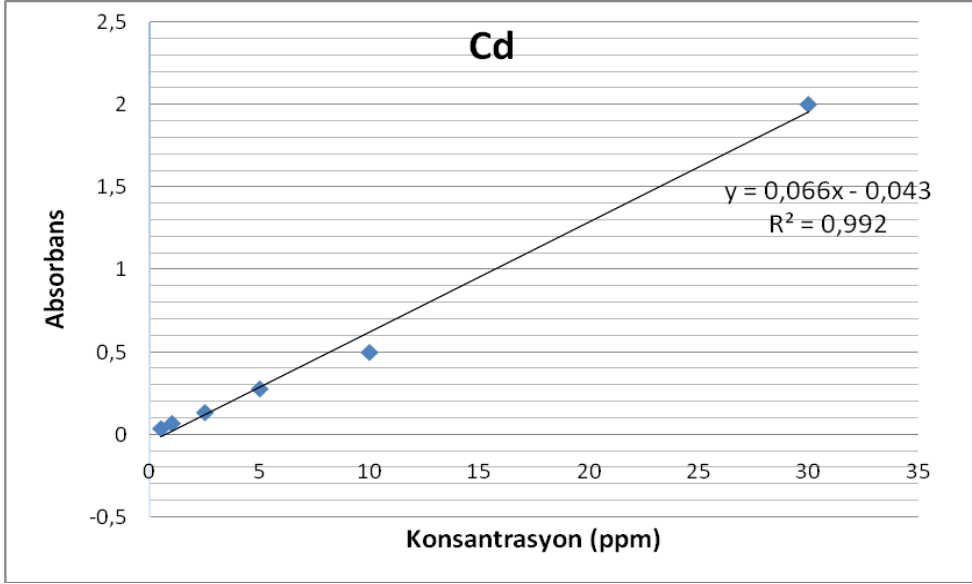
$$A = \frac{(\text{metal})_{\text{kör}} - (\text{metal})_{\text{su}}}{(\text{metal})_{\text{kör}}} * 100\%$$

% A değerleri ve AAS' de yapılan ölçümler sonucu, elde edilen standart ve ligandların adsorpsiyon değerlerini içeren kalibrasyon eğri grafik değerleri, aşağıdaki çizelgelerde sunulmuştur (Çizelge 1) (Çizelge 2) (Çizelge 3) (Çizelge 4).

Çizelge 1. Ligandların % A (adsorpsiyon) değerleri

METAL İYON % A DEĞERLERİ			
Ligand	Pb	Cd	Zn
H_2L^1	92	90	83
H_2L^2	79	71	60

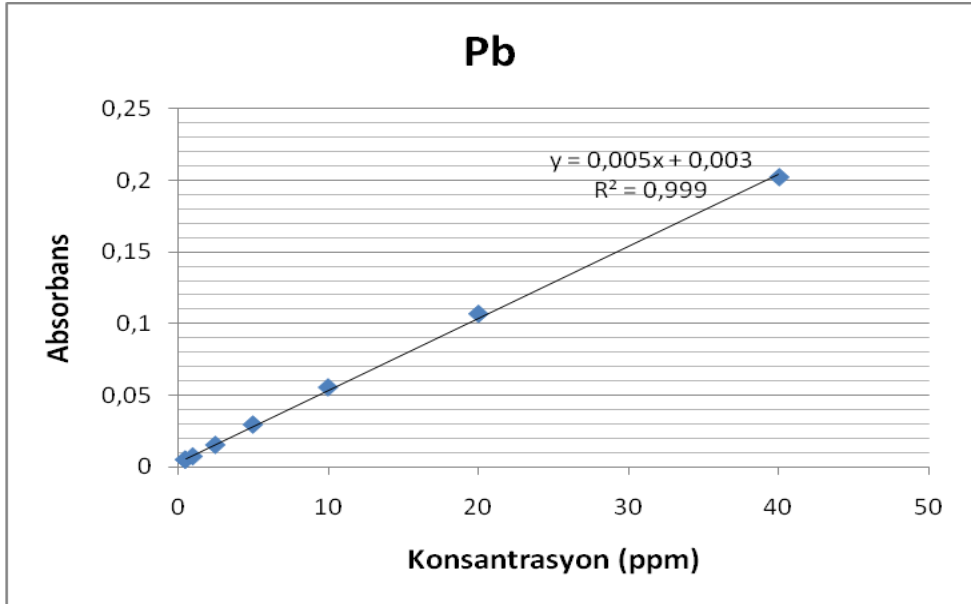
Çizelge 2. AAS ile Cd için elde edilen kalibrasyon grafiği



Kalibrasyon Noktaları (ppm)	0,5	1	2,5	5	10	30
Kalibrasyon Std. Ads. (nm)	0,0355	0,0666	0,1328	0,2764	0,4974	1,9997

	H_2L^1	H_2L^2
Ligand Kör Ads. (metal) _{kör} (nm)	2,0796	2.1283
Ligand Ekst. Ads. (metal) _{su} (nm)	0,2080	0.6173

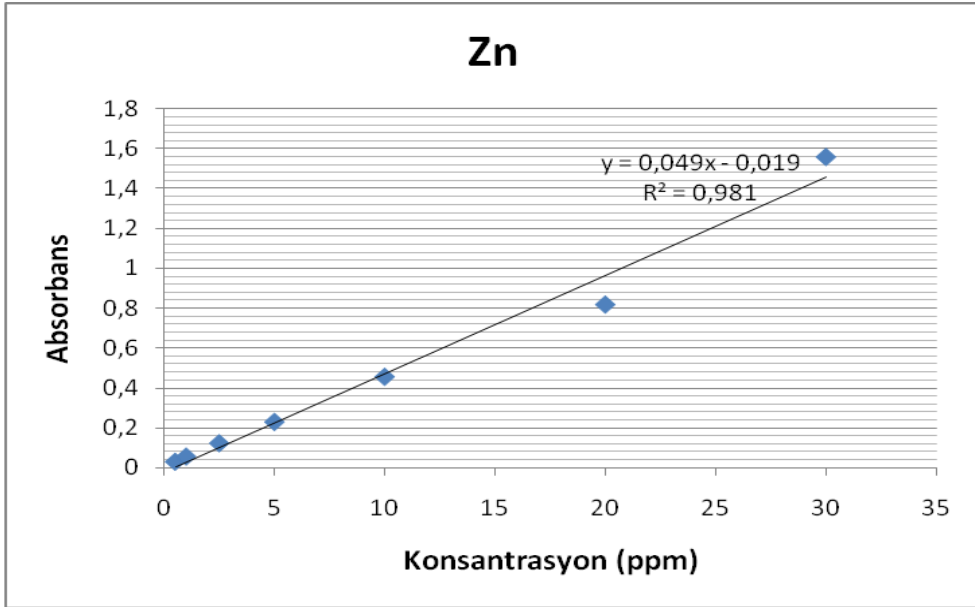
Çizelge 3. AAS ile Pb için elde edilen kalibrasyon grafiği



Kalibrasyon Noktaları (ppm)	0,5	0,5	1	2,5	5,0	10,0	20,0	40,0
Kalibrasyon Std. Ads.(nm)	0,005	0,005	0,007	0,015	0,029	0,055	0,107	0,202

	H_2L^1	H_2L^2
Ligand K�r Ads. (metal) _{k�r} (nm)	0,1679	0,2330
Ligand Ekst. Ads. (metal) _{su} (nm)	0,0134	0,0489

Çizelge 4. AAS ile Zn için elde edilen kalibrasyon grafiği



Kalibrasyon Noktaları (ppm)	0,5	1	2,5	5,0	10,0	20,0	30,0
Kalibrasyon Std. Ads.(nm)	0,0275	0,0537	0,1204	0,2272	0,4544	0,8172	1,5586

	H_2L^1	H_2L^2
Ligand Kör Ads. (metal) _{kör} (nm)	1,7723	1,2746
Ligand Ekst. Ads. (metal) _{su} (nm)	0,3091	0,5860

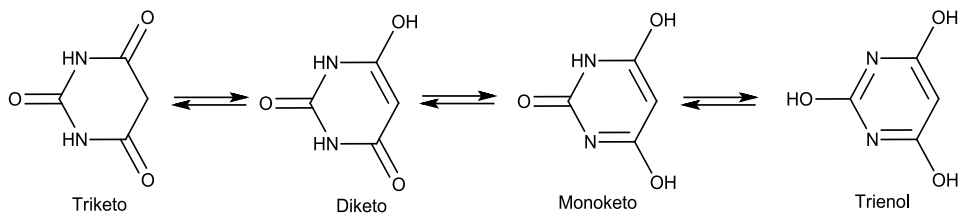
5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Hidrazon grubu içeren yeni schiff bazları ve bu ligandların Cu (II) komplekslerinin sentezlenmesi amacıyla yapılan çalışmada, iki yeni schiff bazı ve bunların Cu kompleksleri sentezlenmiştir. Çalışmalar sonucunda, *o*-hidroksibenzoil hidrazin ve *p*-hidroksibenzoil hidrazinin, 1,3-dimetil-5-asetil barbitürik asitle gerçekleştirdiği kondenzasyon reaksiyonunda, yeni barbitürik asit hidrazon türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Ligandların yapıları ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve IR spektroskopisi teknikleriyle belirlenmiş ve Materyal ve Yöntem ana başlığı altında detaylarıyla sunulmuştur. Ayrıca H₂L¹ ligandının Cu (II) kompleksinin kristal yapısı X-ray kırınımı yöntemi ile aydınlatılmıştır.

AAS yardımıyla, sentezlenen ligandların katı-sıvı ekstraksiyonu yapılarak Pb, Zn ve Cd ağır metallerinin emilimi ölçülmüştür.

Yapılan literatür taramalarında pH'nın barbitürik asit ve türevlerinde 4 farklı tautomerik yapıyı oluşturduğu görülmektedir. Ortam koşulları (pH) dışında barbitürik asitin N alkilasyonunda tautomerik dönüşümleri etkilemektedir. N-Alkilbarbitürik asitte, barbitürik asite oranla daha az sayıda olası tautomer söz konusuysen, her iki N atomunun alkilasyonu ile oluşabilecek iki farklı tautomerin olması, N-süstitüe barbitürik asit türevlerinde triketo yapısının kararlılığının arttığını gösterir.

Aşağıda sentezi gerçekleştirilen H₂L¹ ve H₂L² barbitürik asit kökü için varsayılan triketo- diketo- monoketo ve trienol formları yer almaktadır (Şekil 5.1).

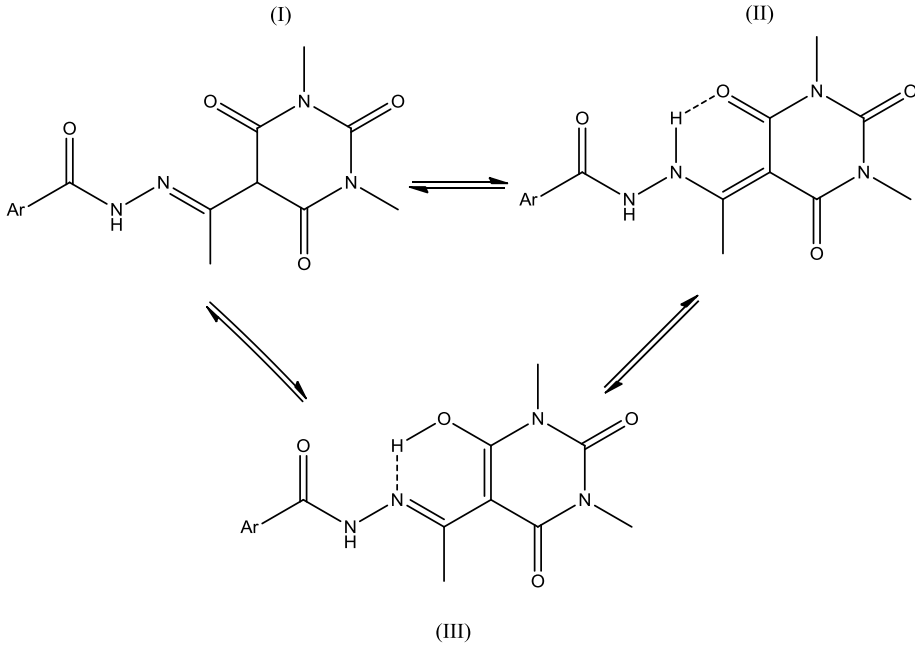


Şekil 5.1. Barbitürik asitlerin sergiledikleri 4 tautomerik form

H₂L¹ ve H₂L² sentezlerinde ortamda kullanılan asetik asit sayesinde ortam pH' ı barbitürik asit türevleri için en kararlı yapı olan triketo yapısını korumasını ve 5-pozisyonundaki asetil grubundaki karbonilden imin oluşmasını kolaylaştırmıştır.

Literatürde, ortama bağlı olarak, asidik koşullarda bulunan en kararlı tautomerin triketo yapısı, en kararsız tautomerinin ise trihidroksi (trienol) yapısı olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla bazik ortamlarda da trienol yapısı en kararlı haldedir.

Sentezilenen H_2L^1 ve H_2L^2 ligandların varsayılan 3 farklı tautomerisi aşağıdaki gibidir (Şekil 5.2). Yapılan NMR analizleri sonucu, çözelti ortamında II numaralı yapının daha kararlı olduğunu tespit edilmiştir.



Şekil 5.2. H_2L^1 (*o*-HOC₆H₄) ve H_2L^2 (*p*-HOC₆H₄) için tautomerik formlar

Sentezi gerçekleşen ligandların DMSO-d₆ çözücüsü içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda, H_2L^1 ' in 13.77 ppm' de gelen tek protonluk singlet pikin karbonil grubuna bağlı -NH protonuna ait olduğu düşünülmektedir. Spektrumda kimyasal kayma değeri 11.26 ppm olan ve iki protona denk gelen, yayvan pikin, çözelti ortamında yapının tercih ettiği tautomerik yapı gereği (II), orto konumunda bulunan -OH ve yapıda oluşan moleküler içi -(NH) protonuna ait olduğu düşünülmektedir.

H_2L^1 ligandının aromatik halka hidrojenlerine ait olan piklerin kimyasal kayma değeri 8-6 ppm arasında görülmüştür.

Barbütirik asidin yapısında bulunan metil gruplarına ait 6 protona denk gelen singlet pik 3 ppm civarında görülmektedir. Yine schiff bazının yapısında bulunan diğer metil grubuna ait 3 protona denk gelen singlet pik 2.6 ppm civarında görülmektedir.

H_2L^1 için ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, schiff bazına bağlı metal grubuna ait karbonu 16.63 ppm' de, barbitürik asit yapısındaki metil gruplarına ait karbon atomları ise 27.51 ppm görülmektedir. Aromatik halka karbonları karakteristik olarak 110-150 ppm arasında gelmiştir. Yine ligand yapısında bulunan karbonil grubu karbonları yaklaşık 150-200 ppm aralığında görülmektedir.

Sentezi gerçekleşen diğer ligandın DMSO-d₆ çözücüsü içinde alınan 1H -NMR spektrumunda, $H_2L^{2'}$ in 13.72 ppm' de görünen tek protonluk singlet pikin, karbonil grubuna bağlı –NH protonuna ait olduğu düşünülmektedir.

Spektrumda kimyasal kayma değeri 11.18 ppm olan tek protona denk gelen, molekül içi –(NH) protonuna ve kimyasal kayma değeri 10.29 ppm' de tek protona denk gelen pikin, para konumunda bulunan –OH ait olduğu düşünülmektedir.

Barbütirik asidin yapısında bulunan metil gruplarına ait singlet pik 3 ppm civarında görülmektedir ve 6 protona denk gelmektedir ve yine schiff bazının yapısında bulunan diğer metil grubuna ait singlet pik 2.6 ppm civarında görülmektedir ve 3 protona denk gelmektedir.

H_2L^2 ligandının aromatik halka hidrojenlerine ait olan piklerin kimyasal kayma değeri 8-6 ppm arasında görülmüştür.

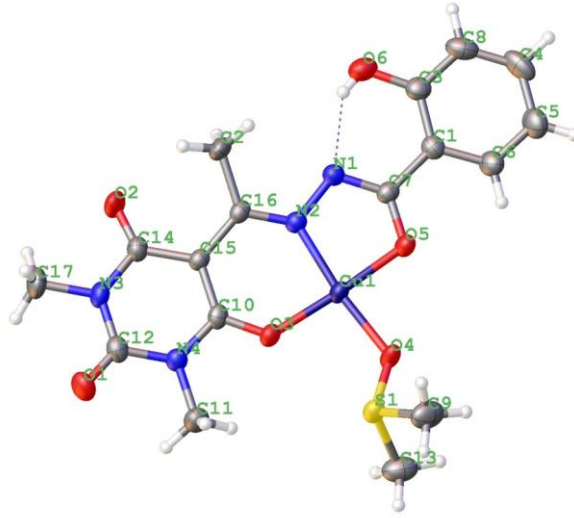
H_2L^2 için ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde ise, schiff bazına bağlı metal grubuna ait karbonu 16.66 ppm' de, barbitürik asit yapısındaki metil gruplarına ait karbon atomları ise 21.47 ppm görülmektedir. Aromatik halka karbonları, karakteristik olarak 110-150 ppm arasında gelmiştir. Yine ligand yapısında bulunan karbonil grubu karbonları yaklaşık 150-200 ppm aralığında görülmektedir.

H_2L^1 ve H_2L^2 için KBr içinde alınan IR spektrumlarında ligandların hidrazon kısımlarında olduğu düşünülen keto veya enol formunda bulunabilir. Ligandların IR spektrumunda karbonil (C=O) gurubu gerilme bandlarının H_2L^1 için 1687-1642-1612 ve 1582 cm^{-1} 'de, H_2L^2 için ise, 1683-1628-1612 ve 1590 cm^{-1} 'de

görülmesi, katı haldeki ligandların hidrazon kısmında keto formu olduğu varsayımını güçlendirmektedir. H_2L^1 ligandına ait $\sim 3290-2580\text{ cm}^{-1}$ ' deki geniş pikin, (O-H...O) molekülerarası güçlü hidrojen bağlarına ait titreşimler olduğu, H_2L^2 ligandının ise $\sim 3250\text{ cm}^{-1}$ de bandın $\nu(\text{O-H})$ arasındaki titreşimden kaynaklandığı düşünülmektedir. Tautomerik yapıda olduğu düşünülen -OH ve aromatik halkaya bağlı olan -OH grupları nedeniyle gerilme bandında yayvanlık olmasına rağmen ligandlara ait fenolik -OH gerilme pikleri ligandların enol formlarının geniş piki ile çakıştığı için tam olarak görülememiştir. Ligandların birincil amin bandları H_2L^1 için $\sim 1647\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülmüştür. H_2L^2 yapısındaki karbonil gerilme frekansıyla çakışması nedeniyle birincil amin gerilme bantları bu liganda görülmemektedir. Diazonyum bileşiklerinin karakteristik piki olan $\text{N}=\text{N}$ gerilme titreşimleri ise $1445-1456\text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir.

Sentezi gerçekleştirilen H_2L^1 ve H_2L^2 ' nin Cu kompleksinin IR spektrumlarına ait güçlü $\nu(\text{S}=\text{O})$ bandları $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{DMSO})]$ için 1090 cm^{-1} 'de, $[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{DMSO})]$ için 1094 cm^{-1} 'de görülmüştür. $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{DMSO})]$ ve $[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{DMSO})]$ ' ne ait yeni C-O titreşimine sırasıyla 1245 cm^{-1} ve 1234 cm^{-1} 'de rastlanmıştır.

$[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{DMSO})]$ ' nun X-Ray kırınım yöntemi için uygun kristalleri, DMSO içerisinde oda sıcaklığında iki haftada elde edilmiştir. Elde edilen koyu yeşil kristallerin X-Ray kırınım yöntemi ölçümleri oda sıcaklığında yapılmıştır. Ölçümler için Xcalibur, Eos difraktometresi kullanılmıştır. X-Ray kırınım yöntemi ile edilen kristal yapısı 739392 referans numarası ile Cambridge krsitaliyografik data merkezine (CCDC) kaydedilmiştir. Ölçümler yapılırken kompleks için kullanılan DMSO' nun oksijen üzerinden metale koordine olduğu görülmüştür. Kompleksin ortep diyagramı Şekil 5.3' te verilmiştir.



Şekil 5.3. [Cu(L¹)(DMSO)] kompleksinin kristal yapısı

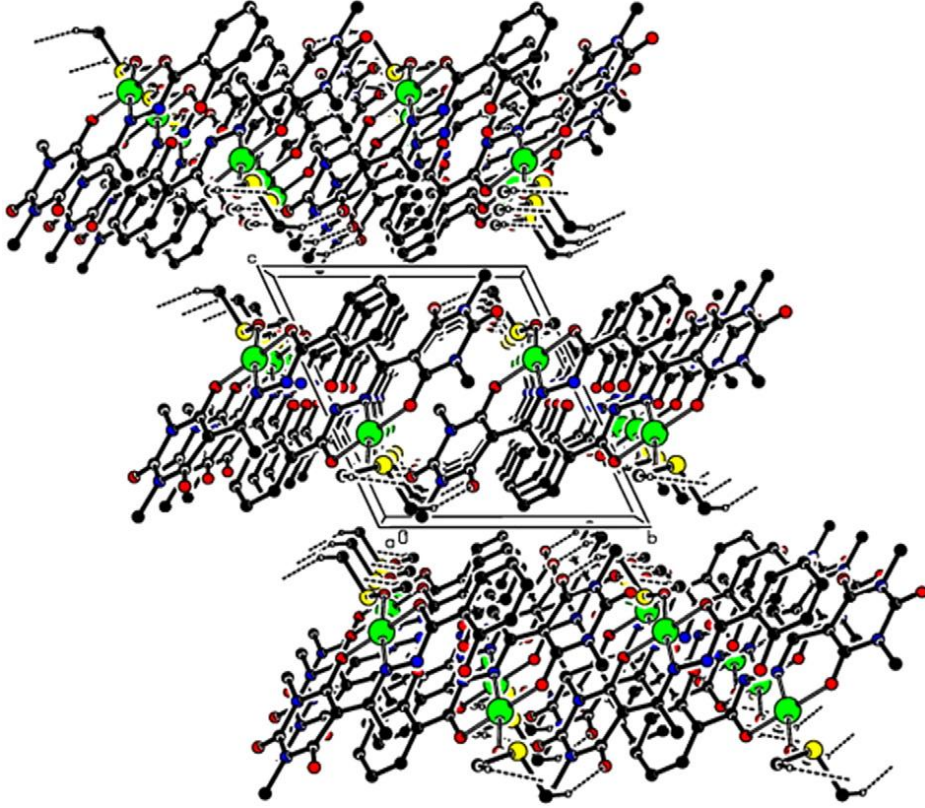
Krystalin X-Ray kırınım ölçüm sonucuna ait bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları aşağıda verilmiştir (Çizelge 5.)

Çizelge 5. Parantez içinde [Cu(L1)(DMSO)]' nun bağ uzunluk (Å) ve açıları (deg)

N(2)-C(16)	1.316 (3)	C(15)-C(16)	1.440(3)
N(1)-N(2)	1.394(3)	C(10)-C(15)	1.404(3)
N(1)-C(7)	1.318(3)	O(5)-C(7)	1.286(3)
C(16)-N(2)-N(1)	117.9(2)	C(16)-N(2)-Cu(1)	129.9(2)
N(1)-N(2)-Cu(1)	111.6(1)	O(5)-C(7)-N(1)	124.1(2)

X-Ray kırınım ölçümü sonucunda elde edilen kristal yapısında, H₂L¹ ligandının metal merkezi ile ONO donor sistemini oluşturduğu görülmektedir. H₂L¹ ligandı dibazik pincer tipi ligand gibi davranmaktadır. DMSO, içerdiği oksijen atomu üzerinden Cu (II) ile koordine olarak bozuk kare düzlem geometrisine sahip bir kompleks oluşturmuştur.

[Cu(L¹)(DMSO)]' nun birim hücre paket diyagramı (unit cell packing diagram) Şekil 5.4' te verilmiştir. Ayrıca kristal dataları ve deneysel detaylar ve kristalin son ölçüm değerleri Çizelge 6' da verilmiştir.



Şekil 5.4. [Cu(L¹)(DMSO)] kompleksinin kristal molekül yapısı

Çizelge 6. [Cu(L¹)(DMSO)] için kristal verileri

Karakteristik	[Cu(L ¹)(DMSO)]
Deneysel Formül	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₆ SCu
Molekül Ağırlığı	471.97
Sıcaklık	293(2) K
Kristal Sistem	Triklinik
Boşluk Grubu	P-1
a, Å	9.8191(6)
b, Å	9.9857(6)
c, Å	10.7053(6)
α, deg	114.855(6)
β, deg	95.999(5)
γ-deg	91.912(5)
V, Å ³	943.74(10)
Z	2
d calc Mg.m ⁻³	1.661
μ mm ⁻¹	1.313
Toplam yansıma	7559
[R _{int}]	[0.0218]
Toplam R endeksleri [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0337, wR2 = 0.0776
R endeksi (toplam)	R1 = 0.0474, wR2 = 0.0847

Infrared ve NMR sonuçları, sentezlenen ligand yapılarını destekleyici veriler sunduğu görülmüştür. Ayrıca yapılan MS ölçümüyle liganların, yapısal bileşiminin moleküler kütlesi cinsinden değeri elde edilmiştir. MS ölçümü sonucunda oluşan moleküler iyon piki (M+1 piki), H₂L¹ ve H₂L² ligandları için 332 (m/z) olarak tanımlanmıştır. Ölçülen moleküler iyonun kütlesi, ligandların molekül ağırlığını vermektedir.

Sentezi gerçekleştirilen liganların katı-sıvı ekstraksiyonu için, metal çözelti ortamına alınan katı formdaki liganlar ekstrakte edilmiş ve sonra ortamdan uzaklaştırılmıştır. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması

olarak tanımlanan adsorpsiyon kuvveti, derişimle doğru orantılıdır. Adsorbans ölçümlerinde, kontrol dışı değişkenlerin etkisinin azaltılması nedeniyle analiz gerçekleştirilirken, bir dizi standart çözeltinin adsorbansı ölçülmüştür. Bunun için hazırlanan metal çözeltilerine seyreltme işlemi yapılarak, adsorbans değerleriyle, her bir metal tuzuna ait kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Bunun nedeni genellikle karşılaşılan doğrusallıktan sapma durumudur. Atomik adsorpsiyon analizlerinde doğrusal ilişkinin deneysel olarak belirlenmesi ile sonuçların değerlendirilmesi doğru olarak yapılabilir. Çizdiğimiz kalibrasyon eğrisi lineerdir ve periyodik olarak numunenin derişim aralığını kapsayacak kalibrasyon noktalarını içeren bir eğridir.

Adsorpsiyon işlemini etkileyen unsurların başında sıcaklık gelir. Sıcaklık arttıkça izoterm daha düşük düzeylere düşer ve düşük derişim aralığında daha da belirginleşir. Bu durum çözünürlüğün artması ile sonuçlanır.

Çalışmamızda nötral şartlar altında sentezlenen hidrazon türevlerinin katı- sıvı ekstraksiyonu ile geçiş metallere Pb (II), Zn (II) ve Cd (II)' e karşı adsorpsiyon, dolayısıyla kompleksleşme özelliğine yakınlığı ölçülmüştür. Ligandların sahip olduğu O ve N atomları nedeniyle bu metallere bağlanması gerçekleşmektedir. AAS ölçüm sonuçlarına göre, H_2L^1 ligandı, H_2L^2 a göre metal tuzlarını daha iyi adsorbladığı görülmüştür (Çizelge 7).

Çizelge 7. Ligandların adsorpsiyon yüzdeleri

% A DEğERLERİ			
Ligand	Pb	Cd	Zn
H_2L^1	92	90	83
H_2L^2	79	71	60

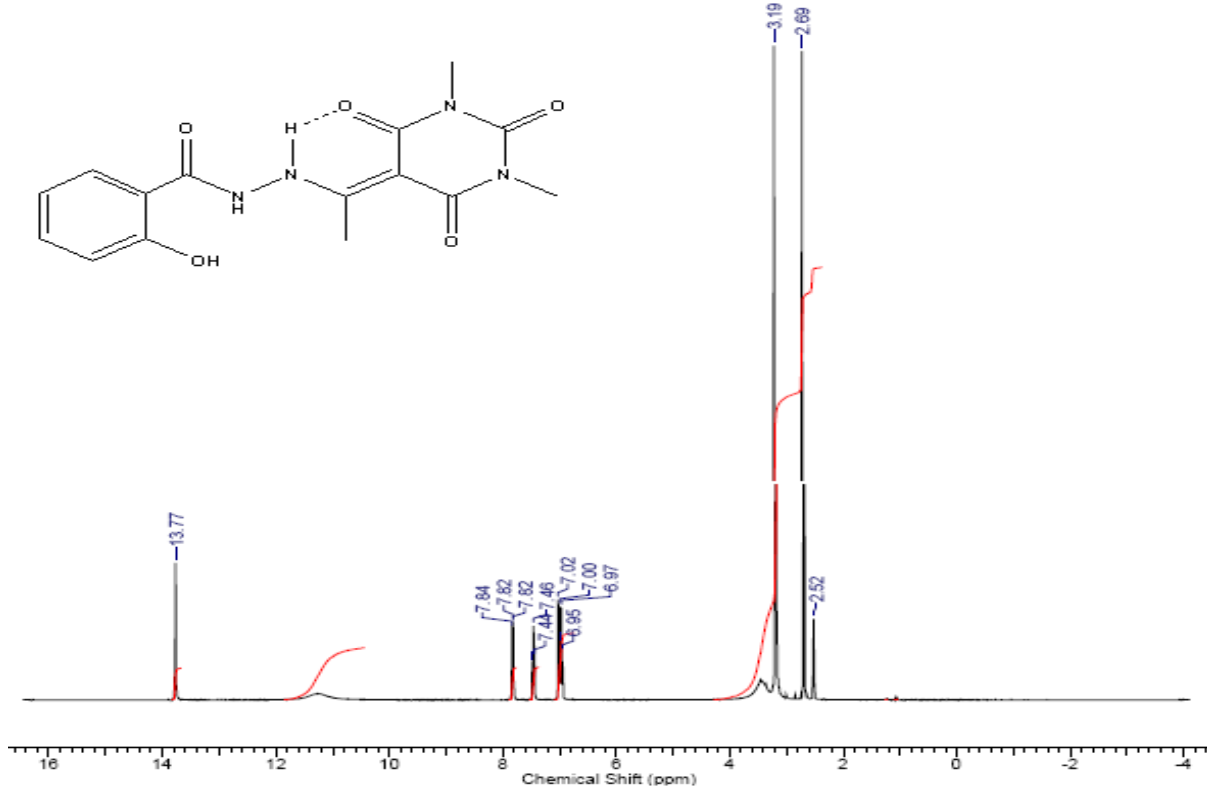
KAYNAKLAR

- Amin, A.S., Mohammed, T.Y. 2001. Simultaneous Spektrophotometric Determination of Thorium and Rare Earth Metals with Pyrimidine Azo Dyes and Cetylpyrimidinium Chloride. **Talanta**, 54: 611-620.
- Bolte, M.L., Crow, W.L., Yoshida, S. 1982. Plant Growth Regulators in Eucalyptus Grandis, IV Synthetic Approaches to Regulator Analogues. **Aust. Journal of Chemistry**, 35: 1411-1419.
- Çelebier, M. 2004. Schiff Bazılarının Organokalay (IV) Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Olarak İncelenmeleri. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Elderfield, R.C. 1959. Heterocyclic Compounds. **John Wiley & Sons Inc.**, 6: 251-303.
- Figueroa-Villar, J.D., Clemente F.C., Silva C.C. 2001. Synthesis and Characterization of 5-Diaminomethylidene Barbiturate. **Journal Braz. Chemistry Soc.**, 12: 247-254.
- Giziroğlu, E., Aygün, M., Sarikurcu, C., Kazar, D., Orhan, N., Fırcı, E., Söyleyici, H.C., Gokcen, C. 2013. Synthesis, Characterization and Antioxidant Activity of New Dibasic Tridentate Ligands: X-Ray Crystal Structures of DMSO Adducts of 1,3-dimethy-5-acetyl-Barbituric Acid o-Hydroxybenzoyl Hydrazone Copper (II) Complex. **Inorganic Chemistry Communications**, 36: 199-205.
- Gökçe, C. 2012. Bazı Geçiş Metallerinin Yeni Hidrazon Schiff Bazı Ligandları ile Koordinasyon Bileşiklerinin Hazırlanması, Yapılarının Aydınlatılması, DNA Etkileşimlerinin ve Antioksidan Aktivitelerinin Belirlenmesi. Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Muğla.
- Gup, R., Kırkan, B., Giziroğlu, E. 2006. Synthesis and Characterization of Complexes of Copper (II), Nicel (II) ve Cobalt (II) with vic-Dioximes Bearing N'-p-Aminobenzoyl Benzaldehyde Hydrazone. **Chinese Journal of Chemistry**, 24: 199- 204.
- Huang, X., Chen, B. 1986. Synthesis of Bisalkylthiolyliide Derivatives of Meldrum' s Acid and Barbituric Acid. **Synthesis**, 967-969.
- Jursic, B.S. 2001. A Simple Method for Knoevenagel Condensation of α , β -Conjugated and Aromatic Aldehydes with Barbituric Acid. **Journal Heterocyclic Chemistry**, 38: 655-657.

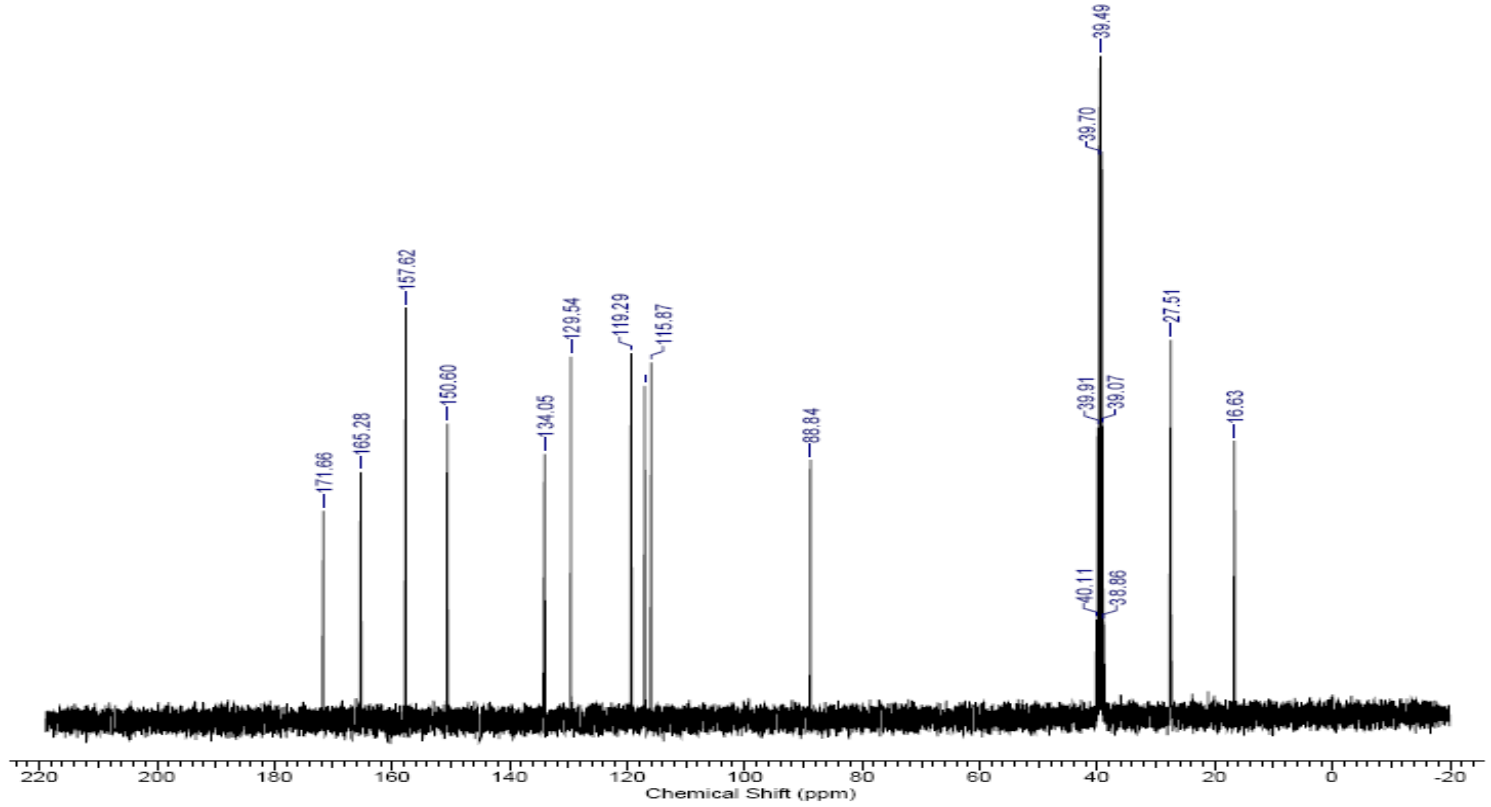
- Jursic, B.S., Neumann, D.M. 2001a. Reductive C-Alkylation of Barbituric Acid Derivatives with Carbonyl Compounds in the Presence of Platinum and Palladium Catalyst. **Tetrahedron Letters**, 42: 4103-4107.
- Jursic, B.S., Neumann, D.M. 2001b. Preparation of 5-Formyl- and 5-Acetylbarbituric Acids, Including the Corresponding Schiff Bases Phenylhydrazones. **Tetrahedron Letters**, 42: 8435- 8439.
- Jursic, S.B., Stevens, D.E. 2003. Mono C-Alkylation and Mono C-Benzoylation of Barbituric Acids through Zinc/Acid Reduction of Acyl, Benzylidene, and Alkylidene Barbiturate Intermediates. **Tetrahedron Letters**, 44: 2203-2210.
- Jursic, S.B., Stevens, D.E., Douelle F. 2003. Preparation of 5-Diaminomethylbarbiturates by Barbituric Acid Addition to Carbodimides. **Tetrahedron Letters**, 59: 3427- 3432.
- Jursic, S.B., Neumann, M.D., Bowdy, L.K., Stevens, D.E. 2004. Simple, Efficient, High Yield Syntheses of Substituted and Unsubstituted 5-Benzoylbarbituric Acids and Their Corresponding Schiff Base Phenylhydrazones. **Journal Heterocyclic Chemistry**, 41: 233-246.
- Karadağ, A. 2008. Endüstriyel Atık Sulardan Bazı Metal İyonlarının Biyoadsorbent Kullanarak Giderimi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.
- Keller, A.G., Dziadecka, A.K. 2011. Acid-Base Equilibrium in Aqueous Solutions of 1,3-dimethylbarbituric Acid as Studied by ¹³C NMR Spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**, 1006: 665-671.
- Kırkan, B. 2005. 5-*p*-Substitue Fenilazo Barbiturik Asit Türevlerinin Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Özelliklerinin İncelenmesi. Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Muğla.
- Koç, Z.E. 2006. Tripodal Schiff Bazlı Ligandların Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya.
- Komurcu S.G., Rollas S., Ulgen M., Gorrod J., 1995. Evaluation of Some Arylhydrazones of *p*-Aminobenzoic Acid Hydrazide as Antimicrobial Agents and Their in vitro Hepatic Microsomal Metabolism. **Boll. Chim. Farm**, 134: 375–377.
- Langet, A., Latypov, N.V., Wellmar, U., Goede, P., Bergman, J. 2000. Synthesis and Reactions of 5,5-Dinitrobarbituric Acid. **Tetrahedron Letters**, 41: 2011-2013.

- Masoud, S.M., İbrahim, N.A., Abou, S.A. 1986. Stability Constants of Lanthanides (III), Nicel (II) and Copper (II) Complexes of 5-(2-Substituted Phenyl Azo) Barbituric Acid. **Indian Journal of Chemistry**, 25: 389-391.
- Moskvin, A.V., Reznikova N.R., Iviv, B.A. 2002. Condensation of Hydroxypyrimidines with Carbonyl Compounds: I. Barbituric Acid. **Russ. Journal of Organic Chemistry**, 38: 463-474.
- Orhan, N. 2013. Uzun Alkil Grubu İçeren Bor-Hidrazon Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aydın.
- Reichert, D.E., Lewis, J.S., Anderson, C.J. 1999. Metal Complexes as Diagnostic Tools. **Coordination Chemistry**, 184: 3-66.
- Rollas, S., Küçüküzgel, G.S. 2007. Biological Activities of Hydrazone Derivatives. **Molecules**, 12: 1910-1939.
- Singh B., Srivastava R., Narang K.K., Singh V.P. 1999. Synthesis and Spectral Studies of Copper (II) Sulfate Complexes with Some Acetophenone Acylhydrazones. **Organic Chemistry**, 29: 1867-1868.
- Song, H., Chen, K., Wu, D., Tian, H. 2004. Synthesis and Adsorption Properties of Some New Azo-Metal Chelates and Their Ligands. **Dyes and Pigments**, 60: 111-119.
- Ünver, H. 2001. Synthesis and Spectroscopic Studies in Some New Schiff Bases. **Spectroscopy Letters**, 36: 783-791.
- Westhorpe, R.N., Ball, C. 2002. The Intravenous Barbiturates. **International Congress Series**, 1242: 57-69.
- Zhou, W.J., Kurth, M.J. 2001. Synthesis of a Novel pH-Responding Polymer with Pendant Barbituric Acid Moieties. **Polymer**, 42: 345-349.

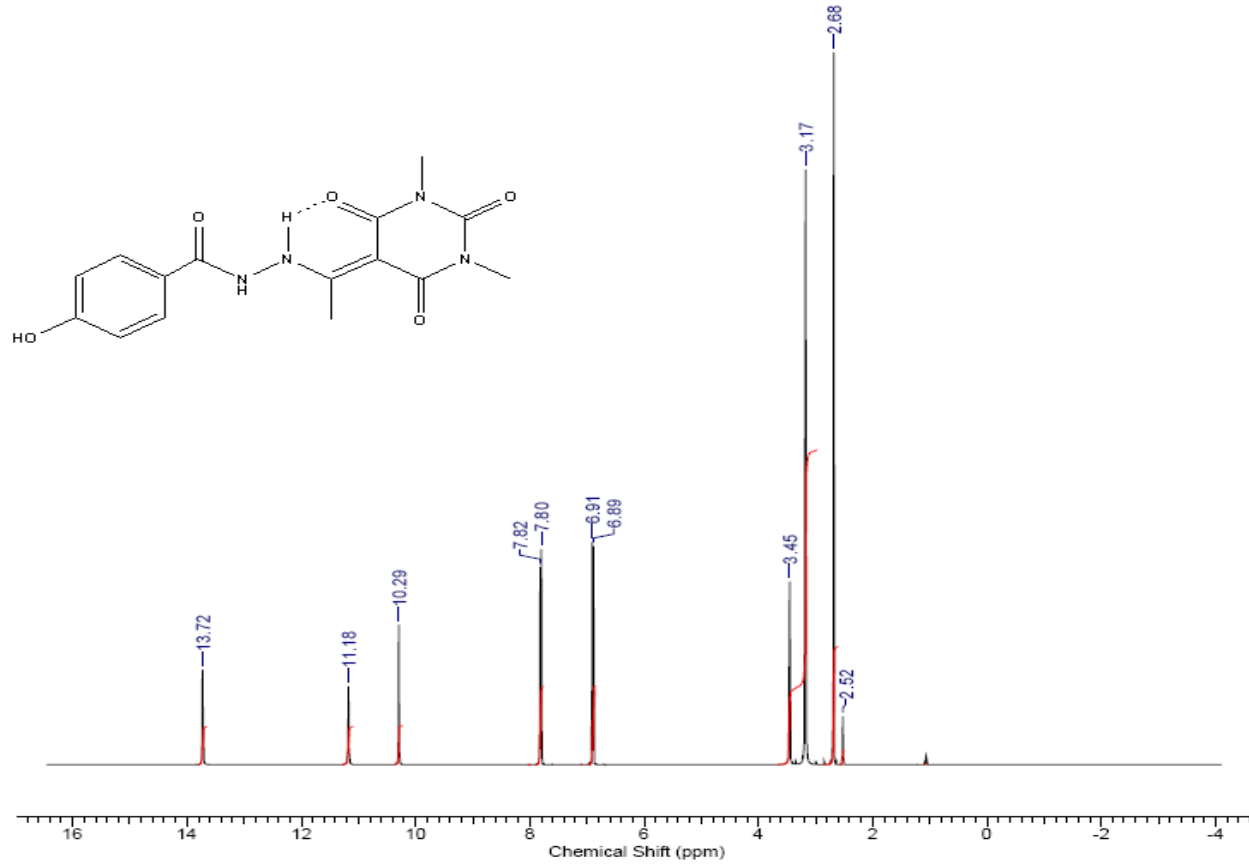
EKLER



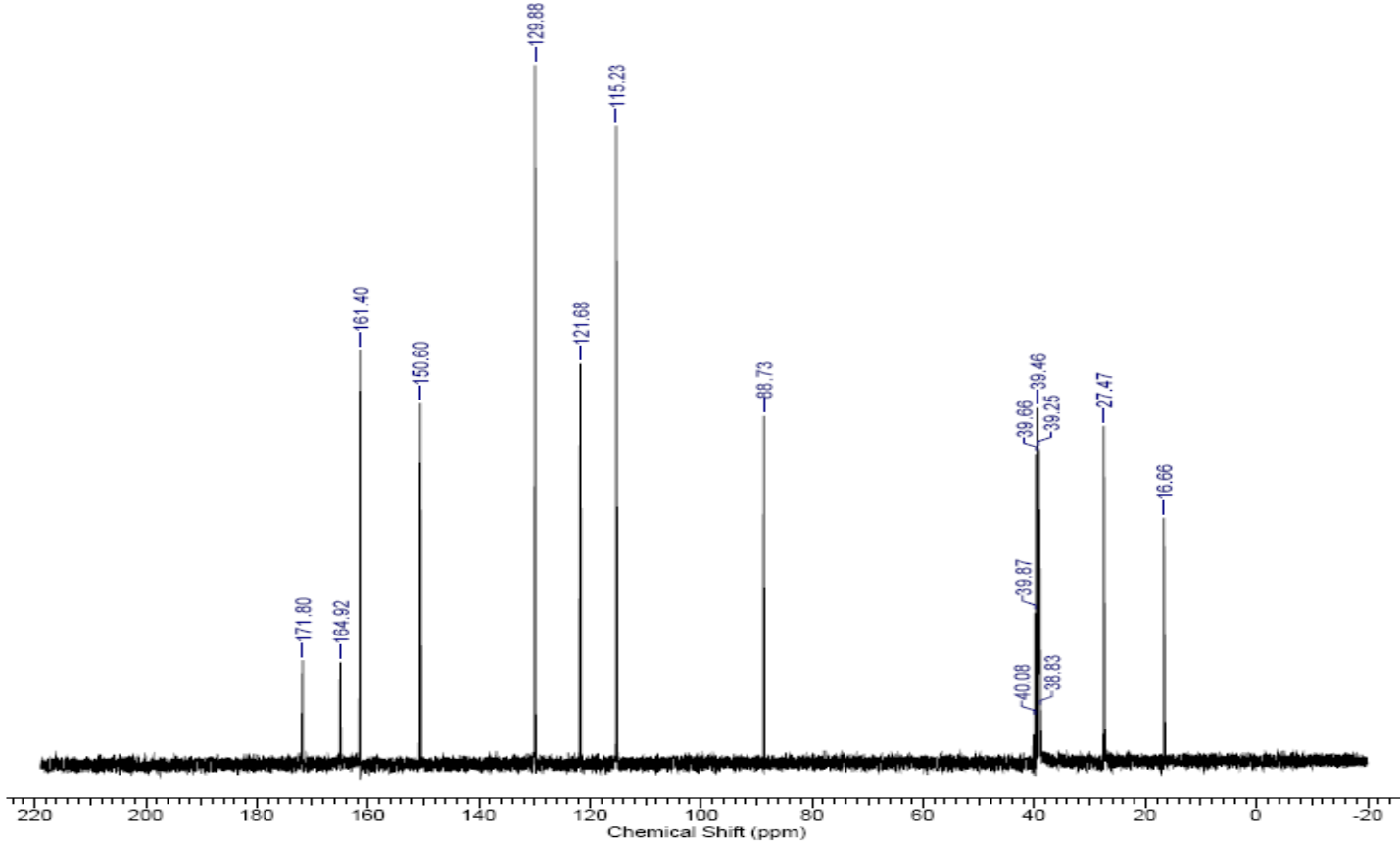
Ek 1. 1,3-dimetil-5 asetil barbitürük asit *o*-hidroksibenzoil hidrazin (H_2L^1) ligandının oda sıcaklığında DMSO içindeki ¹H-NMR spektrumu



Ek 2. 1,3-dimetil-5 asetil barbitürük asit *o*-hidroksibenzoil hidrazin (H_2L^1) ligandının oda sıcaklığında DMSO içindeki ^{13}C -NMR spektrumu



Ek 3. 1,3-dimetil-5 asetil barbitürük asit *p*-hidroksibenzoil hidrazin (H₂L²) ligandının oda sıcaklığında DMSO içindeki ¹H-NMR spektrumu



Ek 4. 1,3-dimetil-5 asetil barbitürik asit *p*-hidroksibenzoil hidrazin (H_2L^2) ligandının oda sıcaklığında DMSO içindeki ^{13}C -NMR spektrumu

Ek 5. Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for. U_{eq} is defined as 1/3 of of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	5662.4(3)	1448.4(3)	3635.8(3)	31.44(11)
S1	8460.8(6)	1509.4(7)	2566.3(7)	38.08(17)
O1	4578.4(18)	-376.5(18)	2609.3(18)	37.6(4)
O2	7003.9(18)	807(2)	2351.6(19)	43.5(4)
O3	6562.3(17)	3349.9(17)	4666.3(17)	35.2(4)
O4	1363(2)	-999(2)	4645(2)	54.6(5)
O5	3859(2)	5801(2)	8247(2)	56.5(6)
O6	7920(2)	7874(2)	8019(2)	50.5(5)
N1	3397(2)	571(2)	4499(2)	33.5(5)
N2	4313(2)	1816(2)	4875(2)	30.5(4)
N3	5880(2)	6816(2)	8125(2)	36.7(5)
N4	7103(2)	5653(2)	6269(2)	32.8(5)
C1	2688(2)	-1858(3)	2727(3)	32.0(5)
C2	1621(3)	-2057(3)	3421(3)	37.5(6)
C3	783(3)	-3366(3)	2832(3)	49.8(7)
C4	1005(3)	-4483(3)	1601(3)	52.1(8)
C5	2062(3)	-4314(3)	907(3)	49.7(7)
C6	2889(3)	-3014(3)	1475(3)	39.6(6)
C7	3618(2)	-481(3)	3301(3)	30.9(5)
C8	4246(2)	2952(3)	6071(2)	29.6(5)
C9	5124(2)	4289(3)	6470(2)	29.5(5)
C10	4871(3)	5619(3)	7647(3)	35.1(6)
C11	7026(3)	6852(3)	7518(3)	35.9(6)
C12	6235(2)	4372(3)	5771(2)	29.3(5)
C13	8249(3)	5730(3)	5515(3)	46.8(7)
C14	5736(3)	8119(3)	9409(3)	51.1(7)
C15	3284(3)	2773(3)	7003(3)	46.8(7)
C16	8569(3)	1756(4)	1035(4)	57.7(8)
C17	9486(3)	5(3)	2217(4)	57.3(9)

Ek 6. Anisotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka \times b \times U_{12}]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	29.62(17)	31.54(18)	26.45(17)	4.59(13)	9.69(12)	1.47(12)
S1	31.5(3)	36.1(4)	37.3(4)	5.2(3)	12.0(3)	-1.8(3)
O1	36.8(10)	36.6(10)	30.3(10)	3.7(8)	13.2(8)	-2.9(8)
O2	32.2(10)	44.3(11)	35.3(10)	-2.8(8)	15.0(8)	-6.4(8)
O3	35.0(9)	31.5(9)	32.4(10)	4.9(8)	14.6(8)	2.9(7)
O4	60.8(14)	47.6(12)	58.6(14)	20.0(11)	33.1(12)	3.3(10)
O5	57.0(13)	37.9(11)	58.0(14)	-1.5(10)	34.6(11)	0.5(9)
O6	44.3(12)	38.3(11)	51.0(13)	2.6(9)	5.3(10)	-7.8(9)
N1	32.9(11)	30.6(11)	33.8(12)	9.4(9)	10.8(9)	0.4(9)
N2	28.9(10)	31.1(11)	29.0(11)	9.8(9)	7.2(9)	0.9(8)
N3	40.4(12)	30.3(11)	28.1(11)	1.0(9)	6.6(9)	2.9(9)
N4	30.4(11)	30.6(11)	32.0(12)	7.4(9)	7.3(9)	1.5(9)
C1	30.7(13)	33.3(13)	32.0(14)	14.6(11)	1.7(10)	1.6(10)
C2	37.9(14)	38.7(14)	42.4(16)	22.7(13)	8.9(12)	4.4(11)
C3	39.6(16)	53.1(18)	67(2)	36.5(17)	8.0(15)	-3.5(13)
C4	50.7(18)	43.2(17)	57(2)	22.2(15)	-13.1(15)	-15.0(13)
C5	56.9(19)	42.7(16)	38.5(16)	9.7(14)	-3.4(14)	-6.7(14)
C6	42.9(15)	38.1(14)	31.9(14)	10.1(12)	3.2(12)	-3.2(12)
C7	28.7(13)	33.0(13)	29.8(13)	11.9(11)	5.6(10)	2.8(10)
C8	32.2(13)	29.5(12)	26.3(12)	9.7(10)	7.8(10)	7.6(10)
C9	30.3(13)	29.7(12)	26.3(13)	8.9(10)	7(1)	6.2(10)
C10	39.0(14)	28.8(13)	31.0(14)	5.2(11)	9.2(11)	4.4(11)
C11	38.9(15)	29.8(13)	32.5(14)	7.4(11)	2.3(11)	2.4(11)
C12	30.1(13)	28.9(12)	26.6(12)	9.2(10)	3.3(10)	7.4(10)
C13	41.3(16)	45.9(16)	48.6(18)	13.3(14)	18.3(13)	-0.6(13)
C14	61.8(19)	37.4(15)	34.9(16)	-4.1(13)	12.2(14)	1.5(14)
C15	58.6(19)	38.4(15)	42.7(17)	11.8(13)	28.0(14)	4.7(13)
C16	49.3(18)	73(2)	67(2)	41.9(19)	20.2(16)	8.9(16)
C17	47.0(18)	61(2)	77(2)	37.0(19)	28.9(17)	19.1(15)

Ek 7. Bond Lengths for.

Cu1	<i>O1</i>	1.8984(17)
Cu1	<i>O2</i>	1.9312(17)
Cu1	<i>O3</i>	1.8779(17)
Cu1	<i>N2</i>	1.9084(19)
S1	<i>O2</i>	1.5231(18)
S1	<i>C16</i>	1.770(3)
S1	<i>C17</i>	1.765(3)
O1	<i>C7</i>	1.286(3)
O3	<i>C12</i>	1.277(3)
O4	<i>C2</i>	1.350(3)
O5	<i>C10</i>	1.217(3)
O6	<i>C11</i>	1.217(3)
N1	<i>N2</i>	1.394(3)
N1	<i>C7</i>	1.318(3)
N2	<i>C8</i>	1.316(3)
N3	<i>C11</i>	1.364(3)
N3	<i>C14</i>	1.467(3)
N4	<i>C11</i>	1.381(3)
N4	<i>C11</i>	1.381(3)
N4	<i>C12</i>	1.380(3)
N4	<i>C13</i>	1.470(3)
C1	<i>C2</i>	1.400(3)
C1	<i>C6</i>	1.392(3)
C1	<i>C7</i>	1.480(3)
C2	<i>C3</i>	1.382(4)
C3	<i>C4</i>	1.368(4)
C4	<i>C5</i>	1.383(4)
C5	<i>C6</i>	1.371(4)
C8	<i>C9</i>	1.440(3)
C8	<i>C15</i>	1.502(3)
C9	<i>C10</i>	1.448(3)
C9	<i>C12</i>	1.404(3)

Ek 8. Hydrogen Atom Coordinates ($\text{\AA}\times 10^4$) and Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2\times 10^3$) for.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
H4	1954	-302	4915	82
H3	59	-3488	3280	60
H4A	440	-5363	1227	63
H5	2209	-5072	67	60
H6	3603	-2900	1012	48
H13A	9034	5347	5824	70
H13B	8477	6742	5693	70
H13C	7986	5151	4538	70
H14A	6262	8041	10180	77
H14B	4786	8172	9548	77
H14C	6067	8998	9340	77
H15A	2365	2904	6696	70
H15B	3558	3501	7938	70
H15C	3315	1800	6972	70
H16A	8263	845	238	87
H16B	9505	2042	1007	87
H16C	7998	2516	1029	87
H17A	9465	-337	2929	86
H17B	10415	319	2198	86
H17C	9135	-784	1333	86

Ek 9. Bond Angles for.

Atom	Atom	Atom	Angle/ °		Atom	Atom	Atom	Angle/ °
O1	Cu1	O2	90.28(7)		O4	C2	C1	122.2(2)
O1	Cu1	N2	83.71(8)		O4	C2	C3	118.3(3)
O3	Cu1	O1	174.01(7)		C3	C2	C1	119.5(3)
O3	Cu1	O2	94.17(7)		C4	C3	C2	120.9(3)
O3	Cu1	N2	92.17(8)		C3	C4	C5	120.5(3)
N2	Cu1	O2	172.38(8)		C6	C5	C4	119.0(3)
O2	S1	C16	103.64(14)		C5	C6	C1	121.7(3)
O2	S1	C17	103.70(13)		O1	C7	N1	124.1(2)
C17	S1	C16	98.68(15)		O1	C7	C1	118.7(2)
C7	O1	Cu1	109.44(15)		N1	C7	C1	117.2(2)
S1	O2	Cu1	126.76(11)		N2	C8	C9	119.7(2)
C12	O3	Cu1	127.50(16)		N2	C8	C15	117.9(2)
C7	N1	N2	110.6(2)		C9	C8	C15	122.3(2)
N1	N2	Cu1	111.61(14)		C8	C9	C10	119.3(2)
C8	N2	Cu1	129.85(18)		C12	C9	C8	123.1(2)
C8	N2	N1	117.9(2)		C12	C9	C10	117.5(2)
C10	N3	C14	118.3(2)		O5	C10	N3	117.2(2)
C11	N3	C10	125.2(2)		O5	C10	C9	126.0(2)
C11	N3	C14	116.4(2)		N3	C10	C9	116.8(2)
C11	N4	C13	116.9(2)		O6	C11	N3	123.0(2)
C12	N4	C11	123.3(2)		O6	C11	N4	121.5(2)
C12	N4	C13	119.6(2)		N3	C11	N4	115.5(2)
C2	C1	C7	122.1(2)		O3	C12	N4	113.2(2)
C6	C1	C2	118.4(2)		O3	C12	C9	126.5(2)
C6	C1	C7	119.5(2)		N4	C12	C9	120.3(2)

Ek 10. Torsion Angles for.

A	B	C	D	Angle/ °	A	B	C	D	Angle/ °
Cu1	O1	C7	N1	3.5(3)	C7	C1	C2	O4	0.8(4)
Cu1	O1	C7	C1	-176.79(16)	C7	C1	C2	C3	179.8(2)
Cu1	O3	C12	N4	-179.37(14)	C7	C1	C6	C5	179.5(2)
Cu1	O3	C12	C9	0.7(3)	C8	C9	C10	O5	-10.9(4)
Cu1	N2	C8	C9	13.4(3)	C8	C9	C10	N3	170.1(2)
Cu1	N2	C8	C15	-163.95(18)	C8	C9	C12	O3	5.0(4)
O2	Cu1	O1	C7	169.68(16)	C8	C9	C12	N4	-174.9(2)
O2	Cu1	O3	C12	-175.91(19)	C10	N3	C11	O6	-175.0(2)
O4	C2	C3	C4	-179.3(2)	C10	N3	C11	N4	6.1(4)
N1	N2	C8	C9	-176.88(19)	C10	C9	C12	O3	-175.2(2)
N1	N2	C8	C15	5.8(3)	C10	C9	C12	N4	4.8(3)
N2	Cu1	O1	C7	-5.62(15)	C11	N3	C10	O5	-174.9(2)
N2	Cu1	O3	C12	-0.1(2)	C11	N3	C10	C9	4.2(4)
N2	N1	C7	O1	2.1(3)	C11	N4	C12	O3	-173.7(2)
N2	N1	C7	C1	-177.54(18)	C11	N4	C12	C9	6.3(3)
N2	C8	C9	C10	168.4(2)	C12	N4	C11	O6	169.5(2)
N2	C8	C9	C12	-11.8(4)	C12	N4	C11	N3	-11.6(3)
C1	C2	C3	C4	1.7(4)	C12	C9	C10	O5	169.4(3)
C2	C1	C6	C5	0.9(4)	C12	C9	C10	N3	-9.6(3)
C2	C1	C7	O1	179.8(2)	C13	N4	C11	O6	-5.2(4)
C2	C1	C7	N1	-0.5(3)	C13	N4	C11	N3	173.7(2)
C2	C3	C4	C5	-1.1(4)	C13	N4	C12	O3	0.9(3)
C3	C4	C5	C6	0.3(4)	C13	N4	C12	C9	-179.2(2)
C4	C5	C6	C1	-0.3(4)	C14	N3	C10	O5	7.8(4)
C6	C1	C2	O4	179.4(2)	C14	N3	C10	C9	-173.1(2)
C6	C1	C2	C3	-1.6(4)	C14	N3	C11	O6	2.5(4)
C6	C1	C7	O1	1.3(3)	C14	N3	C11	N4	-176.4(2)
C6	C1	C7	N1	-179.0(2)	C15	C8	C9	C10	-14.3(3)
C7	N1	N2	Cu1	-6.7(2)	C15	C8	C9	C12	165.4(2)
C7	N1	N2	C8	-178.2(2)	C16	S1	O2	Cu1	- 129.3(16)

ÖZGEÇMİŞ

Didem KAZAR 08.11.1986 yılında Eminönü’de doğdum.

Lisans öğrenimimi Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde tamamladıktan sonra, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisans eğitime başladım (2010-2013).

Şu anda Aydın Ticaret Borsası Laboratuvarı Kalıntı-Pestisit Biriminde bölüm şefi olarak çalışmaktayım.

İLETİŞİM

E-posta Adresi : didemkazar@gmail.com

Tarih : **06.12.2013**