

**BAZI YENİ OKSİM LİGANDLARI ile
Ni(II), Cu(II), Co(II)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ ve
YAPILARININ ARAŞTIRILMASI**

MURAT TAŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA EĞİTİMİ ANA BİLİM DALI**

**ONDOKUZMAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI YENİ OKSİM LİGANDLARI ile Ni(II), Cu(II), Co(II)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ ve YAPILARININ ARAŞTIRILMASI**

MURAT TAŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA EĞİTİMİ ANA BİLİM DALI**

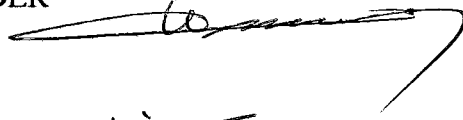
Danışman: Yrd.Doç.Dr. HÜMEYRA BATI

SAMSUN-1997

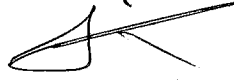
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 16/9 / 1997 tarihinde yapılan sınav ile KİMYA EĞİTİMİ ANA BİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof.Dr. Mustafa ÖZCİMDER



Üye: Yrd.Doç.Dr. Hümeýra BATI



Üye: Prof. Dr. Halis ÖLMEZ



Onay:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

28/10 / 1997

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



ÖZET

Oksim ligandları yapılarında “-C=NOH” fonksiyonel grubu bulunduran, geçiş metalleri ile katı, kararlı kompleksler oluşturan organik maddelerdir. Oksimler kararlı olmalarına rağmen uzun süre ısı ve ışık etkisinde kalırlarsa bozunurlar. Oksimlerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin çözünürlükleri genellikle düşüktür.

Bu çalışmada; hidrosilaminhidroklorür ile kloralhidrattan anti-klorogliksim ve anti-diklorogliksim sentezlenerek yeni süstitüe aminogliksimlerin sentezinde kullanıldı.

Ar-NH₂ ve Ar-SH tipindeki bileşikler anti-klorogliksim ve anti-diklorogliksim ile -5 °C ve altındaki sıcaklıklarda etkileşerek simetrik ve simetrik olmayan gliksimleri oluştururlar. 3,4-dimetilanilin ve 3,4-dikloranilin ile anti-klorogliksim kullanılarak simetrik olmayan N-(3,4-dimetilfenil)aminogliksim ve N-(3,4-diklorofenil)aminogliksim ligandı, anti-diklorogliksim kullanılarak simetrik olan N-N'-bis(3,4-dimetilfenil)diaminogliksim ve N,N'-bis(3,4-diklorofenil)diaminogliksim ligandı sentezlendi. Sentezlenen bu ligandların alkoldeki çözeltisine metal-ligand oranı 1:2 olacak şekilde NiCl₂.6H₂O, CuCl₂.6H₂O ve CoCl₂.6H₂O' nun alkoldeki çözeltileri ilave edilip 40-50 °C'de pH'ı 4-5 civarına ayarlanarak kompleksler sentezlendi. Saflaştırılan komplekslerin ve ligandların yapıları UV-VIS, IR, ¹H-NMR, manyetik duyarlık ve elementel analiz yardımıyla aydınlatıldı. Nikel ve bakır komplekslerinin kare düzlem, kobalt komplekslerinin ise oktahedral yapıda oldukları tesbit edildi.

Anahtar Kelimeler:

N-(3,4-dimetilfenil)aminogliksim
N-(3,4-diklorofenil)aminogliksimdiklorogliksim
N-N'-bis(3,4-dimetilfenil)diaminogliksim
N,N'-bis(3,4-diklorofenil)diaminogliksim
Oksimler.

ABSTRACT

Oxime ligands have “-C=NOH” functional group in structure and can form stable complexes with transition metals. Although the complexes very stable they can be decomposed after prolonged exposition to light or high temperature. Solubility of the complexes are generally low.

In this study anti-chloroglyoxime and anti-dichloroglyoxime were synthesised using hydroxylaminehydrochloride and chlorahydrate and these were used to prepare corresponding new aminoglyoximes.

Compounds such as Ar-NH₂ and Ar-SH react with anti-chloroglyoxime and anti-dichloroglyoxime at -5 °C and below this temperature, forms symmetrical and unsymmetrical glyoximes. 3,4-dimethylaniline, 3,4-dichloroaniline and anti-chloroglyoxime were used to prepare unsymmetrical N-(3,4-dimethylphenyl)aminoglyoxime, N-(3,4-dichlorophenyl)aminoglyoxime. The substituted anilines and anti-dichloroglyoxime were used to prepare corresponding symmetrical diaminoglyoximes.

The complexes were prepared by mixing solution of the NiCl₂.6H₂O, CuCl₂.6H₂O, CoCl₂.6H₂O in alcohol with certain amount of solution of the ligands in alcohol to maintain transition metal-ligand ratio 1:2 at 40-50 °C in the pH range 4-5.

The structure and physical properties of the purified complexes and ligands were determined by UV-VIS, IR, ¹H-NMR spectra, magnetic susceptibility and elemental analysis.

The structure of the Nickel and Copper complex were found to be square-planar while Cobalt complexes were octahedral.

Key Words:

N-(3,4-dimethylphenyl)aminoglyoxime
 N-(3,4-dichlorophenyl)aminoglyoxime
 N-N'-bis(3,4-dimethylphenyl)diaminoglyoxime
 N-N'-bis(3,4-dichlorophenyl)diaminoglyoxime
 Oximes

TEŞEKKÜR

Tezimin her aşamasında hem moral hem de uygulama yönünden sürekli desteğini ve yardımını gördüğüm kıymetli hocam **Yrd.Doç.Dr. Hümeysra Batı**'ya teşekkür etmeyi bir vazife bilirim.

Sentezi gerçekleştirilen maddelerin spektrumlarının kaydedilmesi sırasında sürekli anlayışlı davranan bölüm başkanımız sayın Prof.Dr. Mustafa Özçimder' e teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmamda değerli bilgi ve yönlendirmelerini esirgemeyen kıymetli hocam, Doç.Dr. Bekir Batı, Yrd.Doç.Dr. Halil Kütük, Öğr.Grv. Ahmet Demir, Yrd.Doç.Dr. Yunus Bekdemir'e, moral olarak desteğini sürekli gördüğüm, ilgileri ile beni daha fazla motive eden Yrd.Doç.Dr. İbrahim Işıldak, Yrd.Doç.Dr. Ömer Andaç ve Arş.Gör. Müberra Andaç'a sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca maddelerin spektrumlarının kaydedilmesinde yardımlarını esirgemeyen O.M.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü akademik personeline, özellikle UV-VIS, IR ve ¹H-NMR spektrumlarının kaydedilmesindeki yardımlarından dolayı Arş.Gör. İbrahim Keskin ve Nasuhi Akdemir'e, manyetik duyarlık ölçümlerine yardımcı olan Arş.Gör. Yıldırım Topçu'ya, yardımlarından dolayı Arş.Gör. Ahmet Tabak ve Arş.Gör. Saim Topçu'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Makale temininde ve çalışmam esnasında sonsuz yardımını gördüğüm Arş.Gör. Dr. Mustafa Macit'e çok teşekkür ederim.

Murat Taş

İÇİNDEKİLER

1.GİRİŞ.....	1
2.OKSİMLERLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER	3
2.1. Oksimlerin Adlandırılması.....	3
2.2. Oksimlerin Genel Özellikleri.....	4
2.3.Oksimlerin Sentezi.....	5
2.3.1. Aldehit ve Ketonlardan.....	5
2.3.2.Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan.....	6
2.3.3. Birincil aminlerden.....	6
2.3.4. Alkilnitrit ile Ketonların Reaksiyonundan.....	6
2.3.5. Disiyandi-N-oksit Katılması ile.....	7
2.3.6. Kloralhidrattan.....	7
2.3.7.Klorogliksim ve Diklorogliksim ile Sübstitüsyon Reaksiyonundan.....	8
2.4. Oksimlerin Reaksiyonları.....	8
2.4.1. Isı ve Işık Etkisi ile Reaksiyonları.....	8
2.4.2. Asitlerle Reaksiyonu.....	9
2.4.3.Nükleofillerle Reaksiyonu.....	10
2.4.4. Grignard Reaktifi ile Reaksiyonları.....	10
2.4.5.Açılma Reaktifleri ile Reaksiyonları.....	10
2.4.6.Diazonyum Kenetleme Reaksiyonları.....	11
2.4.7.Halojenlenme Reaksiyonları.....	11
2.4.8. İndirgenme Reaksiyonları.....	11
2.4.9.Beckman Çevrilme Reaksiyonları.....	11
3. OKSİM LİGANDLARI ve KOMPLEKSLERİ	13
3.1. Monooksimler.....	13
3.1.1. Karboniloksimler.....	13
3.1.2.Nitrozofenonlar (Guinonmonooksimler).....	13
3.1.3. İminoksimler.....	14
3.1.4.Pridinoksimler.....	14
3.1.5.Hidroksioksimler.....	15
3.2. Dioksimler.....	15

3.3. 3.2.1. Halkasaldioksimler.....	15
3.2.2. Halkasal olmayan dioksimler.....	16
3.3. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri.....	16
3.4. Oksimlerin Kullanım Alanları.....	18
4. MATERYAL ve YÖNTEM.....	19
4.1. Materyal.....	19
4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	19
4.1.2. Kullanılan aletler.....	19
4.2. Yöntem.....	20
4.2.1. Ligandların sentezi.....	20
4.2.1.1. Anti-Kloro ve Dikloroglioksim Sentezi.....	20
4.2.1.2. DMAG Sentezi.....	21
4.2.1.3. DCAG Sentezi.....	21
4.2.1.4. DDMAG Sentezi.....	22
4.2.1.5. DDCAG Sentezi.....	22
4.2.2. Komplekslerin Sentezi.....	23
4.2.2.1. DMAG Ni(II), Cu(II) ve Co(II) Kompleksleri.....	23
4.2.2.2. DCAG Ni(II), Cu(II) ve Co(II) Kompleksleri.....	24
4.2.2.3. DDMAG Ni(II), Cu(II) ve Co(II) Kompleksleri.....	25
4.2.2.4. DDCAG Ni(II), Cu(II) ve Co(II) Kompleksleri.....	26
5. BULGULAR, DEĞERLENDİRME ve TARTIŞMA.....	28
5.1. Spektroskopik Değerlendirmeler.....	28
5.1.1. UV-VIS Spektrum Değerleri.....	28
5.1.2. IR Spektrum Değerleri.....	32
5.1.3. ¹ H-NMR Spektrum Değerleri.....	39
5.1.4. Manyetik Duyarlık Değerleri.....	44
6. SONUÇLAR.....	46
7. KAYNAKLAR.....	51
8. ÖZGEÇMİŞ.....	54

1. GİRİŞ

Bir metal atom veya iyonunun elektron verici (donör) bir grupla bağlanması ile oluşan bileşiğe kompleks veya koordinasyon bileşiği denir (Bekaroğlu 1972).

Koordinasyon bileşikleri, üzerinde en çok araştırma yapılan konulardan biridir.

Kompleks oluşturan reaktifler (ligandlar) geniş ölçüde kalitatif ve kantitatif analizlerde kullanılmaktadır. Örneğin; Dimetilglioksim, Kupferron, 8-Oksi-kinolin, o-fenontrolin, EDTA analitik kimyada ayırma, çöktürme ve tayin işlemlerinde kullanılan yaygın reaktiflerdendir.

Biyokimyada biüret reaksiyonu, aminoasitlerin ağır metal tuzları ve brenzkatehin ilaçları şelat bileşiklerinin önemini gösterir. Klorofil, kan boyar maddesi olan hemoglobin ve cytochrom özellikle hayati olaylarda önemli rol oynarlar. Şelat boyaları örneğin ftalosyaninler geniş ölçüde kullanılmaktadır.

Son yıllarda sentezlenen suda çözünür şelatlaştırıcı özellikli amino-polikarboksilli asitler, metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, suyun sertliğinin giderilmesinde, katalizör zehiri olarak çeşitli sahalarda kullanılmaktadır. Örneğin EDTA'nın alkali tuzları, çözeltilerin berraklaştırılmasında kullanılmaktadır. Asetilasetonun halkalı metal komplekslerinin uçucu oluşları ve apolar çözücülerdeki yüksek çözünürlükleri nedeniyle metallerin saf olarak elde edilmesinde çok büyük önem taşımaktadırlar. İyon değiştiricilere ve ekstraksiyon tekniklerine bağlı olarak şelat oluşturuçuların özellikle radyoaktif elementlerin ayrılmasında çok kullanışlı olduğu tesbit edilmiştir.

Bu kadar büyük öneme sahip olan koordinasyon bileşiklerine ilgi 1798 yılında hekzaamin kobalt(III) $[\text{CoCl}_3\cdot 6\text{NH}_3]^+$ 'ün Tassaert tarafından sentezlenmesi ile başlamıştır. Bu kararlı bileşiğin yapısı ancak 100 yıl sonra açıklanabilmiştir (Bekaroğlu 1972).

1913 yılında Nobel ödülü alan Alfred Werner 1893 yılında kendi adı ile anılan ve bu gün de koordinasyon kimyasının temelini teşkil eden teoriyi ortaya atmıştır (Bekaroğlu 1972).

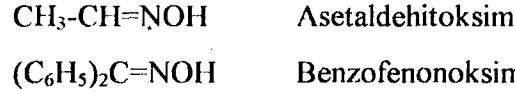
Koordinasyon bileşiklerinde oksim fonksiyonel grubu taşıyan organik ligandlar metallerin ayırımı ve tayininde geniş kullanım alanı bulmuştur (Macit 1996; Preston 1979).

2. OKSİMLERLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

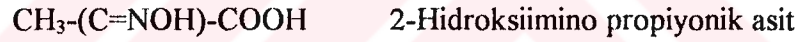
2.1.Oksimlerin Adlandırılması

Oksimler yapılarında “-C=NOH” fonksiyonel grubunu veya gruplarını bulunduran organik kompleksleştirici maddelerdir. Oksim kelimesi bu maddeler için genel bir adlandırmadır.

Oksimler önceleri aldehit ve ketonlardan sentezlendikleri için aldehit ve keton adının sonuna “oksım” kelimesi getirilerek adlandırılmıştır. Bu adlandırma şekli bugün de bazı yazarlar tarafından kullanılmaktadır (Bo-Chan Kao 1991; Szymanowski 1988; Bruno 1989; Caralambous; 1996):



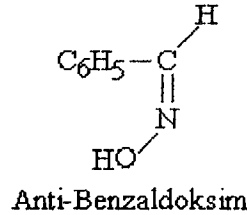
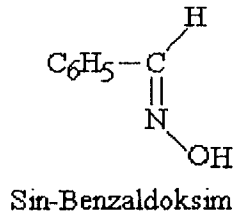
Bazı literatürlerde oksimler adlandırılırken “hidroksiimino” eki yardımıyla da adlandırılmaktadır (Koçak 1984; Gök 1988; Ertaş 1987):



Oksimler; yapılarında taşıdıkları oksim grubu sayısına göre monooksım,dioksım,trioksım,... olarak ayrılabilirler.

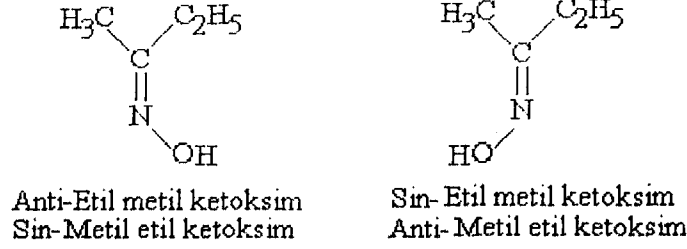
Monooksimler yapılarında bir tane oksim grubu bulundurlar. Monooksimlerde genellikle iki tane izomeri vardır. Bunlar “sin” ve “anti” önekleri ile belirtilirler.

Aldehit türevi oksimlerin sin ve anti izomeri olduklarını belirtmek için aldehidik H ile oksimik OH’ın aynı veya farklı tarafta olmaları dikkate alınır. Eğer H ile OH aynı tarafta iseler “sin” izomer, farklı tarafta iseler “anti” izomer olarak adlandırılırlar.



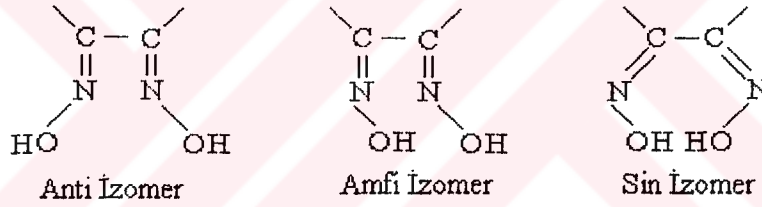
Keton türevi oksimlerde izomer belirtilirken ketonun adlandırılışında referans olarak alınan süstitüentin yeri dikkate alınır. Örneğin, Etil metil ketoksım de -OH’ın ve

etil grubunun aynı tarafta olması “sin” izomer, farklı tarafta olması ise “anti” izomer olarak adlandırılır. Eğer keton Metil etil keton olarak adlandırılırsa tersi söz konusudur.



Dioksimler yapılarında iki tane oksim grubu bulunduran maddelerdir. Eğer oksim grupları komşu karbonlar üzerinde ise bunlar Vic-dioksimler olarak adlandırılırlar.

Vic-dioksimlerde -OH gruplarının birbirlerine göre pozisyonları dikkate alınarak üç izomeri olduğu tesbit edilmiştir. Bunlar anti, amfi ve sin izomerleridir (Chakravorty 1974; Macit 1996; Özcan 1985):



2.2. Oksimlerin Genel Özellikleri

Oksimler genellikle renksiz, suda az çözünen ve erime sıcaklıklarında bozulan maddelerdir. Molekül ağırlığı düşük olanların uçuculuğu yüksektir.

Oksimler yapılarındaki -OH grubunda bulunan oynak protondan dolayı zayıf asidik özellik gösterirler. Bu nedenle seyreltik NaOH'de çözümler ve CO₂ ile çökerler. Basit oksimlerin pKa'sı 10-12 arasındadır. Buna karşılık oksimler “N” atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri sebebiyle zayıf bazik özellik de gösterirler. Bu şekilde amfoter özellik gösteren oksimler seyreltik asit ve baz çözeltilerinde çözümler (Macit 1996; Özcan 1985).

Vic-dioksimler, monooksimlere göre daha asidik özellik gösterirler. Tablo 2.1' de bazı oksimlerin pKa değerleri verilmiştir (Özcan 1985).

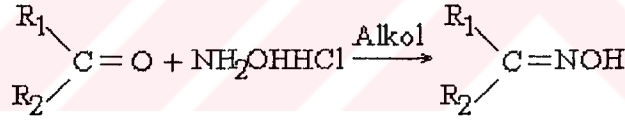
Tablo 2.1. Bazı oksim bileşiklerinin pKa değerleri

Bileşik	pKa
Asetaldehit oksim	12.30
Aseton oksim	12.42
3-Pentanon oksim	12.60
Dihidroksiglioksim	6.81
Bifenilglioksim	8.50
Glioksim	8.88
Dimetilglioksim	10.14

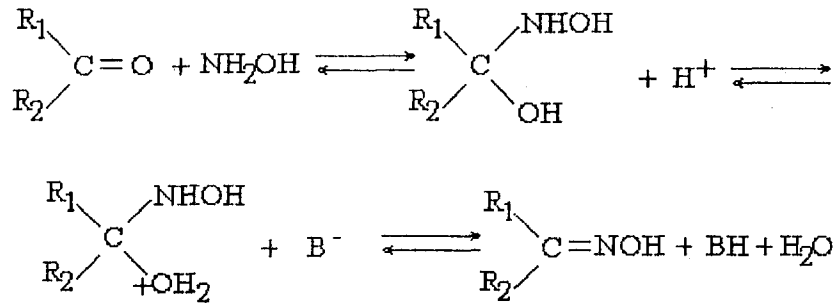
2.3. Oksimlerin Sentezi

2.3.1. Aldehit ve Ketonlardan

Oksimler, aldehit ve ketonların hidroksilaminhidroklorür ile alkollü ortamda uygun pH ve sıcaklık şartlarında etkileşimi ile elde edilebilirler.

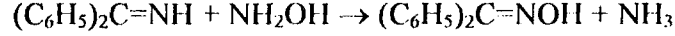


Bu reaksiyonun mekanizmasının aşağıdaki gibi olduğu ileri sürülmektedir (Erdik 1987; Macit 1996):



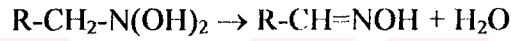
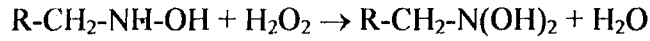
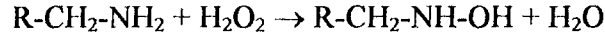
2.3.2. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

Oksimler, hidroksilamin ile ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilirler. Ketiminler yapılarında $-C=NH$ içeren bileşiklerdir (Özcan 1985):



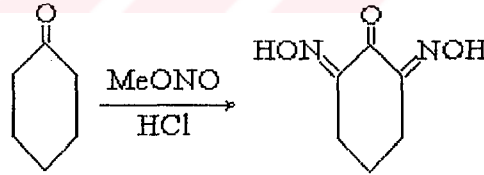
2.3.3. Birincil Aminlerden

Birincil aminler hidrojenperoksitle (H_2O_2) yükseltgenirse oksimler elde edilir. Bu reaksiyonun mekanizması aşağıda verilmiştir (Macit 1996):

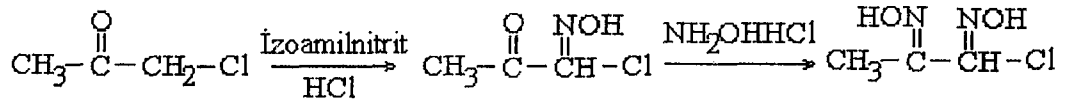


2.3.4. Alkil Nitrit ile Ketonların Reaksiyonundan

Halkalı ketonlardan Sikloheksanon ile metilnitritin HCl'li ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan keton grubu korunarak dioksim sentezi mümkündür (Macit 1996):

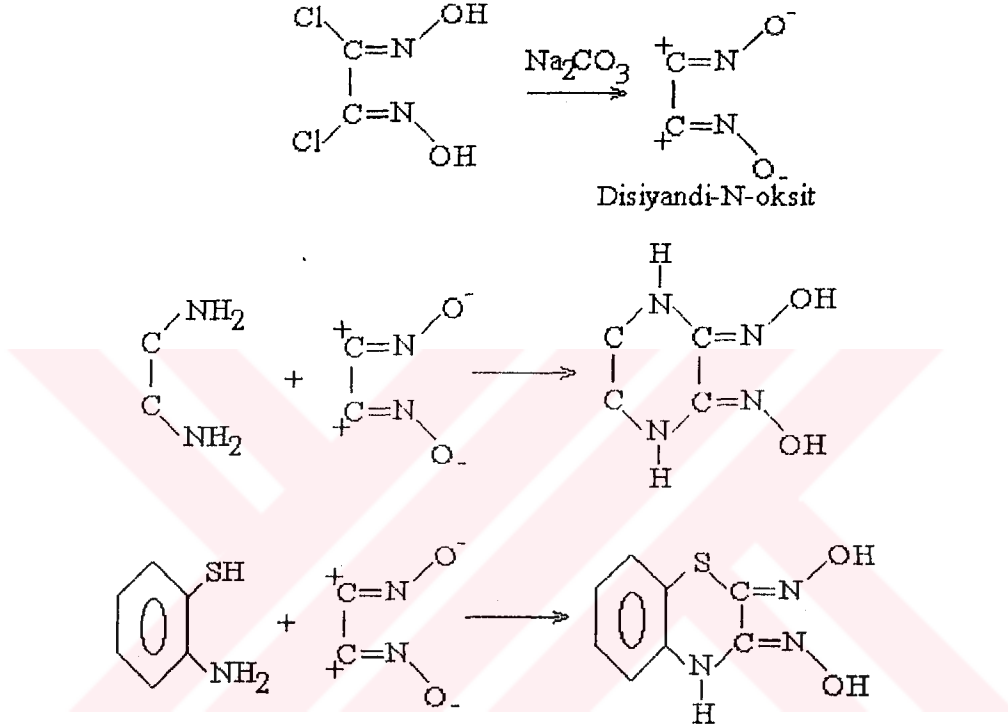


Bu reaksiyona benzer şekilde keton grubuna komşu CH_2 içeren düz zincirli ketonlarda alkilnitrit ile HCl'li ortamda keton grubu korunarak oksimlenebilir (Uçan 1993):



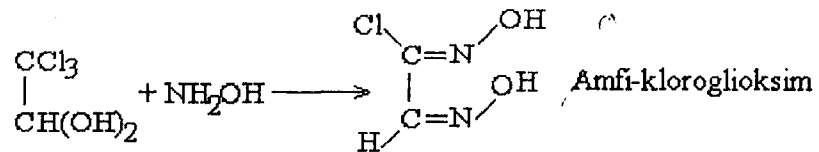
2.3.5. Disiyan-di-N-oksit Katılması ile

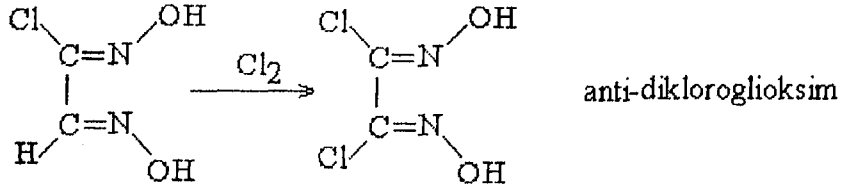
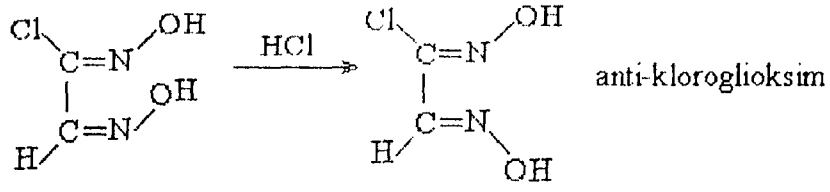
Dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı, fakat tehlikeli bir yoldur. Çünkü disiyan-di-N-oksit; gliksimin süspansiyon halde Na_2CO_3 ile etkileşmesi ile elde edilir ve bu bileşik 0°C 'ın üzerinde patlayarak bozunur. Sübstitüe oksim sentezinde önce disiyandi-N-oksit elde edilerek diklormetan fazına ekstrakte edilir ve katılma reaksiyonlarında kullanılır (Grundman 1965; Gök 1988):



2.3.6. Kloralhidrattan

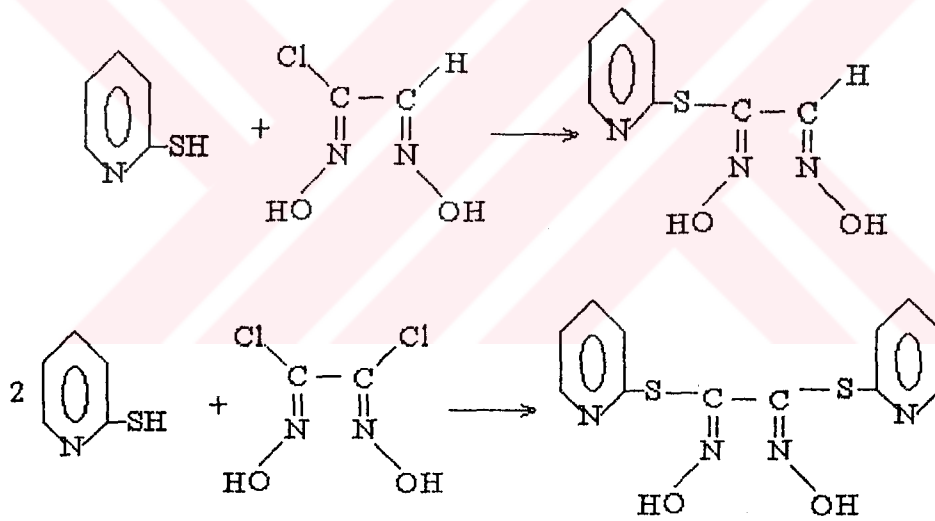
Kloralhidratın hidroksilaminhidroklorür ile reaksiyonundan dioksimler sentezlenebilir. Bu yolla sentez çok kullanılmakta olup bir kaç ara basamak sonucunda anti-klorogliksime ve anti-diklorogliksime kadar yürütülebilir (Steinkopf 1911):





2.3.7. Klorogliksim ve Diklorogliksim ile Sübstitüsyon Reaksiyonlarından

Yapısında oynak proton taşıyan ArNH_2 ve ArSH gibi bileşikler diklorogliksim ve klorogliksim ile reaksiyon verirler. Sonuçta amino ve thio gliksimler oluşur. Bu yolla bir çok dioksim bileşiği sentezlenmiştir (Gök 1981):



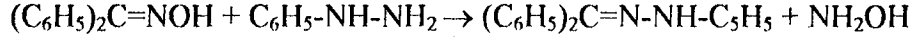
2.4. Oksimlerin Reaksiyonları

2.4.1. Isı ve Işık Etkisi ile Reaksiyonları

Oksimler oldukça kararlı bileşikler olmalarına rağmen uzun süre ışık ve havadan korunmadıkları takdirde karbonil ve azotlu organik maddeler oluşturarak bozunurlar. Kuvvetli ısıtılarda bozunmalara sebep olur. Örneğin benzofenonoksim ısıtma sonucu benzofenon ve imine ayrılmaktadır (Macit 1996):

2.4.3. Nükleofillerle Reaksiyonları

Nükleofilik özelliğe sahip bir çok reaktif oksimlerle kolaylıkla reaksiyona girebilir. Nükleofilik etki öncelikle oksim karbonuna olur. Fenilhidrazin gibi nükleofiller kullanıldığında denge halinde olan bu reaksiyon reaktifin fazlasının kullanılması ile bozunur (Macit 1996):

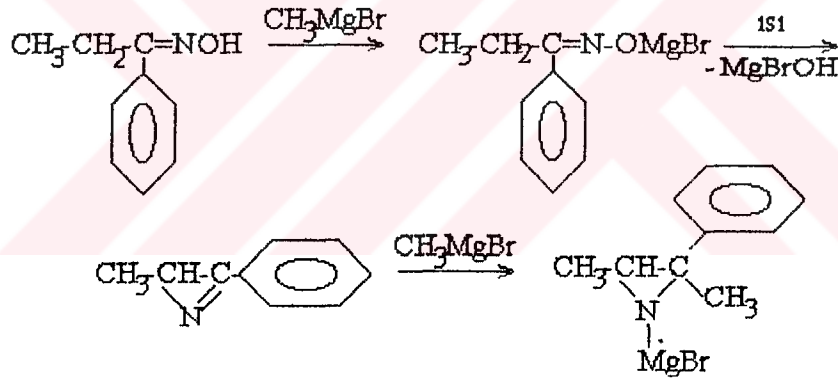


Siyanürasiti oksimlerle reaksiyona girerek α -hidroksilaminonitril oluşturur (Macit 1996):



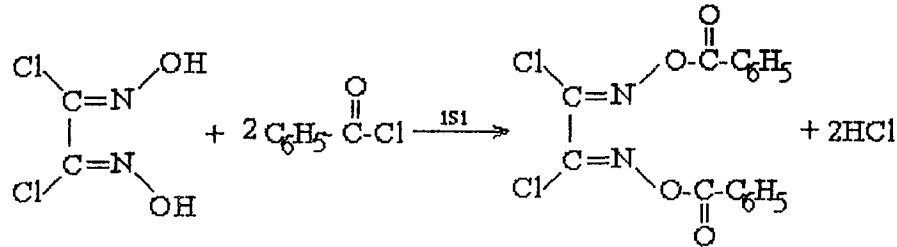
2.4.4. Grignard Reaktifleri ile Reaksiyonları

Oksimler, grignard reaktifleri ile de reaksiyona girerler. Eğer α -hidrojeni mevcut ise aziridinmagnezyum türevleri oluşturur (Macit 1996):



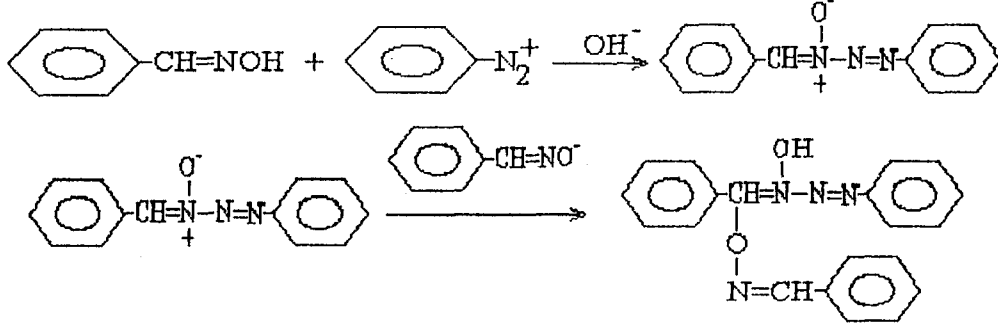
2.4.5. Açılme Reaktifleri ile Reaksiyonları

Açılme reaktifleri oksimler ile reaksiyona girerek açıl türevlerini oluşturur. Doğrudan açılasyon reaksiyonundan oksimlerin açıl türevleri elde edilir. Bunlar bazik ortamda hidrolizlenerek oksimlere dönüşürler (Macit 1996):



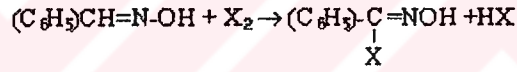
2.4.6. Diazonyum Kenetleme Reaksiyonları

Diazonyum bileşikleri bazik ortamda oksimlere karşı elektrofil olarak davranırlar ve azota yönelirler. Reaksiyon ortamında bakır bileşikleri varsa oksim hidrojeni diazonyum bileşiğinin aril grubu ile yer değiştirerek serbest radikal oluşumu şeklinde reaksiyonun yürümesini sağlar (Macit 1996):



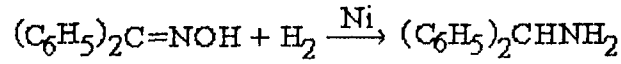
2.4.7. Halojenlenme Reaksiyonu

Elektrofillerin çoğu oksimlerin O veya N atomuna etki ettiği halde halojenler oksim karbonuna etki ederler (Macit 1996):



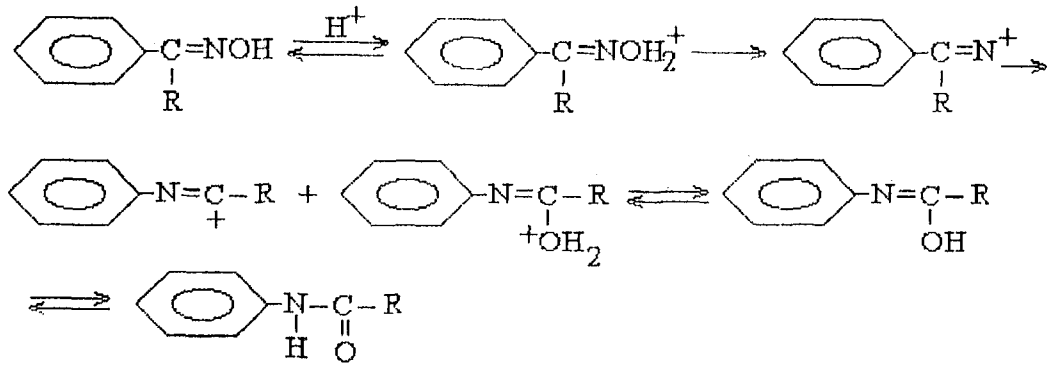
2.4.8. İndirgenme Reaksiyonları

Oksimler ZnCl₂ ve kuru HCl ile yada Ni veya Pd katalizörlüğünde LiAlH₄ ile indirgenirler. İndirgenme genellikle imin basamağından geçerek aminleri verir. İndirgeme reaktifinin özelliğine bağlı olarak -NH-OH, =NH veya -NH₂ gruplarını içeren bileşikler elde edilir (Macit 1996; Özcan 1985):



2.4.9. Beckman Çevrilme Reaksiyonları

Ketoksimler, Beckman çevrilmesi sonucu amitlere dönüşürler. Bunun için konsantre H₂SO₄ ile eterde PCl₅ kullanılabilir. Eğer HCl kullanılacak ise reaksiyonlar asetanhidrit-asetik asit karışımında yürütülür (Erdik 1987):



Beckman çevrilmesi için düşük sıcaklıkta eter içinde PCl_5 en iyi reaktif olup izomerleşme önlenir.

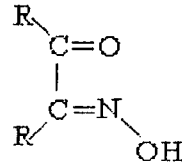


3. OKSİM LİGANDLARI ve KOMPLEKSLERİ

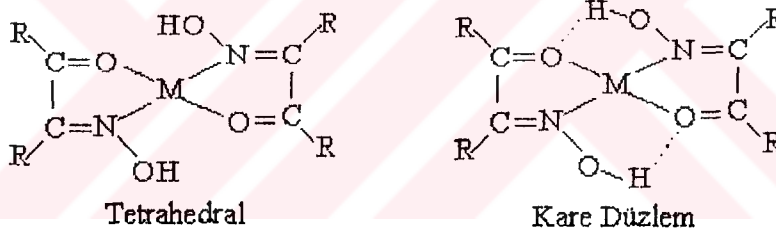
3.1. Monooksimler

3.1.1. Karbonil Oksimler

Bu bileşikler komşu karbon üzerinde oksim karbonili bulundururlar (Chakravorty 1974; Theodore 1994):

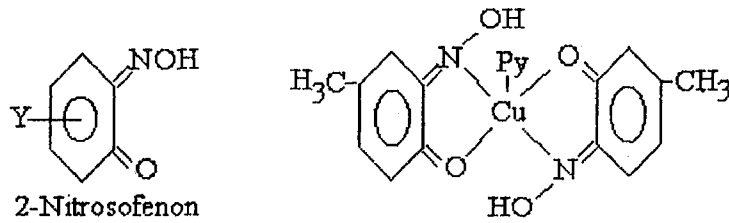


Karbonil oksimler geçiş metalleri ile $(\text{LH})_2\text{M}$ şeklinde kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler genellikle karedüzlem veya tetrahedral yapıdadır.

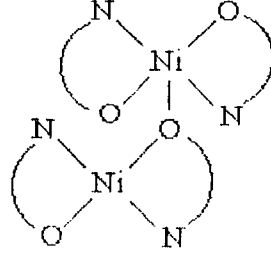


3.1.2. Nitrozofenonlar(Guininonmonooksimler)

Halkalı yapıda olan bu bileşikler Cu(II) ile tetrahedral yapıda bileşikler oluşturur. Ancak ortamda piridin bulunması halinde oluşan kompleks kare piramidal yapıdadır (Chakravorty 1974):

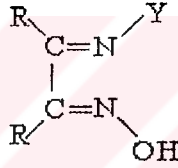


Ni(II) ise dimerik yapıda kompleks oluşturur (Chakravorty 1974):

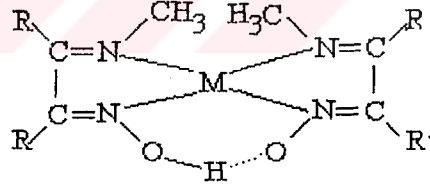


3.1.3. İminoksimler

İminoksimler içerdikleri verici (donör) grup sayısına bağlı olarak metal iyonlarına iki, üç veya dört dişli ligandlar halinde bağlanarak kompleksler oluştururlar. Bağlanma imin üzerindeki Y grubuna göre değişiklik gösterir. (Chakravorty 1974; Gnichtel 1981)

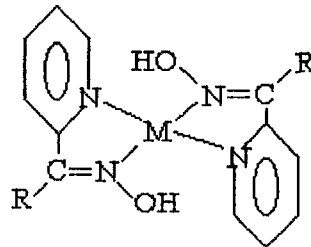


Molekülde $Y=CH_3$ ise ligand iki dişli olarak davranır ve metal atomuna N üzerinden bağlanır (Chakravorty 1974; Gnichtel 1981):



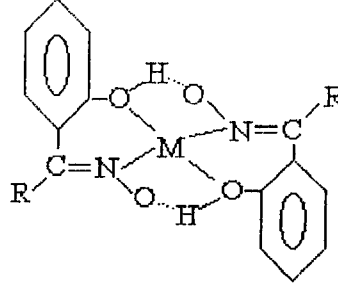
3.1.4. Pridinoksimler

Bu tür ligandlarda metale bağlanma halkadaki ve oksim grubundaki azotlar üzerinden olur (Chakravorty 1974):



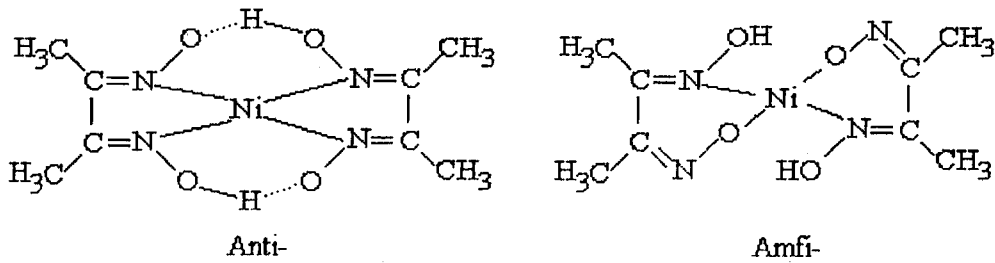
3.1.5. Hidroksioksimler

İki dişli olarak davranan bu oksimler, metallere oksijen ve azot atomları üzerinden bağlanır (Chakravorty 1974):



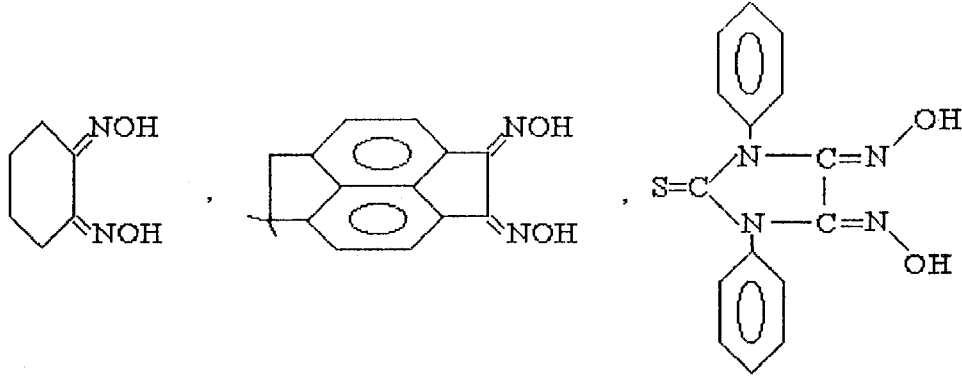
3.2. Dioksimler

Dioksimler; yapılarında iki tane “-C=NOH” grubu bulunduran bileşiklerdir. Dioksimlerin metallere koordinasyonu dioksimin anti veya amfi durumunda olmasına göre farklı veya aynı verici atomlar üzerinden gerçekleşebilir. Ligandların anti formundan sentezlenen Ni(II) kompleksleri genellikle kırmızı renkli ve kare düzlemdir. Amfi-dioksimlerden sentezlenen Ni(II) de metale N ve O atomları üzerinden bağlanır ve sarı-yeşil renkte kompleks oluşturur. Dioksimler üzerine çalışmalar 1905 yılında Tschugaff'ın Nikeldimetilglioksimi sentezlemesi ile başlamıştır (Serin 1983; Gök 1981):



3.2.1. Halkasal Dioksimler

Bunlar doğrudan halka üzerinde birbirlerine komşu iki tane oksim grubu bulunduran bileşiklerdir (Gök 1994):



3.2.2. Halkasal Olmayan Dioksimler

Bu bileşikler klorogliksim ve diklorogliksimin NH_2 , SH gibi grupları içeren bileşiklerle etkileşiminden elde edilebilirler. Diklorogliksimden elde edilen oksim ligandları simetrik yapıya sahiptir. NH_2 , SH gibi grupları içeren bileşikler disiyandi-N-oksit ile katılma reaksiyonu vererek simetrik oksimleri oluşturur (Sevindir 1993; Macit 1996).

3.3. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Oksimlerin UV-VIS spektrumlarında görülen en önemli karakteristik absorpsiyon bandı $\text{C}=\text{N}$ grubunun $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait band olup yaklaşık olarak 250-300 nm aralığında görülür. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait bandlar bir miktar uzun dalga boyuna kaymaktadır (Macit 1996).

Komplekslerin UV-VIS spektrumları kompleks geometrilerinin açıklanmasında yararlı olan d-d geçişlerini de içermektedir. Ancak bu geçişlerin yasaklı olması nedeni ile şiddetleri düşüktür. Ayrıca komplekslerin organik çözücülerde çözünürlüğünün düşük olması yapı aydınlatılmasında UV-VIS spektrumlarının kullanılmasını güçleştirmektedir. Komplekse ait d-d geçişlerine ait bandlar bazen ligandlara ait bandlarla çakışabilmekte, bu ise bu spektrumların kullanılmasını daha da güçleştirmektedir (Bekaroğlu 1972).

Oksimlerin IR spektrumu incelendiğinde $\text{C}=\text{N}$ gerilmesine ait bandların $1600\text{-}1665\text{ cm}^{-1}$ aralığında zayıf, N-O titreşim bandlarının $1000\text{-}930\text{ cm}^{-1}$ aralığında şiddetli ve OH titreşim bandlarının ise $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu gözlenmiştir (Chakravorty 1974).

Vic-dioksimlerde anti izomerin OH gerilme titreşiminin amfi-izomere göre daha yüksek frekansda gözleendiği belirtilmiştir (Chakravorty, 1974).

Komplekslerde ise gruplara ait bandlar çok az bir frekans kayması ile yerlerini muhafaza ederler, sadece OH grubuna ait titreşimlerin komplekste -O-H...O- köprüsü oluştuğu için 1775 cm^{-1} civarına kayarken, pek çok komplekste C=N titreşim bandının altında omuz şeklinde ortaya çıkmaktadır.

Oksimlere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde; monooksimlerde -C=NOH grubuna ait $^1\text{H-NMR}$ piklerinin 9-13 ppm arasında singlet olarak görüldüğü tesbit edilmiştir. Dioksimlerde ise OH grubu protonlarının çevrelerine ve anti, sin ya da amfi izomer oluşlarına bağlı olarak $^1\text{H-NMR}$ piklerinin farklılık gösterdiği gözlenmiştir. Simetrik anti-dioksimlerde 10 ppm üzerinde tek bir pik gözlenirken, simetrik olmayan anti-dioksimlerde OH gruplarından biri diğer grubun oksim azotu ile hidrojen bağı oluşturduğu ve sin izomerde ise komşu oksijenle etkileştiği için birbirine yakın iki pik gözlenir.

Oksimlerdeki C=NOH grubundaki H D_2O ilavesi ile döteryumla değişir ve $^1\text{H-NMR}$ pikleri kaybolur. Bu ise sentezlenen bileşiğin oksim olduğuna dair önemli ip uçları verir (Macit 1996; Özcan 1985; Sevindir 1995; Uçan 1993; Walters 1991).

3.4. Oksimlerin Kullanım Alanları

Oksimler; çok çeşitli sahalarda kullanılmaktadır. Böcek ve tarım ilacı yapımında, eczacılıkta, bakteriler üzerinde yapılan çalışmalarda, tekstil ve elektronik sanayiinde, potansiyometrik titrasyonlarda ve metal ekstraksiyonu gibi çeşitli sahalarda kullanılmaktadır. Bunlara ilaveten, gaz sensörlerin hazırlanması, sıvı kristal çalışmaları gibi alanlarda kullanıldığına ilişkin araştırmalar da mevcuttur. Ayrıca, oksimlerin anti-oksidan olarak da kullanılabildiği belirtilmektedir (Taş 1997; Gürol 1997; Merey.1997; Dabak 1997).



4.MATERYAL ve YÖNTEM

4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler:

3,4-dimetilanilin(Merck), 3,4-dikloranilin (Merck), Hidroksilaminhidroklorür(Carlo Erba), Kloralhidrat(Merck), Sülfrikasit (%98)(Merck), Sodyumhidroksit(Merck), Dietileter(Carlo Erba), Dimetilsülfoksit(Merck), Etilalkol(%99.5)(Delta), Kloroform(Merck), Pridin(Merck), Hidroklorikasit(%36.5)(Merck), Potasyumpermanganat(Yerli), Anhidrous Sodyumkarbonat(Panreac), Anhidrous Sodyumsülfat(Merck), Potosyumhidroksit(Chemapol), Nikel(II)klorür(Merck), Bakır(II)klorür(Merck), Kobalt(II)klorür(Merck), Potasyumbromür(Riedel), Dötero-Dimetilsülfoksit(DMSO-d₆)(%99.9 atom D)(Sigma), 1,4-Dioksan (%99)(Merck)'dir.

4.1.2. Kullanılan Aletler

Bu çalışmada sentezlenen ligand ve komplekslerin UV-VIS absorpsiyon spektrumlarının alınmasında "UNICAM UV2-100 UV/VIS" Spektrofotometresi, IR spektrumlarının alınmasında "Matson-1000 FTIR" spektrofotometresi, ¹H-NMR spektrumlarının alınmasında "AC-200 Bruker FT-NMR" spektrometresi kullanılmıştır. Ayrıca karıştırma işlemlerinde "Elektro-mag" ve "Cat M6/1" ısı kontrollü manyetik karıştırıcıları ile pH ölçümlerinde "Gresiger Electronic GPHR 1400" pH metresi kullanılmıştır. Tartım işlemlerinde "Chyo" ve "Avery Berkel" 0.0001 g duyarlıklı terazileri kullanılmıştır. Manyetik Duyarlık ölçümlerinde "Sherwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance" Gouy terazisi, ligand ve komplekslerin erime noktalarının tayininde "Elektrothermal" dijital erime noktası tayin cihazı kullanılmıştır. Sentezlenen ligand ve komplekslerin elementel analizleri TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezinde yaptırılmıştır.

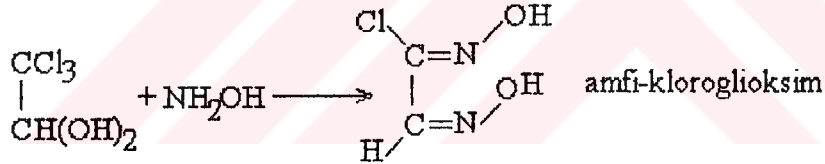
4.2. Yöntem

4.2.1. Ligandların Sentezleri

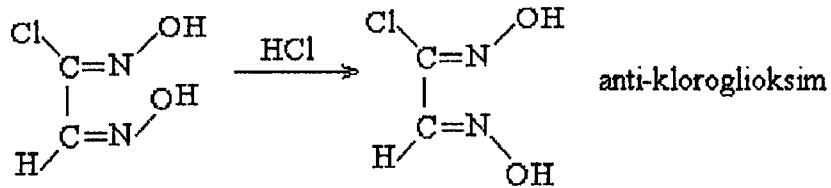
4.2.1.1. Anti-kloro ve Diklorogliksim Sentezi

Anti-kloro ve diklorogliksim bileşikleri literatürde verildiği gibi aşağıdaki şekilde sentezlenmiştir (Steinkopf 1911; Macit 1996).

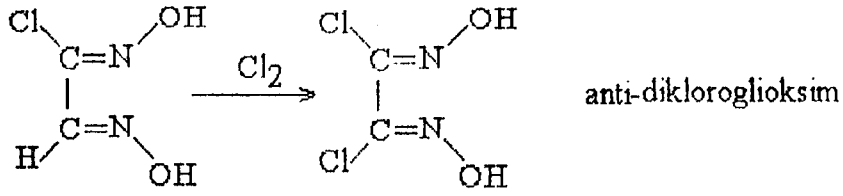
61 g hidroksilaminhidroklorür 125 ml saf suda çözüldü. Bu çözeltiliye yavaş yavaş ve sürekli karıştırarak 48 g susuz Na_2CO_3 ilave edildi. Daha sonra katı halde 50 g kloralhidrat sürekli karıştırılan bu çözeltiliye ilave edildi. Oluşan beyaz renkli katı karışım bir gece buz dolabında bekletildikten sonra üzerine 54 g NaOH'in 80 ml sudaki çözeltisi -5 °C'nin altında yavaş yavaş ve sürekli karıştırarak ilave edildi. Oluşan sarı renkli çözeltinin üzerine 32-35 ml %98'lik H_2SO_4 -5 °C'nin altında damla damla ve sürekli karıştırarak eklendi. Oluşan sarı-krem renkli çökelek vakumda süzüldü ve kurutuldu. Kurutulan çökelek dietileter ile ekstrakte edildi. Eter fazı susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Eter buharlaştırılarak uzaklaştırıldı ve böylece amfi-klorogliksim elde edildi.



Amfi-klorogliksim üzerine %36.5'luk 70-80 ml HCl ilave edilerek anti formuna çevrildi. Dönüşüm sonunda oluşan beyaz renkli çökelek süzüldü ve kurutuldu (EN.156 °C).

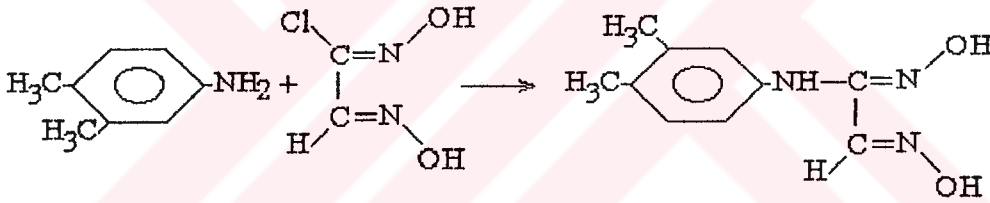


Anti-klorogliksim, 70-80 ml dioksan'da çözülerek içinden klor gazı geçirildi. Güneş ışığı altında yapılan bu işlem sonunda renksiz iğne şeklinde kristal haldeki anti-diklorogliksim süzülerek ayrıldı ve kurutuldu (EN.212-213 °C).



4.2.1.2. N-(3,4-Dimetilfenil)Aminogliksim (DMAG) Sentezi

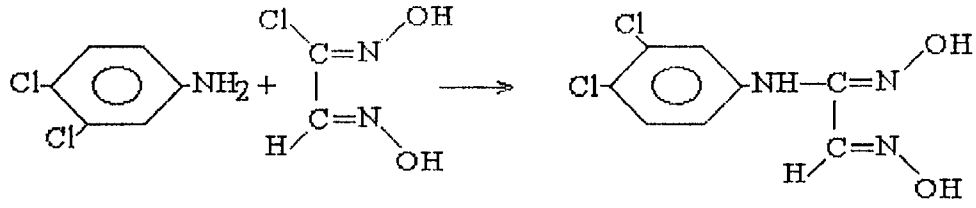
2.38 g 3,4-dimetilanilin 40 ml abs. etanolde çözüldü. Buna 2.45 g anti-klorogliksim'in 20 ml abs. etanoldeki çözeltisi $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altında sürekli karıştırarak damla damla ilave edildi ve 3-4 saat karıştırıldı. pH'ı 2 civarına düşen çözeltinin pH'ı KOH'in etanoldeki %1'lik çözeltisi ile 5'e ayarlandı. Bir müddet daha karıştırıldı. Karışım üzerine damla damla saf su ilave edildiğinde beyaz-krem renkli ürün çöktü. Çöken ürün vakumda süzüldü ve açık havada kurutuldu. Verim %45 olup madde $167\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de erime sıcaklığında bozunmaktadır.



Kapalı formülü $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 207 g/mol 'dür.

4.2.1.3. N(3,4-Diklorfenil)aminogliksim (DCAG) Sentezi

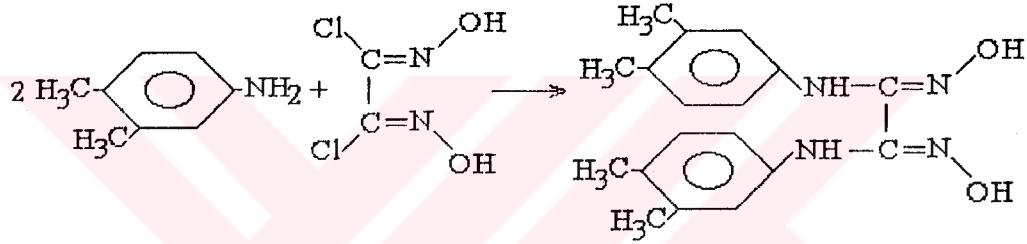
3.24 g 3,4-dikloranilin 40 ml abs. etanolde çözüldü. Üzerine 2.45 g anti-klorogliksimin 20 ml abs. etanoldeki çözeltisinden Bölüm 4.2.1.2'de anlatılan yöntemle sentezlendi. Beyaz krem renkli ürün süzüldü ve kurutuldu. Verim %80 olup $152\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de erime noktasında bozunmaktadır.



Bileşğin kapalı formülü $C_8H_7N_3O_2Cl_2$ olup molekül ağırlığı 247.9 g/mol' dür.

4.2.1.4. N,N'-bis(3,4-Dimetilfenil)diaminogliksim (DDMAG) Sentezi

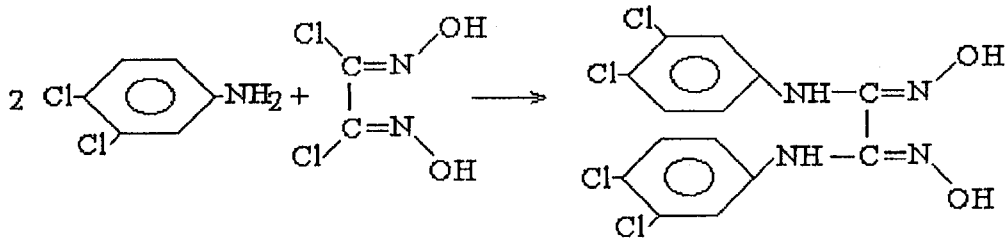
2.38 g 3,4-dimetilanilin ve 1.57 g anti-diklorogliksimden, Bölüm 4.2.1.2'deki gibi sentezlendi. Verim %40 olup 161°C'de erime sıcaklığında bozunmaktadır.



Bileşğin molekül ağırlığı 326 g/mol ve kapalı formülü $C_{18}H_{22}N_4O_2$ dir.

4.2.1.5. N,N'-bis(3,4-Diklorfenil)diaminogliksim (DDCAG) Sentezi

3.24 g 3,4-dikloranilin ve 1.57 g anti-diklorogliksimden bölüm 4.2.1.2'deki gibi hazırlandı. Verim %60 olup 193 °C'de erime noktasında bozunmaktadır.



Bileşğin kapalı formülü $C_{14}H_{10}N_4O_2Cl_4$ olup, molekül ağırlığı 408.9 g/mol' dür.

Bileşikler alkol, eter, piridin, DMSO'da çok çözünürken, $CHCl_3$, su, CCl_4 , CH_2Cl_2 de çözünmemektedir.

4.2.2. Komplekslerin Sentezleri

4.2.2.1. Bis[N-(3,4-Dimetilfenil)aminogliksim] Ni(II), Cu(II) ve Co(II)

Kompleksleri

Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin herbirinin sentezi için 10 mmol ligandın 50 ml abs. etanoldeki çözeltisine, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun herbirinin 5 mmol'ünün 10 ml abs. etanoldeki çözeltileri eklendi. 3-4 saat karıştırıldı. pH'ı 2 civarına düşen çözeltinin pH'ı KOH'in etanoldeki %1'lik çözeltisi ile 4-5 civarına ayarlandı. Karışım 40-50 °C'de 1 saat daha karıştırıldı. Çökelek süzüldü, etanol ve eterle yıkandıktan sonra kurutuldu.

Koyu kırmızı renkli DMAGNi kompleks elde edilirken verim %97 olup 274 °C'de erime noktasında bozunmaktadır.

Molekül ağırlığı 470.71 g/mol olan kompleksin $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_4\text{Ni}$ kapalı formülüne göre hesaplanan ve elementel analizle bulunan % bileşim değerleri aşağıda verilmiştir.

	%C	%H	%N
Hesaplanan	51.20	5.12	17.92
Bulunan	50.61	5.16	17.46

%96 verimle elde edilen kahve renkli DMAGCu kompleksi 209 °C'de erime noktasında bozunmaktadır.

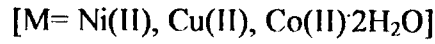
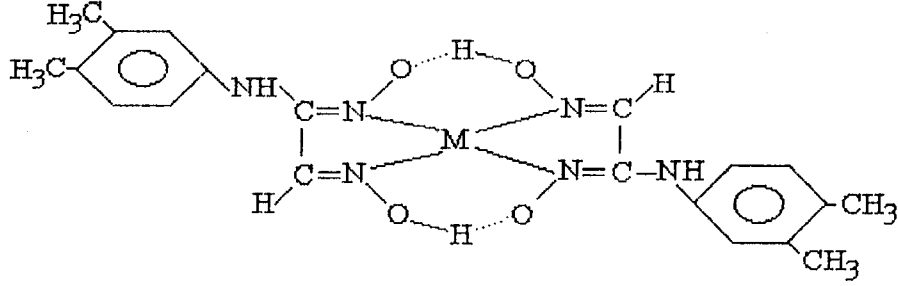
Kapalı formülü $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_4\text{Cu}$ olan kompleksin molekül ağırlığı 475.54 g/mol dür.

	%C	%H	%N
Hesaplanan	50.47	5.05	17.66
Bulunan	50.61	5.08	17.46

Siyah renkli DMAGCo kompleksi %45 verimle elde edilmiştir. 300 °C'nin üzerinde bozunarak erimektedir.

Molekül ağırlığı 506.93 g/mol olan kompleksin kapalı formülü $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_6\text{Co}$ 'dür.

	%C	%H	%N
Hesaplanan	47.34	5.52	16.57
Bulunan	47.28	5.45	16.52



4.2.2.2. Bis[N-(3,4-Diklorfenil)aminoglioksım] Ni(II), Cu(II) ve Co(II)

Kompleksleri

Kompleksler Bölüm 4.2.2.1'deki gibi sentezlenmiştir.

Kırmızı renkli DCAGNi kompleksi için verim %70 olup EN. veya bozunma noktası 300 °C'den büyüktür. Molekül ağırlığı 552.51 g/mol ve kapalı formülü C₁₆H₁₂N₆O₄Cl₄Ni' dir

	%C	%H	%N
Hesaplanan	34.88	2.18	15.26
Bulunan	34.94	2.23	15.34

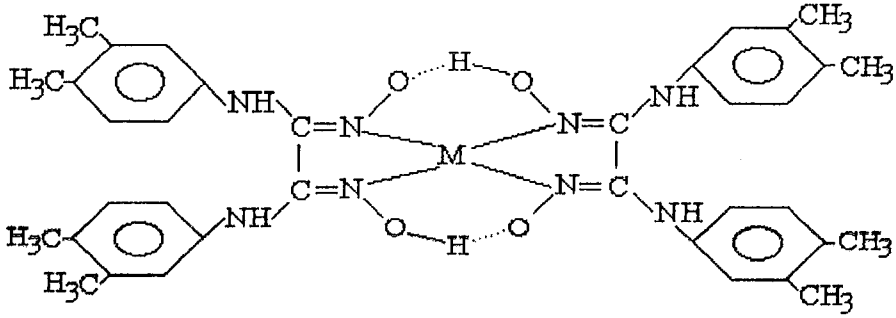
DCAGCu kompleksi için yeşil-siyah renkli ürün elde edilirken verim %50 olup 190 °C'de erime noktasında bozunmaktadır. Bileşiğin molekül ağırlığı 557.34 g/mol ve kapalı formülü C₁₆H₁₂N₆O₄Cl₄Cu dır. Hesapla ve elementel analizle bulunan % bileşim değerleri aşağıdadır.

	%C	%H	%N
Hesaplanan	34.45	2.15	15.07
Bulunan	34.26	2.17	14.96

DCAGCo kompleksi %58 verimle siyah renkli elde edilirken EN. veya bozunma noktası 300 °C'den büyüktür.

$C_{36}H_{46}N_8O_6Co$ kapalı formülüne sahip kompleksin molekül ağırlığı 744.93 g/mol'dür. Hesapla ve elementel analizle bulunan sonuçlar aşağıdadır.

	%C	%H	%N
Hesaplanan	57.99	6.18	15.03
Bulunan	57.72	6.22	14.76



4.2.2.4. Bis[N,N'-bis(3,4-Diklorfenil)aminoglioksim] Ni(II), Cu(II), Co(II)

Kompleksleri

Kompleksler Bölüm 4.2.2.1'deki gibi sentezlenmiştir.

Portakal renkli DDCAGNi kompleksi elde edilirken verim %56 olup 271 °C'de erime noktasında bozunmaktadır.

Kompleksin kapalı formülü $C_{28}H_{18}N_8O_4Cl_8Ni$ olup molekül ağırlığı 872.31 g/mol'dür. Hesapla ve elementel analizle bulunan sonuçlar aşağıdadır.

	%C	%H	%N
Hesaplanan	38.61	2.07	12.87
Bulunan	38.49	2.11	12.76

Yeşil-siyah renkli DDCAGCu kompleksi elde edilirken verim %50 olup EN. veya bozunma noktası 300 °C'den büyüktür.

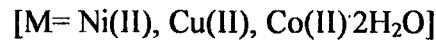
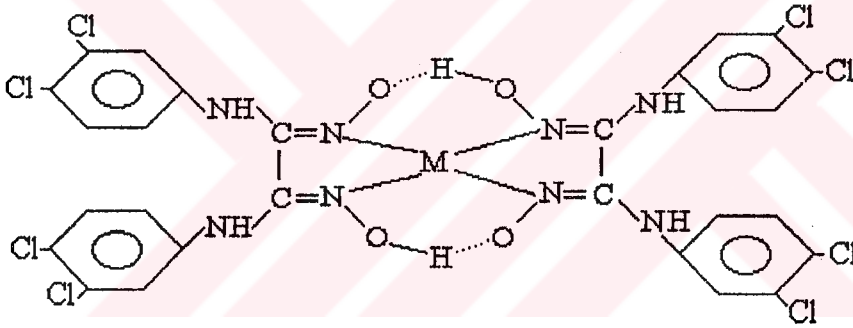
$C_{28}H_{18}N_8O_4Cl_8Cu$ kapalı formülündeki bileşiğin molekül ağırlığı 877.14 g/mol'dür. Hesapla ve elementel analizle bulunan sonuçlar aşağıdadır.

	%C	%H	%N
Hesaplanan	38.30	2.05	12.77
Bulunan	38.28	2.09	12.71

Siyah renkli DDCAGCo kompleksi elde edilirken verim %45 olup EN. veya bozunma noktası 300 °C'den büyüktür.

$C_{28}H_{22}N_8O_6Cl_8Co$ kapalı formülüne sahip kompleksin molekül ağırlığı 904.53 g/mol'dür. Elementel analizle ve hesapla bulunan % bileşim değerleri aşağıdadır.

	%C	%H	%N
Hesaplanan	39.98	2.42	12.33
Bulunan	39.78	2.36	12.32



Ligand ve komplekslerin sentezinde verimler iki deneyin ortalaması alınarak hesaplanmış değerlerdir.

Kompleksler dimetilsülfoksit (DMSO) ve piridin'de çözünürken; su, alkol, kloroform, karbantetralorür, eter, diklormetan ve asetonda çözünmemektedir.

5. BULGULAR, DEĞERLENDİRME ve TARTIŞMA

5.1. Spektroskopik Değerlendirmeler

5.1.1. UV-VIS Spektrum Değerleri

Sentezlenen ligand ve komplekslerin DMSO içinde 10^{-5} M civarındaki konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanarak UV-VIS spektrumu alındı. UV-VIS spektrumlarındaki maksimum absorpsiyon gözlenen dalga boyları Tablo 5.1'de verilmiştir.

DMAG' in DMSO'daki UV-VIS spektrumunda C=N grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişi 290 nm'de ve bununla karışmış olarak benzen halkasının $\pi \rightarrow \pi^*$ (B) bandı 250 nm ve benzene ait E_2 bandı ise 227 nm de gözlemlendi. (Benzenin 184, 204 ve 256 nm'de gözlenen üç bandı (E_1 , E_2 , B) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişidir ve E_1 uzak UV bölgede olduğu için gözlenmemiştir. E_2 bandı ise bağlı olan süstitüentlerin etkisi ile kırmızıya kaymıştır. Erdik 1993)

DMAGNi kompleksinin DMSO'daki spektrumunda C=N grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ bandı 324 nm'de, benzenoid bandı 271 nm'de ve E_2 bandı ise 216 nm'de görüldü.

DMAGCu kompleksinin DMSO'daki UV-VIS spektrumunda, C=N grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ bandının 295 nm'de, benzenoid bandının 264 nm'de, ve E_2 bandının ise 240 nm'de ortaya çıktığı gözlemlendi.

DMAGCo kompleksinin C=N grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ bandının 305 nm'de, benzenoid bandının 277 nm'de ve E_2 bandının ise 220 nm'ye kaydığı görüldü.

DCAG' ın DMSO'daki UV-VIS spektrumunda C=N grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişinin 284 nm'de, benzen halkasına ait B bandının 264 nm'de ve E_2 bandının ise 221 nm'de ortaya çıktığı gözlemlendi.

DCAGNi kompleksinin DMSO'daki spektrumunda C=N grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ bandı 344 nm'de, benzenoid bandı 277 nm'de ve E_2 bandı ise 210 nm'de gözlemlendi.

DCAGCu kompleksinin DMSO'daki spektrumunda C=N grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ bandı 286 nm'de, benzenoid bandı 262 nm'de ve E_2 bandı ise 213 nm'de görüldü.

DCAGCo kompleksinin DMSO'daki spektrumunda C=N grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ bandının 290 nm'de, benzenoid bandının 245 nm'de ve E_2 bandının ise 227 nm'de ortaya çıktığı görüldü.

DDMAG ligandının UV-VIS spektrumunda E_2 bandına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişi 224 nm'de, benzenoid (B) bandına ait elektronik geçiş 237 nm'de ortaya çıkmıştır. C=N grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ise 274 nm'de gözlemlendi.

DDMAGNi kompleksinin DMSO'daki spektrumunda C=N grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ bandı 388 nm'de, benzenoid bandı 267 nm'de ve E_2 bandı ise 215 nm'de görüldü.

DDMAGCu kompleksinin DMSO'daki spektrumunda C=N grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ bandının 365 nm'de, benzenoid bandının 264 nm'de ve E_2 bandının ise 217 nm'de ortaya çıktığı gözlemlendi.

DDCAG ligandının DMSO'da kaydedilen spektrumunda 277 nm'de C=N grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişi, 234 nm'de benzene ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan B bandı ve 210 nm'de ise E_2 elektronik geçişi görüldü. (Şekil 1)

DDCAGNi kompleksinin DMSO'daki spektrumunda C=N grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ bandının 386 nm'de, benzenoid bandının 273 nm'de ve E_2 bandının ise 225 nm'de ortaya çıktığı gözlemlendi. (Şekil 2)

DDCAGCu kompleksinin DMSO'daki spektrumunda C=N grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ bandının 386 nm'de, benzenoid bandının 278 nm'de ve E_2 bandının ise 222 nm'de ortaya çıktığı görüldü.

DDCAGCo kompleksinin DMSO'daki spektrumunda C=N grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ bandı 349 nm'de, benzenoid bandı 274 nm'de ve E_2 bandı ise 210 nm'de gözlemlendi.

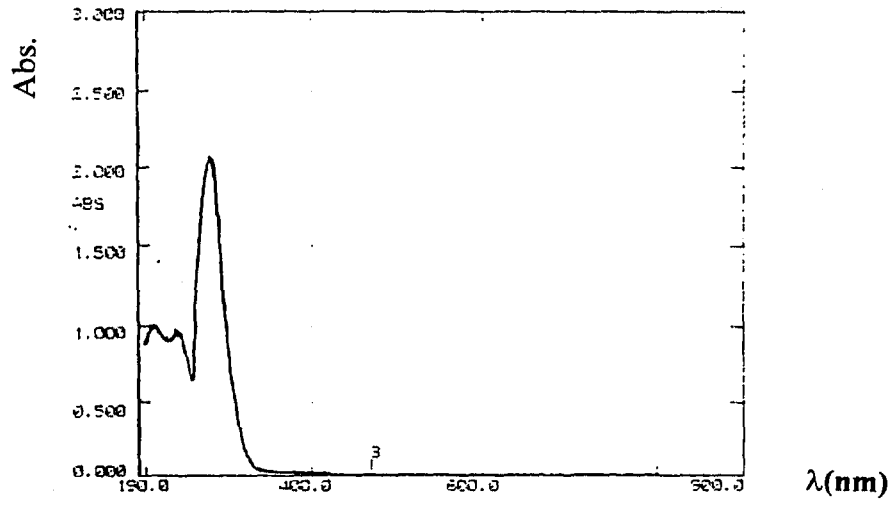
Spektrumlarda dikkati çeken en önemli özellik ligandın C=N' a ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin komplekslerde geri bağlanma nedeniyle kırmızıya kaymasıdır. Böyle bir sonuç bir çok çalışmada ifade edilmektedir. (Macit 1996, Chakravorty 1974, Sevindir 1993)

Sentezi gerçekleştirilen ligandların ve komplekslerin UV-VIS spektrumlarında gözlenen piklerin literatürlerde verilen benzer oksim ligand ve komplekslerine ait

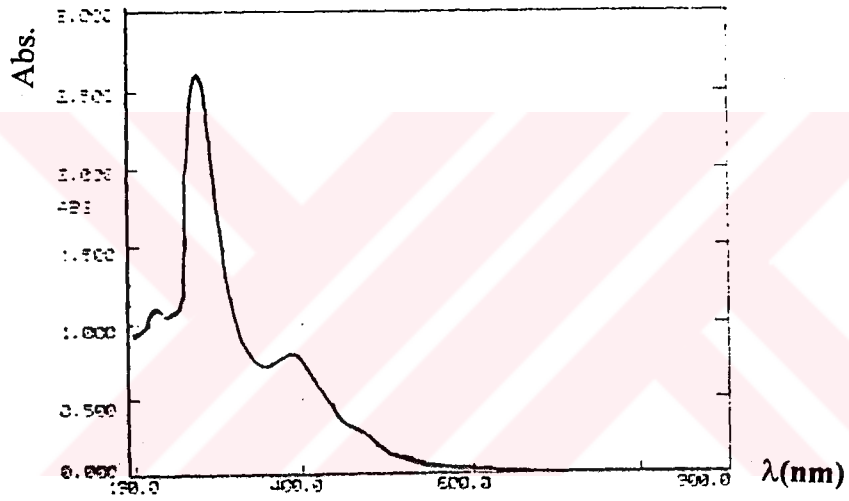
spektrumlardaki piklerle benzer özellikler sergiledikleri gözlenmiştir (Macit 1996, Tan 1983, Gök 1988).

Tablo 5.1. Ligand ve komplekslerin DMSO'da (UV-VIS) elektronik geçiş değerleri

Bileşik	E₂ ($\pi \rightarrow \pi^*$) λ(nm)	B ($\pi \rightarrow \pi^*$) λ(nm)	C=N($n \rightarrow \pi^*$) λ(nm)
DMAG	227	250	290
DMAGNi	216	271	324
DMAGCu	240	264	295
DMAGCo	220	277	305
DCAG	221	264	284
DCAGNi	210	277	344
DCAGCu	213	262	286
DCAGCo	227	245	290
DDMAG	224	237	274
DDMAGNi	215	267	388
DDMAGCu	217	264	365
DDMAGCo	215	266	350
DDCAG	210	234	277
DDCAGNi	225	273	386
DDCAGCu	222	278	386
DDCAGCo	210	274	349



Şekil 1. DDCAG'in UV-VIS Spektrumu



Şekil 2. DDCAGNi Kompleksinin UV-VIS Spektrumu

5.1.2. Infrared (IR) Spektrum Değerleri

Bu çalışmada sentezlenen ligandlar ve kompleksler katı halde olduklarından, IR spektrumlarının kaydedilmesinde KBr disk metodu kullanılmıştır. Elde edilen spektrumlar incelenerek bazı gruplara ait karakteristik absorpsiyon bandları belirlenmiş ve Tablo 5.2'de gösterilmiştir.

DMAG' in ve komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde; süstitüe anilin bileşikleri için 3500-3400 cm^{-1} arasında beklenen NH_2 grubuna ait iki titreşim pikinin, oksim bileşiği oluştuğunda kaybolduğu ve 3420 cm^{-1} 'de NH 'a ait tekli titreşim bandı ile OH grubuna ait titreşim bandının ise 3300 cm^{-1} 'de ortaya çıktığı görülmüştür. Bunun yanında oksim grubuna ait $\text{C}=\text{N}$ titreşimine ait band 1654 cm^{-1} 'de ve N-O titreşimine ait band ise 980 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Şekil 3). Literatürde, benzer oksim bileşikleri için N-H, O-H, $\text{C}=\text{N}$ ve N-O gruplarına ait titreşim bandları sırasıyla 3460-3390, 3340-3230, 1660-1620, 970-930 cm^{-1} aralıklarında gözlendiği belirtilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler için gözlenen değerlerin literatürlerde verilen değerlerle uyum içinde olduğu görülmüştür.

Ni kompleksinde N-H, $\text{C}=\text{N}$ ve N-O'ya ait titreşimler sırası ile 3450, 1620 ve 990 cm^{-1} de gözlenmektedir. Ayrıca 1710 cm^{-1} 'de omuz şeklinde O-H...O köprüsünden kaynaklanan band görülmektedir (Şekil 4).

Cu kompleksinde N-H, $\text{C}=\text{N}$ ve N-O'ya ait titreşimler sırası ile 3450, 1665 ve 990 cm^{-1} de gözlenmektedir. Ayrıca 1710 cm^{-1} 'de omuz şeklinde O-H...O köprüsünden kaynaklanan band görülmektedir.

Co kompleksinde N-H, $\text{C}=\text{N}$ ve N-O'ya ait titreşimler sırası ile 3450, 1610 ve 990 cm^{-1} de gözlenmektedir. Ayrıca 1710 cm^{-1} 'de omuz şeklinde O-H...O köprüsünden kaynaklanan band görülmektedir.

DCAG'in IR spektrumunda N-H, O-H, $\text{C}=\text{N}$ ve N-O titreşimleri sırası ile 3420, 3320, 1670, 980 cm^{-1} de gözlenmektedir (Şekil 5).

Ni kompleksinde N-H, $\text{C}=\text{N}$ ve N-O'ya ait titreşimler sırası ile 3420, 1670 ve 1000 cm^{-1} de gözlenmektedir. Ayrıca 1716 cm^{-1} 'de omuz şeklinde O-H...O köprüsünden kaynaklanan band görülmektedir (Şekil 6).

Cu kompleksinde N-H, C=N ve N-O'ya ait titreşimler sırası ile 3450, 1670 ve 1000 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Ayrıca 1716 cm^{-1} 'de omuz şeklinde O-H...O köprüsünden kaynaklanan band görülmektedir.

Co kompleksinde N-H, C=N ve N-O'ya ait titreşimler sırası ile 3450, 1620 ve 1030 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Ayrıca 1716 cm^{-1} 'de omuz şeklinde O-H...O köprüsünden kaynaklanan band görülmektedir.

DDMAG'in IR spektrumu incelendiğinde N-H, O-H, C=N ve N-O'ya ait titreşim bandlarının sırası ile 3420, 3300, 1655, 980 cm^{-1} de ortaya çıktığı görülmüştür (Şekil 7).

Ni kompleksinde N-H, C=N ve N-O'ya ait titreşimler sırası ile 3420, 1620 ve 1020 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Ayrıca 1725 cm^{-1} 'de omuz şeklinde O-H...O köprüsünden kaynaklanan band görülmektedir (Şekil 8).

Cu kompleksinde N-H, C=N ve N-O'ya ait titreşimler sırası ile 3420, 1600 ve 1020 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Ayrıca 1725 cm^{-1} 'de omuz şeklinde O-H...O köprüsünden kaynaklanan band görülmektedir.

Co kompleksinde N-H, C=N ve N-O'ya ait titreşimler sırası ile 3415, 1600 ve 1000 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Ayrıca 1640 cm^{-1} 'de omuz şeklinde O-H...O köprüsünden kaynaklanan band görülmektedir.

DDCAG'in IR spektrumu incelendiğinde N-H, O-H, C=N ve N-O'ya ait titreşim bandlarının sırası ile 3400, 3370, 1650, 985 cm^{-1} de gözlemlendiği görülür (Şekil 9).

Ni kompleksinde N-H, C=N ve N-O'ya ait titreşimler sırası ile 3350, 1580 ve 1000 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Ayrıca 1600 cm^{-1} 'de omuz şeklinde O-H...O köprüsünden kaynaklanan band görülmektedir (Şekil 10).

Cu kompleksinde N-H, C=N ve N-O'ya ait titreşimler sırası ile 3370, 1590 ve 1030 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Ayrıca 1610 cm^{-1} 'de omuz şeklinde O-H...O köprüsünden kaynaklanan band görülmektedir.

Co kompleksinde N-H, C=N ve N-O'ya ait titreşimler sırası ile 3420, 1600 ve 990 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Ayrıca 1635 cm^{-1} 'de omuz şeklinde O-H...O köprüsünden kaynaklanan band görülmektedir.

Görüldüğü gibi bileşiklere ait IR spektrumlarında dikkati çeken en önemli özellik, ligand ve komplekslerde benzer grupların titreşimine ait bandların çok az kaymalarla yerlerini korumalarıdır. Komplekslerin spektrumlarında ligand spektrumlarında

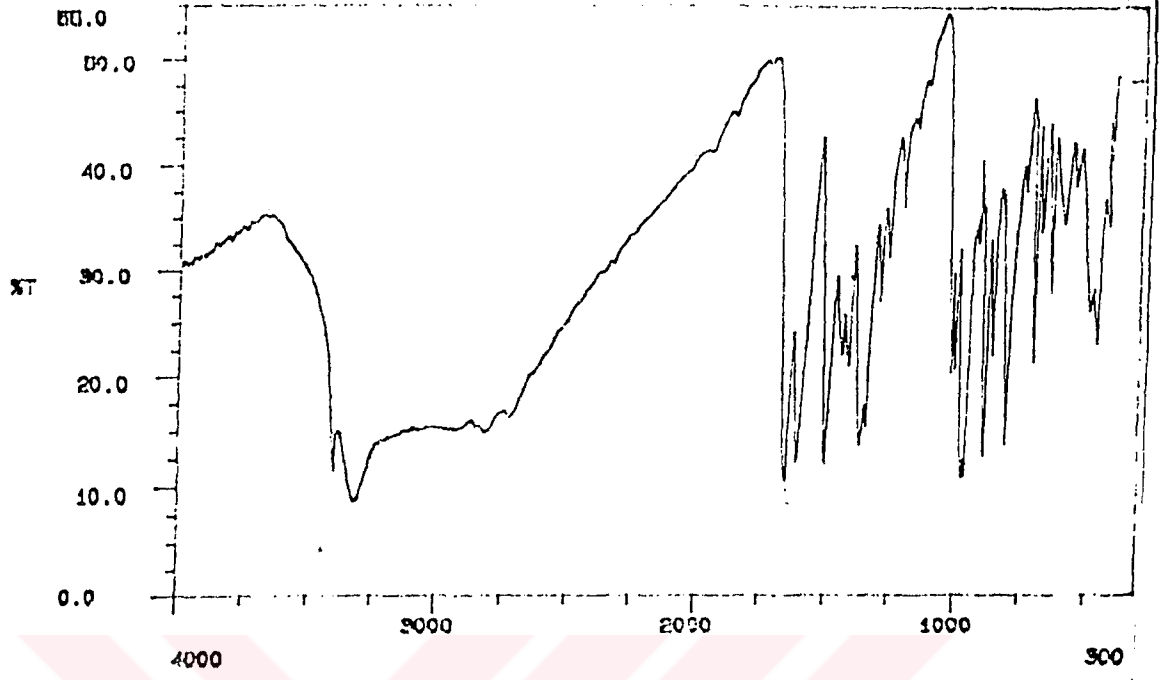
görülmeyen OH...O bükülme titreşimlerinin 1700 cm^{-1} , kompleks oluşumu ile oluşan M-N bağı ise 600 cm^{-1} civarında, üçlü şekilde ve diğer titreşimlerle karışmış olarak gözlenmektedir.

Bileşiklerde bulunan diğer grup titreşimler ise, $3100-2800\text{ cm}^{-1}$ de aromatik ve alifatik C-H gerilme , $2000-1700\text{ cm}^{-1}$ de aromatik C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonları , $1600-1500\text{ cm}^{-1}$ de aromatik C-C gerilme, $1400-1380\text{ cm}^{-1}$ de alifatik C-H düzlem içi bükülme (CH_3), $1250-1150\text{ cm}^{-1}$ de aromatik C-H düzlem içi bükülme ve 800 cm^{-1} de aromatik C-H düzlem dışı bükülme (süstitüe benzen) ve 600 cm^{-1} civarında ise aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimleridir (Macit 1996; Sevindir 1993).

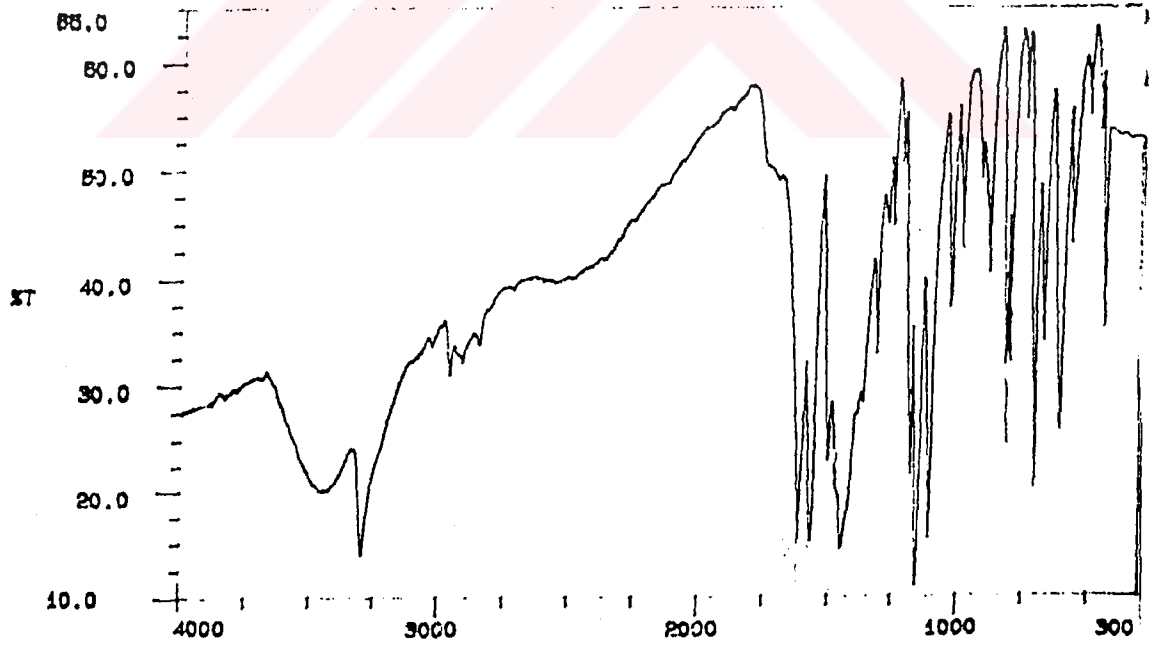
Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumlarındaki pikler, literatürlerde verilen benzer gruplar içeren bileşikler için verilmiş olan değerler ile uyumluluk göstermektedir.

Tablo 5.2. Ligand ve komplekslerin KBr ile kaydedilmiş IR spektrumunda görülen karakteristik piklerin dalga sayısı (cm^{-1})

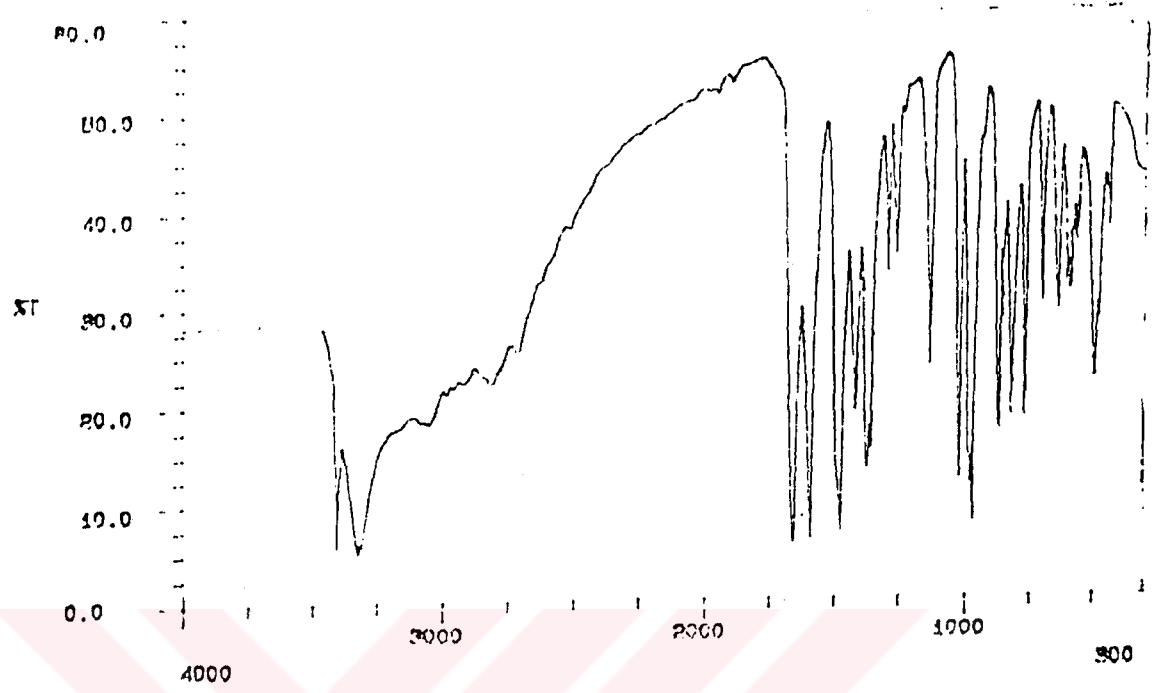
<i>Ligand</i>	N-H	O-H	O-H...O	C=N	N-O
DMAG	3420	3300	-	1654	980
DMAGNi	3450	-	1710	1620	990
DMAGCu	3450	-	1710	1665	990
DMAGCo	3450	-	1710	1610	990
DCAG	3420	3320	-	1670	980
DCAGNi	3420	-	1716	1670	1000
DCAGCu	3450	-	1716	1670	1000
DCAGCo	3450	-	1716	1620	1030
DDMAG	3420	3300	-	1655	980
DDMAGNi	3420	-	1725	1620	1020
DDMAGCu	3420	-	1725	1600	1020
DDMAGCo	3415	-	1640	1600	1000
DDCAG	3400	3370	-	1650	985
DDCAGNi	3350	-	1600	1580	1000
DDCAGCu	3370	-	1610	1590	1030
DDCAGCo	3420	-	1635	1600	990



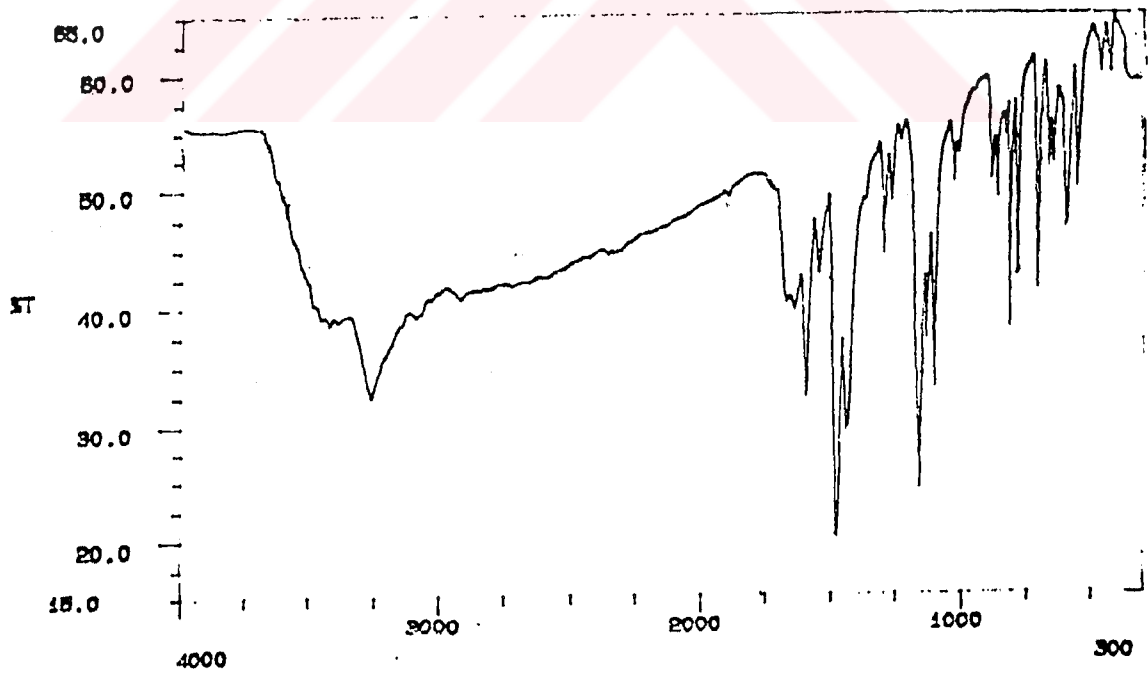
Şekil 3. DMAG'in IR spektrumu



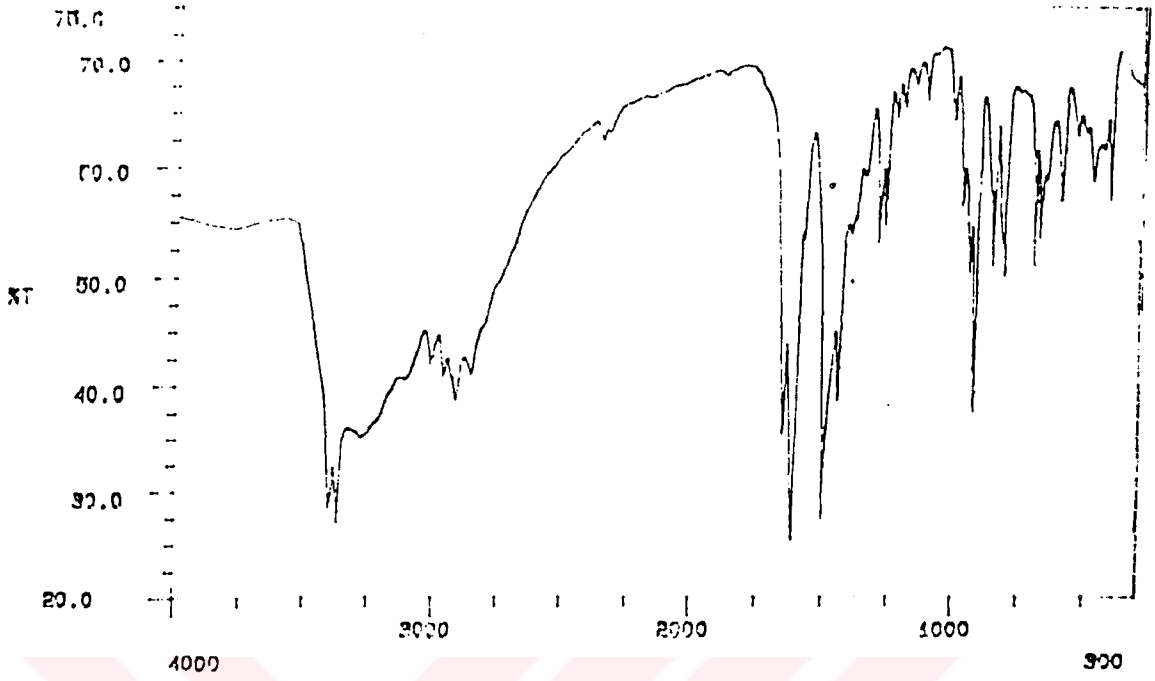
Şekil 4. DMAGNi kompleksinin IR spektrumu



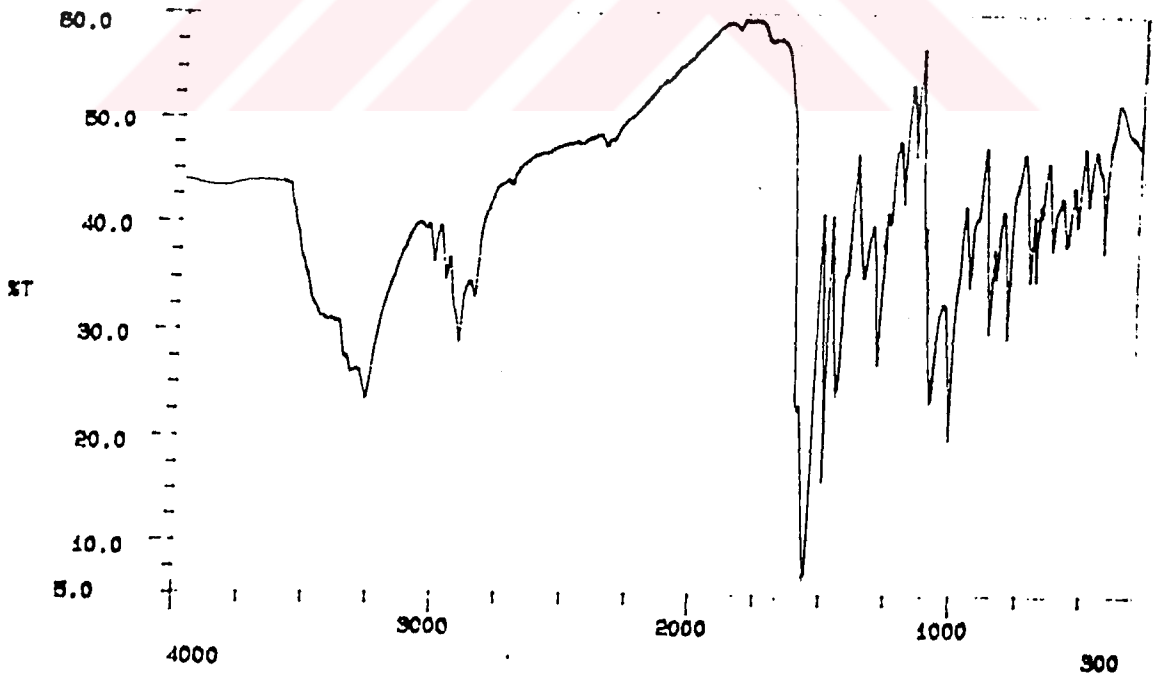
Şekil 5. DCAG'in IR spektrumu



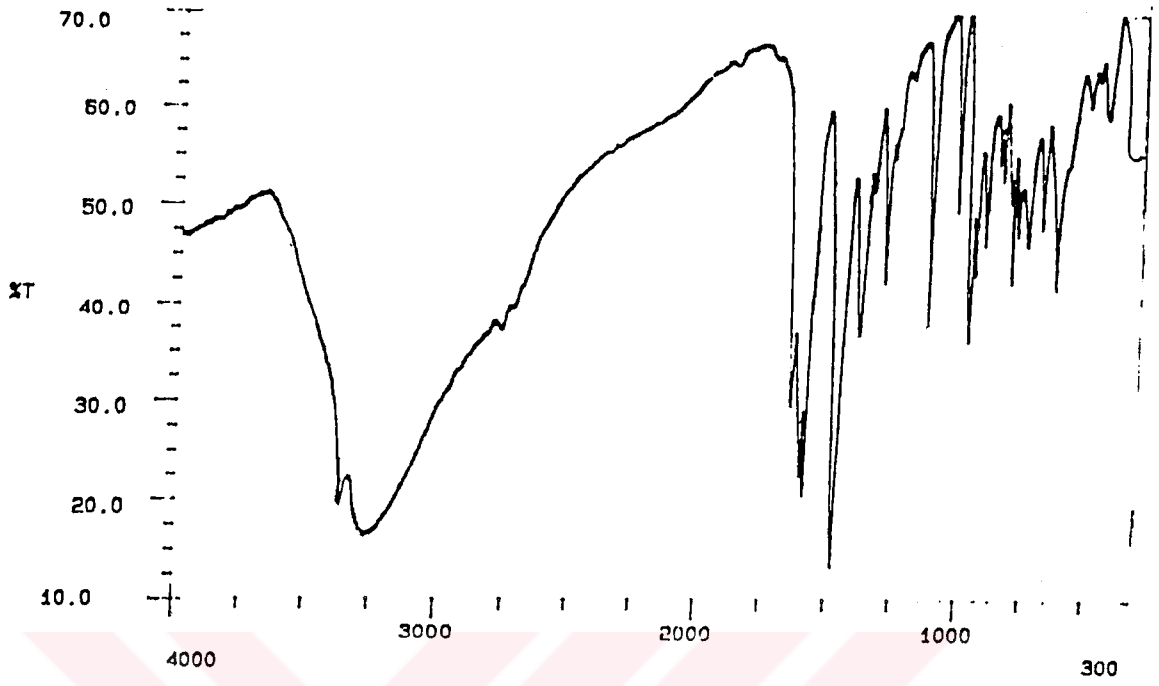
Şekil 6. DCAGNi kompleksinin IR spektrumu



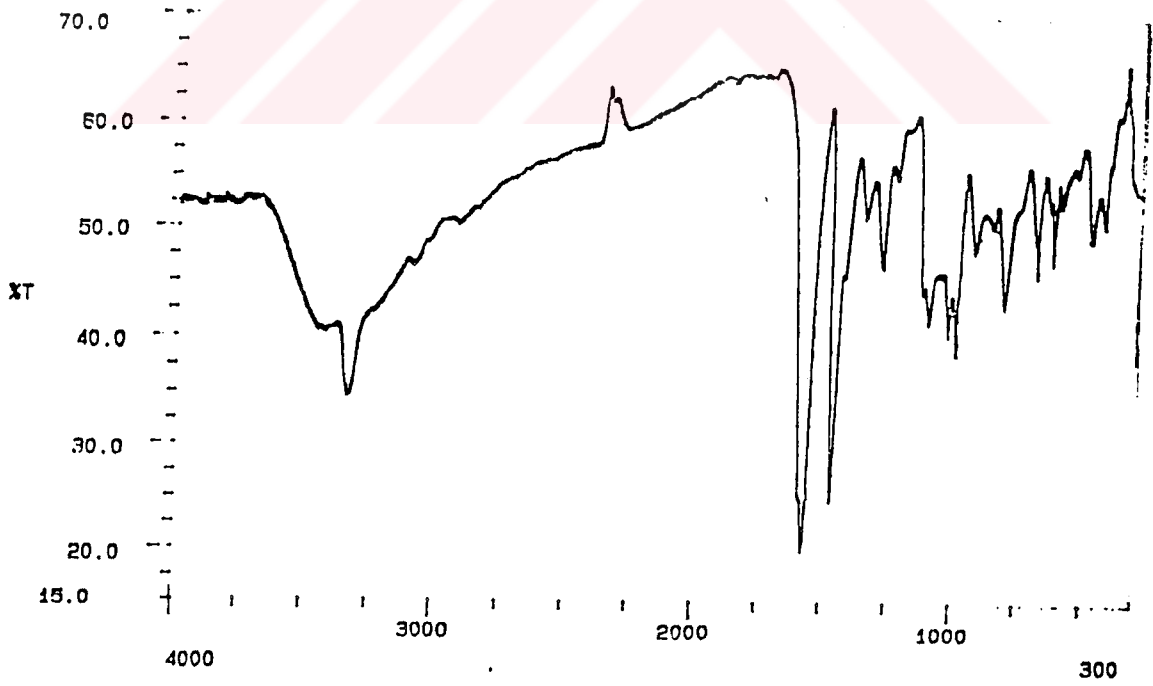
Şekil 7. DDMAG'in IR spektrumu



Şekil 8. DDMAGNi kompleksinin IR spektrumu



Şekil 9. DDCAG'in IR spektrumu



Şekil 10. DDCAGNi kompleksinin IR spektrumu

5.1.3. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum Değerleri

Sentezlenen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının kaydedilmesinde çözücü olarak DMSO-d_6 ve iç standart olarak Tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır.

Anilin ve türevlerinde NH_2 protonlarının 3-5 ppm, benzen halkasına ait protonların ise 6-8 ppm arasında gözleneceği kaynaklarda belirtilmektedir. Ayrıca, anilin ve türevleri ile oluşturulan oksim bileşiklerinin N-H ve aromatik halka protonlarının da sırası ile 7-8 ve 6-8 ppm arasında kimyasal kayma değerleri gösterebileceği birçok çalışmada ifade edilmektedir (Macit 1996; Özcan 1985; Sevindir 1993).

Çalışmamızda başlangıç maddeleri olarak kullanılan anilin türevlerinin NH_2 gruplarına ait protonların 3-5 ppm aralığında rezonansa geldikleri gözlenirken, oksim bileşiklerindeki N-H gruplarına ait protonların kimyasal kayma değerlerinin 7-8 ppm arasında değiştiği görülmüştür. Bu farklılığın ortaya çıkması benzer araştırmalarla ilgili makalelerin bir çoğunda aminogliksim bileşiğinin oluştuğunun önemli bir göstergesi olarak kabul edilmektedir.

Ayrıca kompleks oluşumunda serbest OH titreşimlerinin kaybolduğu ve 13-16 ppm arasında O-H...O köprüsüne ait titreşimlerin ortaya çıktığı bir çok çalışmada belirtilmektedir (Macit 1996; Özcan 1985; Sevindir 1992).

N-(3,4-Dimetilfenil)aminogliksimin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, iki oksim grubunun OH protonları için 11.4 ve 10.7 ppm'lerde iki singletin gözlenmesi bu grupların farklı çevrelere sahip olduklarını göstermektedir. Bu iki OH grubundan NH grubuna komşu olanı daha düşük alanda rezonansa gelmektedir. Ayrıca NH, CH, CH_3 grupları, aromatik halka ve OH protonlarına ait rezonans pikleri sırasıyla 8.3, 7.7, 2.1, 7.5-6.6, 11.4-10.7 ppm değerlerinde gözlenmiştir (Şekil 11).

DMAGNi kompleksinde NH, CH, CH_3 , aromatik halka ve O-H...O köprü protonları sırası ile 8.4, 7.3, 2.2, 7.7-6.8, 14.6 ppm de rezonansa gelmiştir (Şekil 12).

DMAGCu kompleksinde NH, CH, CH_3 , aromatik halka ve O-H...O köprü protonlarının sırası ile 8.3, 7.7, 2.1, 6.9-6.6, 11.3 ppm de rezonansa geldiği görülmüştür.

N-(3,4-Diklorfenil)aminogliksim ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda N-H, CH, OH ve aromatik halka protonlarının sırası ile 8.3, 7.6, 11.5-11.2, 7.5-6.9 ppm de rezonansa geldiği görülmüştür (Şekil 13).

DCAGCu kompleksinde NH, CH, aromatik halka ve O-H...O köprü protonları

sırası ile 8.3, 7.6, 7.3-6.7, 11.5 ppm de rezonansa gelmiştir.

N,N'-bis(3,4-Dimetilfenil)aminogliksim ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda NH, CH_3 , aromatik halka ve OH protonlarının sırası ile 7.9, 2.1, 6.9-6.6, 10.3 ppm de rezonansa geldikleri görülmüştür. OH protonları için tek bir kayma değerinin görülmesi OH'ların aynı çevreye sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 14).

DDMAGCu kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda NH, CH_3 , aromatik halka ve O-H...O köprü protonları için kayma değerleri sırası ile; 8.7, 2.9, 7.2-6.9, 10.9 ppm olarak gözlenmiştir.

N,N'-bis(3,4-Diklorfenil)aminogliksim ligandı için $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda NH, aromatik halka ve OH protonlarının sırası ile 8.6, 7.4-6.7, 10.8 ppm de rezonansa geldikleri gözlenmiştir (Şekil 16).

DDCAGCu kompleksi için $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda NH, aromatik halka ve O-H...O köprü protonlarının sırası ile 8.6, 7.8-6.9, 10.8 ppm lik kayma değeri ile rezonansa geldikleri gözlenmiştir.

Tablo 5.3. Ligandlar ve Nikel komplekslerinin DMSO- d_6 ile kaydedilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki piklerin kayma değerleri (ppm)

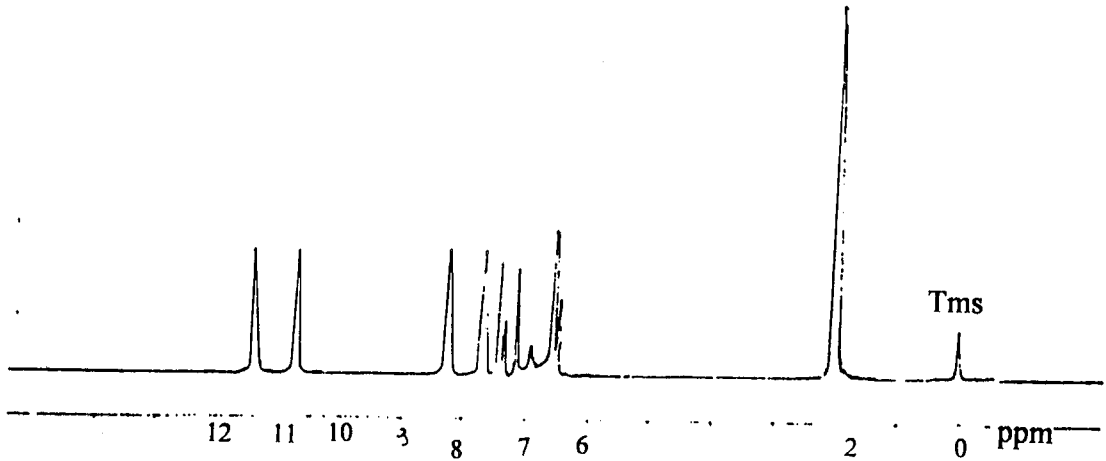
Bileşik	NH	CH	OH	Aromatik halka	CH_3	O-H...O
DMAG	8.3	7.7	11.4-10.7	7.5-6.6	2.1	-
DMAGNi	9.5	8.4	-	7.3-6.8	2.2	14.6
DCAG	8.3	7.6	11.5-11.2	7.3-6.9	-	-
DCAGNi ^a						
DDMAG	7.9	-	10.3	6.9-6.6	2.1	-
DDMAGNi	8.4	-	-	6.8-6.3	2.3	15.2
DDCAG	8.6	-	10.8	7.4-6.7	-	-
DDCAGNi	8.6	-	-	6.9-6.5	-	10.9

a: DMSO- d_6 ' da yeterli çözünürlük sağlanamadığı için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu kaydedilememiştir.

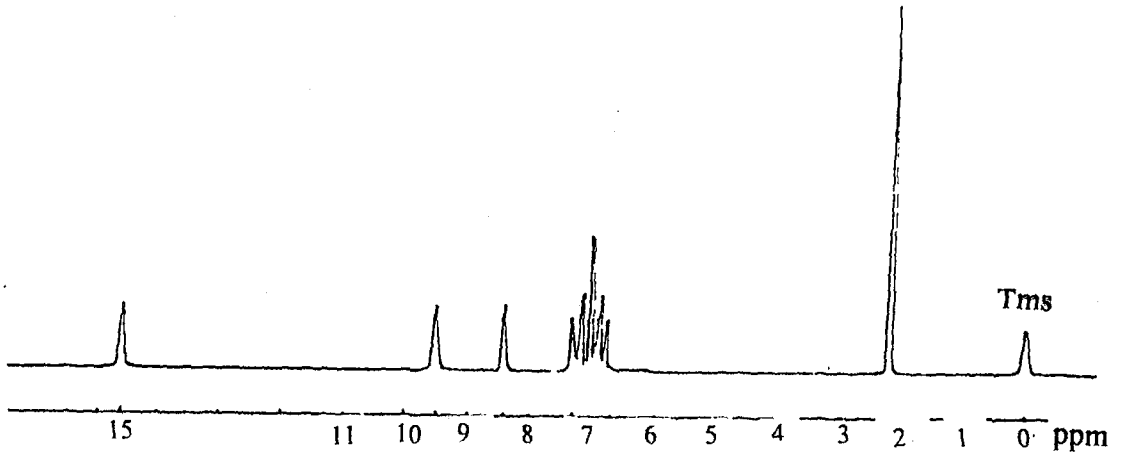
Simetrik yapıdaki dioksimlerde 10 ppm'in üzerinde tek bir pikin gözlenişi OH gruplarının anti pozisyonda bulunduğunu ve çevrelerinin aynı olduğunu göstermektedir. Dioksim bileşiklerinde oksim protonlarının çevrelerinin farklı olması OH protonları için farklı kimyasal kayma değerlerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

$^1\text{H-NMR}$ değerlerinden de görülebileceği gibi aromatik halkaya bağlı alkil gruplarının protonları, aminogliksim oluşumu sonucunda meydana gelen elektronik etkilerden halka protonları kadar etkilenmez. Aminogliksimlerdeki alkil gruplarına ait rezonans piklerinin, başlangıç maddelerindeki aynı gruplara ait piklere göre çok az kaydığı belirlenmiştir. Aromatik halka protonlarında ise oksim grubuna yakın olan proton üzerinde elektron yoğunluğunun az oluşu nedeni ile daha düşük alanda rezonansa gelmektedir.

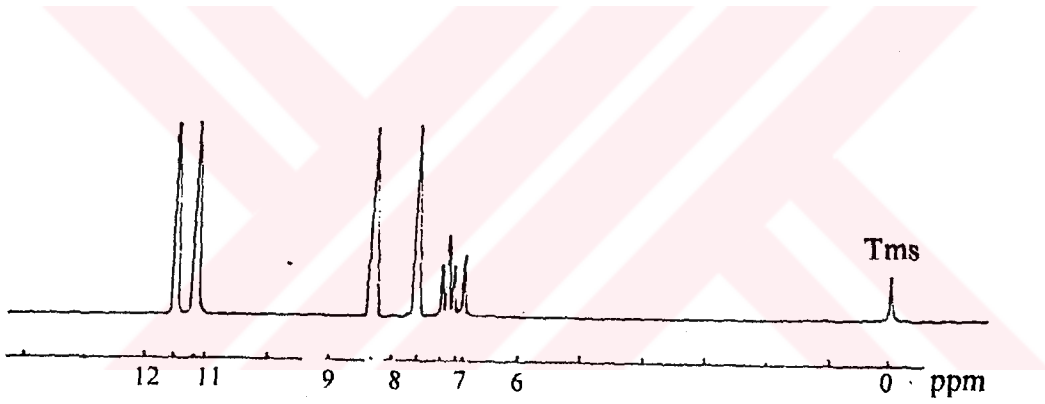
Sonuç olarak ligandların $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından görüldüğü gibi benzen, CH, CH₃, NH, OH gruplarına ait protonlar sırası ile 7.8-6.3, 7.7, 2.1, 8.6-7.9, 11.5-10.8 ppm civarında rezonansa gelirken kompleks oluşumu ile OH protonlarının kaybolduğu ve O-H...O köprü protonlarının 15.5-14.5 ppm civarında ortaya çıktığı; diğer grupların benzen 7.3-6.3, CH 8.4, CH₃ 2.3, NH 9 ppm civarında rezonansa geldiği görülmüştür.



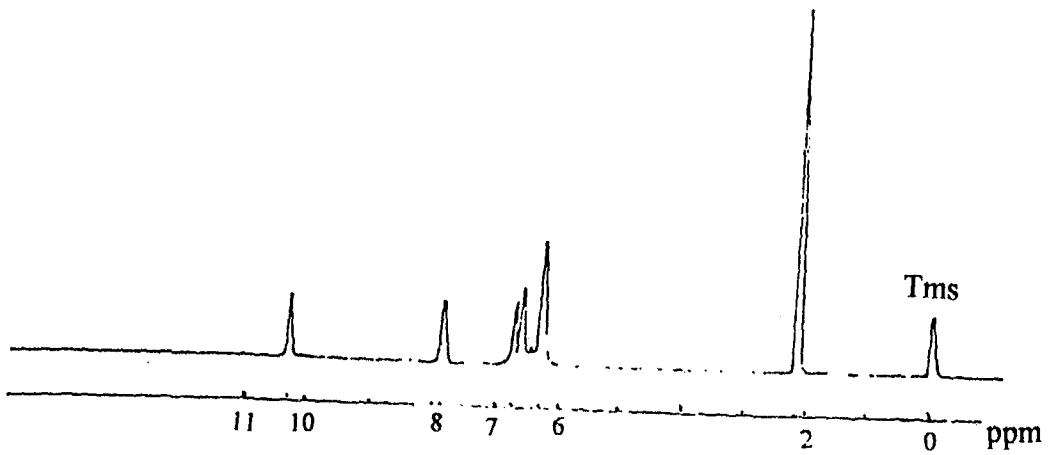
Şekil 11. DMAG'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



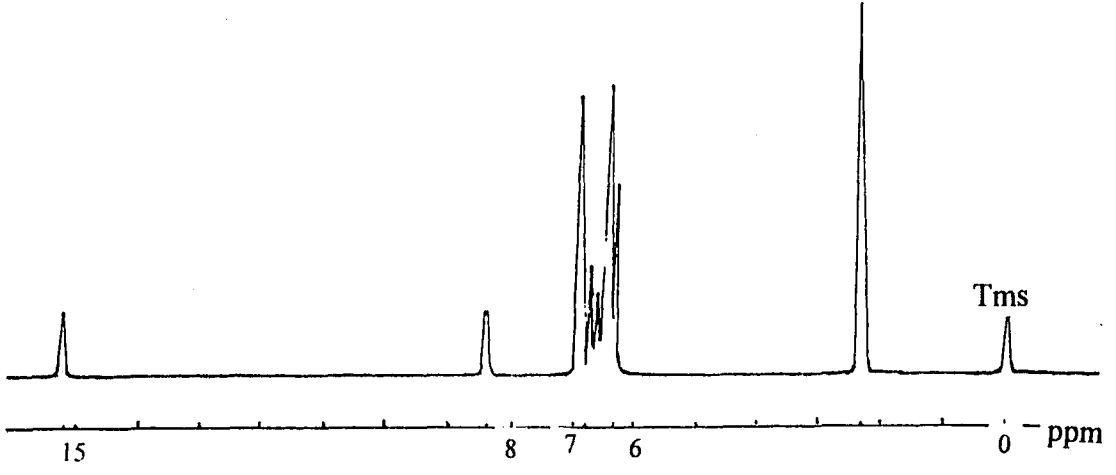
Şekil 12. DMAGNi kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



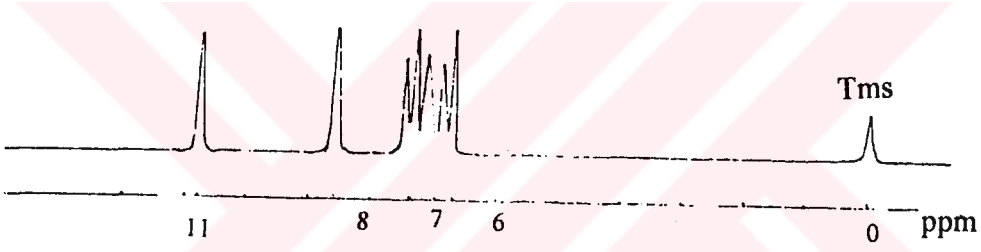
Şekil 13. DCAG'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



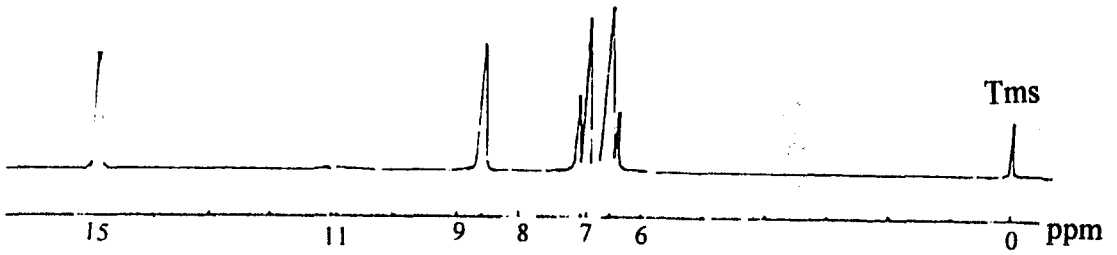
Şekil 14. DDMAG'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 15. DDMAGNi kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 16. DDCAG'in ¹H-NMR spektrumu



Şekil 17. DDCAGNi kompleksinin ¹H-NMR spektrumu

5.1.4. Manyetik Duyarlık Değerleri

Sentezi gerçekleştirilen komplekslerin manyetik duyarlıkları ölçülerek elde edilen veriler yardımıyla manyetik momenti hesaplandı. Bu hesaplanan manyetik momentler teorik değerlerle karşılaştırılarak komplekslerdeki ortaklanmamış elektron sayıları bulundu.

Manyetik momentler aşağıdaki gibi hesaplandı (Gündüz 1993).

$$X_g = C \times l \times (R - R_0) / (m \times 10^9) \quad (5.1)$$

$$X_M = X_g \times M_A \quad (5.2)$$

$$\mu = 2.828 \times \sqrt{X_M T} \quad (5.3)$$

μ = Bohr magnetonu (μ_B) cinsinden manyetik moment

$C = 0.924$ (sabit sayı)

l = Numunenin tüp içindeki yüksekliği

m = Tüp içine konulan maddenin gram olarak miktarı

R = Maddenin ölçülen manyetik momenti

R_0 = Ortamın manyetik momenti

M_A = Maddenin molekül ağırlığı

T = Sıcaklık (°K)

X_g = Gram duyarlık

X_M = Molar manyetik duyarlık

Teorik manyetik momentler aşağıdaki gibi hesaplandı.

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \quad (5.4)$$

n = Maddedeki ortaklanmamış elektron sayısı

$$n=1 \text{ ise } \mu = 1.73 \mu_B$$

$$n=2 \text{ ise } \mu = 2.83 \mu_B$$

$$n=3 \text{ ise } \mu = 3.87 \mu_B$$

$$n=4 \text{ ise } \mu = 4.90 \mu_B$$

Elde edilen veriler Tablo 5.4'de gösterilmiştir.

Tablo 5.4. Sentezlenen komplekslerin manyetik duyarlılıkları (T= 293 °K)

Bileşik	m	l	R	Ro	M _A	μ _{Den.}	μ _{Teo.}	n
DMAGNi	0.018	1.4	-12	-32	470.71	-	-	0
DMAGCu	0.022	1.4	15	-34	475.54	1.79	1.73	1
DMAGCo	0.018	1.6	98	-32	506.93	3.56	3.87	3
DCAGNi	0.023	1.5	-13	-35	552.51	-	-	0
DACGCu	0.021	1.3	16	-33	557.34	1.79	1.73	1
DCAGCo	0.016	1.3	96	-34	588.73	3.81	3.87	3
DDMAGNi	0.021	1.6	-12	-32	708.71	-	-	0
DDMAGCu	0.028	1.3	15	-35	713.54	1.85	1.73	1
DDMAGCo	0.024	1.4	96	-33	744.93	3.48	3.87	3
DDCAGNi	0.017	1.5	-12	-32	872.31	-	-	0
DDCAGCu	0.028	1.3	15	-32	877.14	2.04	1.73	1
DDCAGCo	0.025	1.5	98	-33	904.53	3.92	3.87	3

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada dört yeni vic-dioksim ligandı ve onların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile oluşturdukları oniki adet kompleks sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin yapıları; UV-VIS, IR, ¹H-NMR spektroskopisi yöntemleri, manyetik duyarlık ölçümü ve elementel analiz tekniği kullanılarak belirlenmiş ve sonuçlar aşağıda kısaca verilmiş ve tartışılmıştır.

1) Ligandların UV-VIS spektrumlarında benzen halkası için E₂ ve B bandlarına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerinin 210-260 nm arasında değiştiği, C=N gruplarına ait $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişinin 260-280 nm arasında değiştiği gözlenmiştir.

Bu ligandların geçiş metallere Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile kompleks oluşturmaları durumunda benzene ait olan E₂ ve B bandlarının yaklaşık olarak yerlerini muhafaza ettikleri halde C=N gruplarına ait bandların geri bağlanma ile geçiş enerjisinin azalması sebebiyle daha uzun dalga boyuna (300-390 nm civarına) kaydığı gözlenmiştir.

Nikel kompleksleri için 470-480 nm arasında gözlenen yayvan band yük transferinden kaynaklanmakta olup, bu bakır ve kobalt komplekslerinde daha kısa dalga boyunda ve C=N grubuna ait bandlarla çakışmış olarak yayvan bir halde ortaya çıkmaktadır.

Ayrıca ligandın C=N grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçiş şiddetinin kompleks oluşumu ile azaldığı görülmüştür.

Bütün bu bulgular, benzer yapıdaki bileşikler için literatürlerde verilen bulgularla uyumlu olup, bileşiklerin yapısında beklenen fonksiyonel grupların varlığını göstermektedir (Macit 1996).

2) Vic-dioksim bileşiklerinin IR spektrumlarında, karakteristik NH, OH, C=O ve N-O titreşim bandları sırasıyla 3360-3420, 3200-3330, 1600-1670 ve 940-1000 cm⁻¹ aralıklarında gözlenmektedir (Macit 1996).

Bunun yanında kompleks oluşumu ile ortaya çıkan O-H...O köprü titreşimleri ve 700-600 cm⁻¹ civarında ortaya çıkan üçlü titreşim pikleri ise M-N koordinasyonunun oluştuğunu göstermektedir.

Bu veriler de literatür verileri ile uyumlu olup komplekslerin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.

Sentezlenen ligandların IR spektrumunda gözlenen piklerin literatürde verilen değerlerle uyum içinde olması sentezlenmek istenen bileşiklerin oluştuğunu göstermektedir.

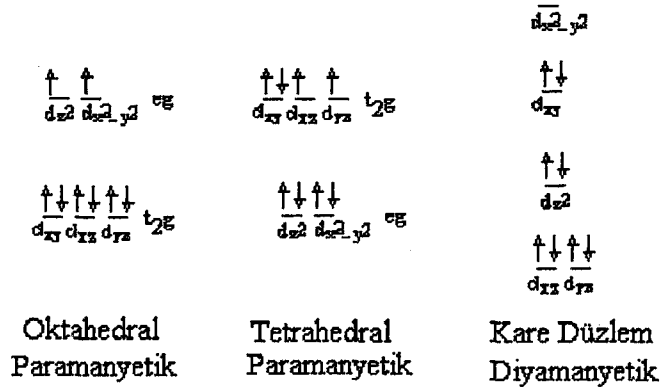
3) ¹H-NMR spektrumunda DMAG ve DCAG için OH gruplarına ait 10 ppm'in üzerinde birer proton değerinde iki singletin gözlenmesi iki tane OH grubu olduğunu ve bunların çevrelerinin farklılığını ayrıca bileşiklerin simetrik olmadıklarını göstermektedir. Böyle bir durum anti-kloroglioksimle elde edilecek bileşikler için uygundur. Yapılardaki NH ve CH a ait protonların rezonansları sırayla 7-8 ve 6.5-7.5 ppm arasında gözlenmiş olup, bunların literatürler verileri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Ayrıca anti-dikloroglioksimle sentezlenmiş olan DDMAG ve DDCAG bileşiklerinde OH protonları için 10 ppm üzerinde iki proton değerinde tek bir pik, 7-8 ppm arasında NH' a karşılık gelen 2 proton değerinde tek bir pik gözlenmesi yapının simetrik olduğunu göstermektedir.

Ayrıca sentezlenen ligand ve komplekslerin spektroskopik özelliklerinin daha önce sentezlenmiş olan N-(2,6-dimetilfenil)aminoglioksim, N-(2,6-diklorofenil)aminoglioksim, N,N'-Bis(2,6-dimetilfenil)diaminoglioksim ve N,N'-Bis(2,6-diklorofenil)diaminoglioksim ligandları ve komplekslerinin spektroskopik özellikleri ile benzerlik gösterdiği görülmüştür. Bu ise sentezi gerçekleştirilen ligand ve kompleksler için önerilen yapıların doğru olduğunu kanıtlamaktadır (Macit 1996).

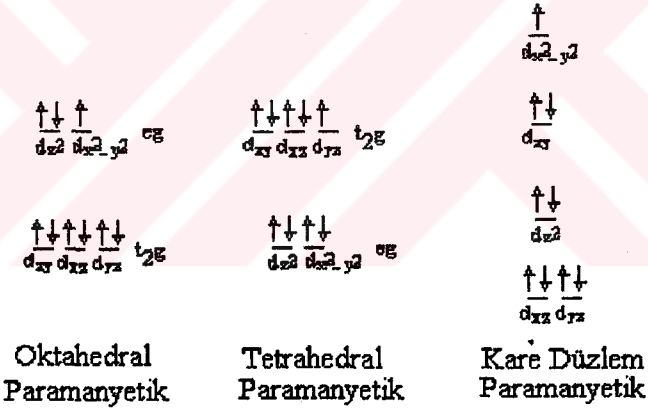
4) Manyetik duyarlık ölçümleri sonucu Ni(II) komplekslerinin diyamanyetik oldukları gözlenmiştir. Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin paramanyetik özellik gösterdikleri ve yapılarında Cu için 1, Co için ise 3 tane ortaklanmamış elektron bulundurdıkları manyetik duyarlık ölçümü ile belirlenmiştir.

Ni⁺² iyonu d⁸ yapısındadır ve Kristal Alan Teorisine göre elektronların orbitallere dağılımı aşağıdaki gibidir.



d^8 iyonunun oktahedral ve tetrahedral ligand alanındaki kompleksleri paramanyetik özellik, kare düzlem kompleksi ise diyamanyetik özellik göstermelidir. Sentezlenen nikel komplekslerinin diyamanyetik özellik göstermesi kompleksin kare düzlem yapıda olduğunu göstermektedir.

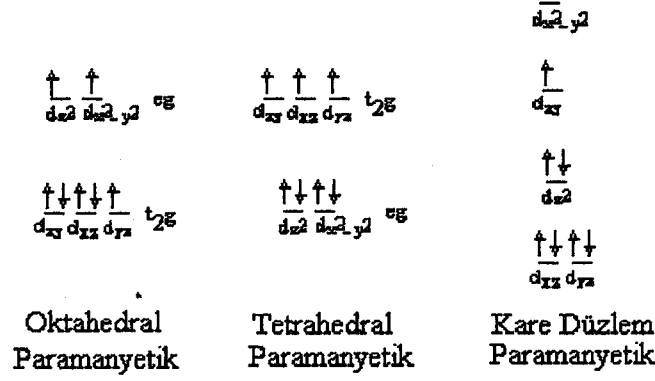
Cu^{+2} iyonu d^9 yapısındadır ve Kristal Alan Teorisine göre elektronların orbitallere dağılımı aşağıdaki gibidir.



d^9 iyonu tüm ligand alanlarında 1 ortaklanmamış elektron bulundurur ve paramanyetik özellik gösterir. Sentezlenen Cu^{+2} komplekslerinin hepsi de paramanyetik özellik göstermekte ve manyetik duyarlık hesaplamalarından 1 tane ortaklanmamış elektron içerdikleri görülmüştür. Bakır komplekslerinin elementel analiz sonuçları metal-ligand oranının 1:2 olduğunu ve yapıda başka bir ligandın olmadığını desteklemektedir. Bu nedenle sentezlenen bakır komplekslerinin yapısı oktahedral değildir. Oksimlerin tetrahedral yapıdaki metal komplekslerinde O-H...O köprüsünün oluşmadığı ve oksimik OH'ların serbest olduğu literatürlerde belirtilmektedir. (Chakravorty 1974)

Sentezlenen bakır komplekslerinin IR spektrumlarında 1710 cm^{-1} civarında O-H...O köprü titreşiminden kaynaklanan bandların gözlenmesi ve 3300 cm^{-1} civarında serbest -OH titreşimine ait bandın gözlenmemesi bakır komplekslerinin tetrahedral yapıda değil kare düzlem yapıda olduğunu göstermektedir.

Co^{+2} iyonu d^7 yapısındadır ve Kristal Alan Teorisine göre elektronların orbitallere dağılımı aşağıdaki gibidir.



Görüldüğü gibi komplekslerin hepsi paramanyetik özellik göstermektedir. Kare düzlem yapıdaki Co^{+2} komplekslerinde ortaklanmamış elektron sayısı 1, tetrahedral ve oktahedral yapıdaki komplekslerinde ise 3'tür.

Sentezlenen Co^{+2} komplekslerinin manyetik duyarlık hesaplamalarından ortaklanmamış elektron sayısı 3 olarak bulunmuştur. Buna göre komplekslerin yapıları kare düzlem geometride değildir. Komplekslerin elementel analiz sonuçları dikkate alındığında 2 mol liganda ilave olarak 2 mol H_2O 'nun hesaba katılması ile hesaplanan teorik bileşim ile deneysel olarak bulunan bileşim değerleri yaklaşık aynı çıkmaktadır. Bu ise kompleksin 2 mol H_2O bağlayarak oktahedral geometride olduğunu göstermektedir. Ayrıca manyetik duyarlık ölçümleri kompleks oluşumu ile metal iyonunun yükseltgenme basamağında bir değişikliğin olmadığını da göstermektedir.

Sonuç olarak dört yeni aminoglioksim türü ligandın ve bunların geçiş metallere Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiş ve bunların yapıları spektroskopik tekniklerle aydınlatılmıştır.

Elde edilen ligandların ve komplekslerinin;

- 1) Potansiyometrik titrasyonlarda titrant olarak kullanılması
- 2) Metal iyonlarının ekstraksiyonunda reaktif olarak kullanılabilirliğinin araştırılması

3) Elektroaktif madde olarak iyon seçici elektrot yapımında kullanılabilirliğinin araştırılması

Bunun yanında;

4) Metil, fenil, p-Klorofenil glioksim sentezi gerçekleştirilerek çalışmamızda kullanılmış olan anilin türevi çıkış maddeleri ile yeni simetrik olmayan vic-dioksimlerin ve onların geçiş metal komplekslerinin sentezinin gerçekleştirilmesi düşünülmektedir.



7.KAYNAKLAR

- Bekaroğlu, Ö., 1972, Koordinasyon Kimyası, İstanbul Üni. Yayınları, No:1806, s 59, İstanbul
- Bo-Chan, K., Haresh, D., Hector, R-R., Donald, D. T. and Mali, Y., 1991, 3-Substituted 2-pyridinecarbaldoximes, *J. Heterocyclic Chem.*, 28, 1315-1324
- Bruno, G., Foti, F. and Grassi, G., 1989, The synthesis of N-Benzoyl-1,2,4-triazole oximes. Structures of two isomers, C₁₆H₁₄N₄O: 5-Methyl-3-phenyl-1,2,4- triazol-1-yl phenyl ketone oxime(I) and 3-methyl-5-phenyl-1,2,4-triazol-4-yl phenyl keton oxime(3), *Acta Cryst. C* 45, 653-656
- Chakravorty, A., 1974, Structural chemistry of transition metal complexes of oximes, *Coord. Chem. Rev.*, 13, 1-46
- Charalambous, J., Barjesteh, H. and Chakrabarti, J., 1996, Metal complexes of pyrazole-4,5-dion-4-oximes: Chrystallographic characterization and their reaction with Dimethyl acetylenedicarboxylate, *Polyhedron*, vol 15, No 8, 1323-1330
- Dabak, S. ve Ahsen, V., 1997, Polioksietilen zincirleri içeren vic-dioksimlerin ve komplekslerinin sentezi, *Kimya 97 XI. Kimya Kongresi 16-20 Haziran 1997 Kongre Özeti Kitabı*, 90, Van
- Erdik, E., 1987, *Denel Organik Kimya*, Ankara Üni. Fen Fak. Yayın. No:145, Ankara, 521 s, Ankara
- Erdik, E., 1993, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Ankara Üni. Fen Fak., Gazi Büro Kitapevi, 35 s, Ankara
- Ertaş, M., Koray, A.R. and Ahsen, V., 1987, A novel Dithioferrocennophane with A vic-dioxime moiety in the bridgird chain, *J. Organometallic Chem.*, 319, 197-199
- Gnichtel, H. und Möller, B., 1981, Synthese und reaktionen von 2-[α -(E)-(Hydroxyimino)benzyl]3-imidazolin-3-oxiden, *Chem. Ber.*, 3170-3175
- Grundman, C., Mini, V., Dean, M.J. und Frommeld, H-D., 1965, Dicyan-di-N-oxyde, *Justus Liebigs Annalender Chemice*, 687, 191-215

- Gök, Y. and Bekaroğlu, Ö., 1981, The synthesis and complex formation of stereoisomers of some new α -dioximes, *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 11(7), 621-631
- Gök, Y. and Serin, S., 1988, Synthesis and complex formation of the structural isomers 2,3-bis(hydroxyimino)-2,3-dihydro-4R-1,4-benzothiazine, *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 18(10), 975-988
- Gündüz, T., 1993, *İnstrümental Analiz*, Bilge Yayıncılık, Ankara, 599 s
- Gürol, I. ve Ahsen, V., 1997, Kimyasal sensör için vic-dioksim kompleksleri, *Kimya 97 XI. Kimya Kongresi 16-20 Haziran 1997 Kongre Özeti Kitabı*, 84, Van
- Koçak M. and Bekaroğlu Ö., 1984, Synthesis of Ethane-1,2-Bis(Thioglyoxime) and its complexes with Nickel(II), Copper(II), Cobalt(II), Cadmium(II) and Uranyl(IV), *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 14(5), 689-701
- Macit, M., 1996, Bazı yeni süstitüe glioksim bileşikleri ve komplekslerinin sentezi ve N-(2,6-Dimetilfenil)aminoglioksim ile Nikel ve Bakırın spektrofotometrik tayini, Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üni. Fen bilimleri Enstitüsü, Samsun, 92 s
- Merey, Ş. ve Bekaroğlu, Ö., 1997, Homo ve heteropentanükleer vic-dioksim komplekslerinin sentezi, *Kimya 97 XI. Kimya Kongresi 16-20 Haziran 1997 Kongre Özeti Kitabı*, 88, Van
- Özcan, E., 1985, Yeni vic-dioksim türevlerinin sentezi ve bunların Ni(II), Cu(II),Co(II), Pd(II) klorür tuzları ile verdikleri komplekslerin incelenmesi,Doktora Tezi,Selçuk Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı, Konya, 46 s
- Preston, J. S., 1979, Solvent extraction of copper(II) with ortho-hydroxyoximes-II. Effect of aliphatic oximes on extraction kinetics, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 42, pp 441-447
- Serin, S. and Bekaroğlu, Ö.,1983, Synthesis and complex formation of streoizomers of 1,3-Diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hydroxyimino)-imidazoline, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 496, 197-204
- Serin, S. and Gök, Y., 1994, Determination of Nickel and Copper using vic-dioximes and potentiometric titration, *Analyst*, vol 119, 1629-1631

- Sevindir, H. C., 1995, Synthesis and complex formation of substituted Thio-glyoximes of unsymmetrical vic-dioximes, *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 25(8), 1365-1372
- Sevindir, H. C. and Mirzaoğlu, R., 1993, Synthesis and complex formation of substituted amino-p-Tolylglyoximes of unsymmetrical vic-dioximes, *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 23(5), 757-765
- Steinkopf und Jurgens B., 1911, Aliphatic nitro compounds. X. Hydroxylamyl chlorides, *J. Pract. Chem*, (2), 83, 453-460
- Szymanowski, J. and Prochaska, K., 1988, Interfacial Activity of model 2-Hydroxy-5-alkylbenzophenoneoximes and their intermediates, *J. Collid and Interface Science*, vol 123, No 2, 456-465
- Tan, N. and Bekaroğlu, Ö., 1983, Synthesis of some organometallic compounds of 1,2-Acetnaphthylene-dione dioxime and comparison with B₁₂ model compounds, *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13(6), 667-682
- Taş, E., Kaya, M. ve Şekerci, M., 1997, N-(8,9-o-propiliden-1,6-diazanonan)glioksim'in sentezi ve Ni(II), Cu(II), Co(III) komplekslerinin sentezi, *Kimya 97 XI. Kimya Kongresi 16-20 Haziran 1997 Kongre Özeti Kitabı*, 462, Van
- Theodore, J. N., Volkots, D. L., Aldous, D.J. and Oglesby, R. C., 1994, Regiospecific synthesis of 3-substituted 5-alkyl isoxazoles from dianions and N-metoxy, N-methylalkylamides, *J. Org. Chem.*, 59, 5828-5832
- Uçan, H. I. and Karataş, I., 1993, Synthesis of six new substituted aminomethylglyoximes and some of their transition metal complexes, *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 23(10), 1781-1791
- Walters, T. R., Zajac, W. W. and Woods, J. M., 1991, New reagents for the syntethesis of gem-halonitro compoundoximes, *J. Org. Chem.*, 56, 316-321

8. ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Alaçam'da doğdum. İlk, orta, lise öğrenimimi Bafra'da tamamladım. 1991 yılında Ondokuzmayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünü kazandım. 1995 yılında Kimya Öğretmeni olarak mezun oldum. 1995 yılında aynı bölümde Yüksek Lisans öğrenimime ve Araştırma Görevlisi olarak göreve başladım ve halen bu görevi sürdürmekteyim.

