

T.C
DİCLE UNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

**YENİ AMİNO OKSİM LİGANDLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, BAZI
METALLERLE KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI, İLETKENLİK VE
İNDİRGENME-YÜKSELTGENME POTANSİYELLERİNİN BELİRLENMESİ**

Ahmet KILIÇ

DOKTORA TEZİ

(KİMYA ANABİLİM DALI)

DİYARBAKIR

ŞUBAT 2006

T.C
DİCLE UNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DIYARBAKIR

Ahmet KILIÇ tarafından yapılan bu çalışma, jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı

Adı Soyadı

Başkan: Prof. Dr. Candan HAMAMCI

Üye: Prof. Dr. Bahattin GÜMGÜM (1. Danışman)

Üye: Prof. Dr. Mustafa ARSLAN

Üye: Prof. Dr. Erhan ÜNLÜ

Üye: Doç. Dr. Eşref TAŞ (2. Danışman)

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

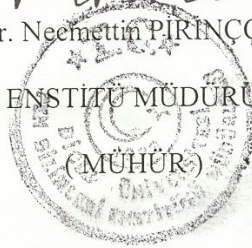
03/03/2006

N. PİRİNÇÇİOĞLU

Doç. Dr. Necmettin PİRİNÇÇİOĞLU

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)



TEŞEKKÜR

Bu konuyu doktora tezi olarak öneren, çalışmalarım sırasında çok yakın ilgi ve desteğini gördüğüm değerli danışmanlarım Dicle Üniversitesi Anorganik Kimya Anabilimdalı Başkanı Prof. Dr. Bahattin GÜMGÜM ve Harran Üniversitesi Kimya Bölüm Başkanı Doç. Dr. Eşref TAŞ'a teşekkür ederim.

Ayrıca Dönüşümlü Voltametri çalışmaları sırasında yardımlarını esirgemeyen İstanbul Teknik Üniversitesi öğretim üyesi Doç. Dr. İsmail YILMAZ ile Dicle Üniversitesi ve Harran Üniversitesi Kimya Bölümü'nün diğer öğretim elemanlarına da yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
AMAÇ	v
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
SİMGELER DİZİNİ	viii
BÖLÜM:1.....	1
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM: 2.....	3
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
2.1. OKSİMLER.....	3
2.1.1. Oksimlerin Adlandırılması	6
2.1.2. Oksimlerin Özellikleri	8
2.1.3.Oksimlerin Geometrik İzomerleri	9
2.1.4. Oksimlerin Eldesi	10
2.1.5. Oksimlerin Kullanım Yerleri.....	13
2.1.6. Oksimlerin Kompleksleri	14
2.1.7. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri	18
2.1.8. Oksimlerin Reaksiyonları	20
2.2. AMİN BİLEŞİKLERİNİN ÖNEMİ	21
BÖLÜM:3.....	23
MATERYAL ve METOT	23
3.1. MATERYAL	23
3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	23
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	23
3.1.3. Kullanılan Cihazlar.....	24
3.2. METOT	25
3.2.1. İzonitrozometil Fenil Keton Sentezi.....	25
3.2.2. Fenilglioksim Sentezi	25
3.2.3. Anti-Fenilkloroglioksim Sentezi	26
3.2.4. İzonitrozometil-p-tolil Keton Sentezi.....	26
3.2.5. p-Tolilglioksim Sentezi	27

3.2.6. Anti-p-tolilklorogliksim Sentezi.....	27
3.2.7. N-(Etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-fenilgliksim (L_1H_2) ligandının sentezi: ..	28
3.2.8. $[M(L_1H)_2]$ Komplekslerinin Sentezi.....	29
3.2.9. N-(Etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-p-tolilgliksim (L_2H_2) ligandının sentezi: .	31
3.2.10. $[M(L_2H)_2]$ Komplekslerinin Sentezi.....	32
3.2.11. N-[1-(2-Aminoetil) piperazin]-fenilgliksim (L_3H_2) ligandının sentezi:	34
3.2.12. $[M(L_3H)_2]$ Komplekslerinin Sentezi.....	34
3.2.13. N-(4-Amino-1-benzil piperidin)-fenilgliksim (L_4H_2) ligandının sentezi:	36
3.2.14. $[M(L_4H)_2]$ Komplekslerinin Sentezi.....	37
3.2.15. N-(4-[2-(Dimetil aminoetil)] morfolin)-fenilgliksim (L_5H_2) ligandının sentezi: ...	39
3.2.16. $[M(L_5H)_2]$ Komplekslerinin Sentezi.....	39
3.2.17. N-[1-(3-Amino propil) imidazol]-p-tolilgliksim (L_6H_2) ligandının sentezi:	41
3.2.18. $[M(L_6H)_2]$ Komplekslerinin Sentezi.....	42
3.3.1. Klor Amphi-Gliksim Sentezi.....	44
3.3.2. Klor Anti-Gliksim Sentezi.....	44
3.3.3. N-(Etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-antigliksim (L_7H_2) ligandının sentezi:....	45
3.3.4. $[M(L_7H)_2]$ Komplekslerinin Sentezi.....	46
3.3.5. N-[1-(2-Aminoetil) piperazin]-antigliksim (L_8H_2) ligandının sentezi:	47
3.3.6. $[M(L_8H)_2]$ Komplekslerinin Sentezi.....	48
3.3.7. N-(4-amino-1-benzil piperidin)-antigliksim (L_9H_2) ligandının sentezi:.....	50
3.3.8. $[M(L_9H)_2]$ Komplekslerinin Sentezi.....	51
3.3.9. N-(4-[2-(Dimetil aminoetil)] morfolin)-antigliksim ($L_{10}H_2$) ligandının sentezi:.....	52
3.3.10. $[M(L_{10}H)_2]$ Komplekslerinin Sentezi	53
3.4.1. Diklorgliksim Sentezi	55
3.4.2. N,N'-Bis[1-(2-Amino etil) piperazin]-antigliksim ($L_{11}H_2$) ligandının sentezi:.....	56
3.4.3. $[M(L_{11}H)_2]$ Komplekslerinin Sentezi	57
3.4.4. N,N'-Bis(Etil-4-amino-1-piperidin karbosilat)-antigliksim ($L_{12}H_2$) ligandının sentezi:	59
3.4.5. $[M(L_{12}H)_2]$ Komplekslerinin Sentezi	60
3.5. Bazı $[Co(L_XBF_2)_2]$ Komplekslerinin Sentezi	62
BÖLÜM:4.....	64
BULGULAR VE TARTIŞMA.....	64
4.1. N-(Etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-fenilgliksim (L_1H_2) ligandı.....	64

4.2. L_1H_2 Ligandının Metal Kompleksleri.....	65
4.3. N-(Etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-p-tolilglioksim (L_2H_2) ligandı	67
4.4. L_2H_2 Ligandının Metal Kompleksleri.....	68
4.5. N-[1-(2-Aminoetil) piperazin]-fenilglioksim (L_3H_2) ligandı	69
4.6. L_3H_2 Ligandının Metal Kompleksleri.....	70
4.7. N-(4-Amino-1-benzil piperidin)-fenilglioksim (L_4H_2) ligandı.....	72
4.8. L_4H_2 Ligandının Metal Kompleksleri.....	73
4.9. N-(4-[2-(Dimetil aminoetil)] morfolin)-fenilglioksim (L_5H_2) ligandı.....	74
4.10. L_5H_2 Ligandının Metal Kompleksleri	75
4.11. N-[1-(3-Amino propil) imidazol]-p-tolilglioksim (L_6H_2) ligandı:	77
4.12. L_6H_2 Ligandının Metal Kompleksleri	78
4.13. N-(Etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-antiglioksim (L_7H_2) ligandı.....	80
4.14. L_7H_2 Ligandının Metal Kompleksleri	81
4.15. N-[1-(2-Aminoetil) piperazin]-antiglioksim (L_8H_2) ligandı.....	83
4.16. L_8H_2 Ligandının Metal Kompleksleri	84
4.17. N-(4-amino-1-benzil piperidin)-antiglioksim (L_9H_2) ligandı.....	85
4.18. L_9H_2 Ligandının Metal Kompleksleri	86
4.19. N-(4-[2-(Dimetil aminoetil)] morfolin)-antiglioksim ($L_{10}H_2$) ligandı.....	88
4.20. $L_{10}H_2$ Ligandının Metal Kompleksleri [$M(L_{10}H)_2$]	89
4.21. $L_{11}H_2$ Ligandının Metal Kompleksleri	90
4.22. N,N'-Bis(Etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-glioksim ($L_{12}H_2$) ligandı.....	92
4.23. $L_{12}H_2$ Ligandının Metal Kompleksleri	93
4.24. $[Co(L_X)_2.BF_2]$ Kompleksleri	94
4.25. METAL KOMPLESKLERİN İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ.....	96
4.26. METAL KOMPLEKSLERİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARI.....	98
BÖLÜM: 5.....	112
SONUÇLAR.....	112
EKLER	114
KAYNAKLAR	134
ÖZGEÇMİŞ.....	141

AMAÇ

Vic-dioksimler ve geçiş metal kompleksleri yüz yıla yakın bir süredir ilgi odağı olan alanlardır. Gerek bazı komplekslerin biyolojik sistemlerle olan ilişkisi, gerekse dioksimlerin analitik amaçlarla kullanabilirliği ilginin canlı kalışını sağlamıştır. Koordinasyon bileşikleri teknikte (boya, ilaç, tekstil gibi) kullanıldığından büyük önem taşımaktadır. Bunun yanında bazı vic-dioksim komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması, yarı-iletken madde yapımında kullanılması ve bazılarının da sıvı kristal özelliğe sahip olması bu konular üzerindeki çalışmaların artmasına neden olmuştur. Ayrıca kararlı kompleks oluşturabilen oksimler moleküller arası hidrojen bağları da yapmaktadır. Bu amaçla yapılacak çalışmada çeşitli fonksiyonel gruplar ya da makro halkalar içeren yeni vic-dioksim ve bunların kompleksleri sentezlenecektir. Sentezlenen bu bileşiklerin karakterizasyonu yapıldıktan sonra, indirgenme-yükseltgenme potansiyelleri ve yarı-iletkenlik özellikleri incelenecektir. Yarı iletken özelliği iyi olan kompleksler elde edildiği takdirde Harran Üniversitesi uygulama ve araştırma merkezinde kullanılabileceği düşünülmektedir.

Ayrıca bu çalışmanın daha sonra yapılacak daha kapsamlı çalışmalara da yardımcı olacaktır.

ÖZET

Bu çalışmada oniki yeni ligand ve bunların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metal kompleksleri sentezlendi. Çalışmanın ilk basamağında; fenilkloroglioksim ve *p*-tolilkloroglioksim sentezlendi. Daha sonra L₁H₂, L₂H₂, L₃H₂, L₄H₂, L₅H₂ ve L₆H₂ ligandları, fenilkloroglioksim veya *p*-tolilkloroglioksimin tetrahidrofuran (THF) çözücüsü içindeki çözeltileri ile farklı primer aminlerin tetrahidrofuran (THF) çözücüsü içindeki çözeltilerinin reaksiyonundan elde edildi. Tek çekirdekli Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metal kompleksleri, L₁H₂, L₂H₂, L₃H₂, L₄H₂, L₅H₂ ve L₆H₂ ligandları ile NiCl₂.6H₂O, CuCl₂.2H₂O veya CoCl₂.6H₂O metal tuzlarının etanol içindeki çözeltilerinin karıştırılmasıyla (metal-ligand oranı 1:2) elde edildi.

Çalışmanın ikinci basamağında; anti-monokloroglioksim sentezlendi. Daha sonra L₇H₂, L₈H₂, L₉H₂, ve L₁₀H₂ ligandları, anti-monokloroglioksimin tetrahidrofuran (THF) çözücüsü içindeki çözeltileri ile farklı primer aminlerin tetrahidrofuran (THF) çözücüsü içindeki çözeltilerinin reaksiyonundan elde edildi. Tek çekirdekli Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metal kompleksleri, L₇H₂, L₈H₂, L₉H₂, ve L₁₀H₂ ligandları ile NiCl₂.6H₂O, CuCl₂.2H₂O veya CoCl₂.6H₂O metal tuzlarının etanol içindeki çözeltilerinin karıştırılmasıyla (metal-ligand oranı 1:2) elde edildi.

Çalışmanın üçüncü basamağında; dikloroglioksim sentezlendi. Daha sonra L₁₁H₂ ligandı, siyonojen di-N-oksitin diklorometan çözücüsü içindeki çözeltisi ile bir primer aminin diklorometan çözücüsü içindeki çözeltisinin reaksiyonundan elde edildi. Fakat bu ligand saflaştırılamadı. Daha sonra L₁₂H₂ ligandı, dikloroglioksimin tetrahidrofuran çözücüsü içindeki çözeltisi ile bir primer aminin tetrahidrofuran çözücüsü içindeki çözeltisinin reaksiyonundan elde edildi. Tek çekirdekli Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metal kompleksleri, L₁₁H₂ ve L₁₂H₂ ligandları ile NiCl₂.6H₂O, CuCl₂.2H₂O veya CoCl₂.6H₂O metal tuzlarının etanol içindeki çözeltilerinin karıştırılmasıyla (metal-ligand oranı 1:2) elde edildi.

Bütün ligandların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metal komplekslerinin geometrileri kare düzlem veya aksiyal ligand olarak iki mol su içeren metal komplekslerinin geometrileri ise oktahedral olarak değerlendirilmiştir.

Tüm ligandların ve bunların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metal komplekslerinin yapıları Elementel analiz, ¹H ve ¹³C-NMR spektroskopisi, FT-IR, UV-VIS, Manyetik susseptibilite ölçümleri ile aydınlatıldı. Ayrıca, metal komplekslerin Erime noktası, iletkenlikleri ve yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri belirlendi.

SUMMARY

In this work, twelve new ligands and their Ni(II), Cu(II) and Co(II) metal complexes have been synthesized. In the first step of the study, phenylchloroglyoxime and *p*-tolylchloroglyoxime have been synthesized. Later, Ligands (L_1H_2 , L_2H_2 , L_3H_2 , L_4H_2 , L_5H_2 and L_6H_2) was synthesized from the reaction of a solution of different primary amines in tetrahydrofuran(THF) with a solution of phenylchloroglyoxime or *p*-tolylchloroglyoxime in tetrahydrofuran(THF). Mono nuclear complexes of Ni(II), Cu(II) and Co(II) metal complexes were obtained by refluxing the ligands (L_1H_2 , L_2H_2 , L_3H_2 , L_4H_2 , L_5H_2 and L_6H_2) and $NiCl_2.6H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$ or $CoCl_2.6H_2O$ (metal to ligand ratio 1:2) together in ethanol.

In the second step of the study, anti-monochloroglyoxime have been synthesized. Later, ligands (L_7H_2 , L_8H_2 , L_9H_2 and $L_{10}H_2$) were synthesized from the reaction of a solution of different primary amines in tetrahydrofuran (THF) with a solution of anti-monochloroglyoxime in tetrahydrofuran (THF). Mono nuclear complexes of Ni(II), Cu(II) and Co(II) metal complexes are obtained by refluxing the ligands (L_7H_2 , L_8H_2 , L_9H_2 and $L_{10}H_2$) and $NiCl_2.6H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$ or $CoCl_2.6H_2O$ (metal to ligand ratio 1:2) together in ethanol.

In the third step of the study, dichloroglyoxime have been synthesized. Ligand ($L_{11}H_2$) was synthesized from the reaction of a solution of a primary amine in dichloromethane (CH_2Cl_2) with a solution of cyanogen-di-N-oxide in dichloromethane (CH_2Cl_2). But, $L_{11}H_2$ was not purified. Later, ligand ($L_{12}H_2$) was synthesized from the reaction of a solution of a primary amine in tetrahydrofuran (THF) with a solution of dichloroglyoxime in tetrahydrofuran (THF). Mono nuclear complexes of Ni(II), Cu(II) and Co(II) metal complexes were obtained by refluxing the ligands ($L_{11}H_2$ and $L_{12}H_2$) and $NiCl_2.6H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$ or $CoCl_2.6H_2O$ (metal to ligand ratio 1:2) together in ethanol.

The Ni(II), Cu(II) and Co(II) metal complexes of all ligands are proposed to be square planar or metal complexes are proposed to be octahedral with two water molecules as axial ligands.

The structure of the ligands and theirs Ni(II), Cu(II) and Co(II) metal complexes have been identified with a combination of elemental analysis, ^1H and ^{13}C -NMR spectra, FT-IR, UV-VIS, magnetic susceptibility measurements. Also, melting point, conductivity measurements and reduction-oxidation potentials of metal complexes have been determined.

SİMGELER DİZİNİ

THF: Tetra Hidro Furan

DMSO: Dimetilsülfoksit

DMGH: Dimetil Glioksim

NMR: Nükleer Manyetik Rezonans

IR: İnfrared Spektroskopisi

UV-Vis: Ultraviole-Görünür Alan Spektroskopisi

B.M. Bohr Magnetomu

TLC: İnce Tabaka Kromatografisi

BF₃.Et₂O: Triflorobor-etiletarat

NH₂OH.HCl: Hidroksilamin Hidroklorür

DMF: Dimetilformamit

TBAP: n-butil tetraamonyumperklorat

C.V: Cyclic (Dönüşümlü) Voltametri

BÖLÜM:1

GİRİŞ

Organik ve İnorganik bileşiklerin birleşmesi ile meydana gelen koordinasyon bileşikleri, bu iki bilim dalı arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır. Bir metal iyonun, elektron verici ile bağ teşkil etmesi sonucu oluşan yeni maddelerin yapılarının aydınlatılması, bu bilim dalının araştırma kapsamına girer.

Kimya bilim dalında kinetik stereokimyasal çalışmalar, reaksiyon mekanizmalarının detaylı şekilde araştırılmasında en iyi metotlar olarak saptanmış olsa da kesin bilgilere bu yollarla ulaşmak mümkün olmamaktadır. Bu mekanizmalar deneysel olarak ele geçen bulgular yardımıyla tasarlanan teorileri açıklayıcı niteliktedir. Diğer teoriler gibi, mekanizmalar da yeni kavramlar ortaya çıkarmış ve bilimin çeşitli dallarında nedeni bulunamamış birtakım olaylara ışık tutmuştur. Yine de reaksiyon mekanizmalarına olan yaklaşımlar, kimyadaki sistematigi anlamak için önemli adımlardan biridir. İşte bu durumda hızla gelişen ve koordinasyon kimyası adını alan bu yeni dal devreye girerek bir çok soruya cevap sağlamıştır.¹

Anorganik Kimya'nın en hızlı gelişen bilim dalı koordinasyon kimyasıdır. Bu gelişmenin önemli bir nedeni, deneylerin ortaya koyduğu çok sayıdaki verinin yorumlamasını mümkün kılan teorilerin ortaya çıkması ve çok geniş kullanım alanlarıdır.

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

Koordinasyon kimyasına ait ilk bileşik ($\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$) 1798 yılında Tassaert tarafından sentezlenmesine rağmen, önerilen yapı formülleri uzun yıllar tartışılmıştır. Daha sonraki yıllarda Blomstrand ve Jörgensen'in çalışmaları, 1877 yılında ise Arrhenius'un teorileri koordinasyon bileşikleri konusunda yararlı teoriler geliştirmiştir. Ancak bu konuda temel sayılabilecek çalışmalar 1895 yılında Alfred Werner tarafından başlatılmış olup, yapı konusundaki bir çok soruya cevap bulunabilmiştir.^{2,3}

Werner'in çalışmaları, onun koordinasyon kimyasının babası olarak anılmasını sağlamış ve "Werner Teorisi" olarak bilinmektedir. Werner'in 20 yıllık çalışmaları kendisine 1913 yılında Nobel Ödülü kazanan ilk Anorganik kimyacı ünvanını kazandırmıştır. 1916 yılında G.N. Lewis tarafından geliştirilen bağ teorileri, 1927 yılında N.V. Sidgwick tarafından

koordinasyon kimyasına adapte edilmiştir. 1939'lu yıllarda geliştirilen instrümental ve fiziko kimyasal metotlarla, L. Pauling tarafından geliştirilen Valans Bağ Teorisi bu alanda yavaşlayan çalışmaları harekete geçirmiş ve günümüzdeki modern çalışmaların temelini oluşturmuştur.^{2,4}

Donör gruplara sahip ligandların geçiş metalleri ile meydana getirdikleri komplekslerin, yapı ve özelliklerinin incelenmesi, bilim ve teknikteki önemi, artarak devam etmektedir.³ Biyolojik yapıda oluşan olayların ve biyolojik yapıda bulunan fonksiyonlu maddelerin yapılarının aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılması, sanayide kullanım oranı ve alanının gün geçtikçe artması, kanser araştırmalarında ligandların kendilerinin ve bazı metal komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması, kompleks bileşikler üzerindeki araştırmaların artmasına sebep olmuştur.⁵

Koordinasyon bileşiklerinin endüstride önemli kullanım yerleri vardır. Katalizörlerin endüstrideki önemi çok iyi bilinmektedir. Koordinasyon bileşiklerinin bu sahaya katkısı oldukça fazladır. Endüstride uygulanan birçok katalizör esas itibarıyla koordinasyon bileşiğidir. Örneğin Zeigler-Natta katalizörü alüminyum ve titan komplekslerinden oluşur ve düşük baskı etilen polimerizasyonu bu katalizör ile gerçekleşmektedir. Bazı kompleksler pigment olarak etkilidir ve önemli kullanım alanları bulunmaktadır.

Özellikle günümüzde endüstrinin bir çok dalında, biyolojik sistemlerde, ilaç, tekstil ve elektronik sanayinde çok çeşitli yollardan sentezlenmiş olan koordinasyon bileşikleri kullanılmaktadır.

Bir kompleks veya şelat bileşiğinin oluşumu, bir taraftan reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna ve koordinasyon sayısına, diğer taraftan donör olarak hareket eden ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile, moleküldeki diğer atomlara bağlı olarak elektron delokalizasyonuna dayanmaktadır. Bu nedenle koordinasyon bileşikleri Organik ile İnorganik karakterlerin bileşimi olarak ortaya çıkar ve klasik kimyasal teoriler bu bağ karakterlerini aydınlatmada zorlanır.⁶

Periyodik sistemin yaklaşık olarak bütün metalleri kompleks ve şelat oluşturabilirler. Çok sayıda kompleks ve şelat oluşturucu metal bilinmekle beraber, metalle bağ oluşturan donör atomları yalnız 5. ve 6. grupların daha ziyade metal olmayan azot, oksijen ve kükürt elementleridir.⁷

BÖLÜM: 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. OKSİMLER

Oksimler, oksi ve imin kelimelerinin türetilmesiyle meydana gelmiş olan bir gruptur. Oksim grubu OH grupları nedeniyle zayıf asidik, C=N grupları nedeniyle ise zayıf bazik karaktere sahip amfoter maddelerdir. Oksimlerde -OH grubunun C=N etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye neden olmaktadır. C=N grubu etrafında dönme zorluğu nedeniyle de bu izomerlerin ayrı ayrı izolasyonu mümkün olmaktadır. Bu amfoter özellikteki maddeler mineral asitlerde ve kuvvetli bazların seyreltik çözeltilerinde çözünürler. Genellikle oksimler renksiz, orta derecelerde eriyen maddelerdir. Sudaki çözünürlükleri çok azdır ve oldukça kararlı maddelerdir. Ancak uzun süre ışık ve havadan korunmadıkları zaman bazı bozulmalar sonucu ana karbonil bileşiği ve azotlu organik maddeler meydana gelebilir. Ayrıca kuvvetli ısıtılarda da bozunmaya uğrar. Örneğin benzofenon oksim, ısı ile bozunduğunda azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır.

Vic-dioksimler, yumuşak asidik hidroksi grupları ve hafif bazik azometin (imin) gruplarının varlığından dolayı amfoterik liganlar olup, merkezlerinde Kobalt (II), Kobalt (III), Paladyum (II), Bakır (II) ve Nikel (II) gibi geçiş metalleri olan atomlar kare düzlem, kare piramit ve oktahedral geometrik yapıdaki bileşikler meydana getirirler.⁸ Molekül içi hidrojen bağları ile kararlı hale gelmiş olan bu bileşiklerin yarı iletken özelliklerinden faydalanılabilir.⁹ Son zamanlarda manyetik etkileşimleri incelemek amacıyla, iki hidrojen köprüsüyle süstitue olmuş metal komplekslerin çok çekirdekli bileşikler elde edilmiştir.¹⁰

Vic-dioksimler ve bunların türevlerinin meydana getirdiği ligandlar çok önemli bir sınıf olup, geçiş metalleri ile kompleksler oluştururlar. Bazı oksimlerden organik, analitik, inorganik, biyokimya ve endüstri kimyasında değişik amaçlar için genişçe yararlanılmaktadır.^{11,12} Geçiş metaller ile oksimlerin meydana getirmiş olduğu bileşikler ilk olarak Tschugaev tarafından 1907 yılında hazırlanmış olup, günümüze kadar bir çok bileşik yapılmıştır.¹³

Dioksim ligandları ile geçiş metal komplekslerinin kimyası iyi çalışılmakta ve bir çok incelemenin de konusu olmaktadır.^{12,14} Visinal dioksimler örneğin; B₁₂ vitaminin indirgenme bio işlevini gören bir model bileşik olarak epeyce ilgi çekmektedir.^{15,16} MN₄ şeklinde bir çekirdek yapıda olan koordinasyon bileşiklerinin öneminden dolayı vic-dioksim kompleksleri fazlaca incelenmektedir. Diamino glioksimlerin kristal yapıları 1889 yılında bilinmesine

rağmen ancak 1963 yılında tanımlanabilmiştir.¹⁷ Geçiş metalleriyle kombine olan polimerik maddelere ilginin arttığı apaçıktır. Polimerik metal kompleksleri ilginç ve önemli karakteristik özellikler gösterir. Özellikle kataliz, yarı-iletkenler, ısıya dayanıklı maddeler ve gaz ayırıcıları alanlarında çok çalışılmaktadır.¹⁸

Vic-dioksimlerle günümüze kadar simetrik iki substitüentli ve tek substitüentli glioksimler üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Özellikle tek substituentli glioksimler üzerinde bir çok çalışma başarıyla gerçekleşmiştir.^{12,19} Vic-dioksimlerin bu yer değiştirme şekli bileşiklerin ve onların komplekslerinin çözünürlüğünü, yapısını ve kararlılığını etkiler.

Birçok visinal dioksim; anti-kloroglioksim, anti-klorofenilglioksim ve anti-dikloroglioksim ile bunlara karşılık gelen aminlerin reaksiyonu ile N,N veya N,O yerlerinden koordine olarak sentezlenebilir.^{19,20}

Oksimler genellikle hetereosikliklerin bir türü için çok yönlü bileşikler olarak bilinirler.²¹ Pek çok halkalı yapıları içeren oksimler literatürde çokça rastlanılır.²²

Oksim liganlarının değişik geometrileri ve substituentlerindeki düzen nedeniyle bu ligandlar üzerinde genişçe çalışılmaktadır. Ayrıca oksimler analitiksel belirteç görevi ile birlikte, kimyasal işlemlerde de katalizör olarak da kullanılır. Bununla birlikte dioksim ligandları geçiş metal ve başka iyonlar için başarılı bir sıralayıcı madde özelliğine de sahiptir.²³

Visinal dioksim metal kompleksleri, koordinasyon kimyasının ilk çalışma alanı olup, geçmiş yüzyıl boyunca geniş bir şekilde üzerinde araştırmalar yapılmıştır.²⁴ O zamandan günümüze bir çok makrosiklik ve BF_2^+ -köprü oksimler sentezlenmiştir.²⁵ Son zamanlarda metal içeren oksim kompleksleri tıpta kullanılmasıyla birlikte, Teknesyum(V) ve Bakır(II)'nin oksimlerle oluşturduğu kompleksler yaygın olarak beyinsel ve iç kalp zarını görüntüleyen madde olarak da kullanılır.^{26,27}

Metalik türlerin uzaklaştırılması, ayrılması ve konsantrasyonu için kullanılan çok yönlü yöntemlerin en önemlilerden biri çözücü ekstraksiyon sürecidir. Bu amaç için birçok oksim türevleri sentezlenmekte ve onların ekstraksiyon özellikleri çözücü ekstraksiyonu ile incelenmektedir.

Paping ve arkadaşları; kafurkinon²⁸, nopinonkinon dioksimler²⁹, halkalı trioksimler, 2,1,3-benzo okzadiazol oksimler³⁰, uzun zincirli alifatik dioksimler³¹ kullanarak sulu çözeltiden Nikel(II) ve Bakır(II)'nin ekstraksiyonunu çalışmışlardır. Bu bilim adamları, alifatik dioksimler yerine kafurkinon ve nopinonkinon dioksimler kullandıkları zaman daha yüksek ekstraksiyon hızlarından dolayı, ekstraksiyon için daha uygun olduğunu bulmuşlardır.

Fakat, nikelin bakır üzerindeki seçiciliği kaybolmuştur. Ayrıca, Paping ve arkadaşları Nikel(II) ve Bakır(II)'nın ekstraksiyonu için trioksimlerin kullanımı, dioksimlerle kıyaslandığında herhangi bir ilerleme göstermemiş olduğunu ifade etmişlerdir.

d^8 -geçiş metal kompleksleri ile dioksimlerin meydana getirdiği kompleksler kare düzlem konfigürasyonuna sahiptir ve düz zincirlerin oluşumu sırasında komşu moleküller arasında güçlü bir metal-metal etkileşimi olur.^{14,32} Bunların bir boyutlu delokalize elektron davranışına sahip olması metal-zincir yapısı tarafından güçlü bir şekilde idare edildiği için zincir bileşeninin değişikliği ürünün eşsiz elektronik özelliklerine büyük katkı yapar.³³

Kobalt oksimler üzerinde kapsamlı çalışmalar 1960'lı yıllarda Co(DMGH)₂'nin corrin halka sisteminin doğal olarak oluşumu için sübstituent olarak kullanılmasıyla başlar. Fe(DMGH)₂ komplekslerinin birkaç çalışması nispeten 1960'lı yıllarda yapıldı.^{34,35} Schrauzer, BF₃ ile Ni(DMGH)₂'nin reaksiyonunda köprü oksimlerin borlanması sonucu Ni(DMGBF₂)₂ meydana geldiğini belirtmiştir.³⁶ Co(II) ve Co(III)'nın diaminoglioksim ile oluşturduğu maddelerin single kristal yapı analizleri, bazı yeni ve alışılmamış özellikler göstermişlerdir.³⁷ Dialkil veya diarilglioksimler ve ditiyoglioksimlerin Co(II) kompleksleri, oktahedral Co(III) bileşiklerinin indirgenmesiyle elde edilebilir. Fakat bu kompleksler diaminoglioksim türevleri ile meydana gelmişse, bu indirgenme esnasında bozulurlar.³⁸

Bazı reaksiyonlarda fenilglioksim veya metilglioksim gibi asimetric dioksimler başlangıç ligandı olarak kullanıldığı zaman *fac*- ve *mer*- izomerlerin bir karışımı elde edilebilir. Bununla birlikte birkaç reaksiyonda sadece bunlardan biri ayrılabilir.³⁹

Oksimler ve onların metal kompleksleri potansiyel uygulamalarda, reaktivlik örneklerinde ve onların zengin fizikokimyasal özelliklerinden dolayı, tıpta^{40,41} biyoorganik sistemlerde⁴², katalizde^{43,44}, elektrokimyasal ve algılayıcı⁴⁵ alanında meydana gelen önemli kimyasal işlemlerde büyük ilgiye sahiptir. Vic-dioksim ligandları ile oluşturulan komplekslerin kararlılığından dolayı, B₁₂ vitamini için model bulmak ve iz metal analizleri gibi değişik amaçlar için kullanılır. Ayrıca bu tür komplekslerin redoks özelliklerinin de incelenmesi değişik teknolojik uygulamalar için de büyük ilgi çekmektedir.

Oksimlerin başlangıç maddesi olarak bir makrosiklik grupta birlikte kullanıldığı zaman ve *vic*-dioksimlerin bu gruplarla birleşmesiyle geçiş ve alkali metal iyonlarının bu gruplara bağlanması eş zamanlı olarak başarılmıştır.⁴⁶ Schiff bazı ve oksim bileşikleri birçok metal iyonu için spektrofotometrik ayıraç olarak kullanılabilir.^{47,48}

Polimerik amidoksimler UO₂(VI), Cu (II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) gibi metal iyonlara karşı yüksek kompleksleşme ilgisi göstermektedirler. MN₄ yapısında olan vic-dioksim

bileşiklerinin sentetik kimyası öncelikle incelenmektedir. Bu ligandların bir çoğu esas olarak vic-dioksim grupların yoluyla koordine olurlar.

1,3-Dioxolan polimer gruplarını içeren oksimler yarı-iletken davranış gösterirken, 1,3-Dioxolan gruplarını içeren oksimler de çözücü, katılma maddeleri ve korozyonu geciktirici madde olarak kullanılır. Polimer ve karışık polimer içeren 1,3-dioxolan gruplar ayrıca herbisit ve parfüm sanayinde de kullanılır.

Gök; dört aza veya diaza-ditiyo gruplarını içeren bazı liganlar sentezlemiş ve bunların üç çekirdekli komplekslerinin formunu göstermiştir. Gök ve diğer bilim adamları ayrıca dioksim gruplarına bağlı aza bileşiklerine daha az benzeyen bileşikler sentezlemişlerdir.⁴⁹ Vic-dioksimlerle geçiş metallerin meydana getirdiği komplekslerin olağanüstü kararlılıkları ve eşsiz elektronik özelliklerinden dolayı yapının düzlemsel olmasına katkı yapar ve buda hidrojen bağları tarafından kararlı kılınmıştır.⁵⁰

Lees ve arkadaşları, Ni(II) ile mono oksimler olarak koordine olan kinolin-2-aldoksim ve izo-kinolin-3-aldoksimin sentezini ve kompleksleşme karakteristiğini açıklamışlardır. Onlar Infrared (IR) ve yansıma spektra yoluyla bu bileşikleri incelemişlerdir.⁵¹ Mohan ve arkadaşları, bazı başka Ni(II) tuzları ile mono oksim kompleksleri üzerinde çalışmalar yapmışlar ve bu kompleksleri karakterize etmişler.⁵² Bouet, üç yeni β -furfuraldoksimler ve bunların Cd(II) ile olan kompleksleri hazırlamış ve bunları da IR ve NMR cihazları ile incelemiştir.⁵³

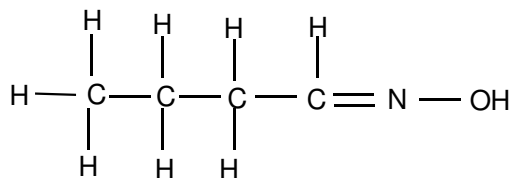
Riggle ve arkadaşları, 1-(2-pridinil) etanone oksim ile Ni(II) kompleksinin sentezini ve X-ışınlarının yapıları üzerinde inceleme yapmış ve ayrıca bu komplekslerin Pt(II) kompleksleriyle kıyaslamaları üzerinde çalışmışlardır.⁵⁴ Lopez-Garzon ve arkadaşları, Z-2-benziltiyo-4-hidroksiiminometil-1-*p*-metoksifenilimidazol metal komplekslerinin yapıları ve sentezi üzerinde çalışmışlardır.⁵⁵

Dioksim ligandları, bir oksim protununun ayrılması yoluyla nötral dioksimler yada mono anyonik dioksimler metal iyonlara koordine olarak meydana gelirler. Dioksim ligandlarının koordinasyon kimyası, genellikle 3d orbitallerine sahip metal iyonlar üzerinde çalışırken, Rutenyum'un dioksim kimyası üzerinde pek fazla çalışılmamıştır.⁵⁶

2.1.1. Oksimlerin Adlandırılması

“Oksim” ismi, oksi-imin isminin kısaltılmasıyla elde edilir. Eskiden kolaylık sağlamak amacıyla bazı aldehit ve ketonlardan meydana gelen oksimler bu aldehit ve ketonların

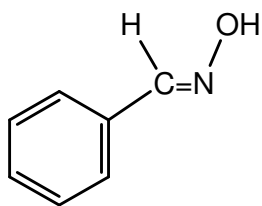
isimlerinin sonuna “oksim” kelimesi eklenerek isimlendiriliyordu. Asetaldoksim, n-bütildoksim (Şekil 2.1) vb.



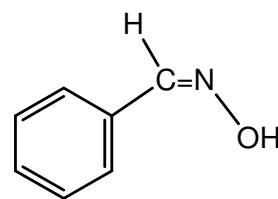
Şekil 2.1. n-bütildoksim

Oksimler, aldehit veya keton gruplarındaki oksijenin yer değiştirmesi ile aldehit veya ketonlardan oluşur. Oksim grubu doğada amfiprotik karakterde bulunur. Oksimlerde -OH grubunun C=N etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye neden olmaktadır. C=N grubu etrafında dönme zorluğu nedeniyle de bu izomerlerin ayrı ayrı izolasyonu mümkün olmaktadır. Organik kimyada geometrik izomeri terimolojisinde kullanılan *cis* ve *trans* terimleri mono oksimlerde *syn* ve *anti* olarak verilmektedir.

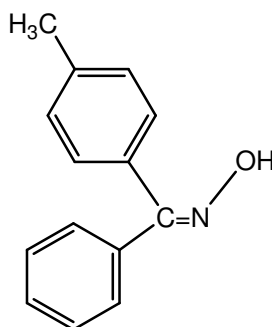
Bu durumda aldoksimlerde *syn*- formunda, H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunurlar. Bu iki grup, ters taraflarda bulunduğu konfigurasyon *anti* formundadır. Şekil 2.2.’de *syn*-, Şekil 2.3.’de *anti*-benzaldoksim gösterilmektedir. Keton türevleri ve ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler, referans olarak kullanılan süstitüentlerin yerine göre seçilir. Şekil 2.4.’de *syn*-p-tolilfenil ketoksim veya *anti*-fenil-p-tolil ketoksimi belirtmektedir.



Şekil 2.2. *Syn*-benzaldoksim

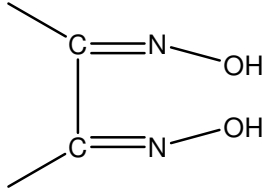


Şekil 2.3. *Anti*-benzaldoksim

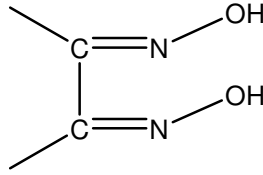


Şekil 2.4. *syn*-p-tolilfenil ketoksim veya *anti*-fenil-p-tolil ketoksim

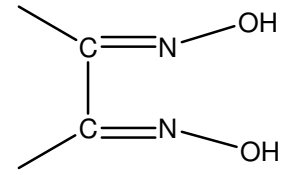
α -dioksimlerde ise bu ekler, OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak değişmektedir (Şekil 2.5., Şekil 2.6. ve Şekil 2.7.).



Şekil 2.5. *Syn*-



Şekil 2.6. *Amphi*-



Şekil 2.7. *Anti*-

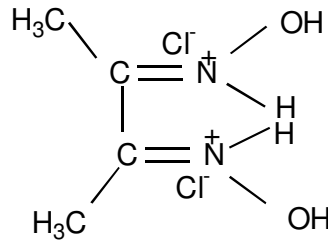
Genellikle oksim konfigürasyonlarında *anti*-formu, *amfi*-formuna nazaran daha düşük enerjili, yani daha karardır. Aromatik aldehit ve ketoksimlerin geometrik izomerleri izole edildiğinde birbirine dönüşebildikleri görülür. Oksim stereoizomerlerinin birbirine dönüşümü tuz teşkilinden sonra olur. *Amphi* ve *syn* formları HCl ile reaksiyona girerek hidroklorür oluşumunu takiben *anti*-formuna dönüşebilmektedirler.⁶

Çeşitli makrosiklik halka içeren çok sayıdaki *vic*-dioksim bileşiklerinde genellikle en kararlı form olan *anti*-formu izole edilebilmiştir.⁵⁷ *Anti*-formlarda erime noktaları, *amphi*- ve *syn*- formlarına göre daha yüksektir. Örneğin; benzildioksimin erime noktaları incelendiğinde *anti*-benzildioksim için 273 °C, *syn*-benzildioksim için 206 °C ve *amphi*-benzildioksim için 166 °C olarak bulunmuştur. Karbon atomuna asimetrik grupların bağlanması ile oluşan geometrik izomerizasyon oksimlerin farklı asidik karakter göstermelerine de neden olur. Örneğin; *anti*-formlar, *amphi*-formlara göre daha asidiktir.

2.1.2. Oksimlerin Özellikleri

Oksimler çoğunlukla renksiz olup, orta derecede eriyen katı maddelerdir. Suda bir dereceye kadar çözünürler. Oksimler içerisinde sadece molekül ağırlıkları küçük olanlar uçucudur.

Zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH'de çözünürler ve H₂O ile çökerler. α -Dioksimler sulu çözeltilerinde asidik özellik gösterirler. Glioksimde pK_a = 10,7 olup, sulu çözeltide asidik özellik gösterirler. Amid oksimlerde, molekülün bazikliği hafifçe artmasına rağmen, bu oksimler de amfoterdir.⁵⁸ Oksimler, çift bağdan dolayı çok zayıf bazik özellik gösterirler. Hidroksil grubu amin grubundan 10 kat daha az baziktir. Oksimlerin çoğu konsantre mineral asit çözeltilerinde çözünürler. Fakat çoğu durumlarda su ile seyreltilmekle çökerler ve böylece kristal halde hidroklorür tuzları izole edilebilir. Şekil 2.8'de DMG'nin HCl ile oluşturduğu "dimetilglioksim hidroklorür tuzu" gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Dimetilglioksimin Hidroklorür Tuzu

Oksimlerin IR spektrumlarında; 3600-3400 cm^{-1} 'de O-H gerilimi, 1600-1665 cm^{-1} 'de C=N gerilme absorpsiyonu, 940-885 cm^{-1} 'de N-O gerilme absorpsiyon bandları görülür.^{58,59}

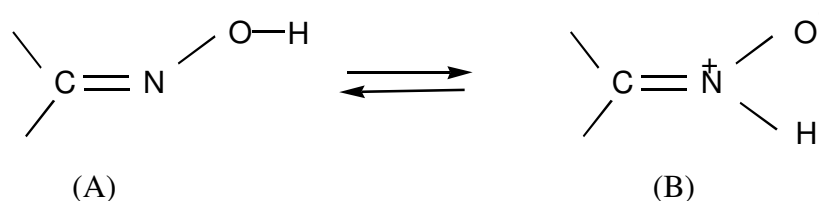
Vic-dioksimlerde O-H gruplarının birbirlerine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. O-H gerilme titreşimleri, *anti*- formundaki oksimlerde *amphi*- formundaki oksimlere nazaran daha yüksek frekansta bulunur.⁶⁰⁻⁶² Kloroglioksim, dikloroglioksimler⁶³ ve *p*-tolilkloroglioksim¹² ve metal kompleksleri, yüzyıla yaklaşan bir süredir ilgi odağı olmuştur. Gerek bazı komplekslerin biyolojik sistemlerle olan ilişkisi, gerekse anti-dioksimlerin analitik amaçla kullanılabilirliği ilginin canlı kalışının sebepleridir.⁶⁴

Dimetilglioksimin B₁₂ vitamini için bir model bileşik olarak kullanılabileceği anlaşıldıktan sonra vic-dioksimlere olan ilgi önemli ölçüde artmıştır. Bu oksimin Co(III) kompleksi ilk defa 1907 yılında Tschugaev tarafından izole edilmiş, daha sonra yapılan çalışmalarda oktahedral yapıdaki bu komplekslerin dimetilglioksim molekülündeki dört azot ile birlikte eksenel doğrultuda bir ligand (piridin, trifenil, fosfin vs.) ve bir halojen ile koordinasyon bağı oluşturduğu anlaşılmıştır.^{65,66}

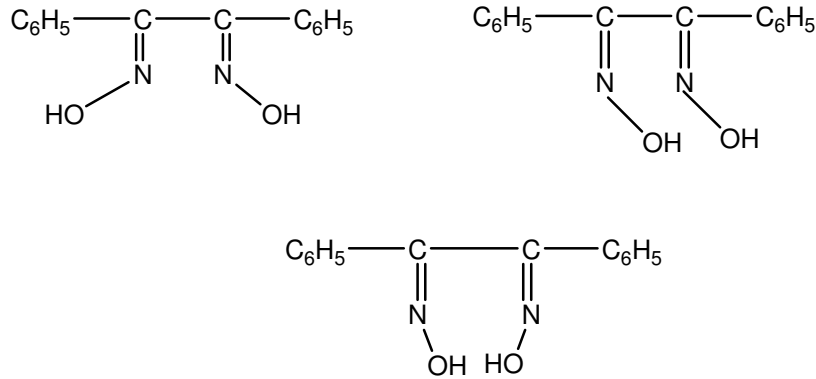
Farklı donör grupların monoksim, *vic*-dioksim, amino glioksim, *p*-tolilglioksim ve fenil glioksimler üzerindeki etkileri incelemek amacıyla değişik ligandlar sentezlenmiş ve bunların metal kompleksleri izole edilmiştir.^{67,68}

2.1.3.Oksimlerin Geometrik İzomerleri

Oksimler, şekilde görüldüğü gibi A ve B ile gösterilen iki yapı arasında denge oluşturan bileşiklerdir.



O-H bağı varlığında dimetilglioksim üzerinde yapılan X-ray difraksiyon çalışması Şekil B'nin lehine gerçekleşmiştir. Oksimler katı halde hidrojen bağları ile bir arada tutulurlar. Oksimlerdeki izomeri ilk defa Werner tarafından tanımlanmıştır. Monooksimlerde iki izomeri, dioksimlerde üç izomeri vardır. Benzil dioksimin stereoizomeri için bu özellik Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Benzildioksimin Stereoizomerleri

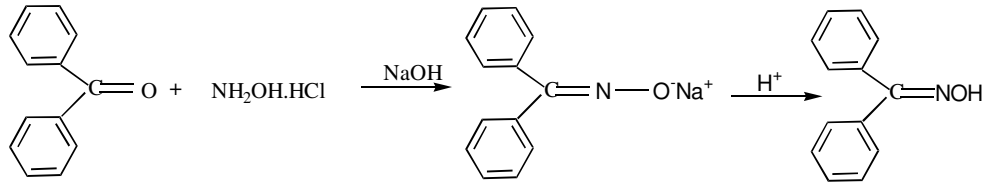
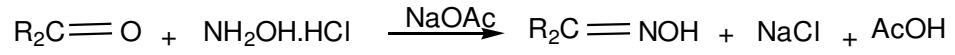
İzomerler kromatografik veya spektroskopik yöntemlerle belirlenebilirler. Toul, Soules ve arkadaşları tarafından benzil- α -monoksim, furilmonoksim, furildioksim ve bunların izomerlerinin DMG içindeki dimetilmonoksimin ayrılmasında ve bu yapıların aydınlatılmasında TLC (ince tabaka kromatoğrafisi) başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Böylece 2,2-di-pridiloksimlerin'in çeşitli izomerlerini ayırmış ve aydınlatmışlardır. Stereo izomerlerinin birbirine dönüşümü ile ilgili literatürde rastlanan en önemli husus, farklı geometrik izomerizasyonun tuz oluşumundan sonra meydana geldiğidir. *Syn*- ve *amphi*-izomerleri HCl ile reaksiyona girerek *anti*- izomerlerinin hidroklorürlerini oluştururlar.

2.1.4. Oksimlerin Eldesi

a) Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

Eskiden beri oksimler, bu yolla elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü şekilde gerçekleştirilir. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları Şekil 2.10'da gösterilmektedir. Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği büyük önem taşır. Reaksiyon hızının çözelti pH'ına bağlı olarak değişimi

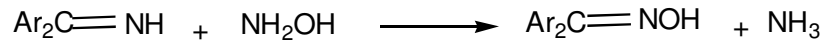
incelendiğinde, nötral noktaya yakın bir yerde hızın maksimum olduğu gözlenir. Hidroksilamin hidroklorüre uygun bir bazın ilavesi tampon etkisi yaratır.



Şekil 2.10. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonları

b) Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

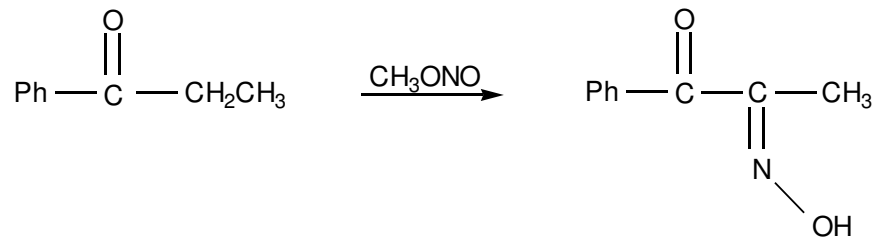
Oksimler, ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilirler⁶⁹(Şekil 2.11.).



Şekil 2.11. Ketiminlerden Oksim Eldesi

c) Nitrolama Yöntemiyle

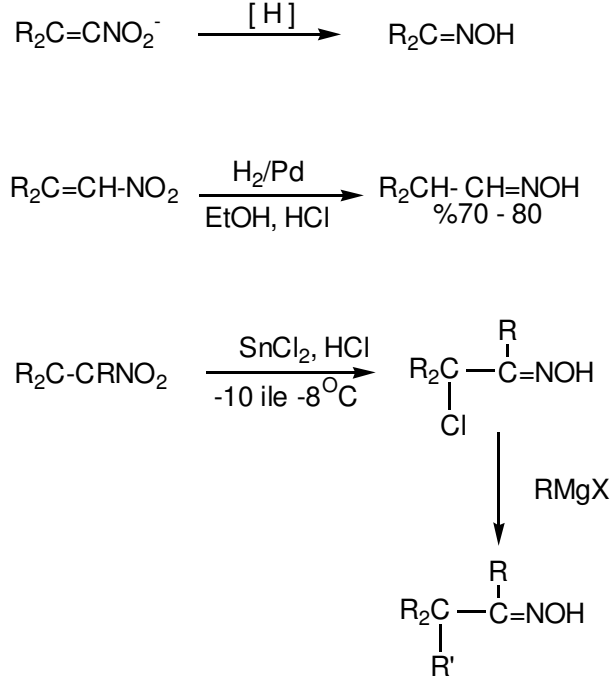
Şekil 2.12.'de gösterilen bu yolla ketonlardan α -ketoksim'lerin hazırlanması mümkündür. Reaksiyonda aktif metilen gruplarına ihtiyaç duyulur.



Şekil 2.12. Nitrolama yöntemiyle oksim eldesi

d) Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden

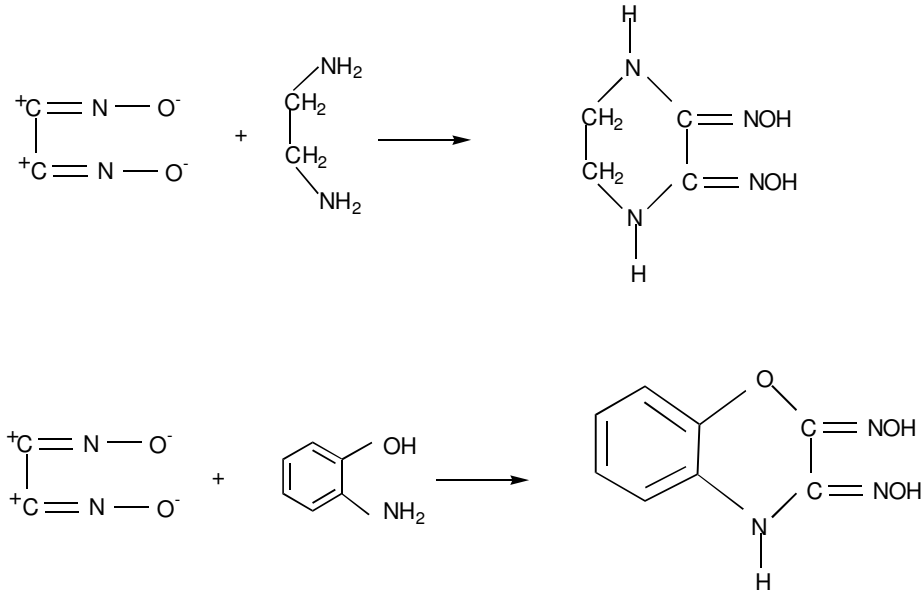
İndirgenme işleminde kalay klorür, alüminyum amalgamı, sodyum amalgamı, sodyum, alkol ve çinko indirgeme aracı olarak kullanılır. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi Şekil 2.13'te gösterilmektedir.



Şekil 2.13. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi

e) Disiyan-di-N-Oksit Katılmasıyla

Bu yöntem, dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat tehlikeli bir yöntemdir. Her ne kadar siyanojen-di-N-oksit ile ilk olarak 1911 yılında çalışılmış ise de özellikleri ve reaksiyonları ile ilgili çalışmalar son zamanlarda yapılmıştır. Grundman ve arkadaşları tarafından aminlere ve 1,2-diaminlere siyanojen-di-N-oksit katılmasından süstitüe amin oksimler elde edilmiştir.⁷⁰ Siyanojen-di-N-oksit'in etilendiamin ve *o*-aminofenol arasındaki reaksiyon Şekil 2.14'te gösterilmektedir.



Şekil 2.14. Siyanojen-di-N-oksit ile oksim eldesi

Bu reaksiyonlar diklorglioksimin metilen klorür, kloroform, toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonunun 0 °C'nin altında 1 N Na₂CO₃ çözeltisi ile reaksiyonundan elde edilen disiyan-di-N-oksit çözeltisinin -10 °C'de söz konusu maddelere katılması ile gerçekleştirilmektedir.

2.1.5. Oksimlerin Kullanım Yerleri

Oksimler, aldehit ve ketonlar ile hidroksilaminlerin kondenzasyon ürünleridir. Tarımda, eczacılıkta, yakıt sanayinde ve birçok alanlarda hem son ürün, hem de ara ürün olarak kullanılmaktadır.

Oksim bileşikleri, şelat oluşturabilme, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özellikleri yanında fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda gösterdikleri olağanüstü etkileri sayesinde geniş olarak tanınmakta ve değişen teknolojiye bağlı olarak yeni kullanım alanları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; anti-oksidant ve polimer başlatıcı reaktifleri olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, boyar maddelerde ara ürün olarak, değerli metallerin geri kazanılmasında, deri ve dokuma sanayinde yumuşaklığı, su geçirmeme özelliğini sağlamada, böcek ilaçlarında, bazı antibiyotik ilaçlarda (Örneğin, Sefalos Porinler), hormonlarda, fotoğrafçılıkta katkı maddeleri olarak, UV-stabilizatörlerinde, tatlandırıcılarda, parfümlerde vs. kullanılmalarıdır.

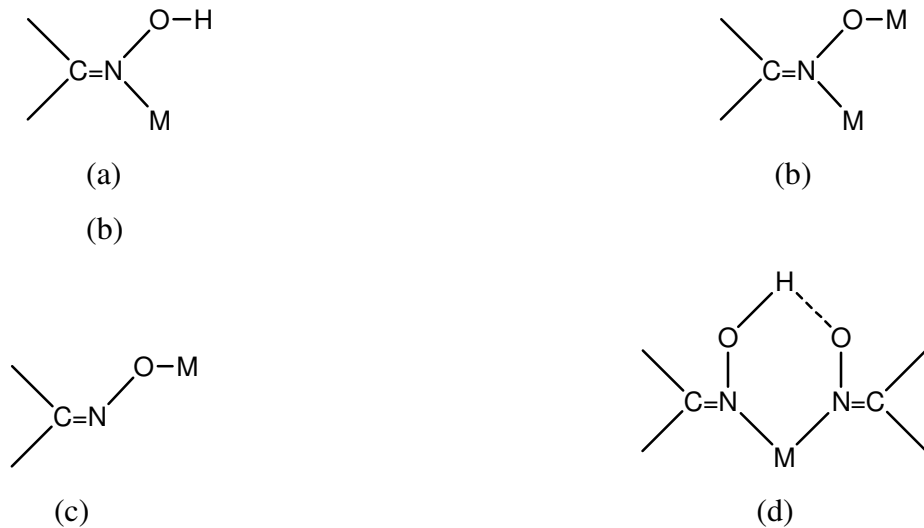
Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılarıdaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında anti-tümör

etkilerinin vic-dioksim kompleksleri üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın bir çok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksi alkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerinin vs. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir.⁷¹ Laboratuarlardaki kullanımının yanında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılır.⁷²

2.1.6. Oksimlerin Kompleksleri

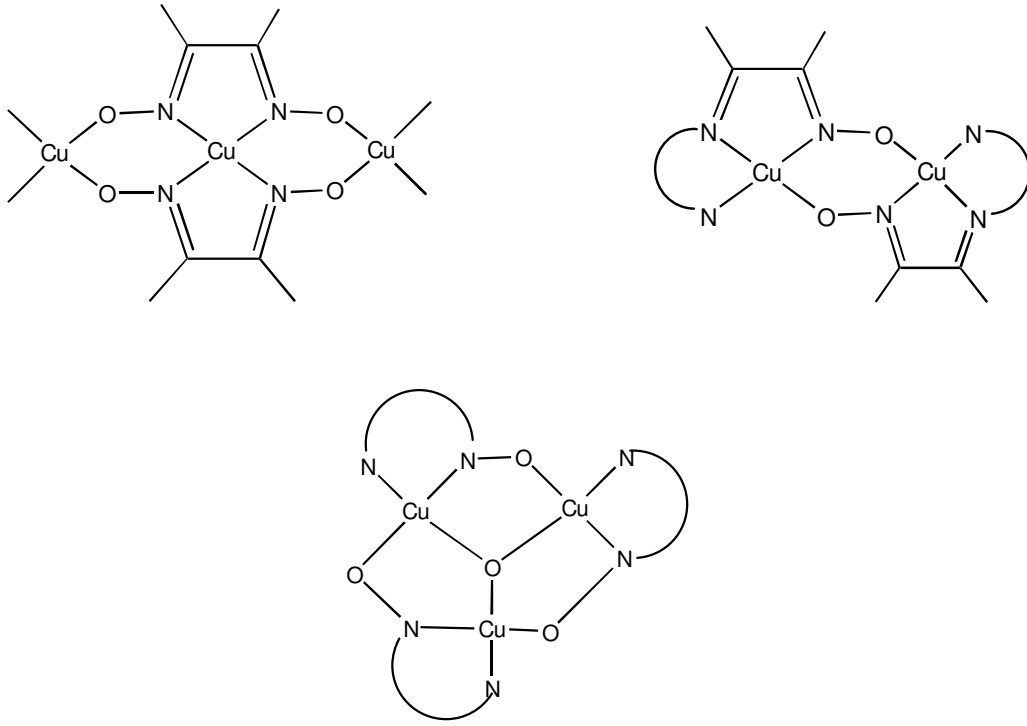
Koordinasyon bileşikleri içerisinde oksim ve vic-dioksimlerden elde edilen kompleksler ilginç yapıları ve sahip oldukları değişik özellikler nedeniyle büyük önem taşımaktadırlar. Vic-dioksimler ve çeşitli metallerle vermiş oldukları şelat bileşikleri üzerinde literatürlerde oldukça fazla çalışma görülür. 1905 yılında Tschugaev tarafından nikel dimetil glioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra bu çalışmalar başlamış, günümüze kadar değişik şekillerde devam etmiştir.

Mono oksimlerde, ligand olarak davranan oksim grubunun azot yada oksijen üzerinden veya her iki atom üzerinden bağ yapması sonucu değişik dört olasılıkla kompleks oluşturdukları bilinmektedir.¹²



Şekil 2.15. Monooksim Komplekslerinde Bağ Tipleri

Dioksimlerde ise oksimato grubu ($=N-O^-$), iki metal iyonu arasında azot ve deprotonize oksijen üzerinde köprü oluşturarak bi ve trinükleer kompleksler vermektedir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Dioksimlerde Bağ Tipleri

Birçok vic-dioksim metal kompleksinin yapısı X-ışını yöntemi ile kesin olarak belirlenmiştir. Bunların pek çoğunda iki dioksim molekülündeki 4N atomu ile koordinasyon yapan metal iyonu aynı düzlemedir ve oluşan iki hidrojen köprüsü sayesinde kompleks daha kararlı hale gelmiştir. Bu yapının ideal olarak D_{2h} simetrisinde olması gerekirse de gerçekte moleküllerde hafif bozulmalar mevcuttur.

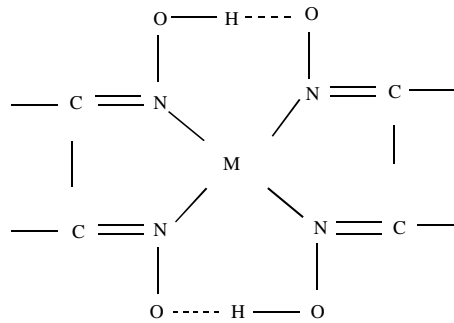


Şekil 2.17. Oksimlerin Yapısı

Geçiş metalleriyle kompleks bileşik verebilen organik ligandlardan biri olan oksimlerin yapısı Şekil 2.17’de görüldüğü gibidir. sp^2 hibrit orbitalinde ortaklanmamış bir çift

elektrona sahip oksim azotu ve iki tane sp^3 hibrit orbitalinde iki çift ortaklanmamış elektron bulunduran oksijen atomunun donör karakterli (elektron verici) atomlar olduğu görülmektedir.

Geçiş metalleri bu donör karakterli atomlarla koordine kovalent bağ vererek kompleks bileşik oluşumunu sağlar. Oksimlerin stereokimyası, oksim komplekslerinin yapısını belirleyici bir etkidir. Oksimin *anti*, *amphi*, ve *syn* izomerlerinin kompleks bileşikler, yapısal olarak birbirinden farklıdır. *Anti* oksim kompleksleri, *amphi* ve *syn* oksim komplekslerine göre daha karardır. Özellikle *anti* dioksimlerin Ni(II) kompleksleri kırmızı renklidir. *Amphi* oksim kompleksleri *anti*'ye nazaran daha az kararlı ve Ni(II) kompleksleri ise sarımsı yeşil renklidir. Genellikle uygun koşullarda *amphi* oksim kompleksleri kolaylıkla *anti* oksim komplekslerine dönüşürler.



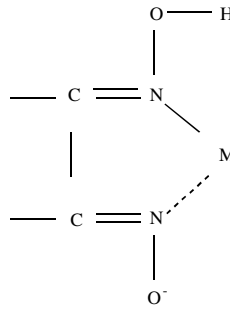
Şekil 2.18. Vic-dioksim-Metal Komplekslerinin Genel Gösterimi

Syn konfigürasyonundaki *vic*-dioksimlerin geçiş metalleri ile kompleks bileşik vermediği sanılıyordu. Son yıllarda *syn* konfigürasyonundaki *vic*-dioksimlerin de kompleks bileşikler sentezlenip, yapıları aydınlatılmıştır. Günümüzde birçok *vic*-dioksim metal kompleksinin yapısı tek kristal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bu komplekslerde genellikle (Şekil 2.18) metal iyonu ile iki dioksim molekülündeki dört azot atomu aynı düzlemde. Oluşan moleküllerarası polar hidrojen köprüleri, kompleksin kararlılığını artırır ve suda çözünmelerini engeller.

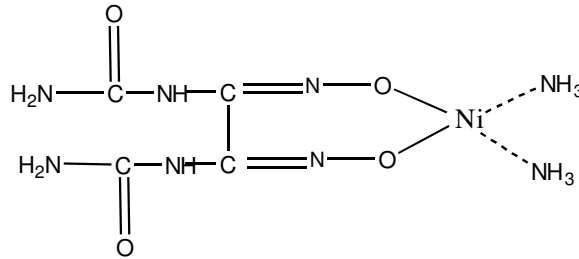
Köprü oluşturan hidrojen atomunun iki oksijen atomuna uzaklığı birbirine eşittir. Diğer taraftan iki oksijen arasındaki uzaklık X-ışını difraksiyon analizi ile 2,44 °Å olarak bulunmuştur. Bu tür komplekslerin yapısındaki C=N ve N-O bağ uzunlukları sırayla 1,30 °Å ve 1,34 °Å dolayında sabit olarak bulunmuştur. Serbest oksim ligandları ile bu değerler karşılaştırıldığında N-O bağ uzunluklarının kompleks oluşumu sonucunda oldukça kısaldığı,

C=N bağının ise değişmediği gözlenir. Bu veriler, kompleks oluşumu sonunda N-O bağına ait gerilme frekansının büyük ölçüde değişmesine, C=N bağına ait frekansın da önemli ölçüde değişmemesini gerektirir. *Anti*-dioksim komplekslerine H köprüsü oluşumu nedeniyle, ^1H -NMR spektrumunda hidroksil protonu yaklaşık 16-17 ppm gibi çok zayıf alana kayar. Kare düzlemsel *vic*-dioksim komplekslerinde molekül içi hidrojen köprü bağının ($\text{O}^{\cdots}\text{O}$) uzunluğu $2,4 \text{ \AA} - 2,67 \text{ \AA}$ arasında değişmektedir. Bu uzaklık $2,5 \text{ \AA}$ 'un altında olduğunda hidrojen atomu, iki oksijen atomu arasında tam ortada bulunmaktadır. Mesafe $2,5 \text{ \AA}$ 'un üzerinde ise hidrojen, oksijen atomlarından birine daha yakın olacak şekilde bulunur. Hidrojen köprü bağının uzunluğu metalik atomik çapına göre değişmektedir. Örneğin; uzaklık $\text{Ni} < \text{Pd} < \text{Pt}$ sırasına göre artmaktadır.

Vic-dioksimler geçiş metalleriyle N ve O atomları üzerinden koordinasyona girdiklerinde koordinasyona katılmayan -OH grubu serbest ligandlarınkine yakın bir kayma gösterir. Bu tür kompleksler genellikle *amphi* dioksimlerde gözlenir.



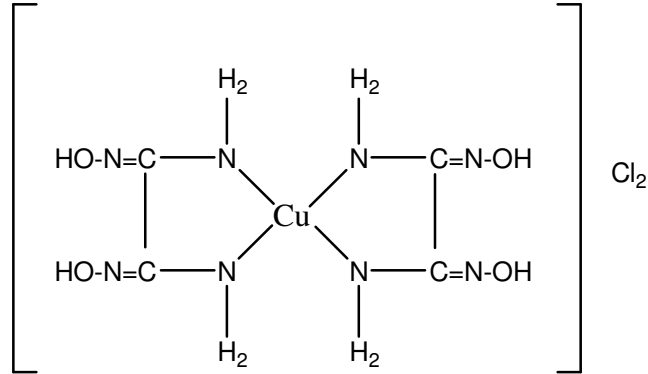
Şekil 2.19. *Vic*-dioksimlerin iç kompleks tuzları



Şekil 2.20. Oksalendiüreamiddioksimin Amonyaklı Nikel (II) kompleksi

Vic-dioksimlerin metallerle iç kompleks tuzları oluşumu sırasında Şekil 2.19'de gösterildiği gibi oksim gruplarından biri asidik, diğeri bazik karakter gösterir. Ancak kompleks oluşumu sırasında N-M bağı yerine O-M bağının oluşması durumunda bu kural

geçerli değildir. Örneğin; oksalendiüreamiddioksimin amonyaklı nikel komplekslerinin yapısı bu kurala uymaz (Şekil 2.20).



Şekil 2.21. Diaminoglioksim Cu(II) Kompleksi

Diaminoglioksim ligandında oksim grubunun yanı sıra $-NH_2$ karakterli atom içermesi, bu bileşiğin bakırla oksim azotu üzerinden değil, amino azotu üzerinden koordinasyona girmesine sebep olur. Şekil 2.21’de gösterildiği gibi bir tetraamin bakır tuzu olması, bu bileşiğin çok kararlı olmasını sağlar.

2.1.7. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Spektroskopik tekniklerin gelişmesi ile oksimlerin yapısı hakkında daha fazla bilgi sahibi olunmuş, izomerlerin birbirlerine dönüşümleri geniş ölçüde incelenmiştir. X-ışını difraksiyon (kırınım) çalışmaları ile birçok oksimin ve metal komplekslerinin yapıları kesin olarak belirlenmiştir. Ayrıca oksimlerin yapılarını aydınlatmada IR ve ^1H -NMR spektrumları da geniş ölçüde yardımcı olurlar.

Aldoksimler ve ketoksimler için IR spektroskopisindeki karakteristik bandlar $3300-3130\text{ cm}^{-1}$ de $\nu(OH)$, $1660-1600\text{ cm}^{-1}$ de $\nu(C=N)$, $1000-930\text{ cm}^{-1}$ de $\nu(N-O)$ titreşimlerine aittir. Seyreltik çözelti halinde IR spektrumu alındığında oksimin (O-H) grubuna ait gerilme titreşimleri O-H grubunun serbest olması sebebiyle $3600-3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir. Vic-dioksimlerde (O-H) gruplarının birbirlerine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür (Şekil 2.5, 2.6, 2.7). Örneğin; *anti*-dioksimlerde (OH) grupları birbirlerine zıt doğrultularda yönelmişlerdir ve *amphi*-formundakilere nazaran daha yüksek frekansta bulunmaktadır.⁷³

Doymuş, konjuge olmayan oksimlerde $\nu(\text{C}=\text{N})$ bandı $1685\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ de görülürse de vic-dioksimlerde söz konusu band 1600 cm^{-1} yakınlarına kadar kayabilir. *Anti*-glioksimlerde $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşiminin 1620 cm^{-1} civarında zayıf bir band olarak görülmesi, merkez simetrik bir yapıya sahip olmalarından ileri gelmektedir.

Vic-dioksimlerde $\nu(\text{N-O})$ bandı $970\text{-}925\text{ cm}^{-1}$ arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterir.⁷⁴ N-O frekansı konjugasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim grubuna bağlı substitüentlerin niteliğine göre değişir. Örneğin; dimetilglioksimlerde 952 cm^{-1} , *anti*-klorglioksimlerde 978 cm^{-1} , *anti*-diklorglioksimlerde 1000 cm^{-1} dir.⁷³

¹H-NMR spektrumlarında oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymalar, oksim grubuna bağlı substitüentlere göre karakteristik olan değerler göstermiştir. Alifatik ve alisiklik keton ve aldehytlerin oksimleri için tespit edilen (OH) kimyasal kaymaları $11.0\text{-}10.0$ ppm arasında değerler olarak ölçülmüştür.

Vic-dioksimlerde stereoizomerlerin tanınmasında ¹H-NMR spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. *Anti*-dioksimlerde (O-H) piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *amphi*-dioksimlerde (O-H $\cdots$ N) oluşumu nedeniyle protonlardan bir tanesi daha zayıf alana kaymakta, diğeri ise normal yerinde çıkmakta ve böylece iki singlet olarak görülmektedir. Ayrıca simetrik olarak substitue olmamış vic-dioksimlerde (O-H) protonları iki ayrı singlet halinde görülmektedir.

Glioksimler alkol, su gibi çözücülerde 230 nm civarında tek geniş bir band verirler. Bu band çözeltinin pH'ına bağlıdır. Eğer $\text{pH}=7$ den büyükse 230 nm 'deki molar absorptivite azalır ve 280 nm 'de yeni bir maksimum pik ortaya çıkar. Bu yeni band sulu tampon çözeltilerde glioksim anyonundan ileri gelebilir şeklinde yorumlanmaktadır. Ayrıca *amfi*-kloroglioksim asitle muamele edilirse *anti*-formuna dönüşmektedir.⁷⁵

Oksimlerin *s-cis* formları genellikle aynı dalga boyunda *s-trans* formuna göre daha az intensite gösterirler.⁷⁶ Yalnızca metil glioksimler, glioksimlere nazaran daha düşük dalga boylarında absorpsiyon yaparlar.

Alkil sübstitue glioksimler $0,1\text{ N NaOH}$ çözeltisinde oda sıcaklığında dayanıklıdır, fakat bu durum zamana bağlı olarak değişir. *Anti*-kloroglioksim durumunda bu değişiklik küçük bir değişiklik kendini gösterir. Fakat *amphi* izomer halinde tüm spektrum hemen hemen bütünüyle değişir. $2,5$ saat sonunda *anti*-kloroglioksim spektrumuyla aynı hale gelir. $0,1\text{ N NaOH}$ çözeltisindeki *anti*-kloroglioksim zamana bağlı olarak yavaşça azalan bir spektrum verir.⁷⁷

2.1.8. Oksimlerin Reaksiyonları

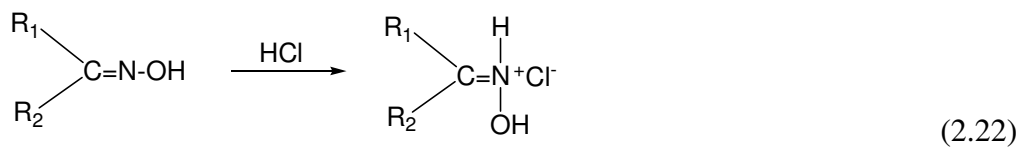
Oksimler, kararlı maddeler olmalarına rağmen ısı ve ışıktaki bekletildiklerinde bozunurlar. Işık ve havadan korunsalar bile bozunmalar sonucunda esas karbonil bileşiği ve azotlu inorganik karışım maddeleri meydana gelir.

Oksimlerin en bilinen reaksiyonlarından biri Beckman dönüşümüdür. Burada ketoksimler asitler ile etkileştirilerek amide dönüşürler. Beckman çevrilmesinde en çok sülfürik asit, polifosforik asit ve fosfor pentaklorür gibi maddeler reaktif olarak kullanılırlar.

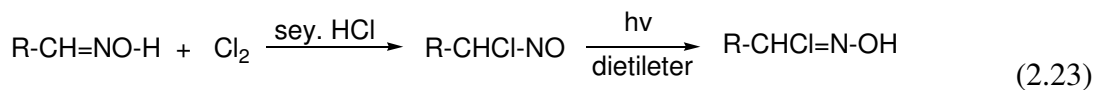
Oksimlerin diğer önemli reaksiyonları ketonlara hidroliz olabilmeleri, amin ve hidroksilamin türevlerine indirgenebilmeleri ile nitro bileşiklerine yükseltgenebilmeleridir. Oksimler çoğu kez heterosiklik bileşiklerin sentezi için başlangıç maddeleri olarak kullanılırlar ve burada oluşan reaksiyonlar doğrudan doğruya çift bağa katılma reaksiyonlarıdır. Oksimlerin diğer bir ilginç reaksiyonu da aminlerle kondenzasyona girerek hidroksilamin eliminasyonu ile bir Schiff bazı oluşturmalarıdır. Bu reaksiyon özellikle aynı molekül üzerinde bulunan bir oksim ve bir amin arasında meydana geldiğinde yeni halka yapıları ortaya çıkmaktadır. Kuvvetli mineral asitlerle tuz oluştururlar ve bunun sonucunda farklı geometrik izomerleşme gösterirler.

Oksimlerin birçok reaksiyonları vardır. Önemli reaksiyonları:

a) Oksimler kuvveli mineral asitlerle, tuzlarına dönüşürler.⁷⁸ Aynı zamanda izomerik dönüşüm yaparlar, *syn*- ve *amphi*- izomerleri HCl ile *anti*- izomerlerine dönüşür (Şekil.2.22).

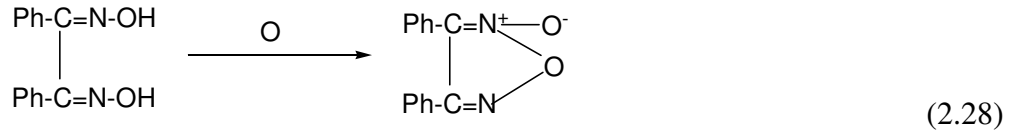
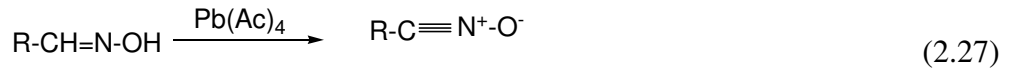
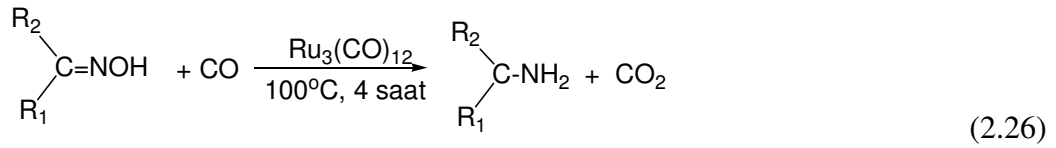
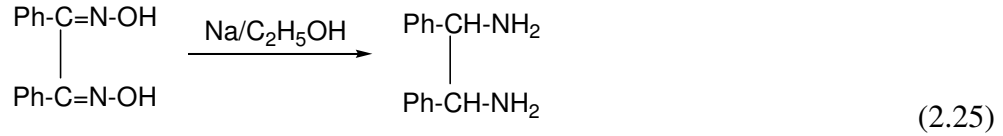
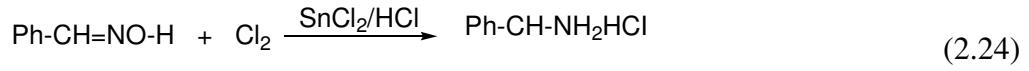


b) Aldoksimlerin normal klorlanmasından kloronitrozo bileşiği⁷⁸ üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda hidroksamik asit türevleri elde edilir (Şekil.2.23).



c) Oksimler, çeşitli reaktiflerle, imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilirler. *Vic*-dioksimlerde kolayca diaminlere indirgenebilir⁷⁸ (Şekil 2.24 ve 2.25).

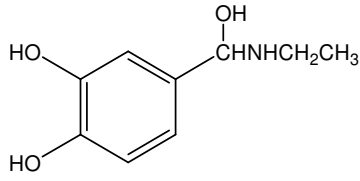
Ayrıca Rutenyum komplekslerinin katalizörlüğünde ketoksim, ketiminlere indirgenir (Şekil 2.26).



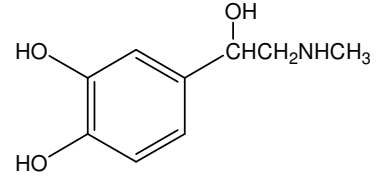
d) Aldoksimlerde, C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı, değişik ürünler oluşur. Aldoksimler -78°C 'de oksitlendiğinde nitril oksitleri verir (Şekil 2.27). *Vic*-dioksimler ise oksitlendiklerinde furoksanları verirler (Şekil 2.28).

2.2. AMİN BİLEŞİKLERİNİN ÖNEMİ

Canlı sistemlerde en çok rastlanan üç element karbon, hidrojen ve oksijendir. Azot dördüncüdür. Azot hem bitkisel hem kimyasal kökenli doğal bileşiklerin bir çoğunda olduğu gibi, proteinlerde ve nükleik asitlerde de bulunur. Aminler, bitkiler ve hayvanlarda oldukça geniş olarak dağılmışlardır. Aminlerin bir çoğu fizyolojik etkinlik gösterirler. Örneğin, insan vücudunun sempatik sinir sisteminin (savaşmak ya da kaçmak) iki doğal uyarısı, norepinefrin ve epinefrin (adrenalin)'dir.

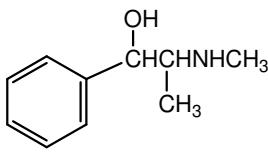


Norepinefrin

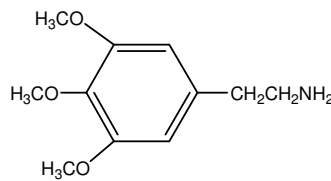


Epinefrin

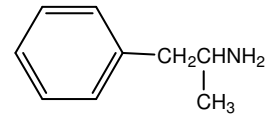
Norepinefrin ve epinefrinin her ikisi de β -feniletilamindir (2-feniletilamin). Diğer birçok β -feniletilaminler de sempatik alıcılara (reseptör) etki ederler. Bu tür bileşiklere sempatomimerik aminler adı verilir. Çünkü bunların etkileri bir dereceye kadar (mimic=taklitçi) norepinefrin ve epinefrinin fizyolojik etkilerine benzer. Hz. İsa'nın doğumundan çok önce, efedrin Çin'de Ma-Huang bitkisinden ekstrakte ediliyordu ve ilaç olarak kullanılıyordu. Bugün burun damlalarında, burun (geniz) açıcı olarak ve soğuk algınlığı ilacı olarak kullanılır. Efedrin şişmiş geniz gazlarının büzülmesine ve geniz salgılarının azalmasına neden olur (aşırı dozu sinirliliğe ve uykusuzluğa neden olur). Peyot kaktüsünden elde edilen ve sancıya neden olan meskalin, Amerika'da Kuzeybatı Kızılderili'lerinde ve Meksika'da dinsel ayinlerde yüzlerce yıldır kullanılmaktadır. Amfetamin sinirlilik ve uykusuzluğa neden olan sentetik bir uyarıcıdır. İştah kesici de olduğundan bazı aşırı şişmanlık hallerinde doktor tarafından iştah azaltıcı olarak verilir. Diğer birçok sempatomimetik aminler gibi amfetamin de bir kiral karbon atomu içerir ve bir çift enantiomeri (sağa çevirici olanı) deksedrin olarak adlandırıldı.



Efedrin



Meskalin



Amfetamin

Kiral aminlerin tek enantiyomerleri genellikle bitkilerde bulunur. Bazik özellikleri nedeniyle bu aminlerin bazıları, rasemik karboksilli asitlerin yapılmasında kullanılırlar. Asya'da yetişen bir ağacının tohumlarından izole edilen Striknin böyle aminlere bir örnektir. Striknin merkezi sinir sistemi için oldukça zehirli bir uyarıcıdır. Laboratuarlardaki kullanımının yanında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılır.⁷²

BÖLÜM:3

MATERYAL ve METOT

3.1. MATERYAL

3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, değişik soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, huniler, erlen mayerler, beherler, büretler, kılcal borular ve geri soğutucular
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar
- Tartım için; Sartorius BP 110S model hassas terazi
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 °C arasını gösteren dijital termometre
- Isıtma için; su banyoları, ısıtıcı mantolar, termostat ve yağ banyosu
- Azot gazı
- UV Spektroskopisi için Quartz Küvetler
- Manyetik susseptibilite ölçümleri için ölçüm tüpleri
- pH ölçümleri için elektrotlar
- Dönüşümlü voltametri için elektrotlar
- İletkenlik ölçümü için elektrotlar

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Tez çalışmasında kullanılan bütün aminler satın alınmıştır.
- Metal tuzları; $[CuCl_2 \cdot 2H_2O]$, $[CoCl_2 \cdot 6H_2O]$, $[NiCl_2 \cdot 6H_2O]$
- 4-metil-*p*-tolil keton, Asetofenon, Hidroksilamin hidroklorür ($NH_2OH \cdot HCl$), Sodyum metali, *n*-bütil nitrit, DMF, DMSO, Hekzan, Aseton, Etanol, Metanol, Sodyum hidroksit, Kloralhidrat, Glioksal, Sodyum karbonat, Dietil eter, Asetonitril, Asetik asit, Triflorobor-etiletarat ($BF_3 \cdot Et_2O$) ve Kloroform.
- Kullanılan bütün kimyasal maddeler Merck, Fluka, Aldrich ve Sigma firmalarından alındı ve alındığı şekilde kullanıldı.
- Tetrahidrofuran (THF) çözücüsü sodyum metali ile kurutularak kullanılmıştır.
- Dönüşümlü Voltametri için destek elektrolit olarak *n*-butil tetraamonyumperklorat ($n-Bu_4NClO_4$) kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

- **pH Metre:** Hanna Instruments HI 8314 Membrane pH meter
- **¹H-NMR:** BRUKER DPX-400, 400 MHz Dijital FT-NMR Spektrometre TÜBİTAK Laboratuvarı ve Dicle Üniversitesi Laboratuvarı
- **¹³C-NMR:** BRUKER Am-400 spektrometre TÜBİTAK Laboratuvarı ve Dicle Üniversitesi Laboratuvarı
- **FT-IR:** Perkin Elmer Spectrum RXI, FT-IR Spektrometre
- **Elementel Analiz:** CHNS-932 LECO TUBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarı
- **UV-Vis Spektrofotometresi:** Shimadzu 1601 Pc UV-Vis Spektrometre
- **Kriyostat:** Fischerbrand FBC 720 Kriyostat
- **Etüv:** Nüve F N 500, Safety Termostat
- **Mağnetik Süsseptibilite:** Sherwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance (Model MK1)
- **Erime Noktası Tayin Cihazı:** Stuart Scientific Melting Point Apparatus
- **İletkenlik Ölçüm Cihazı:** İmolab Terminal 740 WTW Series
- **Rotary Evaporatör:** Buchi Rotavapor-Waterbath R-114
- **UV Lambası:** Camag UV-Lamp (254-366 nm)
- **Hassas Terazı:** Sartorius-BP110 S
- **PC-kontrolü:** ECO Chemie-Autolab potensiyotat/galvanostat elektrokimyasal analizörü

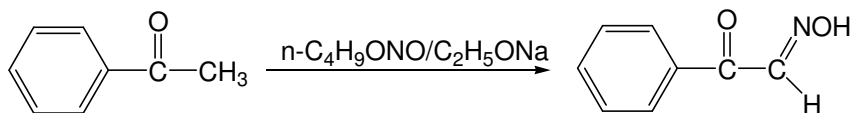
IR spektrumları KBR pelleti halinde 400-4000 cm⁻¹ bölgesinde alınmıştır. Elektronik spektrumlar, maddeler değişik çözücüler içinde çözülerek 200-1100 nm aralığında alınmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları CDCl₃ ile DMSO'da ve TMS eşliğinde alınmıştır.

Elektrokimyasal çalışmalar üç elektrotlu PC-kontrolü ECO Chemie-Autolab-12 potansiyotat dönüşümlü voltametri aletinde yapılmıştır. Çalışma ve yardımcı elektrotlar olarak Pt disk ve levha, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Elektrolit olarak 0,05 M n-Bu₄NClO₄ (TBAP)'ın DMSO çözeltisi kullanılmıştır. Elektroliz yapılmadan önce ligand ve komplekslerin 1-10 N DMSO çözeltilerinden 3-5 dakika süresinde N₂ gazı geçirilerek örnekler O₂ den arındırılmıştır. Çalışmalar +2,0 ve -2,0 V potansiyelleri arasında 0,006-0,5 V/san tarama hızı ve dönüşüm sayısı 2-5 arasında tutularak yapılmıştır.

3.2. METOT

3.2.1. İzonitrozometil Fenil Keton Sentezi

İzonitrozometil fenil keton literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi.⁷⁹

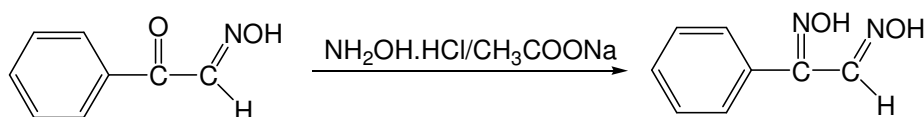


Şekil 3.1. İzonitrozometil fenil ketonun sentezi

8,12 g (0,353 mol) sodyum metali 400 mL mutlak etanolde çözülerek üzerine sıcaklık $< -5^{\circ}\text{C}$ olacak şekilde kriyostat ile dışardan soğutulup karıştırılarak 31,76 g (0,308 mol) n-butil nitrit eklendi. Daha sonra damla damla 30-35 dakika süreyle 36,99 g (0,308 mol) asetofenon damlatıldı. 20-25 dakika bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra, bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırmaya devam edildi ve iki gün dinlenmeye bırakıldı. Oluşan kırmızı-sarı kristaller süzülerek dietileter ile birkaç kez yıkandıktan sonra, az miktarda su ile çözüldü. Çözelti, asetik asit ile asitlendirildiğinde oluşan çökelekler süzüldü ve bol su ile yıkandı. Daha sonra madde etanol-su (1/2) karışımından kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülerek oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Bu madde etanol, DMSO, DMF ve pridinde iyi çözünürken, CCl_4 , CHCl_3 de az çözünür ve suda ise çözünmez. Verim: %66, E.N: 129°C .

3.2.2. Fenilgliksim Sentezi

Fenilgliksim literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi.⁷⁹



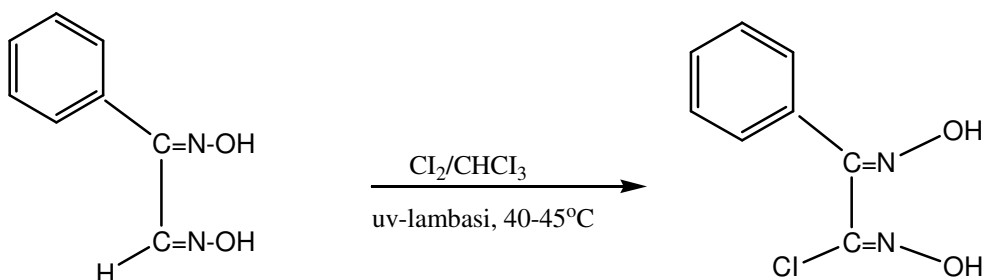
Şekil 3.2. Fenilgliksimin sentezi

4,95g (0,071 mol) hidroksilamin hidroklorür ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) ile 9,68 g (0,0712 mol) sodyum asetatın 250 mL etil alkoldeki çözeltisine 10,68 g (0,071 mol) izonitrozometil fenil ketonun etil alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş damlatılarak, karışım geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Çözeltinin yarısı evaporatörde uzaklaştırıldı. Geriye kalan çözeltinin yaklaşık iki katı hacimde su eklenerek madde kristallendirildi. Kristaller süzülerek oda koşullarında

kurumaya bırakıldı. Fenilgliksim; etanol, DMSO, DMF’de iyi çözünürken, CCl_4 ile CHCl_3 ’da az çözünür ve suda ise çözünmez. Verim: %75, E.N:179 °C.

3.2.3. Anti-Fenilklorogliksim Sentezi

Bazı şartları değiştirilerek literatürde verildiği şekilde klorlama işlemi yapıldı.⁷⁹

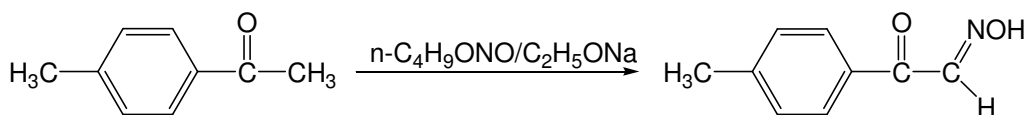


Şekil 3.3. Anti-fenilklorogliksimin sentezi

6,0 g Fenilgliksim kristalleri havanda iyice öğütüldü ve 100 ml kloroform içerisinde süspansiyon haline getirilerek, yarım saat güneş ışığı altında kuru Cl_2 gazı geçirildi. Yavaş yavaş fenilgliksim kirli beyaz renge dönmeye başladı ve daha sonra UV ışığı altında (254 nm) Cl_2 gazı geçirmeye 1,5 saat daha devam edildi. Karışımın sıcaklığı 40-45 °C civarına geldikten sonra karışım tamamen beyazlaşarak çökelti halinde kabın dibinde toplandı. Klorlama tamamlanınca karışım soğutuldu. Çökelti süzülüp kloroform ile yıkandı, etil alkolde çözülüp iki katı su ile kristallendirildi. Oluşan kristaller oda koşullarında karanlık bir ortamda kurumaya bırakıldı. Madde alkol, DMSO, DMF de çözünürken, suda çözünmez. Verim: % 56, E.N: 193 °C.

3.2.4. İzonitrozometil-*p*-tolil Keton Sentezi

İzonitrozometil-*p*-tolil keton literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi.⁷⁹



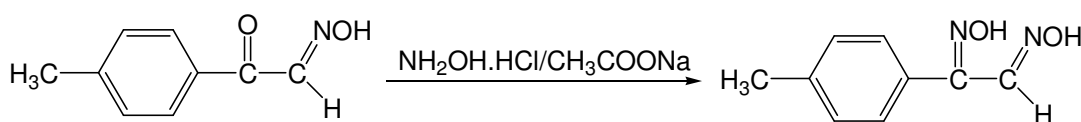
Şekil 3.4. İzonitrozometil-*p*-tolil ketonun sentezi

8,12 g (0,352 mol) sodyum metali 400 mL mutlak etanolde çözülerek üzerine sıcaklık < -5 °C olacak şekilde kriyostat ile dışardan soğutulup karıştırılarak, 31,76 g (0,308 mol) n-butil nitrit eklendi. Daha sonra damla damla 30-35 dakika süreyle 41,32 g (0,308 mol) 4-metil-*p*-tolil keton damlatıldı. 20-25 dakika bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra, bu karışım oda sıcaklığına

gelinceye kadar karıştırmaya devam edildi ve iki gün dinlenmeye bırakıldı. Oluşan kırmızı-sarı kristaller süzülerek eterle birkaç kez yıkandıktan sonra, az miktarda su ile çözüldü. Çözelti, asetik asit ile asitlendirildiğinde oluşan çökelekler süzüldü ve bol su ile yıkandı. Daha sonra madde etanol-su (1/2) karışımından kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülerek oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Bu madde etanol, DMSO, DMF ve pridinde çözüldü. CCl_4 , CHCl_3 de az çözünür. Suda çözünmez. Verim: %65, E.N:108 °C.

3.2.5. *p*-Tolilglioksim Sentezi

p-tolilglioksim literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi.⁷⁹

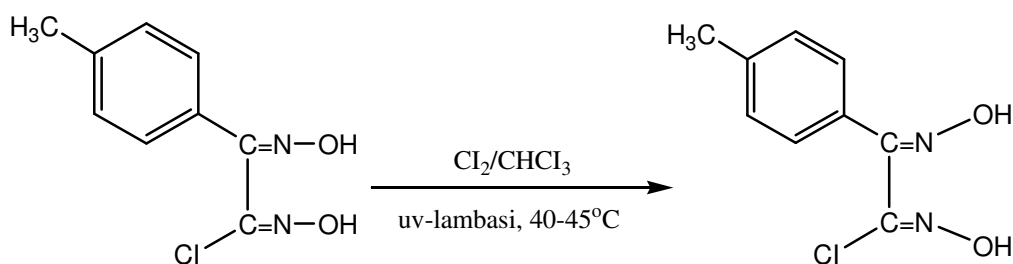


Şekil 3.5. *p*-tolilglioksimin sentezi

10,53 g (0,152 mol) hidroksilamin hidroklorür ($\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$) ile 21,61 g (0,151 mol) sodyum asetatın 250 mL etil alkoldeki çözeltisine 25,0 g (0,152 mol) izonitrozometil-*p*-tolil ketonun etil alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş damlatılarak, karışım geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Çözeltinin yarısı evaporatörde uzaklaştırıldı. Geriye kalan çözeltinin yaklaşık iki katı hacimde su eklenerek madde kristallendirildi. Kristaller süzülerek oda koşullarında kurumaya bırakıldı. *p*-tolilglioksim; etanol, DMSO, DMF'de çözünürken; CCl_4 ile CHCl_3 'da az çözünür ve suda çözünmez. Verim: %75, E.N:193 °C.

3.2.6. Anti-*p*-tolilkloroglioksim Sentezi

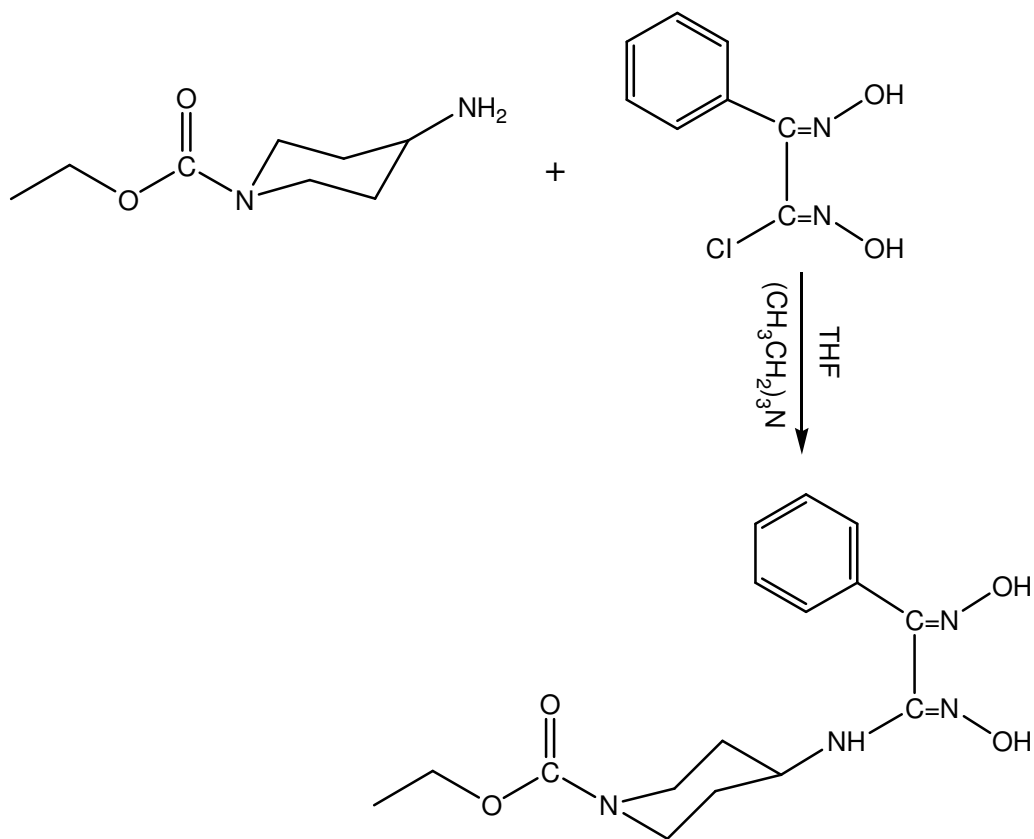
Anti-*p*-tolilkloroglioksim bazı şartları değiştirilerek literatürde verildiği şekilde klorlama işlemi yapıldı.⁷⁹



Şekil 3.6. Anti-*p*-tolilkloroglioksimin sentezi

10,0 g *p*-tolilglioksim kristalleri havanda iyice öğütülerek 100 ml kloroform içerisinde süspansiyon haline getirilerek, yarım saat güneş ışığı altında kuru Cl₂ gazı geçirildi. Yavaş yavaş *p*-tolilglioksim kirli beyaz renge dönmeye başladı ve daha sonra UV ışığı altında (254 nm) Cl₂ gazı geçirmeye 1,5 saat daha devam edildi. Karışımın sıcaklığı 40-45 °C civarına geldikten sonra karışım tamamen beyazlaşarak, çökelti halinde kabın dibinde toplandı. Klorlama işlemi tamamlanınca karışım soğutuldu. Daha sonra çökelti süzülüp kloroform ile yıkandı ve etil alkolde çözülüp iki katı su ile kristallendirildi. Oluşan kristaller oda koşullarında karanlık bir ortamda kurumaya bırakıldı. Madde alkol, DMSO, DMF de çözünürken, suda ise çözünmez. Verim: % 60, K.N: 185-186 °C.

3.2.7. N-(Etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-fenilglioksim (L₁H₂) ligandının sentezi:

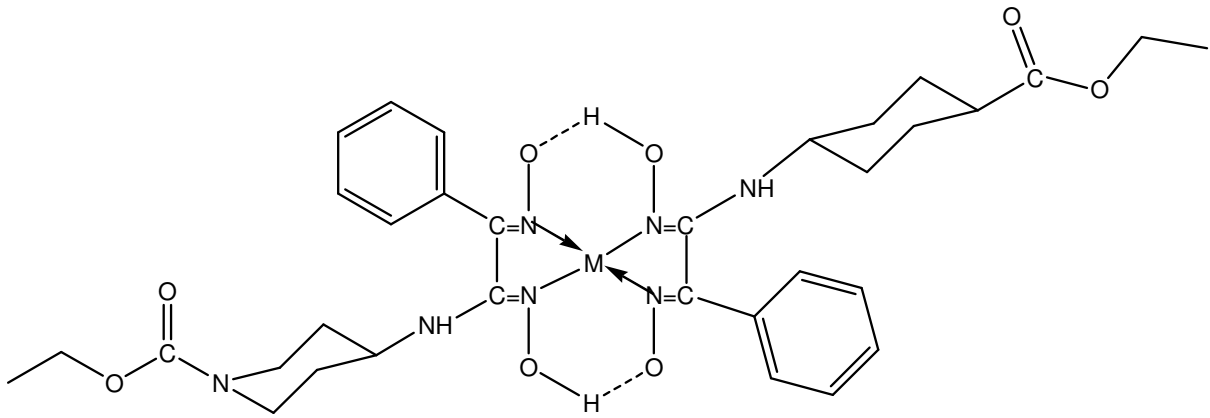


Şekil 3.7. L₁H₂ Ligandı Sentezi

0,86 g (5,0 mmol) Etil 4-amino-1-piperidin karboksilat'ın 10 ml saf THF' deki çözeltisine, 0,505 g (5,0 mmol) trietilaminin 5 ml saf THF deki çözeltisi ilave edildi. Karışım daima karıştırılarak sıcaklık dışarıdan -10 °C ile -15 °C arasına kriyostat ile getirildi. Bunun üzerine

1,0 g (5,0 mmol) Anti-fenilklorgliksim'in 50 ml saf THF deki çözeltisi, azot atmosferinde devamlı karıştırılan çözeltiye damla damla eklendi. Anti-fenilklorgliksim çözeltisini ekleme işlemi 1,5 saat kadar sürdürüldü. Daha sonra çözelti oda koşullarına gelene kadar karıştırılmaya devam edildi. Oluşan trietilamonyumklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Geriye kalan madde metilenklorürde (CH_2Cl_2) çözülerek n-hekzanda çöktürüldü. Bu işlem birkaç kez tekrarlandı. Daha sonra ligand oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Ürün CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Aseton, THF, DMSO da çözünürken, suda çözünmemektedir.

3.2.8. $[\text{M}(\text{L}_1\text{H})_2]$ Komplekslerinin Sentezi



M: Ni, Cu ve Co.2H₂O

Şekil 3.8. L₁H₂ Ligandının Metal Kompleksleri

1,0 g (3,2 mmol) ligandın 60 ml etilalkoldeki sıcak çözeltisine, 0,38 g (1,6 mmol) NiCl₂.6H₂O, 0,27 g (1,6 mmol) CuCl₂.2H₂O ve 0,38 g (1,6 mmol) CoCl₂.6H₂O metal tuzlarının 20 ml etilalkoldeki çözeltisi azot atmosferinde eklendi. Daha sonra geri soğutucu altında sıcaklık 70-80 °C iken karışım bu sıcaklıkta bir saat süreyle devamlı karıştırıldı. Çözeltinin pH'ı 1,5-3,0 arasındayken %1'lik NaOH'ın etilalkoldeki çözeltisiyle pH 5,0-5,5 aralığına çekildi. Daha sonra oda sıcaklığına düşürülen karışımdan ürün süzüldü. Elde edilen ürün birkaç kez saf su ile yıkandı ve 100 °C de 24 saat vakumlu etüvde kurutulmaya bırakıldı.

Çizelge 1. Ligand ve komplekslerin molekül ağırlıkları, renkleri, bozunma noktaları, verimi, manyetik susseptibilitesi ve elementel analiz sonuçları

Bileşikler	M.A. (g/mol)	Renk	Bozunma Noktası (°C)	Verim (%)	μ_{eff} [B.M]	Elementel Analiz % hesaplanan (bulunan)		
						C	H	N
Ligand (L ₁ H ₂) C ₁₆ H ₂₂ N ₄ O ₄	334	Açık sarı	101	71	-	57,48 (57,02)	6,59 (7,12)	16,76 (16,18)
Co(L ₁ H) ₂ C ₃₂ H ₄₆ N ₈ O ₁₀ Co	761	Koyu kahverengi	203	67	4,36	50,45 (49,96)	6,04 (6,15)	14,72 (14,26)
Cu(L ₁ H) ₂ C ₃₂ H ₄₂ N ₈ O ₈ Cu	723	Koyu yeşil	150	64	1,81	52,64 (52,34)	5,76 (5,21)	15,35 (15,09)
Ni(L ₁ H) ₂ C ₃₂ H ₄₂ N ₈ O ₈ Ni	725	Koyu kırmızı	214	68	Dia	52,96 (53,14)	5,79 (5,32)	15,45 (14,98)

Çizelge 2. Ligand ve komplekslerin karakteristik IR bandları (KBr pellets; cm⁻¹)

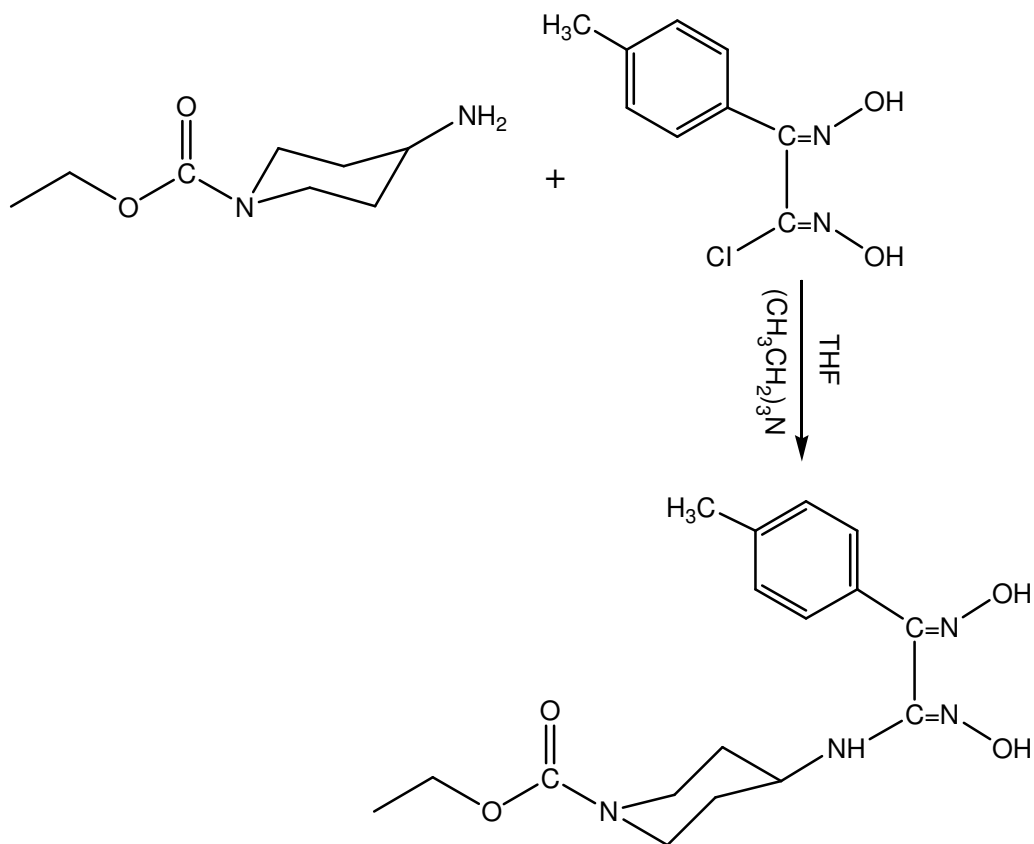
Bileşikler	O-H	N-H	Aliph.C-H	O-H...O	N-O	C=N	C=O
L ₁ H ₂	3090-3671	-	2860-2982	-	1000	1639	1675
Co(L ₁ H) ₂ .2H ₂ O	3108-3630	3285	2858-2980	1772	970	1596	1693
Cu(L ₁ H) ₂	3120-3558	-	2931-2980	-	972	1618	1692
Ni(L ₁ H) ₂	3351-3576	3299	2846-2984	-	964	1609	1697

Çizelge 3. Ligand ve komplekslerin karakteristik UV-Vis değerleri (λ_{nm})

Bileşik Adı	Çözücü	Dalga Boyları ($\lambda_{\text{max. (nm)}}$) (log ϵ)			
L ₁ H ₂	C ₂ H ₅ OH	215(5,23)	237(4,46)	275(3,64)	
Co(L ₁ H) ₂ .2H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	209(6,22)	234(4,71)	283(3,31)	543(2,14)
Cu(L ₁ H) ₂	C ₂ H ₅ OH	216(5,84)	260(4,96)*	297(3,93)	436(3,12) 678(2,85)
Ni(L ₁ H) ₂	C ₂ H ₅ OH	210(5,86)	259(4,63)*	315(3,61)	537(2,34)

* =omuz piki

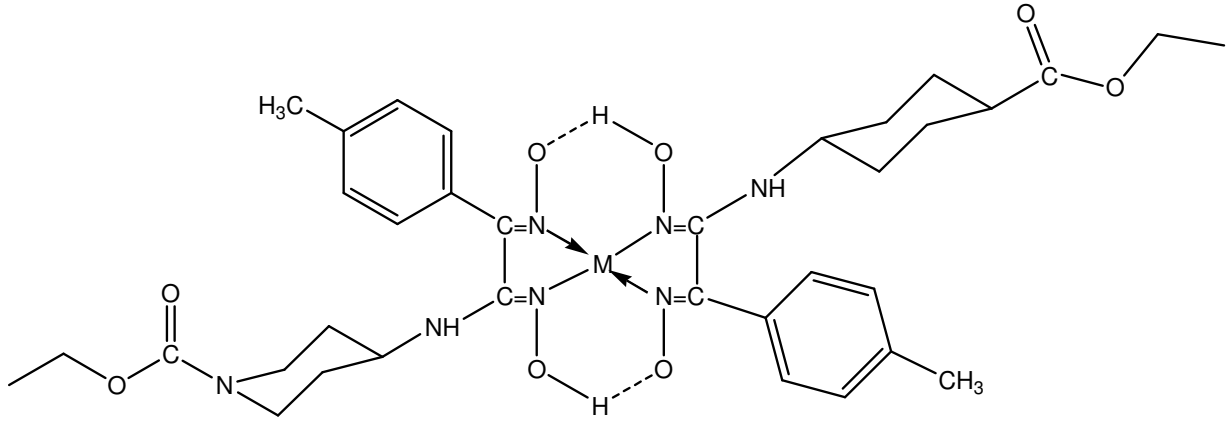
3.2.9. N-(Etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-p-tolilglioksim (L_2H_2) ligandının sentezi:



Şekil 3.9. L_2H_2 Ligandının Sentezi

1,22 g (7,1 mmol) Etil 4-amino-1-piperidin karboksilat' ın 10 ml saf THF' deki çözeltisine, 0,71 g (7,1 mmol) trietilaminin 5 ml saf THF deki çözeltisi ilave edildi. Karışım daima karıştırılarak sıcaklık dışarıdan $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasına kriyostat ile getirildi. Bunun üzerine 1,5 g (7,1 mmol) *p*-tolilkloroglioksim'in 50 ml saf THF deki çözeltisi, azot atmosferinde devamlı karıştırılan çözeltiye damla damla eklendi ve *p*-tolilkloroglioksim çözeltisini ekleme işlemi 1.5 saat kadar sürdürüldü. Daha sonra çözelti oda koşullarına gelinceye kadar karıştırılmaya devam edildi. Oluşan trietilamonyumklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Geriye kalan madde metilenklorürde (CH_2Cl_2) çözülerek n-hekzan da çöktürüldü. Bu işlem birkaç kez tekrarlandı. Daha sonra ligand oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Ürün CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, Aseton, THF, DMSO da çözünürken, suda çözünmez.

3.2.10. $[M(L_2H)_2]$ Komplekslerinin Sentezi



M: Ni, Cu ve Co.2H₂O

Şekil 3.10. L₂H₂ Ligandının Metal Kompleksleri

1,0 g (2,8 mmol) ligandın 60 ml etilalkoldeki sıcak çözeltisine 0,33 g (1,4 mmol) NiCl₂.6H₂O, 0,24 g (1,4 mmol) CuCl₂.2H₂O ve 0,33 g (1,4 mmol) CoCl₂.6H₂O metal tuzlarının 20 ml etilalkoldeki çözeltisi azot atmosferinde eklendi. Daha sonra geri soğutucu altında sıcaklık 70-80 °C iken karışım bu sıcaklıkta bir saat süreyle devamlı karıştırıldı. Çözeltinin pH'ı 1,5-3,0 arasındayken %1'lik NaOH'ın etilalkoldeki çözeltisiyle pH 5,0-5,5 aralığına çekildi. Daha sonra oda sıcaklığına düşürülen karışımdan ürün süzüldü. Elde edilen ürün birkaç kez saf su ile yıkandı ve 100 °C de 24 saat vakumlu etüvde kurutulmaya bırakıldı.

Çizelge 1. Ligand ve komplekslerin molekül ağırlıkları, renkleri, bozunma noktaları, verimi, manyetik susseptibilitesi ve elementel analiz sonuçları

Bileşikler	M.A. (g/mol)	Renk	Bozunma Noktası (°C(dec.))	Verim (%)	μ_{eff} [B.M]	Elementel Analiz % hesaplanan (bulunan) C H N		
Ligand (L ₂ H ₂) C ₁₇ H ₂₄ N ₄ O ₄	348	Açık Sarı	107-108	72	-	58,62 (58,19)	6,89 (6,38)	16,09 (15,97)
Co(L ₂ H ₂) ₂ C ₃₄ H ₅₀ N ₈ O ₁₀ Co	789	Kahverengi	154	74	3,84	51,71 (51,32)	6,33 (6,13)	14,19 (13,98)
Cu(L ₂ H ₂) ₂ C ₃₂ H ₄₂ N ₈ O ₈ Cu	758	Yeşil	178	73	1,78	53,65 (53,86)	5,80 (6,00)	14,17 (14,70)
Ni(L ₂ H ₂) ₂ C ₃₂ H ₄₂ N ₈ O ₈ Ni	753	Tuğla Kırmızı	193	70	Dia	54,22 (53,76)	6,11 (6,01)	14,88 (14,16)

Çizelge 2. Ligand ve komplekslerin karakteristik IR bandları (KBr pellets; cm⁻¹)

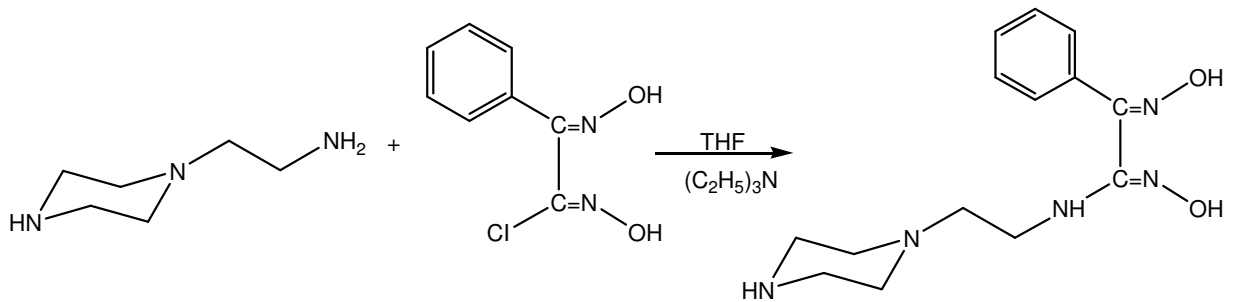
Bileşikler	O-H	N-H	Aliph.C-H	N-O	C=N	C=O
L ₂ H ₂	3096-3511	-	2864-2982	994	1647	1683
Co(L ₂ H ₂) ₂ .2H ₂ O	3143-3680	3386	2857-2978	969	1603	1697
Cu(L ₂ H ₂) ₂	3120-3623	-	2853-2983	979	1609	1686
Ni(L ₂ H ₂) ₂	3428-3629	3395	2857-2978	968	1603	1698

Çizelge 3. Ligand ve komplekslerin karakteristik UV-Vis değerleri (λ/nm)

Bileşik Adı	Çözücü	Dalga Boyları (λ _{max.} (nm)) (logε)			
L ₂ H ₂	C ₂ H ₅ OH	240(4,36)	280(3,96)		
Co(L ₂ H ₂) ₂ .2H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	209(5,61)	257(4,95)	487(3,34)	660(2,17)*
Cu(L ₂ H ₂) ₂	C ₂ H ₅ OH	210(5,24)	257(4,67)	313(3,46)	621(2,38)
Ni(L ₂ H ₂) ₂	C ₂ H ₅ OH	210(6,21)	242(5,33)	263(4,42)	321(3,39) 434(2,89)

* =omuz piki

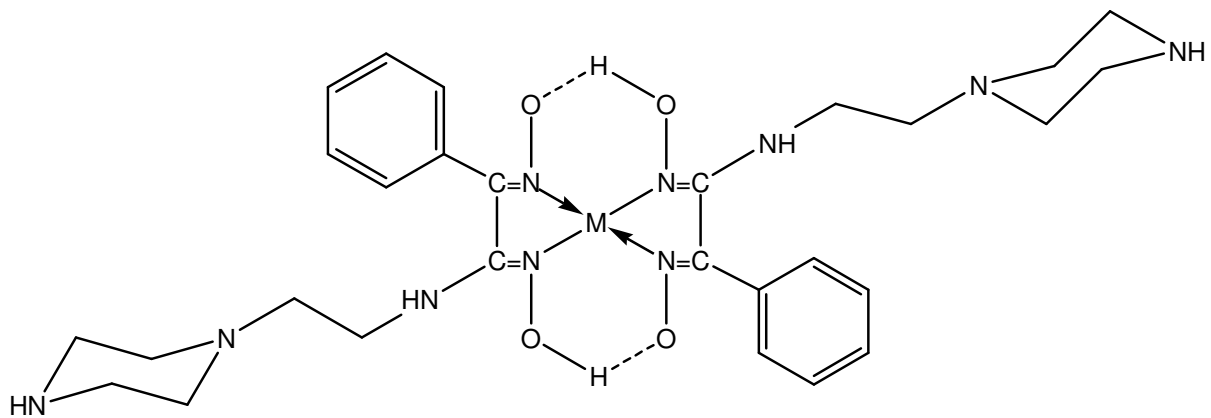
3.2.11. N-[1-(2-Aminoetil) piperazin]-fenilglioksım (L_3H_2) ligandının sentezi:



Şekil 3.11. L_3H_2 Ligandının Sentezi

1,30 g (10 mmol) 1-(2-Aminoetil) piperazin'nin 15 ml saf THF' deki çözeltisine 1,01 g (10 mmol) trietilaminin 10 ml saf THF deki çözeltisi ilave edildi. Karışım daima karıştırılarak sıcaklık dışarıdan $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasına kriyostat ile getirildi. Bunun üzerine 2,0 g (10 mmol) fenilklorogliksim'in 50 ml saf THF deki çözeltisi, azot atmosferinde devamlı karıştırılan çözeltiye damla damla eklendi. Fenilklorogliksim çözeltisini ekleme işlemi 1,5 saat kadar sürdürüldü. Daha sonra çözelti oda koşullarına gelene kadar karıştırılmaya devam edildi. Oluşan trietilamonyumklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Geriye kalan madde metilenklorürde (CH_2Cl_2) çözülerek n-hekzan da çöktürüldü. Bu işlem birkaç kez tekrarlandı. Daha sonra ligand oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Ürün CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, Aseton, THF, DMSO da çözünürken, suda ise çözünmez.

3.2.12. $[M(L_3H)_2]$ Komplekslerinin Sentezi



M: Ni, Cu ve $Co.2H_2O$

Şekil 3.12. L_3H_2 Ligandının Metal Kompleksleri

1,0 g (3,32 mmol) ligandın 50 ml etilalkoldeki sıcak çözeltisine 0,34 g (1,66 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,25 g (1,66 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 0,34 g (1,66 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarının 30 ml etilalkoldeki çözeltisi azot atmosferinde eklendi. Daha sonra geri soğutucu altında sıcaklık 70-80 °C iken karışım bu sıcaklıkta bir saat süreyle devamlı karıştırıldı. Çözeltinin pH'ı 1,5-3,0 arasındayken %1'lik NaOH'ın etilalkoldeki çözeltisiyle pH 5,0-5,5 aralığına çekildi. Daha sonra oda sıcaklığına düşürülen karışımdan ürün süzüldü. Elde edilen ürün birkaç kez saf su ile yıkandı ve 100 °C de 24 saat vakumlu etüvde kurutulmaya bırakıldı.

Çizelge 1. Ligand ve komplekslerin molekül ağırlıkları, renkleri, bozunma noktaları, verimi, manyetik susseptibilitesi ve elementel analiz sonuçları

Bileşikler	M.A. (g/mol)	Renk	Bozunma Noktası (°C(dec.))	Verim (%)	μ_{eff} [B.M]	Elementel Analiz % hesaplanan (bulunan)		
						C	H	N
Ligand (L_3H_2) $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_2$	291	Açık Sarı	125	68	-	57,73 (56,18)	7,21 (7,62)	24,05 (23,54)
$\text{Co}(\text{L}_3\text{H})_2$ $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{Co}$	675	Kahverengi	293	65	3,89	49,77 (48,94)	6,52 (6,23)	20,74 (19,89)
$\text{Cu}(\text{L}_3\text{H})_2$ $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Cu}$	644	Koyu yeşil	195	70	1,73	52,17 (51,65)	6,21 (5,76)	21,74 (22,07)
$\text{Ni}(\text{L}_3\text{H})_2$ $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Ni}$	639	Kırmızı	252	74	Dia	52,58 (51,04)	6,23 (5,72)	21,90 (22,16)

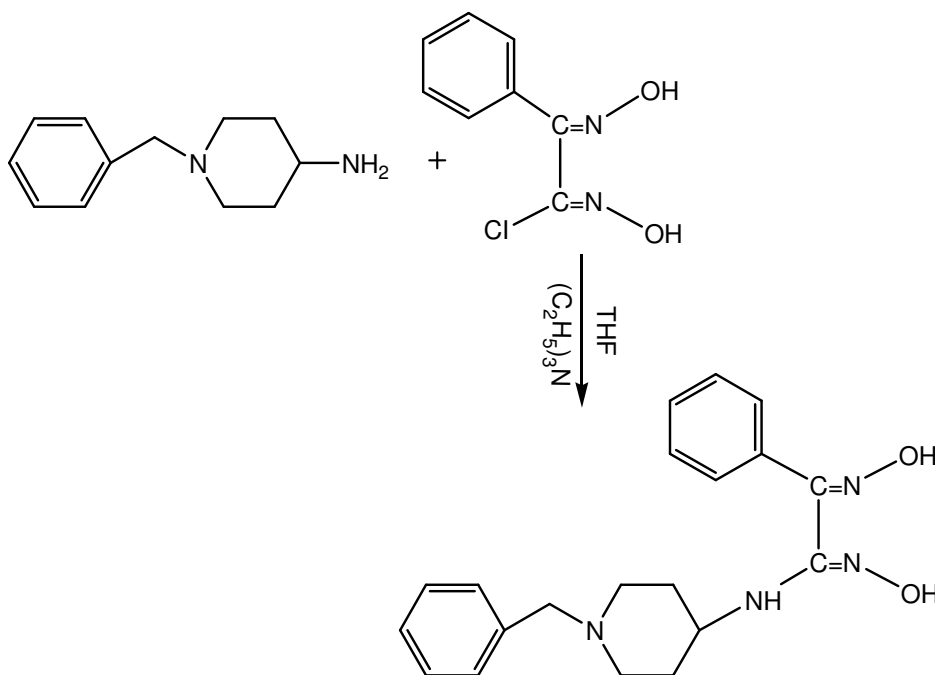
Çizelge 2. Ligand ve komplekslerin karakteristik IR bandları (KBr pellets; cm^{-1})

Bileşikler	O-H	N-H	Aliph.C-H	O-H...O	N-O	C=N
L_3H_2	3108-3647	-	2850-2956	-	988	1638
$\text{Co}(\text{L}_3\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3137-3671	-	2835-2948	-	968	1615
$\text{Cu}(\text{L}_3\text{H})_2$	3238	3378	2858-2942	1757	964	1618
$\text{Ni}(\text{L}_3\text{H})_2$	3125-3564	-	2811-293	1775	967	1615

Çizelge 3. Ligand ve komplekslerin karakteristik UV-Vis değerleri (λ/nm)

Bileşik Adı	Çözücü	Dalga Boyları ($\lambda_{\text{max.}}$ (nm)) ($\log \epsilon$)			
L_3H_2	DMSO	228(5,56)	265(4,37)		
$\text{Co}(\text{L}_3\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DMSO	215(4,18)	260(3,71)	510(2,15)	680(1,78)*
$\text{Cu}(\text{L}_3\text{H})_2$	DMSO	227(4,74)	265(3,84)*	527(2,42)	628(2,11)
$\text{Ni}(\text{L}_3\text{H})_2$	DMSO	217(3,89)	248(3,15)	470(2,85)	562(2,09)

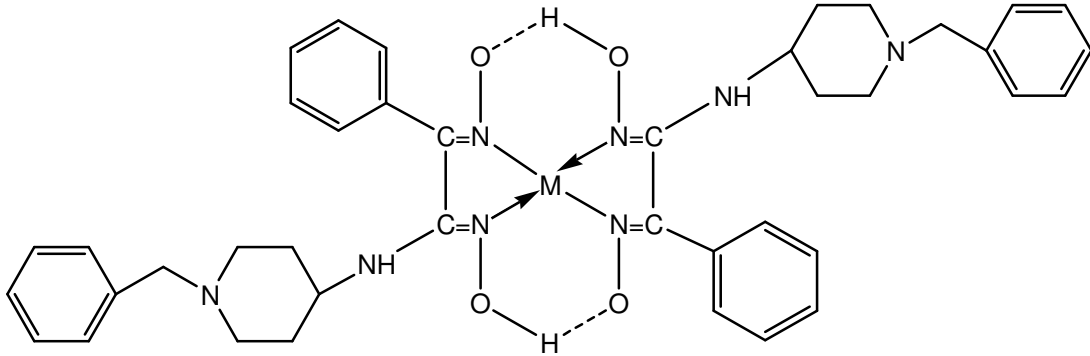
* =omuz piki

3.2.13. N-(4-Amino-1-benzil piperidin)-fenilglioksim (L_4H_2) ligandının sentezi:**Şekil 3.13.** L_4H_2 Ligandının Sentezi

1,43 g (7,5 mmol) 4-Amino-1-benzil piperidin'in 20 ml saf THF' deki çözeltisine 0,76 g (7,5 mmol) trietilaminin 10 ml saf THF deki çözeltisi ilave edildi. Karışım daima karıştırılarak sıcaklık dışarıdan $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasına kriyostat ile getirildi. Bunun üzerine 1,49 g (7,5 mmol) fenilkloroglioksim'in 50 ml saf THF deki çözeltisi, azot atmosferinde devamlı karıştırılan çözeltiye damla damla eklendi. Fenilkloroglioksim çözeltisini ekleme işlemi 1,5 saat kadar sürdürüldü. Daha sonra çözelti oda koşullarına gelene kadar karıştırılmaya devam

edildi. Oluşan trietilamonyumklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Geriye kalan madde metilenklorürde (CH_2Cl_2) çözülerek n-hekzan da çöktürüldü. Bu işlem birkaç kez tekrarlandı. Daha sonra ligand oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Ürün CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Aseton, THF, DMSO da çözünürken, suda ise çözünmez.

3.2.14. $[\text{M}(\text{L}_4\text{H})_2]$ Komplekslerinin Sentezi



M: Ni, Cu ve $\text{Co} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Şekil 3.14. L_4H_2 Ligandının Metal Kompleksleri

1,6 g (4,60 mmol) ligandın 50 ml etilalkoldeki sıcak çözeltisine 0,48 g (2,30 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,34 g (2,30 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 0,48 g (2,30 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarının 30 ml etilalkoldeki çözeltisi azot atmosferinde eklendi. Daha sonra geri soğutucu altında sıcaklık 70-80 °C iken karışım bu sıcaklıkta bir saat süreyle devamlı karıştırıldı. Çözeltinin pH'ı 1,5-3,0 arasındayken %1'lik NaOH'ın etilalkoldeki çözeltisiyle pH 5,0-5,5 aralığına çekildi. Daha sonra oda sıcaklığına düşürülen karışımdan ürün süzüldü. Elde edilen ürün birkaç kez saf su ile yıkandı ve 100 °C de 24 saat vakumlu etüvde kurutmaya bırakıldı.

Çizelge 1. Ligand ve komplekslerin molekül ağırlıkları, renkleri, bozunma noktaları, verimi, manyetik susseptibilitesi ve elementel analiz sonuçları

Bileşikler	M.A. (g/mol)	Renk	Bozunma Noktası (°C)	Verim (%)	μ_{eff} [B.M]	Elementel Analiz % hesaplanan (bulunan)		
						C	H	N
Ligand (L ₄ H ₂) C ₂₀ H ₂₄ N ₄ O ₂	352	Açık Sarı	145	80	-	68,18 (67,32)	6,81 (6,25)	15,90 (15,46)
Co(L ₄ H) ₂ C ₄₀ H ₅₀ N ₈ O ₆ Co	797	Koyu Kahverengi	225	74	2,40	60,23 (59,64)	6,27 (5,96)	14,05 (13,76)
Cu(L ₄ H) ₂ C ₄₀ H ₄₆ N ₈ O ₄ Cu	766	Koyu yeşil	185	69	1,65	62,66 (61,67)	6,00 (6,14)	14,62 (14,42)
Ni(L ₄ H) ₂ C ₄₀ H ₄₆ N ₈ O ₄ Ni	761	Kiremit Kırmızısı	243	70	Dia	63,07 (62,36)	6,04 (6,32)	14,71 (13,89)

Çizelge 2. Ligand ve komplekslerin karakteristik IR bandları (KBr pellets; cm⁻¹)

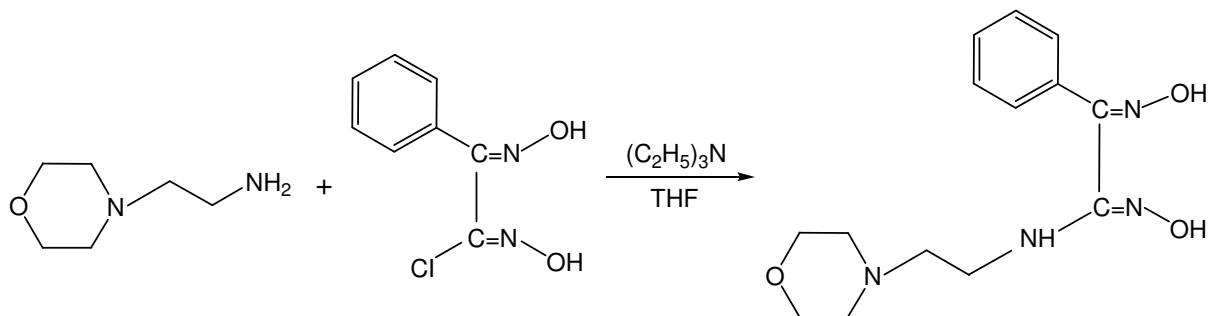
Bileşikler	O-H	N-H	Aliph.C-H	O-H...O	N-O	C=N
L ₄ H ₂	3114-3641	-	2816-2954	-	982	1636
Co(L ₄ H) ₂ .2H ₂ O	3114-3600	-	2802-2940	-	977	1618
Cu(L ₄ H) ₂	-	3347	2748-2940	1763	975	1597
Ni(L ₄ H) ₂	-	3348	2859-2940	1776	976	1598

Çizelge 3. Ligand ve komplekslerin karakteristik UV-Vis değerleri (λ/nm)

Bileşik Adı	Çözücü	Dalga Boyları (λ _{max.} (nm)) (logε)			
L ₄ H ₂	DMSO	232(4,93)	268(4,31)		
Co(L ₄ H) ₂ .2H ₂ O	DMSO	225(5,44)	264(3,97)	486(2,52)	632(1,97)
Cu(L ₄ H) ₂	DMSO	236(5,46)	261(5,21)	283(4,86)	430(4,12)
Ni(L ₄ H) ₂	DMSO	221(6,23)	265(5,81)	328(4,74)	548(2,14)

* =omuz piki

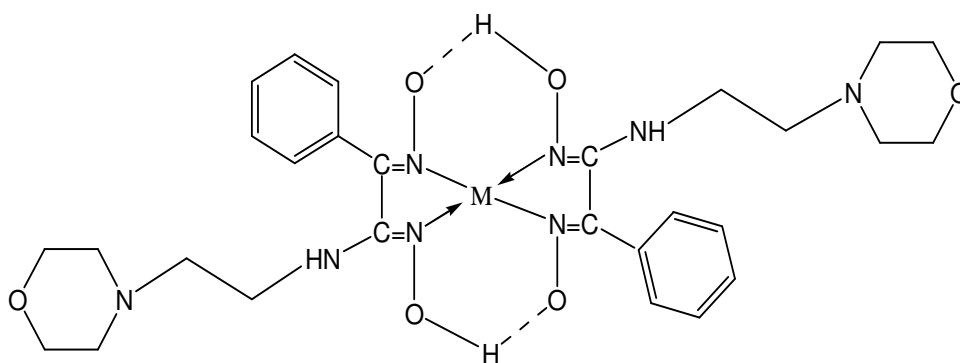
3.2.15. N-(4-[2-(Dimetil aminoetil)] morfolin)-fenilglioksim (L_5H_2) ligandının sentezi:



Şekil 3.15. L_5H_2 Ligandının Sentezi

1,2 g (7,6 mmol) 4-[2-(Dimetil aminoetil)] morfolin'in 20 ml saf THF' deki çözeltisine 0,77 g (7,6 mmol) trietilaminin 10 ml saf THF deki çözeltisi ilave edildi. Karışım daima karıştırılarak sıcaklık dışarıdan $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasına kriyostat ile getirildi. Bunun üzerine 1,5 g (7,6 mmol) fenilklorglioksim'in 50 ml saf THF deki çözeltisi, azot atmosferinde devamlı karıştırılan çözeltiye damla damla eklendi. Fenilklorglioksim çözeltisini ekleme işlemi 1,5 saat kadar sürdürüldü. Daha sonra çözelti oda koşullarına gelene kadar karıştırılmaya devam edildi. Oluşan trietilamonyum klorür tuzu süzülerek ayrıldı. Geriye kalan madde metilenklorürde (CH_2Cl_2) çözülerek n-hekzan da çöktürüldü. Bu işlem birkaç kez tekrarlandı. Daha sonra ligand oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Ürün CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Aseton, THF, DMSO da çözünürken, suda ise çözünmez.

3.2.16. $[M(L_5H)_2]$ Komplekslerinin Sentezi



M: Ni, Cu ve $\text{Co} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Şekil 3.16. L_5H_2 Ligandının Metal Kompleksleri

1,6 g (4,60 mmol) ligandın 50 ml etilalkoldeki sıcak çözeltisine 0,48 g (2,30 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,34 g (2,30 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 0,48 g (2,30 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarının 30 ml etilalkoldeki çözeltisi azot atmosferinde eklendi. Daha sonra geri soğutucu altında sıcaklık 70-80 °C iken karışım bu sıcaklıkta bir saat süreyle devamlı karıştırıldı. Çözeltinin pH'ı 1,5-3,0 arasındayken %1'lik NaOH'ın etilalkoldeki çözeltisiyle pH 5,0-5,5 aralığına çekildi. Daha sonra oda sıcaklığına düşürülen karışımdan ürün süzüldü. Elde edilen ürün birkaç kez saf su ile yıkandı ve 100 °C de 24 saat vakumlu etüvde kurutulmaya bırakıldı.

Çizelge 1. Ligand ve komplekslerin molekül ağırlıkları, renkleri, bozunma noktaları, verimi, manyetik susseptibilitesi ve elementel analiz sonuçları

Bileşikler	M.A. (g/mol)	Renk	Bozunma Noktası (°C)	Verim (%)	μ_{eff} [B.M]	Elementel Analiz % hesaplanan (bulunan)		
						C	H	N
Ligand (L_5H_2) $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$	292	Sarı	127-130	84	-	57,53 (57,32)	6,85 (6,63)	19,18 (18,96)
$\text{Co}(\text{L}_5\text{H})_2$ $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_8\text{Co}$	677	Kahverengi	197	76	2,20	49,63 (49,34)	6,20 (5,98)	16,54 (16,26)
$\text{Cu}(\text{L}_5\text{H})_2$ $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_6\text{Cu}$	646	Yeşil	130	78	1,79	52,00 (51,67)	5,88 (5,67)	17,34 (17,02)
$\text{Ni}(\text{L}_5\text{H})_2$ $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_6\text{Ni}$	641	Tuğla kırmızısı	234	68	Dia	52,42 (52,15)	6,55 (6,38)	17,47 (17,29)

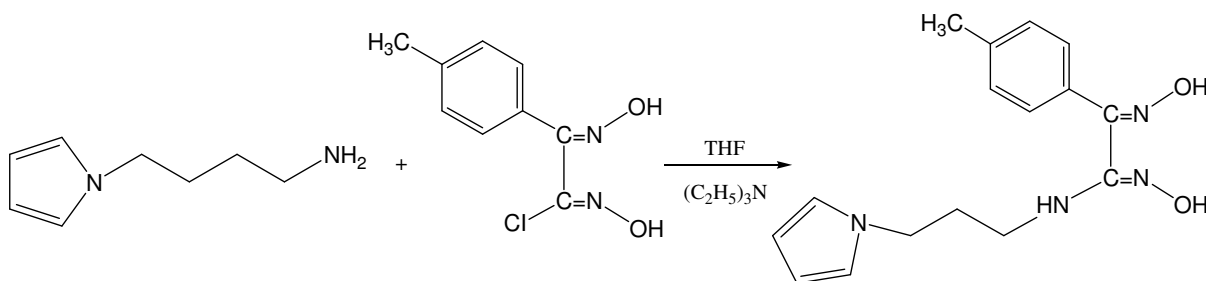
Çizelge 2. Ligand ve komplekslerin karakteristik IR bandları (KBr pellets; cm^{-1})

Bileşikler	O-H/N-H	Aliph.C-H	O-H...O	N-O	C=N
L_5H_2	3108-3576	2857-2961	-	979	1603
$\text{Co}(\text{L}_5\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3125-3688	2859-2971	-	962	1592
$\text{Cu}(\text{L}_5\text{H})_2$	3114-3617	2854-2924	1722	954	1598
$\text{Ni}(\text{L}_5\text{H})_2$	3114-3623	2859-2955	-	960	1578

Çizelge 3. Ligand ve komplekslerin karakteristik UV-Vis değerleri (λ/nm)

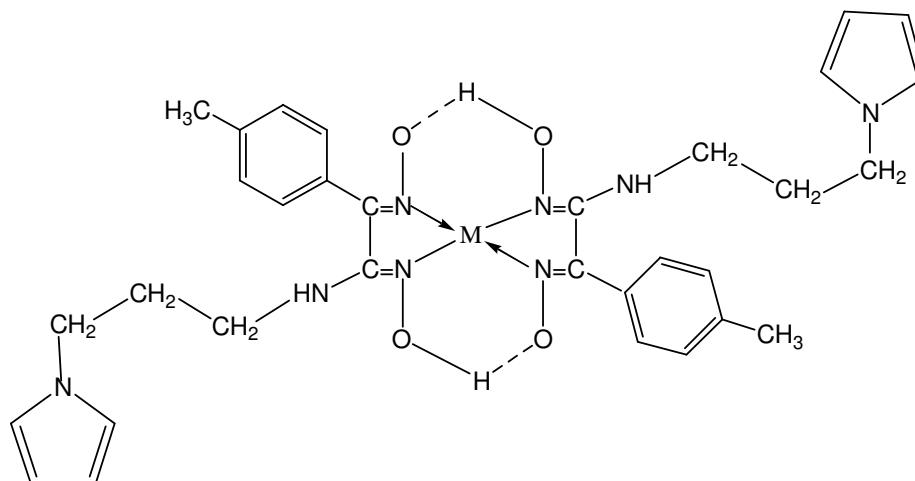
Bileşik Adı	Çözücü	Dalga Boyları ($\lambda_{\text{max.}}$ (nm)) ($\log \epsilon$)			
L_5H_2	DMSO	217(4,87)	265(4,13)	276* (3,86)	319(2,68)
$Co(L_5H)_2 \cdot 2H_2O$	DMSO	219(5,32)	260(4,45)	494*(3,06)	549(2,24)
$Cu(L_5H)_2$	DMSO	232(5,40)	266* (4,17)	518(2,21)	638(1,93)
$Ni(L_5H)_2$	DMSO	229(6,23)	264(5,06)	464(4,22)	568* (2,18)

* =omuz piki

3.2.17. N-[1-(3-Amino propil) imidazol]-*p*-tolilglioksim (L_6H_2) ligandının sentezi:**Şekil 3.17.** L_6H_2 Ligandının Sentezi

6,02 g (20 mmol) 1-(3-Amino propil) imidazol' un 30 ml saf THF' deki çözeltisine 2,02 g (20 mmol) trietilaminin 10 ml saf THF deki çözeltisi ilave edildi. Karışım daima karıştırılarak sıcaklık dışarıdan $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasına kriyostat ile getirildi. Bunun üzerine 4,22 g (20 mmol) *p*-tolilkloroglioksim'in 60 ml saf THF deki çözeltisi, azot atmosferinde devamlı karıştırılan çözeltiye damla damla eklendi ve *p*-tolilkloroglioksim çözeltisini ekleme işlemi 1,5 saat kadar sürdürüldü. Daha sonra çözelti oda koşullarına gelene kadar karıştırılmaya devam edildi. Oluşan trietilamonyumklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Geriye kalan madde metilenklorürde (CH_2Cl_2) çözülerek n-hekzan da çöktürüldü. Bu işlem birkaç kez tekrarlandı. Daha sonra ligand oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Ürün CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, Aseton, THF, DMSO da çözünürken, suda ise çözünmez.

3.2.18. [M(L₆H)₂] Komplekslerinin Sentezi



M: Ni, Cu ve Co.2H₂O

Şekil 3.18. L₆H₂ Ligandının Metal Kompleksleri

1,0 g (3,3 mmol) ligandın 60 ml etilalkoldeki sıcak çözeltisine, 0,34 g (1,65 mmol) NiCl₂.6H₂O, 0,25 g (1,65 mmol) CuCl₂.2H₂O ve 0,34 g (1,65 mmol) CoCl₂.6H₂O metal tuzlarının 30 ml etilalkoldeki çözeltisi azot atmosferinde eklendi. Daha sonra geri soğutucu altında sıcaklık 70-80 °C iken karışım bu sıcaklıkta bir saat süreyle devamlı karıştırıldı. Çözeltinin pH'ı 1,5-3,0 arasındayken %1'lik NaOH'ın etilalkoldeki çözeltisiyle pH 5,0-5,5 aralığına çekildi. Daha sonra oda sıcaklığına düşürülen karışımdan ürün süzüldü. Elde edilen ürün birkaç kez saf su ile yıkandı ve 100 °C de 24 saat vakumlu etüvde kurutulmaya bırakıldı.

Çizelge 1. Ligand ve komplekslerin molekül ağırlıkları, renkleri, bozunma noktaları, verimi, manyetik susseptibilitesi ve elementel analiz sonuçları

Bileşikler	M.A. (g/mol)	Renk	Bozunma Noktası (°C)	Verim (%)	μ _{eff} [B.M]	Elementel Analiz % hesaplanan (bulunan)		
						C	H	N
Ligand (L ₆ H ₂) C ₁₅ H ₁₉ N ₅ O ₂	301	Kirli beyaz	113	62	-	59,81 (59,73)	6,31 (6,19)	23,26 (23,02)
Co(L ₆ H) ₂ C ₃₀ H ₄₀ N ₁₀ O ₆ Co	695	Kahverengi	235	58	3,88	59,81 (59,73)	6,31 (6,19)	23,26 (23,03)
Cu(L ₆ H) ₂ C ₃₀ H ₃₆ N ₁₀ O ₄ Cu	664	Koyu yeşil	157	67	1,72	51,81 (51,52)	5,75 (5,31)	20,14 (20,52)
Ni(L ₆ H) ₂ C ₃₀ H ₃₆ N ₁₀ O ₄ Ni	659	Tuğla kırmızısı	190	70	Dia	54,65 (54,35)	5,46 (5,54)	21,25 (21,92)

Çizelge 2. Ligand ve komplekslerin karakteristik IR bandları (KBr pellets; cm^{-1})

Bileşikler	O-H	N-H	Aliph.C-H	O-H...O	N-O	C=N
L_6H_2	3066-3623	-	2862-2977	-	989	1637
$\text{Co}(\text{L}_6\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3381	3125	2871-2965	-	943	1609
$\text{Cu}(\text{L}_6\text{H})_2$	3392	3129	2859-2954	1766	986	1606
$\text{Ni}(\text{L}_6\text{H})_2$	3367	3126	2865-2954	1771	985	1608

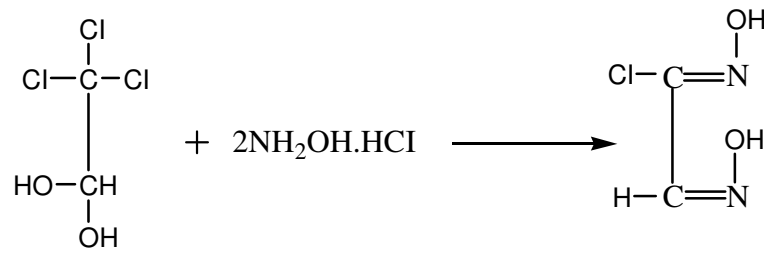
Çizelge 3. Ligand ve komplekslerin karakteristik UV-Vis değerleri (λ/nm)

Bileşik Adı	Çözücü	Dalga Boyları ($\lambda_{\text{max.}}$ (nm)) ($\log \epsilon$)			
L_6H_2	CHCl_3	220(5,56)*	236(4,78)	330*(3,36)	
$\text{Co}(\text{L}_6\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CHCl_3	261(4,23)	290(3,81)	363(2,68)*	730(1,43)*
$\text{Cu}(\text{L}_6\text{H})_2$	CHCl_3	275(5,51)	667 (2,63)	832(1,88)	
$\text{Ni}(\text{L}_6\text{H})_2$	CHCl_3	262(6,12)	328(5,23)	375(4,66)*	710(2,64)

* =omuz piki

3.3.1. Klor Amphi-Gliksim Sentezi

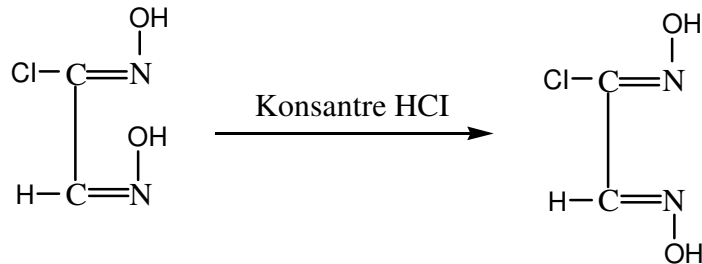
62,5 g (0,9 mol) Hidroksilamin hidroklorür'ün 125 ml sudaki devamlı karıştırılan çözeltisine 48,0 g (0,45 mol) Na_2CO_3 yavaş yavaş ilave edildi. Karışıma 46 g (0,3 mol) kloral hidrat yine çok yavaş porsiyonlar halinde ilave edildi ve çözelti bir gece kendi halinde bekletildi. Derişik çözeltide tabakalar halinde kristaller oluştu. Soğutulan çözeltiye sıcaklık $-5\text{ }^\circ\text{C}$ 'yi aşmayacak şekilde kriyostat ile soğutularak 54,0 g (1,25 mol) NaOH 'in 100 ml sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi. Bu ilave sonunda çözelti rengi sarımsı olup, oldukça fazla miktarda kloroform ayrıldı. Soğutulan çözeltiye 32 ml %98'lik H_2SO_4 yine yavaş yavaş ilave edildiğinde pH 3,5 civarında beyaz renkli bir çökelek oluştu. Oluşan madde nuçeden süzöldü ve kurutuldu. Daha sonra dietileter ile ekstrakte edildi ve dietileter buharlaştırıldığında iğnecikler halinde kristal olarak madde elde edildi ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$). Verim: %63. Madde $150\text{ }^\circ\text{C}$ de gaz çıkararak bozunur.^{80,81}



Şekil 3.19. Klor Amphi Gliksim

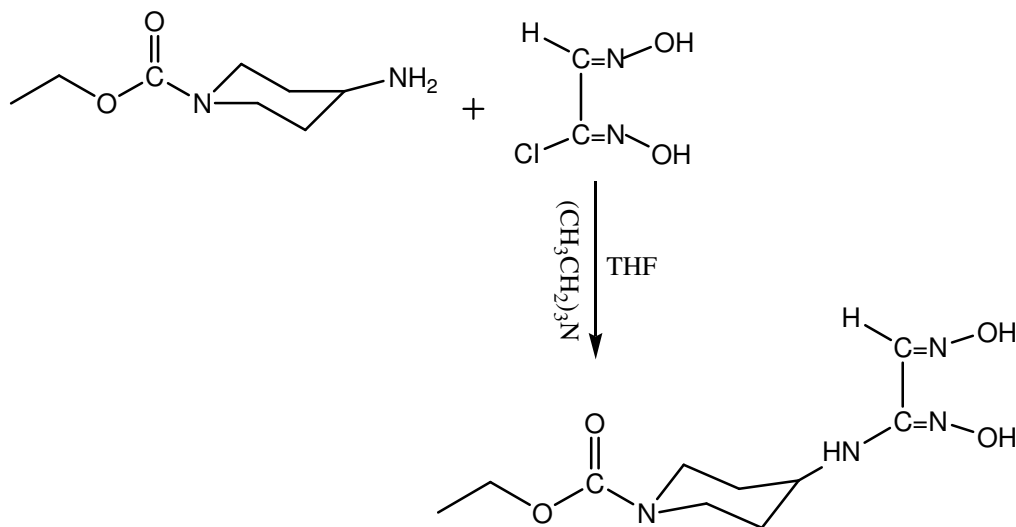
3.3.2. Klor Anti-Gliksim Sentezi

29,4 g (0,24 mol) klor amphi-gliksim 190 ml %36.5'luk HCl 'de çözöldü. Çözönen madde belli bir süre sonra çökmeye başladı. Çökmenin tamamlanması için ortam soğutuldu ve süzöldü ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$). Verim: %75, madde $170\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gaz çıkararak bozunur.⁸¹



Şekil 3.20. Klor Anti Gliksim

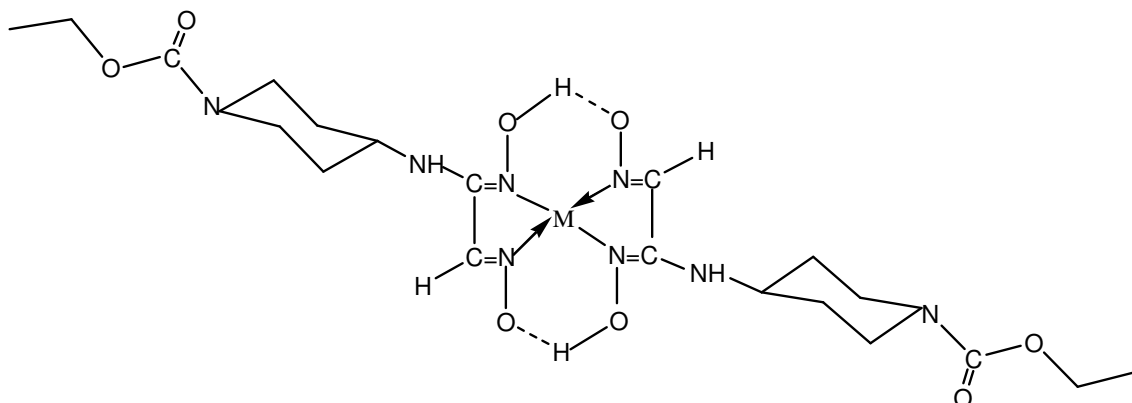
3.3.3. N-(Etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-antiglioksim (L_7H_2) ligandının sentezi:



Şekil 3.21. L_7H_2 Ligandının Sentezi

2,58 g (15,0 mmol) Etil 4-amino-1-piperidin karboksilat' ın 40 ml saf THF' deki çözeltisine 1,52 g (15,0 mmol) trietilaminin 20 ml saf THF deki çözeltisi ilave edildi. Karışım daima karıştırılarak sıcaklık dışarıdan -10 °C ile -15 °C arasına kriyostat ile getirildi. Bunun üzerine 1,84 g (15,0 mmol) Klor-antiglioksim'in 50 ml saf THF deki çözeltisi, azot atmosferinde devamlı karıştırılan çözeltiye damla damla eklendi. Klor-antiglioksim'in çözeltisini ekleme işlemi 1,5 saat kadar sürdürüldü. Daha sonra çözelti oda koşullarına gelene kadar karıştırılmaya devam edildi (20 °C). Çöken trietilamonyumklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözeltideki THF evaporatörde uzaklaştırıldı. Yağ gibi olan ürüne n-hekzan ilave edildi ve iki faz oluştu. Dietil eter konulduğunda kristaller halinde madde çöktü. Kristaller süzüldü ve n-hekzanda yıkandı. Ürün tekrar THF'de çözüldü ve üzerine n-hekzan ilave edilerek buzdolabında çökmeye bırakıldı. Kristaller birgün sonra süzüldü. Daha sonra ligand oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Ürün CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, Aseton, THF, DMSO da çözünür.

3.3.4. [M(L₇H)₂] Komplekslerinin Sentezi



M: Co.2H₂O, Cu ve Ni

Şekil 3.22. L₇H₂ Ligandının Metal Kompleksleri

0,50 g (1,94 mmol) ligandın 25 ml etanoldeki sıcak çözeltisine, 0,230 g (0,97 mmol) NiCl₂.6H₂O, 0,231 g (0,97 mmol) CoCl₂.6H₂O ve 0,165 g (0,97 mmol) CuCl₂.2H₂O metal tuzlarının 10 ml etanoldeki çözeltisi azot atmosferinde eklendi. Çözelti geri soğutucu altında sıcaklık 65-70 °C iken karışım bu sıcaklıkta bir saat sürekli karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına getirilen karışımlardan renkli ürünler süzüldü ve etüvde 70 °C' de yaklaşık 6 saat kurutulmaya bırakıldı. Daha sonra ürünün saf olması için yeniden kristallendirme işlemi yapıldı.

Çizelge 1. Ligand ve komplekslerin molekül ağırlıkları, renkleri, bozunma noktaları, verimi, manyetik susseptibilitesi ve elementel analiz sonuçları

Bileşikler	M.A. (g/mol)	Renk	Bozunma Noktası (°C)	Verim (%)	μ_{eff} [B.M]	Elementel Analiz % hesaplanan (bulunan)		
						C	H	N
Ligand (L ₇ H ₂) C ₁₀ H ₁₈ N ₄ O ₄	258	Sarı	95-103	75	-	46,51 (47,30)	6,98 (7,25)	21,70 (22,06)
Co(L ₇ H) ₂ C ₂₀ H ₃₈ N ₈ O ₁₀ Co	606	Kahverengi	258-260	64	3,94	39,60 (39,24)	6,27 (5,89)	18,48 (17,96)
Cu(L ₇ H) ₂ C ₂₀ H ₃₄ N ₈ O ₈ Cu	578	Yeşil	145-150	67	1,86	41,52 (41,17)	5,88 (5,47)	19,38 (18,62)
Ni(L ₇ H) ₂ C ₂₀ H ₃₄ N ₈ O ₈ Ni	573	Kırmızı	234	72	Dia	41,88 (41,26)	5,93 (5,42)	19,55 (18,98)

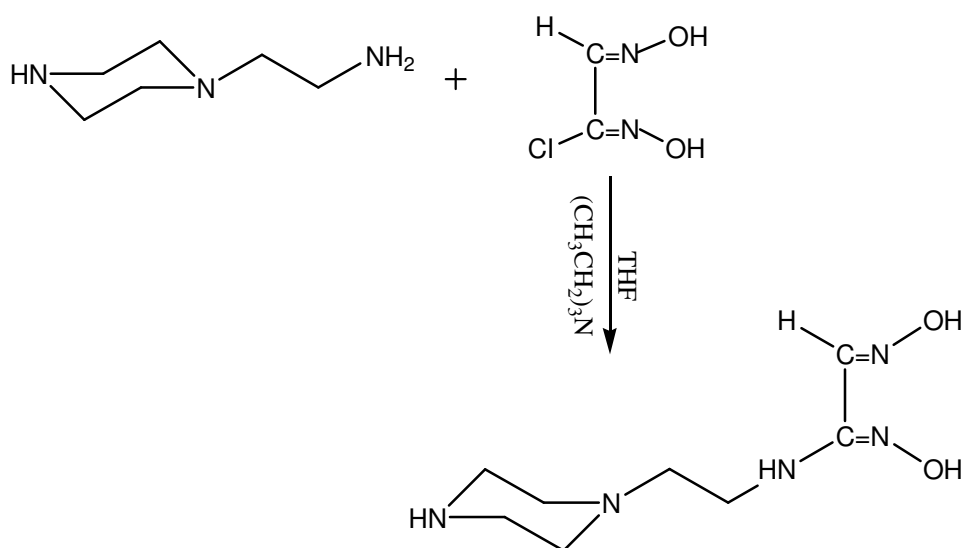
Çizelge 2. Ligand ve komplekslerin karakteristik IR bandları (KBr pellets; cm^{-1})

Bileşikler	O-H	N-H	Aliph.C-H	N-O	C=N	C=O
L_7H_2	3132-3653	-	2859-2935	1004	1606	1674
$\text{Co}(\text{L}_7\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3327-3662	3257	2856-2989	973	1603	1680
$\text{Cu}(\text{L}_7\text{H})_2$	3037-3659	-	2867-2981	967	1593	1680
$\text{Ni}(\text{L}_7\text{H})_2$	3310	-	2865-3010	982	1647	1702

Çizelge 3. Ligand ve komplekslerin karakteristik UV-Vis değerleri (λ/nm)

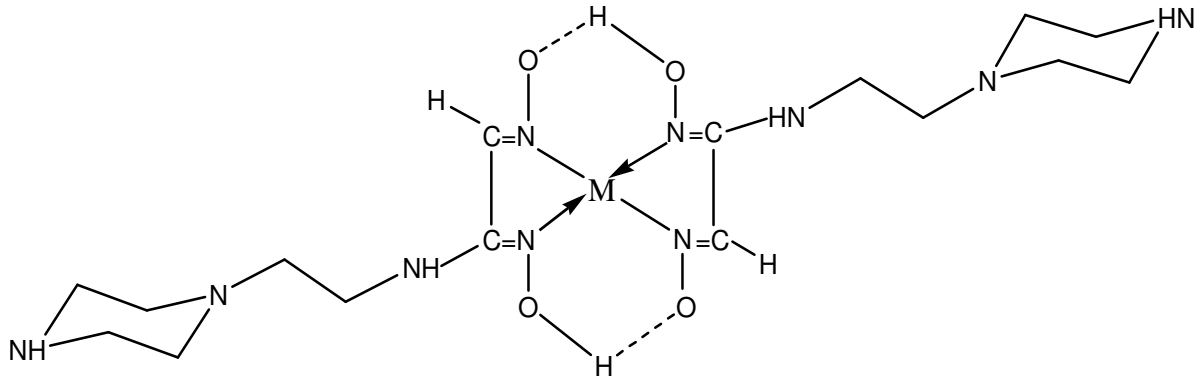
Bileşik Adı	Çözücü	Dalga Boyları ($\lambda_{\text{max.}}$ (nm)) (log ϵ)			
L_7H_2	DMSO	221(4,41)	270(3,07)	293(2,56)	
$\text{Co}(\text{L}_7\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DMSO	233(4,66)	265(4,20)	457(2,04)	680(1,73)
$\text{Cu}(\text{L}_7\text{H})_2$	DMSO	232(5,23)	262(4,18)	432(3,25)*	671(1,43)
$\text{Ni}(\text{L}_7\text{H})_2$	DMSO	218(5,06)	264(4,72)	318(3,12)	554(2,10)

* =omuz piki

3.3.5. N-[1-(2-Aminoetil) piperazin]-antiglikosim (L_8H_2) ligandının sentezi:**Şekil 3.23.** L_8H_2 Ligandının Sentezi

1,95 g (15,0 mmol) 1-(2-Amino etil) piperazin'in 40 ml saf THF' deki çözeltisine 1,52 g (15,0 mmol) trietilaminin 15 ml saf THF deki çözeltisi ilave edildi. Karışım daima karıştırılarak sıcaklık dışarıdan -10 °C ile -15 °C arasına kriyostat ile getirildi. Bunun üzerine 1,84 g (15,0 mmol) Klor-antiglioksim'in 40 ml saf THF deki çözeltisi, azot atmosferinde devamlı karıştırılan çözeltiye damla damla eklendi. Klor-antiglioksim'in çözeltisini ekleme işlemi 1,5 saat kadar sürdürüldü. Daha sonra çözelti oda koşullarına gelene kadar karıştırılmaya devam edildi (20 °C). Çöken trietilamonyumklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözeltideki THF evaporatörde uzaklaştırıldı. Yağ gibi olan ürüne n-hekzan ilave edildi ve iki faz oluştu. Dietil eter konulduğunda kristaller halinde madde çöktü. Kristaller süzüldü ve n-hekzan da yıkandı. Ürün tekrar THF'de çözüldü ve üzerine n-hekzan ilave edilerek buzdolabında çökmeye bırakıldı. Kristaller birgün sonra süzüldü. Daha sonra ligand oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Ürün Etil Alkol, DMF, THF, DMSO da çözünür.

3.3.6. [M(L₈H)₂] Komplekslerinin Sentezi



M: Co.2H₂O, Cu ve Ni

Şekil 3.24. L₈H₂ Ligandının Metal Kompleksleri

0,42 g (1,94 mmol) L₈H₂ ligandının 30 ml etanoldeki sıcak çözeltisine 0,230 g (0,97 mmol) NiCl₂.6H₂O, 0,231 g (0,97 mmol) CoCl₂.6H₂O ve 0,165 g (0,97 mmol) CuCl₂.2H₂O metal tuzlarının 15 ml etanoldeki çözeltisi azot atmosferinde eklendi. Çözelti geri soğutucu altında sıcaklık 65-70 °C iken karışım bu sıcaklıkta bir saat sürekli karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına getirilen karışımlardan renkli ürünler süzüldü ve etüvde 70 °C' de yaklaşık 6 saat kurutulmaya bırakıldı. Daha sonra ürünün saf olması için yeniden kristallendirme işlemi yapıldı.

Çizelge 1. Ligand ve komplekslerin molekül ağırlıkları, renkleri, bozunma noktaları, verimi, manyetik susseptibilitesi ve elementel analiz sonuçları

Bileşikler	M.A. (g/mol)	Renk	Bozunma Noktası (°C)	Verim (%)	μ_{eff} [B.M]	Elementel Analiz % hesaplanan (bulunan)		
						C	H	N
Ligand (L ₈ H) ₂ C ₈ H ₁₇ N ₅ O ₂	219	Beyaz	121-125	80	-	43,83 (44,32)	7,76 (8,15)	31,96 (32,10)
Co(L ₈ H) ₂ C ₁₆ H ₃₆ N ₁₀ O ₆ Co	523	Kahverengi	231-233	71	2,26	36,71 (36,64)	6,88 (6,43)	26,77 (26,38)
Cu(L ₈ H) ₂ C ₁₆ H ₃₂ N ₁₀ O ₄ Cu	492	Siyah	138-143	65	1,82	39,02 (38,74)	6,50 (6,24)	28,45 (27,82)
Ni(L ₈ H) ₂ C ₁₆ H ₃₂ N ₁₀ O ₄ Ni	487	Kırmızı	205-207	68	Dia	39,42 (39,26)	6,57 (6,32)	28,74 (28,36)

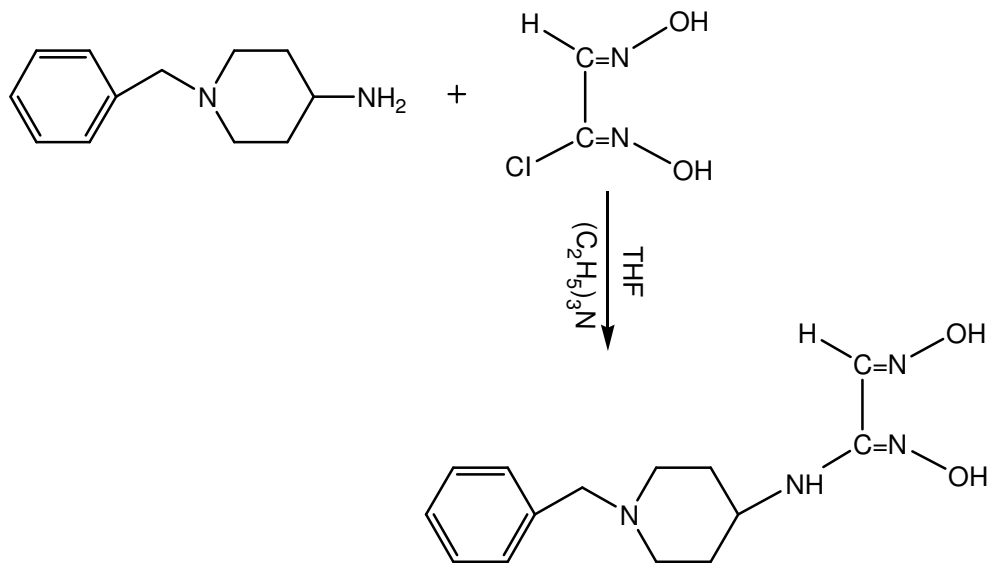
Çizelge 2. Ligand ve komplekslerin karakteristik IR bandları (KBr pellets; cm⁻¹)

Bileşikler	O-H/N-H	Aliph.C-H	O-H...O	N-O	C=N
L ₈ H ₂	3108-3605	2846-2954	-	990	1633
Co(L ₈ H) ₂ .2H ₂ O	3125-3653	2865-2971	1730	970	1621
Cu(L ₈ H) ₂	3078-3623	2847-2966	-	968	1632
Ni(L ₈ H) ₂	3114-3629	2859-2936	-	968	1630

Çizelge 3. Ligand ve komplekslerin karakteristik UV-Vis değerleri (λ/nm)

Bileşik Adı	Çözücü	Dalga Boyları (λ _{max.} (nm)) (logε)			
L ₈ H ₂	DMSO	210(5,44)	243(4,61)	275(3,75)	
Co(L ₈ H) ₂ .2H ₂ O	DMSO	211(5,34)	237(4,21)	276(3,36)	310(3,04) 643(1,89)
Cu(L ₈ H) ₂	DMSO	224(4,75)	240(4,13)	269(3,72)	638(2,03)
Ni(L ₈ H) ₂	DMSO	234(5,19)	273(4,42)	472(3,18)	558(2,14)

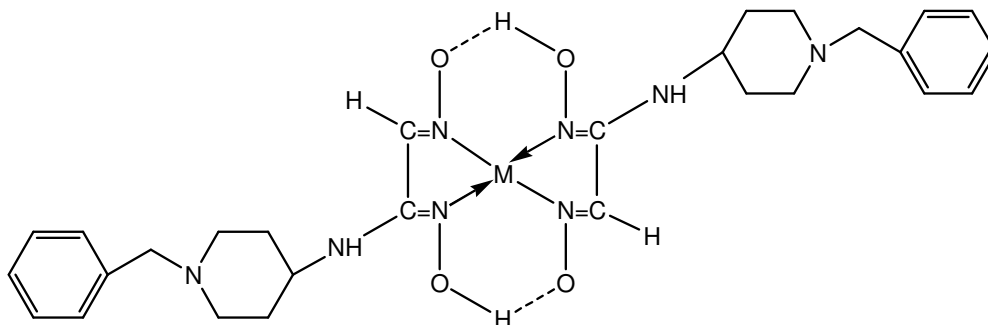
3.3.7. N-(4-amino-1-benzil piperidin)-antiglioksim (L_9H_2) ligandının sentezi:



Şekil 3.25. L_9H_2 Ligandının Sentezi

2,76 g (15,0 mmol) 4-amino-1-benzil piperidin'in 30 ml saf THF' deki çözeltisine 1,51 g (15,0 mmol) trietilaminin 15 ml saf THF deki çözeltisi ilave edildi. Karışım daima karıştırılarak sıcaklık dışarıdan -10 °C ile -15 °C arasına kriyostat ile getirildi. Bunun üzerine 1,85 g (15,0 mmol) Klor-antiglioksim'in 50 ml saf THF deki çözeltisi, azot atmosferinde devamlı karıştırılan çözeltiye damla damla eklendi. Klor-antiglioksim'in çözeltisini ekleme işlemi 1,5 saat kadar sürdürüldü. Daha sonra çözelti oda koşullarına gelene kadar karıştırılmaya devam edildi (20 °C). Çöken trietilamonyumklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözeltideki THF evaporatörde uzaklaştırıldı. Yağ gibi olan ürüne n-hekzan ilave edildi ve iki faz oluştu. Dietil eter konulduğunda kristaller halinde madde çöktü. Kristaller süzüldü ve n-hekzanda yıkandı. Ürün tekrar THF'de çözüldü ve üzerine n-hekzan ilave edilerek buzdolabında çökmeye bırakıldı. Kristaller birgün sonra süzüldü. Daha sonra ligand oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Ürün CH_2Cl_2 , THF, DMSO da çözünür.

3.3.8. [M(L₉H)₂] Komplekslerinin Sentezi



M: Co.2H₂O, Cu ve Ni

Şekil 3.26. L₉H₂ Ligandının Metal Kompleksleri

0,40 g (1,45 mmol) ligandın 30 ml etanoldeki sıcak çözeltisine 0,172 g (0,73 mmol) NiCl₂.6H₂O, 0,172 g (0,73 mmol) CoCl₂.6H₂O ve 0,124 g (0,73 mmol) CuCl₂.2H₂O metal tuzlarının 10 ml etanoldeki çözeltisi azot atmosferinde eklendi. Çözelti geri soğutucu altında sıcaklık 65-70 °C iken karışım bu sıcaklıkta bir saat sürekli karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına getirilen karışımlardan renkli ürünler süzüldü ve etüvde 65 °C' de yaklaşık 5 saat kurutulmaya bırakıldı. Daha sonra ürünün saf olması için yeniden kristallendirme işlemi yapıldı.

Çizelge 1. Ligand ve komplekslerin molekül ağırlıkları, renkleri, bozunma noktaları, verimi, manyetik susseptibilitesi ve elementel analiz sonuçları

Bileşikler	M.A. (g/mol)	Renk	Bozunma Noktası (°C)	Verim (%)	μ_{eff} [B.M]	Elementel Analiz		
						% hesaplanan (bulunan)	C	H
Ligand (L ₉ H ₂) C ₁₄ H ₂₀ N ₄ O ₂	276	Açık Sarı	118-120	82	-	60,86 (60,47)	7,25 (7,04)	20,29 (19,96)
Co(L ₉ H) ₂ C ₂₈ H ₄₂ N ₈ O ₆ Co	645	Kahverengi	189-192	58	2,23	52,09 (51,84)	6,51 (6,34)	17,36 (17,08)
Cu(L ₉ H) ₂ C ₂₈ H ₃₈ N ₈ O ₄ Cu	614	Koyu Yeşil	153-156	65	1,78	54,77 (54,34)	6,19 (5,94)	18,25 (17,92)
Ni(L ₉ H) ₂ C ₂₈ H ₃₈ N ₈ O ₄ Ni	609	Kırmızı	265-268	64	Dia	55,17 (54,96)	6,24 (6,10)	18,39 (18,12)

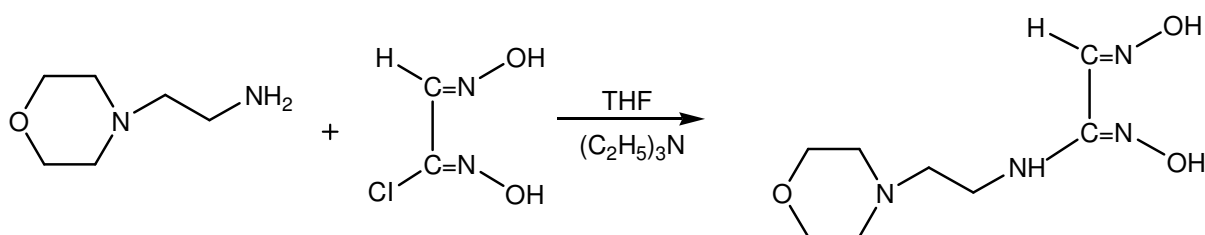
Çizelge 2. Ligand ve komplekslerin karakteristik IR bandları (KBr pellets; cm^{-1})

Bileşikler	O-H/N-H	Aliph.C-H	O-H...O	N-O	C=N
L_9H_2	3114-3564	2821-2941	-	982	1631
$\text{Co}(\text{L}_9\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3102-3611	2853-2927	-	943	1618
$\text{Cu}(\text{L}_9\text{H})_2$	3112-3588	2847-2936	1721	949	1626
$\text{Ni}(\text{L}_9\text{H})_2$	3149-3588	2705-2934	1724	956	1615

Çizelge 3. Ligand ve komplekslerin karakteristik UV-Vis değerleri (λ/nm)

Bileşik Adı	Çözücü	Dalga Boyları ($\lambda_{\text{max.}}$ (nm)) (log ϵ)
L_9H_2	DMSO	233(5,06) 267(4,43) 304(2,23)
$\text{Co}(\text{L}_9\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DMSO	218(4,59) 269(3,83) 288* (3,43) 556(2,84) 657(2,16)
$\text{Cu}(\text{L}_9\text{H})_2$	DMSO	232(5,52) 270(4,30)* 386(4,12)* 420(3,22) 638(2,07)
$\text{Ni}(\text{L}_9\text{H})_2$	DMSO	216(5,46) 265(4,24) 314* (3,86) 446(3,14) 572(2,61)

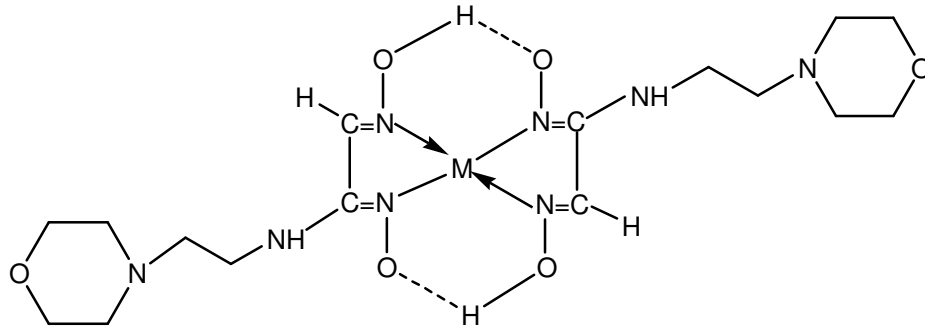
* =omuz piki

3.3.9. N-(4-[2-(Dimetil aminoetil) morfolin]-antiglioksim (L_{10}H_2) ligandının sentezi:**Şekil 3.27.** L_{10}H_2 Ligandının Sentezi

2,37 g (15,0 mmol) 4-[2-(Dimetil aminoetil) morfolin]'nin 30 ml saf THF' deki çözeltisine 1,51 g (15,0 mmol) trietilaminin 15 ml saf THF deki çözeltisi ilave edildi. Karışım daima karıştırılarak sıcaklık dışarıdan $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasına kriyostat ile getirildi. Bunun üzerine 1,85 g (15,0 mmol) Klor-antiglioksim'in 50 ml saf THF deki çözeltisi, azot atmosferinde devamlı karıştırılan çözeltiye damla damla eklendi. Klor-antiglioksim'in çözeltisini ekleme işlemi 1,5 saat kadar sürdürüldü. Daha sonra çözelti oda koşullarına gelene kadar

kariştırılmaya devam edildi (20 °C). Çöken trietilamonyumklorür tuzu süzölerek ayrıldı. Çözeltideki THF evapratörde uzaklaştırıldı. Yağ gibi olan ürüne n-hekzan ilave edildi ve iki faz oluştu. Dietil eter konulduğunda kristaller halinde madde çöktü. Kristaller süzölüdü ve n-hekzanda yıkandı. Ürün tekrar THF’de çözüldü ve üzerine n-hekzan ilave edilerek buzdolabında çökmeye bırakıldı. Kristaller birgün sonra süzölüdü. Daha sonra ligand oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Ürün CH₂Cl₂, THF, DMSO da çözüdür.

3.3.10. [M(L₁₀H)₂] Komplekslerinin Sentezi



M: Co.2H₂O, Cu ve Ni.2H₂O

Şekil 3.28. L₁₀H₂ Ligandının Metal Kompleksleri

0,50 g (2,31 mmol) ligandın 30 ml etanoldeki sıcak çözeltisine 0,275 g (1,16 mmol) NiCl₂.6H₂O, 0,276 g (1,16 mmol) CoCl₂.6H₂O ve 0,197 g (1,16 mmol) CuCl₂.2H₂O metal tuzlarının 10 ml etanoldeki çözeltileri azot atmosferinde eklendi. Çözelti geri soğutucu altında sıcaklık 65-70 °C iken karişım bu sıcaklıkta bir saat sürekli kariştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına getirilen karişımlardan renkli ürünler süzölüdü ve etüvde 65 °C’ de yaklaşık 3 saat kurutulmaya bırakıldı. Daha sonra ürünün saf olması için yeniden kristallendirme işlemleri yapıldı.

Çizelge 1. Ligand ve komplekslerin molekül ağırlıkları, renkleri, bozunma noktaları, verimi, manyetik susseptibilitesi ve elementel analiz sonuçları

Bileşikler	M.A. (g/mol)	Renk	Bozunma Noktası (°C)	Verim (%)	μ_{eff} [B.M]	Elementel Analiz % hesaplanan (bulunan)		
						C	H	N
Ligand (L ₁₀ H ₂) C ₈ H ₁₆ N ₄ O ₃	216	Sarı	123	60	-	44,44 (44,18)	7,40 (7,24)	25,93 (25,56)
Co(L ₁₀ H) ₂ C ₁₆ H ₃₇ N ₈ O ₈ Co	530	Kahverengi	186	61	3,95	36,23 (35,94)	6,98 (6,69)	21,13 (20,86)
Cu(L ₁₀ H) ₂ C ₁₆ H ₃₃ N ₈ O ₆ Cu	497	Koyu Yeşil	264	70	1,87	38,63 (38,42)	6,64 (6,37)	22,53 (22,32)
Ni(L ₁₀ H) ₂ C ₁₆ H ₃₇ N ₈ O ₈ Ni	528	Kırmızı	>300	64	3,02	36,36 (35,86)	7,01 (6,42)	21,21 (20,64)

Çizelge 2. Ligand ve komplekslerin karakteristik IR bandları (KBr pellets; cm⁻¹)

Bileşikler	O-H/N-H	Aliph.C-H	O-H...O	N-O	C=N
L ₁₀ H ₂	3291-3605	2853-2985	-	984	1636
Co(L ₁₀ H) ₂ .2H ₂ O	3078-3629	2865-2964	-	947	1602
Cu(L ₁₀ H) ₂	3096-3612	2865-2989	-	970	1615
Ni(L ₁₀ H) ₂ .2H ₂ O	3042-3659	2835-2930	-	935	1618

Çizelge 3. Ligand ve komplekslerin karakteristik UV-Vis değerleri (λ/nm)

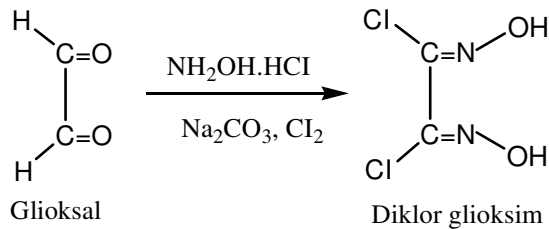
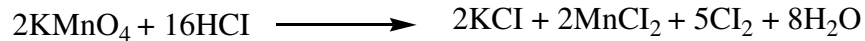
Bileşik Adı	Çözücü	Dalga Boyları (λ _{max} . (nm)) (logε)				
L ₁₀ H ₂	DMSO	242(4,86)	273(3,74)	303(2,16)		
Co(L ₁₀ H) ₂ .2H ₂ O	DMSO	224(5,08)	271(3,84)	542(2,67)	663(2,04)	
Cu(L ₁₀ H) ₂	DMSO	236(5,62)	278(4,28)	436* (3,14)	643(1,98)	
Ni(L ₁₀ H) ₂ .2H ₂ O	DMSO	219(5,34)	268(4,16)	321(3,72)	423(3,24)	582(2,18)

* =omuz piki

3.4.1. Diklorgliksim Sentezi

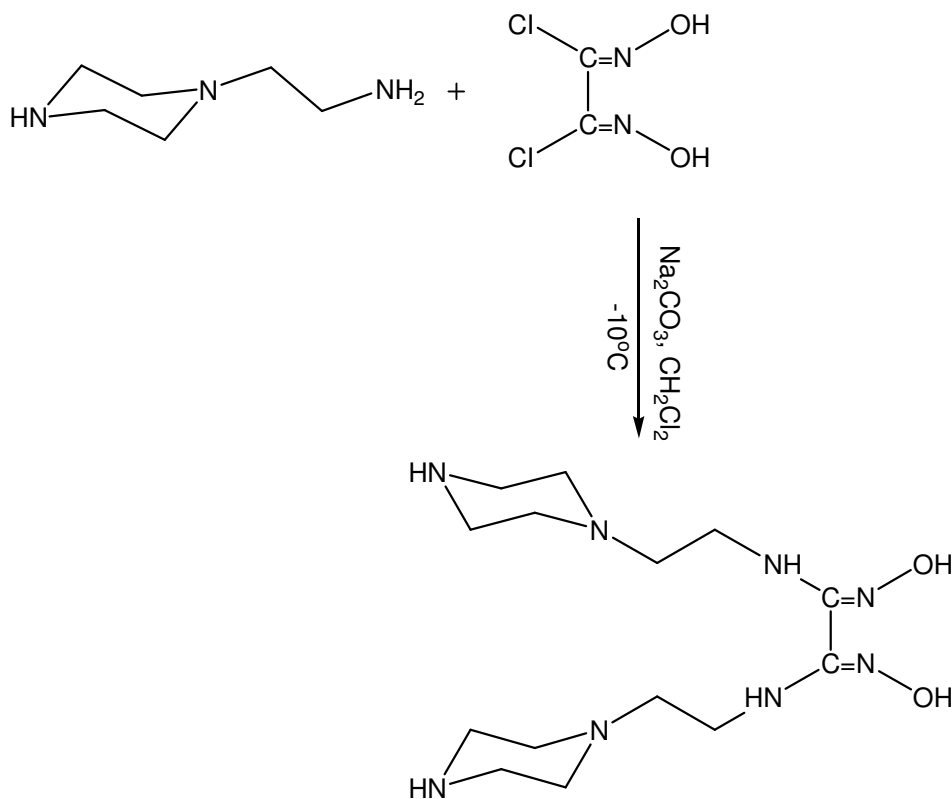
24,0 g Hidroksilamin hidroklorür ($\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$) 50 ml saf suda çözüldü. Bu çözeltiye 18,0 g Sodyum karbonat (Na_2CO_3) azar azar ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra uzun süre manyetik karıştırıcı ile çözelti karıştırıldı. Bu işlem çökelekler tamamen çözününceye kadar devam edildi. Daha sonra bu çözelti kriyostat içine konuldu ve sürekli karıştırılarak $-10\text{ }^\circ\text{C}$ kadar soğutuldu. Sürekli karışan bu çözelti üzerine 28 ml (10 g) glioksal ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$) damla damla ilave edildi. Glioksal ilavesi bittikten sonra oda koşullarında 30 dakika kadar daha karıştırıldı. Sonra karışım bir saat kadar bekletildi. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu (E.N: 177-181).

Daha sonra kurutulan çökelek etanolde çözüldü ve çözünmeyen kısım ayrılıp atıldı. Sonra çözelti içindeki çözücünün hacmi 40 ml kalıncaya kadar uçuruldu. Daha sonra çözelti kristallenmeye bırakıldı. Elde edilen çökelekten 10 g alınıp 200 ml distillenmiş suda süspansiyonu oluşturuldu. Bu süspansiyon sürekli karıştırılarak bir dakika içinde 50 ml (% 36'lık) konsantre HCl ilave edildi. Sonra çökelekler tamamen çözününceye kadar ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra çözelti buz banyosunda soğutuldu ve $0\text{ }^\circ\text{C}$ getirilen karışımın içinden iki saat boyunca Cl_2 gazı geçirildi. Bu süre sonunda ortamda diklor gliksim oluşmaya başladı. Oluşan beyaz renkli çökelek süzüldü. Daha sonra 5x100 ml saf su ile yıkandı ve $120\text{ }^\circ\text{C}$ kurutuldu. Verim: 14 g % 78, E.N: 212-213 $^\circ\text{C}$.



Şekil 3.29. Diklor gliksim sentezi

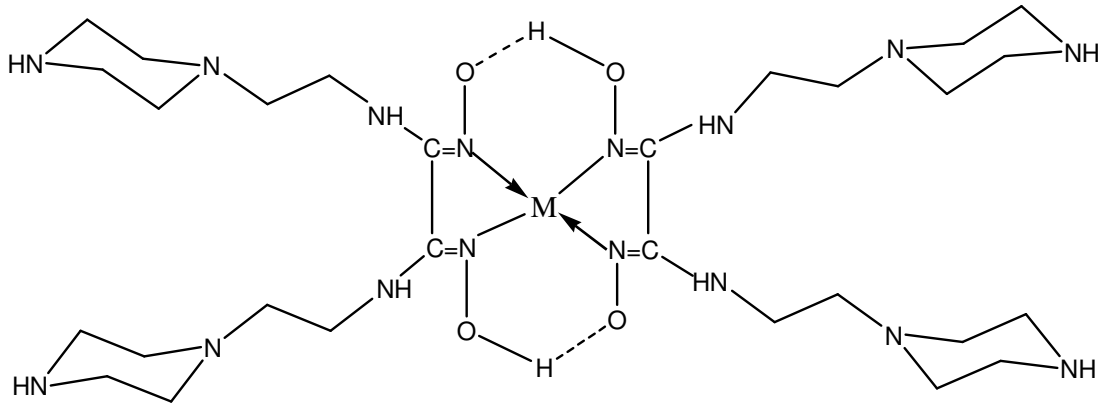
3.4.2. N,N'-Bis[1-(2-Amino etil) piperazin]-antiglioksim ($L_{11}H_2$) ligandının sentezi:



Şekil 3.30. Beklenen $L_{11}H_2$ Ligandının Yapısı

1,65 g (12,8 mmol) 1-(2-Aminoetil) piperazin 50 ml diklor metanda çözündü ve kriyostat içinde $-10^\circ C$ kadar soğutuldu. Bunun üzerine 1,0 g (6.4 mmol) diklor glioksimin 40 ml diklor metandaki çözeltisi ile 3,0 g (28 mmol) sodyum karbonatın 45 ml sudaki çözeltisinin ekstraksiyonu sonucu elde edilen siyanojen-di-N-oksit çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon $-10^\circ C$ de 10 saat kadar karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım oda koşullarına gelene kadar karıştırıldı ve karışım evaporatörde hacmi 50 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Daha sonra bunun üzerine dietil eter ilavesiyle çöktürülmeye çalışıldı, ancak madde yağimsı olduğu için saflaştırılamadı.

3.4.3. [M(L₁₁H)₂] Komplekslerinin Sentezi



M: Co.2H₂O, Cu ve Ni.2H₂O

Şekil 3.31. L₁₁H₂ Ligandının Metal Kompleksleri

L₁₁H₂ ligandını saf olarak elde edilmediği için metal kompleksleri ligand kullanmadan sentezlendi. Bunun için 0,50 g (3,2 mmol) diklor glioksim 20 ml etil alkolde çözündü. Bundan üç farklı çözelti hazırlandı. Bu üç ayrı çözelti üzerine 0,38 g (1,6 mmol) NiCl₂.6H₂O, 0,38 g (1,6 mmol) CoCl₂.6H₂O ve 0,27 g (1,6 mmol) CuCl₂.2H₂O metal tuzlarının 10 ml etanoldeki çözeltisi azot atmosferinde eklendi. Daha sonra bu çözeltiler üzerine 1,1 g (8,5 mmol) 1-(2-Amino etil) piperazin maddesinin 20 ml etilalkolde çözünmüş çözeltileri damla damla ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında sıcaklık 65-70 °C iken karışım bu sıcaklıkta bir saat sürekli karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına getirilen karışımlardan renkli ürünler süzüldü. Metal kompleksleri dietil eter ile n-hekzanda yıkandı ve etüvde 65 °C’de yaklaşık 3 saat kurutulmaya bırakıldı. Daha sonra ürünün saf olması için yeniden kristallendirme işlemi yapıldı.

Çizelge 1. Komplekslerin molekül ağırlıkları, renkleri, bozunma noktaları, verimi, manyetik susseptibilitesi ve elementel analiz sonuçları

Bileşikler	M.A. (g/mol)	Renk	Bozunma Noktası (°C)	Verim (%)	μ_{eff} [B.M]	Elementel Analiz % hesaplanan (bulunan)		
						C	H	N
Co(L ₁₁ H) ₂ C ₂₈ H ₆₂ N ₁₆ O ₆ Co	777	Kahverengi	>300	58	4,28	43,24 (42,93)	7,98 (7,60)	28,83 (28,56)
Cu(L ₁₁ H) ₂ C ₂₈ H ₅₈ N ₁₆ O ₄ Cu	745	Yeşil	178-181	63	1,84	45,10 (44,81)	7,79 (7,48)	30,06 (29,82)
Ni(L ₁₁ H) ₂ C ₂₈ H ₆₂ N ₁₆ O ₆ Ni	777	Tuğla Kırmızısı	>300	64	2,84	43,24 (43,08)	7,98 (7,61)	28,82 (28,07)

Çizelge 2. Komplekslerin karakteristik IR bandları (KBr pellets; cm⁻¹)

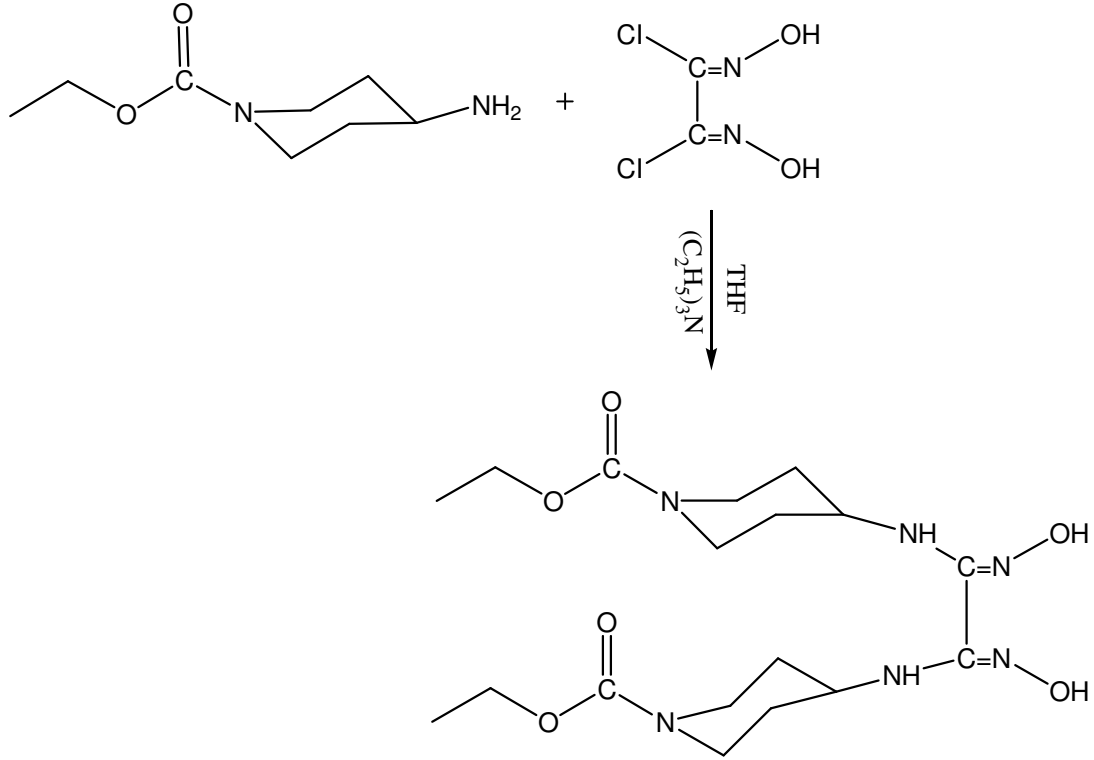
Bileşikler	O-H/N-H	Aliph.C-H	O-H...O	N-O	C=N
Co(L ₁₁ H) ₂ .2H ₂ O	3054-3653	2835-2964	-	982	1624
Cu(L ₁₁ H) ₂	3048-3623	2847-2960	-	982	1618
Ni(L ₁₁ H) ₂ .2H ₂ O	3037-3647	2850-2925	-	997	1627

Çizelge 3. Ligand ve komplekslerin karakteristik UV-Vis değerleri (λ/nm)

Bileşik Adı	Çözücü	Dalga Boyları (λ _{max.} (nm)) (logε)			
Co(L ₁₁ H) ₂ .2H ₂ O	DMSO	286(4,62)	346(3,21)	427(2,06)	638(1,84)
Cu(L ₁₁ H) ₂	DMSO	276 (4,18)	350* (3,83)	372(3,26)	445(2,74) 641(2,03)
Ni(L ₁₁ H) ₂ .2H ₂ O	DMSO	273(4,73)	361* (4,30)	419(3,30)	562(2,13)

* =omuz piki

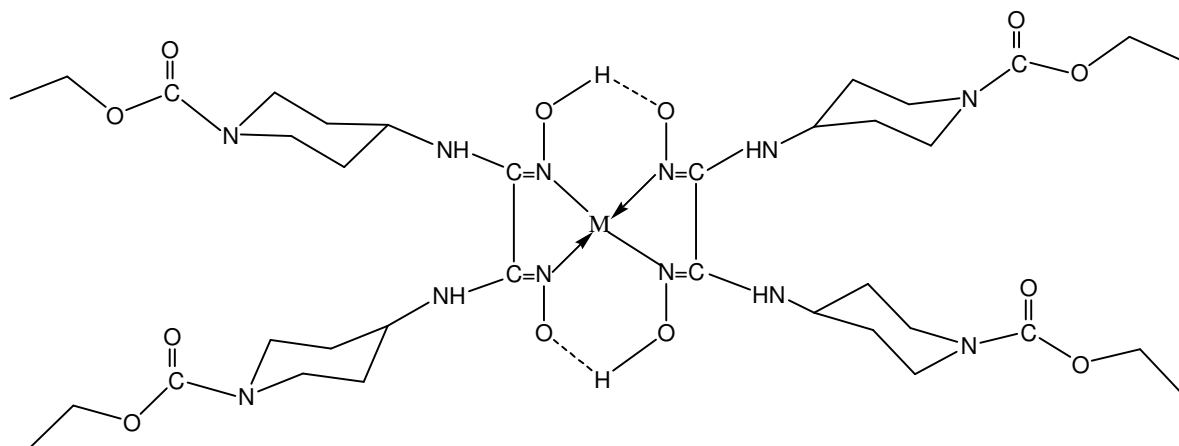
3.4.4. N,N'-Bis(Etil-4-amino-1-piperidin karbosilat)-antiglioksim (L₁₂H₂) ligandının sentezi:



Şekil 3.32. L₁₂H₂ Ligandının Yapısı

1,75 g (10 mmol) Etil 4-amino-1-piperidin karboksilat'ın 20 ml saf THF' deki çözeltisine yaklaşık 1,1 g (10 mmol) trietilaminin 10 ml saf THF deki çözeltisi ilave edildi. Karışım daima karıştırılarak sıcaklık dışarıdan -10 °C ile -15 °C arasına kriyostat ile getirildi. Bunun üzerine 0,8 g (5.1 mmol) dikloro glioksim'in 50 ml saf THF deki çözeltisi, azot atmosferinde devamlı karıştırılan çözeltiye damla damla eklendi. Dikloro glioksim çözeltisini ekleme işlemi 1,5 saat kadar sürdürüldü. Çözelti bu koşullarda bir saat daha karıştırıldı. Daha sonra çözelti oda koşullarına gelene kadar karıştırılmaya devam edildi. Oluşan trietilamonyumklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Geriye kalan madde metilenklorürde (CH₂Cl₂) çözülerek n-hekzanda çöktürüldü. Bu işlem birkaç kez tekrarlandı. Daha sonra ligand oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Ürün CH₂Cl₂, THF, DMSO da çözünürken, suda çözünmez.

3.4.5. [M(L₁₂H)₂] Komplekslerinin Sentezi



M: Co.2H₂O, Cu ve Ni.2H₂O

Şekil 3.33. L₁₂H₂ Ligandının Metal Kompleksleri

1,0 g (2.4 mmol) L₁₂H₂ ligandının 40 ml etanoldeki sıcak çözeltisine, 0,29 g (1,2 mmol) NiCl₂.6H₂O, 0,29 g (1,2 mmol) CoCl₂.6H₂O ve 0,20 g (1,2 mmol) CuCl₂.2H₂O metal tuzlarının 15 ml etanoldeki çözeltisi azot atmosferinde eklendi. Çözelti geri soğutucu altında sıcaklık 65-70 °C iken karışım bu sıcaklıkta bir saat sürekli karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına getirilen karışımlardan renkli ürünler süzüldü. Ürün soğuk etil alkol, dietil eter ve hekzan ile yıkandı. Elde edilen ürün etüvde 65 °C’de yaklaşık dört saat kurutulmaya bırakıldı. Daha sonra ürünün saf olması için yeniden kristallendirme işlemi yapıldı.

Çizelge 1. Ligand ve komplekslerin molekül ağırlıkları, renkleri, bozunma noktaları, verimi, manyetik susceptibilitesi ve elementel analiz sonuçları

Bileşikler	M.A. (g/mol)	Renk	Bozunma Noktası (°C(dec.))	Verim (%)	μ _{eff} [B.M]	Elementel Analiz % hesaplanan (bulunan) C H N		
Ligand (L ₁₂ H ₂) C ₁₈ H ₃₂ N ₆ O ₆	428	Açık Sarı	123	48	-	50,47 (50,13)	7,48 (7,20)	13,08 (12,92)
Co(L ₁₂ H) ₂ C ₃₆ H ₆₆ N ₁₂ O ₁₄ Co	949	Kahverengi	193	56	3,96	45,52 (45,28)	6,95 (6,68)	17,70 (17,48)
Cu(L ₁₂ H) ₂ C ₃₆ H ₆₂ N ₁₂ O ₁₂ Cu	918	Koyu yeşil	231	48	1,89	47,06 (46,84)	6,75 (6,43)	18,30 (18,12)
Ni(L ₁₂ H) ₂ C ₃₆ H ₆₆ N ₁₂ O ₁₄ Ni	949	Tuğla kırmızısı	168	52	2,93	45.52 (44.97)	6.95 (6.56)	17.70 (17.23)

Çizelge 2. Ligand ve komplekslerin karakteristik IR bandları (KBr pellets; cm^{-1})

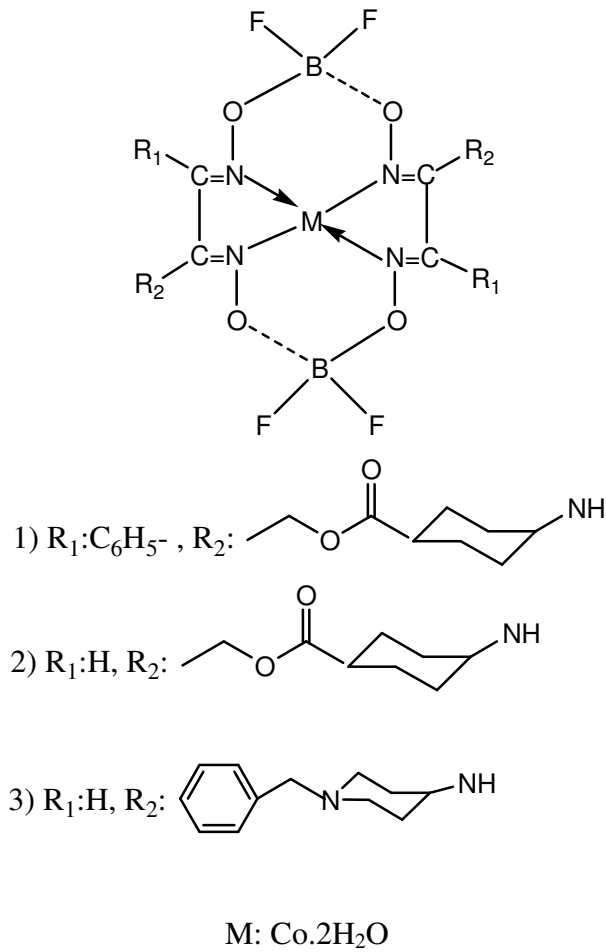
Bileşikler	O-H/N-H	Aliph.C-H	N-O	C=O	C=N
L_{12}H_2	3114-3605	2859-2977	974	1697	1656
$\text{Co}(\text{L}_{12}\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3042-3623	2871-2983	967	1675	1645
$\text{Cu}(\text{L}_{12}\text{H})_2$	3078-3641	2847-2977	939	1674	1648
$\text{Ni}(\text{L}_{12}\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3125-3594	2865-2983	970	1683	1650

Çizelge 3. Ligand ve komplekslerin karakteristik UV-Vis değerleri (λ/nm)

Bileşik Adı	Çözücü	Dalga Boyları ($\lambda_{\text{max.}}$ (nm)) ($\log \epsilon$)				
L_{12}H_2	DMSO	226(5,08)	272(4,36)	336(2,18)		
$\text{Co}(\text{L}_{12}\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DMSO	236(5,22)	263(4,42)	317(4,01)	456(3,17)	642(2,38)
$\text{Cu}(\text{L}_{12}\text{H})_2$	DMSO	230(5,43)	264(4,76)	328*(3,28)	685(2,04)	
$\text{Ni}(\text{L}_{12}\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DMSO	231(5,16)	261(4,56)	326*(3,38)	598(2,14)	

* =omuz piki

3.5. Bazı $[\text{Co}(\text{L}_x\text{BF}_2)_2]$ Komplekslerinin Sentezi



Şekil 3.34. $[\text{Co}(\text{L}_x\text{BF}_2)_2]$ Metal Kompleksleri

0,5 g (0,66 mmol) $[\text{Co}(\text{L}_1\text{H})_2.2\text{H}_2\text{O}]$, 0,5 g (0,83 mmol) $[\text{Co}(\text{L}_7\text{H})_2.2\text{H}_2\text{O}]$ ve 0,5 g (0,78 mmol) $[\text{Co}(\text{L}_9\text{H})_2.2\text{H}_2\text{O}]$ kompleksleri 50 ml distillenmiş asetonitril içinde çözüldü ve oda koşullarında azot gazı ortamında karıştırıldı. Daha sonra bu karışımların üzerine aşırı miktarda (yaklaşık 0.5 ml) bor-trifloro etarat kompleksi ($\text{BF}_3.\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) ilave edildi ve karışımlar sürekli karıştırıldı. Daha sonra bu karışımların renklerinin kırmızıya döndüğü görüldü ve sonra bu karışımlar oda koşullarında 30 dakika daha karıştırıldı. Daha sonra çözücülerini evaporatörde uçuruldu. Geri kalan kırmızı renkli ürünler 5-10 ml asetonitrilde çözüldü ve daha iyi çökmesi için $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 'de çöktürülmeye bırakıldı. Daha sonra ürün süzüldü ve asetonitril ile dietileterde yıkandı. Daha sonra numuneler vakumda kurumaya bırakıldı.

Çizelge 1. BF₂ gruplarını içeren komplekslerin molekül ağırlıkları, renkleri, bozunma noktaları, verimleri ve elementel sonuçları

Bileşikler	M.A. (g/mol)	Renk	Bozunma Noktası (°C(dec.))	Verim (%)	Elementel Analiz % hesaplanan (bulunan) C H N		
Co(L ₁ .BF ₂) ₂ C ₃₂ H ₄₄ N ₈ O ₁₀ Co.BF ₂	808	Kırmızı	174	28	47,52 (46,63)	5,45 (4,86)	13,86 (12,96)
Co(L ₇ .BF ₂) ₂ C ₂₀ H ₃₆ N ₈ O ₁₀ Co.BF ₂	653	Kırmızı	225	32	36,75 (35,84)	5,51 (5,06)	17,15 (16,61)
Co(L ₉ .BF ₂) ₂ C ₂₈ H ₄₀ N ₈ O ₆ Co.BF ₂	692	Koyu Kırmızı	168	34	48,55 (47,96)	5,78 (5,21)	16,18 (15,72)

Çizelge 2. Komplekslerin karakteristik IR bandları (KBr pellets; cm⁻¹)

Bileşikler	O-H/N-H	Aliph.C-H	B-O	B-F	N-O	C=N
Co(L ₁ BF ₂) ₂	3031-3665	2918-2985	1121	881	1036	1658
Co(L ₇ BF ₂) ₂	3499-3694	2882-2986	1154	875	1053	1643
Co(L ₉ BF ₂) ₂	3120-3665	2853-2954	1121	917	956	1635

Çizelge 3. Ligand ve komplekslerin karakteristik UV-Vis değerleri (λ/nm)

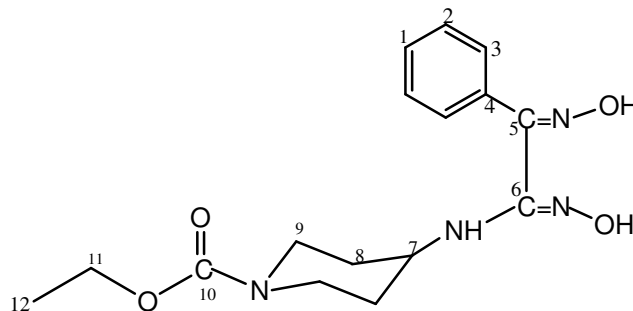
Bileşik Adı	Çözücü	Dalga Boyları (λ _{max} . (nm))					
Co(L ₁ BF ₂) ₂	C ₂ H ₅ OH	250	261	288	372*	473	685
Co(L ₇ BF ₂) ₂	C ₂ H ₅ OH	258	343	480*	661		
Co(L ₉ BF ₂) ₂	C ₂ H ₅ OH	231	264*	328	342	674	
	DMSO	243	268	285*	474	721	

* =omuz piki

BÖLÜM:4

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. N-(Etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-fenilglioksim (L_1H_2) ligandı



Şekil 4.1. L_1H_2 Ligandı

Bölüm 3'te N-(Etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-fenilglioksim (L_1H_2) ligandı sentezlendi. Literatürde rastlanılmayan bu ligadın yapısı çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu ligandın elementel analiz sonuçlarının deneysel değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerlerin sonuçları önerilen yapıyı desteklemektedir.

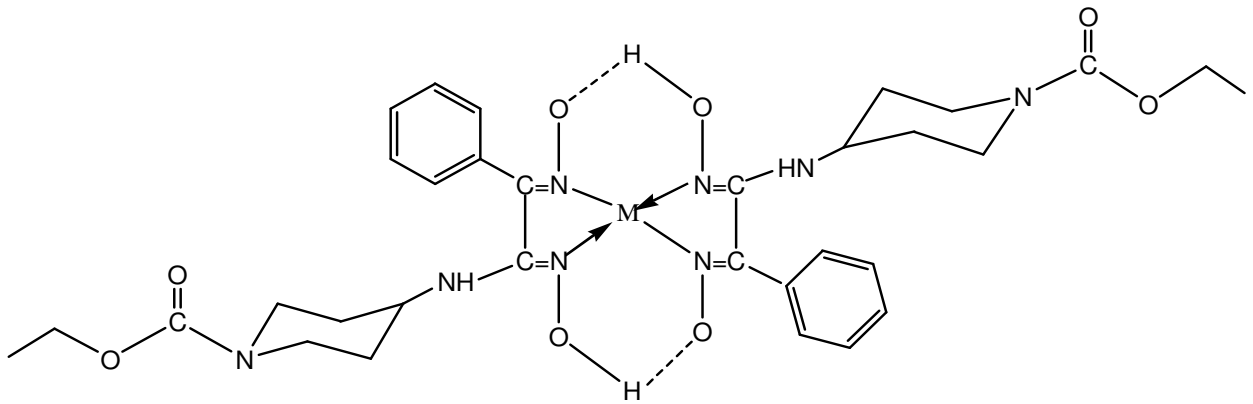
L_1H_2 ligandının IR spektrumu KBr diskleriyle alındı. Bu *vic*-dioksim ligandının IR spektrumunda $3090-3671\text{ cm}^{-1}$ de görülen geniş yayvan spektrum anti durumundaki serbest $\nu(\text{O-H})$ grublarının varlığını gösterir. Karakteristik $\nu(\text{N-H})$ grubuna ait olan pik ise $\nu(\text{O-H})$ piki içinde yer almıştır. Bununla birlikte; aromatik $\nu(\text{C-H})$, $\nu(\text{N-O})$ ve $\nu(\text{C=O})$ spektrumları sırasıyla $2860-2982\text{ cm}^{-1}$, 1000 cm^{-1} ve 1675 cm^{-1} gözlemlenmiştir. Ayrıca *vic*-dioksimler için karakteristik olan $\nu(\text{C=N})$ grubuna ait gerilme bandı 1639 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Bu değerler literatürle uyum içindedir.^{66,82}

L_1H_2 ligandının CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, N-OH protonlarının anti formunda birer singlet halinde 10,70 (1H) ve 9,56 (1H) ppm de kimyasal kayma değeri gözlemlenmiştir. Bunun yanında N-H protonunun kimyasal kayma değeri 5,26 (1H) ppm de singlet olarak görülmüştür. Bu kimyasal değerler, D_2O çözeltisi ilavesiyle kaybolmaktadır. N-OH protonlarında iki ayrı kimyasal kayma değerinin gözlenmesi, *anti*-formundaki oksim gruplarına farklı sübstitüentlerin bağlı olduğunu gösterir.^{83a,b} Ayrıca Ar-CH protonlarının kayma değerleri 7,65-7,80 (2H) ppm de singlet pikleri ve 7,35-7,45 (3H) ppm de singlet pikleri, O-CH₂ ve NH-CH protonlarının kayma değerleri 3,80-4,22 (3H) ppm de multipler pikleri, N-CH₂ protonlarının kayma değerleri 2,52-2,70 (4H) ppm de triplet pikleri, C-CH₃ protonlarının kayma değerleri 1,20-1,45 (3H) ppm de multipler pikleri ve Cyc-

CH₂ protonlarının kayma değerleri 0.80-0.98 (4H) ppm de multiplet pikleri görünmüştür. Bütün bu ¹H-NMR spektrumları önerilen yapıyı desteklemektedir.

L₁H₂ ligandının ¹³C-NMR sonuçları (CDCl₃, TMS, δ ppm): C₁(128,3), C₂(129,5), C₃(130,0), C₄(130,2), C₅(151,1), C₆(149,0), C₇(50,2), C₈(33,4), C₉(42,6), C₁₀(156,6), C₁₁(61,5) ve C₁₂(14,6). L₁H₂ ligandının ¹³C-NMR spektrumuna bakıldığında 155,6 ve 149,0 ppm de oksim grublarından kaynaklanan iki kimyasal kayma değeri gözlenmesi yapının *anti*-formunda olduğunu gösterir.^{83a,b}

4.2. L₁H₂ Ligandının Metal Kompleksleri



M: Ni, Cu ve Co.2H₂O

Şekil 4.2. L₁H₂ Ligandının Metal Kompleksleri

L₁H₂ ligandının CoCl₂.6H₂O, CuCl₂.2H₂O ve NiCl₂.6H₂O metal tuzları ile Bölüm 3'te verildiği üzere reaksiyonu sonucunda M(L₁H)₂ ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bu metal komplekslerinde metal-ligand oranı 1:2 dir. Ni(II) kompleksinin IR spektrumuna baktığımızda 3351-3576 cm⁻¹ de ortaya çıkan gerilme titreşimleri hidrojen bağının varlığını gösterir.^{84a,b} Co(II) kompleksinde hidrojen bağına ait eğilme titreşimleri 1772 cm⁻¹ de görülürken, Cu(II) kompleksinde ise bu gerilme titreşimleri olarak 3120-3558 cm⁻¹ de görüldü. Ligand da ν(O-H) piki içinde gözlenmeyen ν(N-H) piki, Co(II) kompleksi için 3285 ve Ni(II) kompleksi için 3299 cm⁻¹ de gözlenirken, Cu(II) kompleksi için ν(O-H) içinde yer alması, ν(N-H) protonlarının ayrılmadığını ve ligand da 1639 cm⁻¹ de gözlenen ν(C=N) grubuna ait piklerin Co(II) kompleksi için 1596 cm⁻¹, Cu(II) kompleksi için 1618 cm⁻¹ ve Ni(II) kompleksi için 1609 cm⁻¹ civarına kayması metalin oksim azotu üzerinde N,N' şelat oluşturduğunu göstermektedir.^{82,85} Ayrıca ν(N-O) grubuna ait titreşim bandının komplekslerde liganda nazaran daha düşük frekansa kayarken, ν(C=O)

grubunda bunun aksine bir durum görülmüştür. Bunun yanında Co(II) kompleksinde $3108-3630\text{ cm}^{-1}$ de yayvan ve şiddetli $\nu(\text{O-H})$ pikinin görülmesi yapıda su bulunduğunun işaretidir.

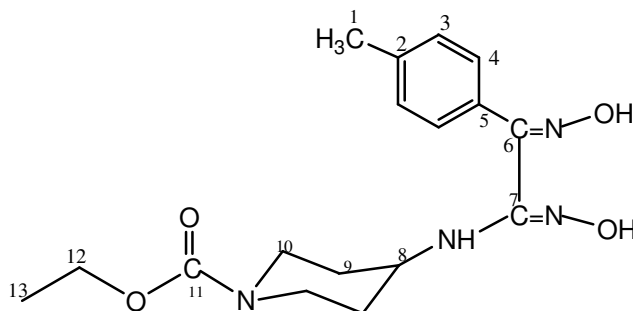
Ni(II) kompleksinin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; $\text{O-H}\cdots\text{O}$ protonları 15,20 (2H) ppm de singlet, N-H protonları 4,64 (2H) ppm de singlet, Ar-CH protonları 7,38 (6H) ve 7,54 (4H) ppm de birer singlet, O-CH_2 ve NH-CH protonları 3,72-4,15 (6H) ppm de multiplet, N-CH_2 protonları 2,50-2,65 (8H) ppm de triplet, C-CH_3 protonları 1,22-1,26 (6H) ppm de multiplet ve Cyc-CH_2 protonları 1,81-1,84 (8H) ppm de triplet olarak görülmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; L_1H_2 ligandın da gözlenmeyen ve Ni(II) kompleksinde 15.20 (2H) ppm de ortaya çıkan pikin molekül içi hidrojen köprüsünün ($\text{O-H}\cdots\text{O}$) oluştuğunu gösterir.^{83b, 86}

Ni(II) kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ sonuçları (CDCl_3 , TMS, δ ppm): $\text{C}_1(128,8)$, $\text{C}_{2,3}(128,9)$, $\text{C}_4(130,0)$, $\text{C}_5(149,2)$, $\text{C}_6(143,6)$, $\text{C}_7(51,4)$, $\text{C}_8(33,7)$, $\text{C}_9(42,3)$, $\text{C}_{10}(155,3)$, $\text{C}_{11}(61,4)$ ve $\text{C}_{12}(14,6)$.

L_1H_2 ligandının Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri, elementel analiz sonuçları ve $^1\text{H-NMR}$, IR spektrumlarında hidrojen köprülerinin ($\text{O-H}\cdots\text{O}$) gözlenmesi nedeniyle Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri kare düzlem yapıları oluştururken, buna karşılık Co(II) kompleksinde eksenel doğrultudan H_2O ligandlarının koordinasyona girmesi ile oktahedral geometri yapısı meydana gelir.^{60, 87}

L_1H_2 ligandı ve Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin elektronik spektrumlarında hem (C=N) grubunda ve benzen halkasında bulunan çift bağlardaki $\pi\rightarrow\pi^*$, $n\rightarrow\pi^*$ geçişleri hem de ligand metal arasındaki π elektronlarının etkileşimlerinin artması yük-transfer geçişlerini artırdığı için 209-315 nm aralığında bantlar görüldü. Bu da ya ligandan metale ya da metalden liganda elektron transferinin olduğunu gösterir.⁸⁷ Etil alkol çözücüsü içinde 436-703 nm aralığında zayıf d-d geçişlerinden dolayı bantların görülmesi ligandın metalle bağlandığını gösterir. Bu absorpsiyon bantları Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri için tipik olarak kare düzlem yapıda olduğunu gösterir.^{89, 90} Ni(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri diamanyetik ve bu değer kompleksin metal iyonunun d^8 halinde olduğunu, Cu(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri 1,81 B.M olup, tek elektron için olan değerle de uyum içinde olması bu iki metal kompleksinin geometrilerinin kare düzlem olduğunu gösterir. Co(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri 4,36 B.M çıkması ve kompleksin IR ve elementel analiz sonuçları bu komplekse koordine olmuş iki H_2O molekülünün olduğunu göstermiştir. Bunun yanında $\text{O-H}\cdots\text{O}$ bandının gözlenmesi Co(II) kompleksinin geometrisi oktahedral yapıda olduğu söylenebilir.^{83b}

4.3. N-(Etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-*p*-tolilglioksim (L_2H_2) ligandı



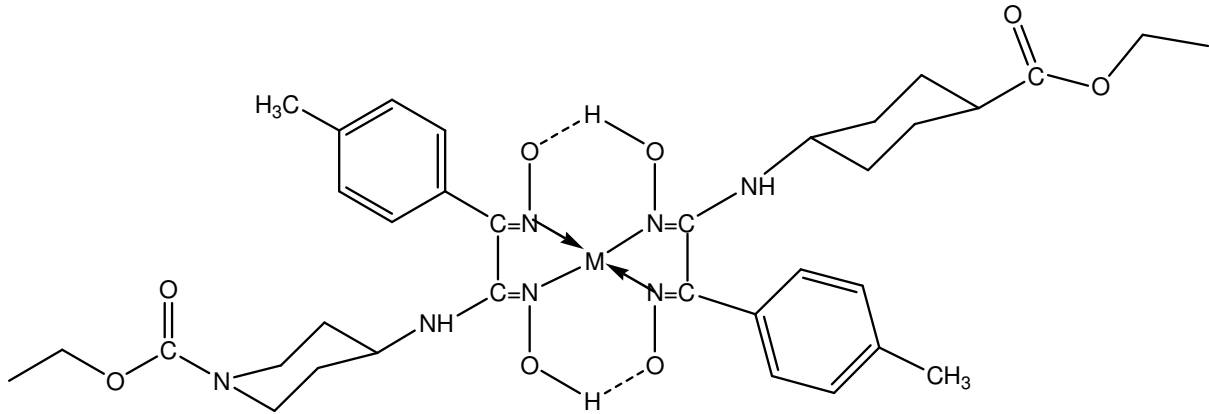
Şekil 4.3. L_2H_2 Ligandı

Bölüm 3'te N-(Etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-*p*-tolilglioksim (L_2H_2) ligandı sentezlendi. Literatürde rastlanılmayan bu ligadın yapısı çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu ligandın elementel analiz sonuçlarının deneysel değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerlerin sonuçları önerilen yapıyı desteklemektedir.

L_2H_2 ligandının IR spektrumu KBr diskleriyle alındı. Bu *vic*-dioksim ligandının IR spektrumunda $3096-3511\text{ cm}^{-1}$ de görülen geniş yayvan bir spektrum anti durumundaki serbest $\nu(\text{O-H})$ grublarının varlığını gösterir. Karakteristik $\nu(\text{N-H})$ grubuna ait olan pik ise $\nu(\text{O-H})$ piki içinde yer almıştır. Bununla birlikte; aromatik $\nu(\text{C-H})$, $\nu(\text{N-O})$ ve $\nu(\text{C=O})$ spektrumları sırasıyla $2864-2982\text{ cm}^{-1}$, 994 cm^{-1} ve 1683 cm^{-1} gözlemlenmiştir. Ayrıca *vic*-dioksimler için karakteristik olan $\nu(\text{C=N})$ grubuna ait gerilme bandı 1647 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Bu değerler literatürle uyum içindedir.^{66,82}

L_2H_2 ligandının DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, N-OH protonlarının anti formunda dublet olarak 8,27 ve 8,29 (2H) ppm de kimyasal kayma değeri gözlemlenmiştir. Bunun yanında N-H protonunun kimyasal kayma değeri 5,52-5,54 (1H) ppm de dublet olarak görülmüştür. Bu kimyasal değerler, D_2O çözeltisi ilavesiyle kaybolmaktadır. N-OH protonlarında iki ayrı kimyasal kayma değerinin gözlenmesi, *anti*-formundaki oksim gruplarına farklı süstitüentlerin bağlı olduğunu gösterir.⁸³ Ayrıca Ar-CH protonlarının kayma değerleri 7,17-7,19 (2H) ve 7,49-7,51 (2H) ppm de dublet pikleri, N-CH, N-CH₂, O-CH₂ protonlarının kayma değerleri 3,80-4,03 (7H) ppm de multiyet pikleri, Ar-CH₃ protonlarının kayma değerleri 2,29-2,40 (3H) ppm de multiyet pikleri ve Cyc-CH₂ protonlarının kayma değerleri 0,78-1,24 (4H) ppm de multiyet pikleri görünmüştür. Bütün bu $^1\text{H-NMR}$ spektrumları önerilen yapıyı desteklemektedir.

4.4. L₂H₂ Ligandının Metal Kompleksleri



M: Co.2H₂O, Cu ve Ni

Şekil 4.4. L₂H₂ Ligandının Metal Kompleksleri

L₂H₂ ligandının CoCl₂.6H₂O, CuCl₂.2H₂O ve NiCl₂.6H₂O metal tuzları ile Bölüm 3'te verildiği üzere reaksiyonu sonucunda M(L₂H)₂ ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bu metal komplekslerinde metal ligand oranı 1:2 dir. Ni(II) kompleksinin IR spektrumuna baktığımızda 3428-3629 cm⁻¹ de hidrojen bağından dolayı gerilme titreşimleri ortaya çıkmıştır.^{84b} Cu(II) kompleksinde gerilme titreşimleri 3120-3623 cm⁻¹ de görüldü. Ligand için gözlenmeyen ν (N-H) piki, Co(II) kompleksi için 3386, Cu(II) kompleksi için ν (O-H) piki içinde yer alırken, Ni(II) kompleksi için 3395 cm⁻¹ de gözlenmesi, ν (N-H) protonlarının ayrılmadığını ve ligand da 1647 cm⁻¹ de gözlenen ν (C=N) grubuna ait piklerin Co(II) kompleksi için 1603 cm⁻¹, Cu(II) kompleksi için 1609 cm⁻¹ ve Ni(II) kompleksi için 1603 cm⁻¹ civarına kayması metalin oksim azotu üzerinde N,N' şelat oluşturduğunu göstermektedir.^{82,85} Ayrıca ν (N-O) grubuna ait titreşim bandının komplekslerde liganda nazaran daha düşük frekansa kayarken, ν (C=O) grubunda bunun aksine bir durum görülmüştür. Bunun yanında Co(II) kompleksinde 3143-3680 cm⁻¹ de yayvan ν (O-H) pikinin görülmesi yapıda su bulunduğunun işaretidir.

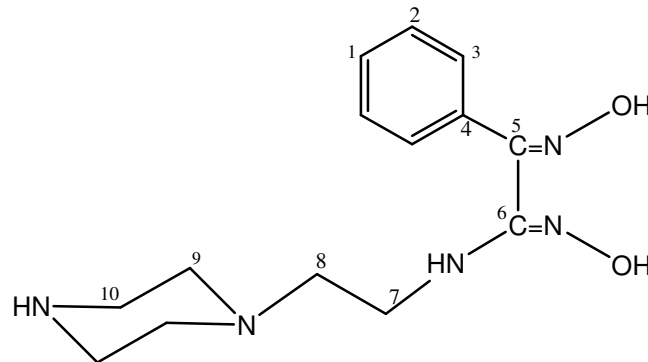
Ni(II) kompleksinin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; O-H...O protonları 15,15 (2H) ppm de singlet, N-H protonları 5,90 (2H) ppm de singlet, Ar-CH protonları 7,24 (8H) ppm de singlet, Ar-CH₃ protonları 2,10 (6H) ppm de singlet, N-CH, N-CH₂, O-CH₂ protonları 3,40-4,05 (14H) ppm de multiplet ve Cyc-CH₂ protonları 1,00-1,80 (8H) ppm de multiplet olarak görülmektedir. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; L₂H₂

ligandın da gözlenmeyen ve Ni(II) kompleksinde 15,15 (2H) ppm de ortaya çıkan pikin molekül içi hidrojen köprüsünün (O–H···O) oluştuğunu gösterir.^{83,86}

L₂H₂ ligandının Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri, elementel analiz sonuçları ve ¹H-NMR, IR spektrumlarında hidrojen köprülerinin (O–H···O) gözlenmesi nedeniyle Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri kare düzlem yapıları oluştururken, buna karşılık Co(II) kompleksinde eksenel doğrultudan H₂O ligandlarının koordinasyona girmesi ile oktahedral geometri yapısı meydana gelir.^{60,87}

L₂H₂ ligandı ve Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin elektronik spektrumlarında hem (C=N) grubunda ve benzen halkasında bulunan çift bağlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri hem de ligand metal arasındaki π elektronlarının etkileşimlerinin artması yük-transfer geçişlerini artırdığı için 209-321 nm aralığında bantlar görüldü. Bu da ya ligandan metale ya da metalden liganda elektron transferinin olduğunu gösterir.⁸⁷ Etil alkol çözücüsü içinde 434-660 nm aralığında zayıf d-d geçişlerinden dolayı absorpsiyon bantlarının görülmesi ligandın metale bağlandığını gösterir. Bu absorpsiyon bantları Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri için tipik olarak kare düzlem yapıda olduğunu gösterir.^{89,90} Ni(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri diamanyetik ve bu değer kompleksin metal iyonunun d⁸ halinde olduğunu, Cu(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri 1,78 B.M olup, tek elektron için olan değerle de uyum içinde olması bu iki metal kompleksinin geometrilerinin kare düzlem olduğunu gösterir. Co(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri 3,84 B.M çıkması ve kompleksin IR ve elementel analiz sonuçları bu komplekse koordine olmuş iki H₂O molekülünün olduğunu göstermiştir. Bunun yanında O–H···O bandının gözlenmesi Co(II) kompleksinin geometrisinin oktahedral yapıda olduğunu gösterir.^{83b}

4.5. N-[1-(2-Aminoetil) piperazin]-fenilglioksim (L₃H₂) ligandı



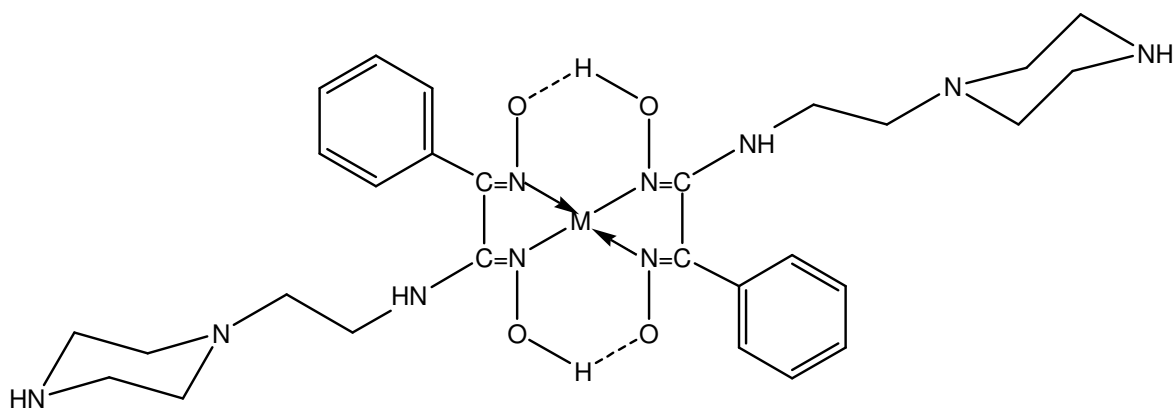
Şekil 4.5. L₃H₂ Ligandı

Bölüm 3'te N-[1-(2-Aminoetil) piperazin]-fenilglioksim (L_3H_2) ligandı sentezlendi. Literatürde rastlanmayan bu ligadın yapısı çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu ligandın elementel analiz sonuçlarının deneysel değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerlerin sonuçları önerilen yapıyı desteklemektedir.

L_3H_2 ligandının IR spektrumu KBr diskleriyle alındı. Bu *vic*-dioksim ligandının IR spektrumuna baktığımızda $3108-3647\text{ cm}^{-1}$ de görülen geniş yayvan spektrum anti durumundaki serbest $\nu(O-H)$ grublarının varlığını gösterir. Karakteristik $\nu(N-H)$ grubuna ait olan pik O-H piki içine girdiği için görülmedi. Bununla birlikte; aromatik $\nu(C-H)$ ve $\nu(N-O)$ spektrumları sırasıyla; $2850-2956\text{ cm}^{-1}$ ve 988 cm^{-1} gözlemlenmiştir. Ayrıca *vic*-dioksimler için karakteristik olan $\nu(C=N)$ grubuna ait gerilme bandı 1638 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Bu değerler literatürle uyum içindedir.^{66,82}

L_3H_2 ligandının DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, N-OH protonlarının anti formunda 11,40 (2H) ppm de geniş bir kimyasal kayma değeri gözlemlenmiştir. N-OH protonlarının geniş bir spektrum olarak çıkmasının nedeni, oksim gruplarına bağlı substituentlerin elektronegatifliklerinin birbirine yakın olmasından ileri gelebildiği düşünülebilir. Bunun yanında N-H protonunun kimyasal kayma değeri 5,62-5,80 (1H) ppm de dublet olarak görülmüştür. Bu kimyasal değerler, D_2O çözeltisi ilavesiyle kaybolmaktadır. Ayrıca Ar-CH protonlarının kayma değerleri 7,30-7,80 (5H) ppm de multiplet pikleri, NH-CH₂ protonlarının kayma değerleri 2,60-3,20 (6H) ppm de multiplet pikleri ve N-CH₂ protonlarının kayma değerleri 2,10-2,55 (6H) ppm de multiplet pikleri görünmüştür. Bütün bu ^1H -NMR spektrumları önerilen yapıyı desteklemektedir.

4.6. L_3H_2 Ligandının Metal Kompleksleri



M: Ni, Cu ve Co.2H₂O

Şekil 4.6. L_3H_2 Ligandının Metal Kompleksleri

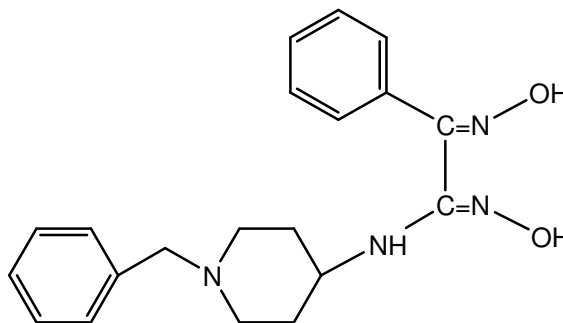
L_3H_2 ligandının $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ve $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzları ile Bölüm 3'te verildiği üzere reaksiyonu sonucunda $M(L_3H)_2$ ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bu metal komplekslerinde metal ligand oranı 1:2 dir. $Cu(II)$ kompleksi için 3238 cm^{-1} de gerilme titreşimleri ve 1757 cm^{-1} de zayıf eğilme titreşimleri, $Ni(II)$ kompleksi için $3125-3564\text{ cm}^{-1}$ de gerilme titreşimleri ve 1775 cm^{-1} de zayıf eğilme titreşimleri ile Co kompleksinde $3137-3671\text{ cm}^{-1}$ de gerilme titreşimleri hidrojen bağlarının varlığını gösterir.^{84a,b} $\nu(N-H)$ piki, $Co(II)$ kompleksi ve $Ni(II)$ kompleksi için $\nu(O-H)$ piki içinde yer alırken, $Cu(II)$ kompleksi için 3378 cm^{-1} de gözlemlendi. Ligand da 1638 cm^{-1} de gözlenen $\nu(C=N)$ grubuna ait piklerin $Co(II)$ kompleksi için 1615 , $Cu(II)$ kompleksi için 1618 ve $Ni(II)$ kompleksi için 1615 cm^{-1} civarına kayması metalin oksim azotu üzerinde N,N' şelat oluşturduğunu göstermektedir.^{82,85} Ayrıca $\nu(N-O)$ grubuna ait titreşim bandının komplekslerde liganda nazaran daha düşük enerjiye kaydığı görülmüştür. Bunun yanında $Co(II)$ kompleksinde $3137-3671\text{ cm}^{-1}$ de yayvan $\nu(O-H)$ pikinin görülmesi yapıda su bulunduğunun işaretidir.

L_3H_2 ligandının $Co(II)$, $Cu(II)$ ve $Ni(II)$ komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri, elementel analiz sonuçları ve ^1H-NMR , IR spektrumlarında hidrojen köprülerinin ($O-H \cdots O$) gözlenmesi nedeniyle $Cu(II)$ ve $Ni(II)$ kompleksleri kare düzlem yapıları oluştururken, buna karşılık $Co(II)$ kompleksinde eksenel doğrultudan H_2O ligandlarının koordinasyona girmesi ile oktahedral geometri yapısı meydana gelir.^{60, 87}

L_3H_2 ligandı ve $Co(II)$, $Cu(II)$ ve $Ni(II)$ komplekslerinin elektronik spektrumlarında hem $(C=N)$ grubunda ve benzen halkasında bulunan çift bağlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri hem de ligand metal arasındaki π elektronlarının etkileşimlerinin artması yük-transfer geçişlerini artırdığı için $215-265\text{ nm}$ aralığında bantlar görüldü. Bu da ya ligandan metale ya da metalden liganda elektron transferinin olduğunu gösterir.⁸⁷ Komplekslerin zayıf d-d geçişleri DMSO çözücüsü içinde $470-680\text{ nm}$ aralığında zayıf bantlar şeklinde gözlemlendi. Bu zayıf absorpsiyon bantlarının görülmesi ligandın metalle koordine olduğunu gösterir. Bu absorpsiyon bantları $Cu(II)$ ve $Ni(II)$ kompleksleri için tipik olarak kare düzlem yapıda olduğunu gösterir.^{89,90} $Ni(II)$ kompleksinin manyetik susseptibilite değeri diamanyetik ve bu değer kompleksin metal iyonunun d^8 halinde olduğunu, $Cu(II)$ kompleksinin manyetik susseptibilite değeri $1,73\text{ B.M}$ olup, tek elektron için olan değerle de uyum içinde olması bu iki metal kompleksinin geometrilerinin kare düzlem olduğunu gösterir. $Co(II)$ kompleksinin manyetik susseptibilite değeri $3,89\text{ B.M}$ çıkması ve kompleksin IR ve elementel analiz sonuçları bu komplekse koordine olmuş iki H_2O molekülünün olduğunu göstermiştir. Bunun

yanında O–H···O bandının gözlenmesi Co(II) kompleksinin geometrisinin oktahedral yapıda olduğunu gösterir.^{83b}

4.7. N-(4-Amino-1-benzil piperidin)-fenilglioksim (L_4H_2) ligandı



Şekil 4.7. L_4H_2 Ligandı

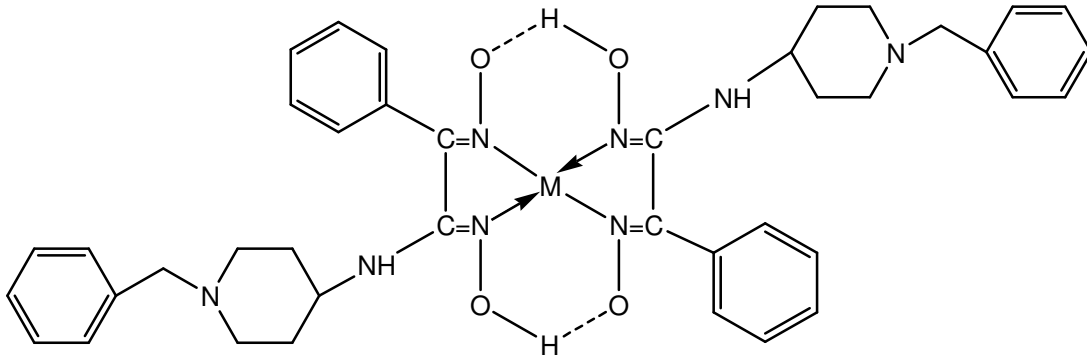
Bölüm 3’te N-(4-Amino-1-benzil piperidin)-fenilglioksim (L_4H_2) ligandı sentezlendi. Literatürde rastlanmayan bu ligadın yapısı çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu ligandın elementel analiz sonuçlarının deneysel değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerlerin sonuçları önerilen yapıyı desteklemektedir.

L_4H_2 ligandının IR spektrumu KBr diskleriyle alındı. Bu *vic*-dioksim ligandının IR spektrumuna baktığımızda $3114-3641\text{ cm}^{-1}$ de görülen geniş yayvan spektrum anti durumundaki serbest $\nu(\text{O-H})$ grublarının varlığını gösterir. Karakteristik $\nu(\text{N-H})$ grubuna ait olan pik ise $\nu(\text{O-H})$ piki içinde yer almıştır. Bununla birlikte; aromatik $\nu(\text{C-H})$ ve $\nu(\text{N-O})$ spektrumları sırasıyla; $2816-2954\text{ cm}^{-1}$ ve 982 cm^{-1} gözlemlenmiştir. Ayrıca *vic*-dioksimler için karakteristik olan $\nu(\text{C=N})$ grubuna ait gerilme bandı 1636 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Bu değerler literatürle uyum içindedir.^{66,82}

L_4H_2 ligandının DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, N-OH protonlarının anti formunda birer singlet halinde 9,92 ve 11,85 (1H) ppm de kimyasal kayma değeri gözlemlenmiştir. Bunun yanında N-H protonunun kimyasal kayma değeri 5,45-5,66 (1H) ppm de dublet olarak görülmüştür. Bu kimyasal değerler, D_2O çözeltisi ilavesiyle kaybolmaktadır. N-OH protonlarında iki ayrı kimyasal kayma değerinin gözlenmesi, *anti*-formundaki oksim gruplarına farklı sübstitüentlerin bağlı olduğunu gösterir.⁸³ Ayrıca Ar-CH protonlarının kayma değerleri 7,25-7,60 (10H) ppm de multipler pikleri, N- CH_2 ve NH-CH protonlarının kayma değerleri 2,55-3,21 (7H) ppm de multipler pikleri, Cyc- CH_2 protonlarının

kayma değerleri 1,30-1,60 (4H) ppm de triplet pikleri olarak görünmüştür. Bütün bu $^1\text{H-NMR}$ spektrumları önerilen yapıyı desteklemektedir.

4.8. L_4H_2 Ligandının Metal Kompleksleri



M: Ni, Cu ve $\text{Co} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Şekil 4.8. L_4H_2 Ligandının Metal Kompleksleri

L_4H_2 ligandının $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzları ile Bölüm 3'te anlatıldığı üzere reaksiyonu sonucunda $\text{M}(\text{L}_4\text{H})_2$ ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bu metal komplekslerinde metal ligand oranı 1:2 dir. Ni(II) kompleksinin IR spektrumuna baktığımızda 1776 cm^{-1} de ortaya çıkan eğilme titreşimleri hidrojen köprüsünün ($\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$) varlığını gösterir.^{84a,b} Bu eğilme titreşimleri Cu(II) kompleksinde 1763 cm^{-1} de ve bu spektrum Co(II) kompleksinde gerilme titreşimleri olarak $3114-3600 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlendi. Ligand için $\nu(\text{O}-\text{H})$ piki içinde gözlenen $\nu(\text{N}-\text{H})$ piki, Co(II) kompleksi için de yayvan $\nu(\text{O}-\text{H})$ piki içine girerken, buna karşın Cu(II) kompleksi için 3447 cm^{-1} ve Ni(II) kompleksi için 3348 cm^{-1} de gözlenmesi, $\nu(\text{N}-\text{H})$ protonlarının ayrıldığını gösterir. Ligand da 1636 cm^{-1} de gözlenen $\nu(\text{C}=\text{N})$ grubuna ait piklerin Co(II) kompleksi için 1618, Cu(II) kompleksi için 1597 ve Ni(II) kompleksi için 1598 cm^{-1} civarına kayması metalin oksim azotu üzerinde N,N' şelat oluşturduğunu göstermektedir.^{82,85} Ayrıca $\nu(\text{N}-\text{O})$ grubuna ait titreşim bandının komplekslerde liganda nazaran daha düşük frekansa kaydığı gözlemlendi. Bunun yanında Co(II) kompleksinde $3114-3600 \text{ cm}^{-1}$ de yayvan $\nu(\text{O}-\text{H})$ pikinin görülmesi yapıda su bulunduğunun işaretidir.

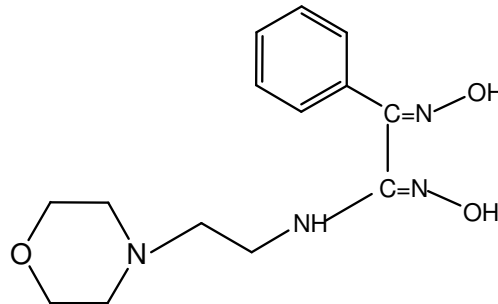
Ni(II) kompleksinin DMSO-d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ protonları 15,15 (2H) ppm de singlet, NH protonları 6,21 (2H) ppm de singlet, Ar-CH protonları 7,36-7,51 (20H) ppm de multipler, N-CH₂ ve NH-CH protonları 2,49-3,45

(14H) ppm de multiplet ve Cyc-CH₂ protonları 1,04-1,70 (8H) ppm de multiplet olarak görülmektedir. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; L₄H₂ ligandın da gözlenmeyen ve Ni(II) kompleksinde 15,15 (2H) ppm de ortaya çıkan pikin molekül içi hidrojen köprüsünün (O–H···O) oluştuğunu gösterir.^{83b,86}

L₄H₂ ligandının Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri, elementel analiz sonuçları ve ¹H-NMR, IR spektrumlarında hidrojen köprülerinin (O–H···O) gözlenmesi nedeniyle Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri kare düzlem yapıları oluştururken, buna karşılık Co(II) kompleksinde eksenel doğrultudan H₂O ligandlarının koordinasyona girmesi ile oktahedral geometri yapısı meydana gelir.^{60,87}

L₄H₂ ligandı ve Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin elektronik spektrumlarında hem (C=N) grubunda ve benzen halkasında bulunan çift bağlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri hem de ligand metal arasındaki π elektronlarının etkileşimlerinin artması yük-transfer geçişlerini artırdığı için 225-328 nm aralığında bantlar görüldü. Bu da ya ligandan metale ya da metalden liganda elektron transferinin olduğunu gösterir.⁸⁷ Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin zayıf d-d geçişleri DMSO çözücüsü içinde 430-632 nm aralığında zayıf bantlar şeklinde gözlemlendi. Bu absorpsiyon bantları Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri için tipik olarak kare düzlem yapıda olduğunu gösterir.^{89,90} Ni(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri diamanyetik ve bu değer kompleksin metal iyonunun d⁸ halinde olduğunu, Cu(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri 1,65 B.M olup, tek elektron için olan değerle de uyum içinde olması bu iki metal kompleksinin geometrilerinin kare düzlem olduğunu gösterir. Co(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri 2,40 B.M (yüksek spin) çıkması ve kompleksin IR ve elementel analiz sonuçları bu komplekse koordine olmuş iki H₂O molekülünün olduğunu göstermiştir. Bunun yanında O–H···O bandının gözlenmesi Co(II) kompleksinin geometrisinin oktahedral yapıda olduğunu gösterir.^{83b}

4.9. N-(4-[2-(Dimetil aminoetil)] morfolin)-fenilglioksim (L₅H₂) ligandı



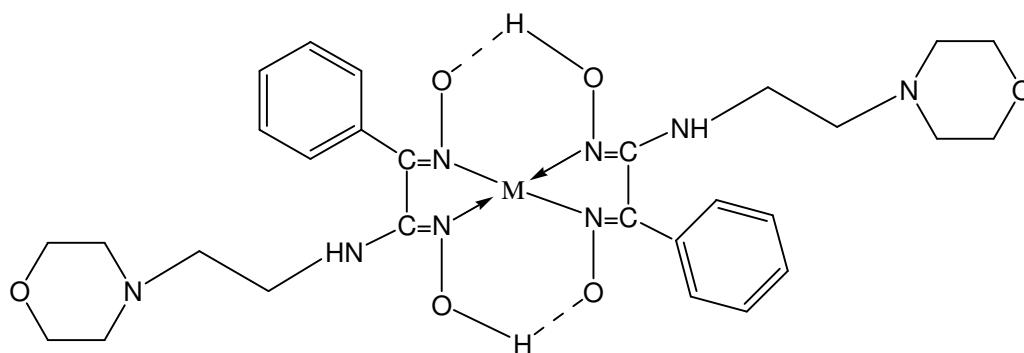
Şekil 4.9. L₅H₂ Ligandı

Bölüm 3'te N-(4-[2-(Dimetil aminoetil)] morfolin)-fenilglioksim (L_5H_2) ligandı sentezlendi. Literatürde rastlanılmayan bu ligadın yapısı çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu ligandın elementel analiz sonuçlarının deneysel değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerlerin sonuçları önerilen yapıyı desteklemektedir.

L_5H_2 ligandının IR spektrumu KBr diskleriyle alındı. Bu *vic*-dioksim ligandının IR spektrumuna baktığımızda $3108-3576\text{ cm}^{-1}$ de görülen geniş yayvan spektrum anti durumundaki serbest $\nu(O-H)$ grublarının varlığını gösterir. Bununla birlikte; aromatik $\nu(C-H)$ ve $\nu(N-O)$ spektrumları sırasıyla; $2857-2961\text{ cm}^{-1}$ ve 979 cm^{-1} gözlemlenmiştir. Ayrıca *vic*-dioksimler için karakteristik olan $\nu(C=N)$ grubuna ait gerilme bandı 1603 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Bu değerler literatürle uyum içindedir.^{66,82}

L_5H_2 ligandının $CDCl_3$ içinde alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; N-OH protonlarının anti formunda geniş bir singlet halinde 9,68 (2H) ppm de kimyasal kayma değeri gözlemlenmiştir. N-OH protonlarının geniş bir pik olarak çıkmasının nedeni, oksim gruplarına bağlı substituentlerin elektronegatifliklerinin birbirine yakın olmasından ileri geldiği söylenebilir. Bunun yanında N-H protonunun kimyasal kayma değeri 5,26 (1H) ppm de singlet olarak görülmüştür. Bu kimyasal değerler, D_2O çözeltisi ilavesiyle kaybolmaktadır. Ayrıca Ar-CH protonlarının kayma değerleri 7,25-7,65 (5H) ppm de multipler pikleri, O-CH₂ protonlarının kayma değerleri 3,42-3,60 (4H) ppm de multipler pikleri, N-CH₂ protonlarının kayma değerleri 2,28-2,43 (6H) ppm de multipler pikleri ve NH-CH₂ protonlarının kayma değerleri 2,80-3,18 (2H) ppm de multipler pikleri olarak görünmüştür. Bütün bu ^1H -NMR spektrumları önerilen yapıyı desteklemektedir.

4.10. L_5H_2 Ligandının Metal Kompleksleri



M: Ni, Cu ve Co.2H₂O

Şekil 4.10. L_5H_2 Ligandının Metal Kompleksleri

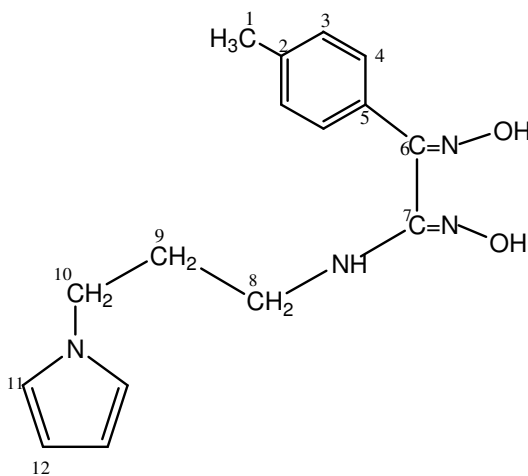
L_5H_2 ligandının $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ve $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzları ile Bölüm 3'te verildiği üzere reaksiyonu sonucunda $M(L_5H)_2$ ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bu metal komplekslerinde metal ligand oranı 1:2 dir. Ni(II) kompleksinin IR spektrumuna baktığımızda $3114-3623\text{ cm}^{-1}$ de ortaya çıkan gerilme titreşimleri hidrojen bağlarının varlığını gösterir. Cu(II) kompleksinde 1772 cm^{-1} de zayıf eğilme titreşimleri ve $3114-3617\text{ cm}^{-1}$ de gerilme titreşimleri görülürken, Co(II) kompleksinde $3125-3688\text{ cm}^{-1}$ de gerilme titreşimleri görüldü.^{84a,b} Ligand ve bu ligandın Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin $\nu(N-H)$ piki $\nu(O-H)$ piki içinde yer aldığı için gözlenmemiştir. Ligand da 1603 cm^{-1} de gözlenen $\nu(C=N)$ grubuna ait piklerin Co(II) kompleksi için 1592 cm^{-1} , Cu(II) kompleksi için 1598 cm^{-1} ve Ni(II) kompleksi için 1578 cm^{-1} civarına kayması metalin oksim azotu üzerinde N,N' şelat oluşturduğunu göstermektedir.^{82,85} Ayrıca $\nu(N-O)$ grubuna ait titreşim bandının komplekslerde liganda nazaran daha düşük enerjiye kaydığı gözlemlendi. Bunun yanında Co(II) kompleksinde $3125-3688\text{ cm}^{-1}$ de yayvan $\nu(O-H)$ pikinin görülmesi yapıda su bulunduğunun işaretidir.

Ni(II) kompleksinin $CDCl_3$ içinde alınan ^1H-NMR spektrumu incelendiğinde; $O-H \cdots O$ protonları 15,68 (2H) ppm de singlet, N-H protonları 5,58 (2H) ppm de singlet, Ar-CH protonları 7,08-7,85 (10H) ppm de multiplet, $O-CH_2$ ve $NH-CH$ protonları 3,10-3,81 (12H) ppm de multiplet ve $N-CH_2$ protonları 2,14-2,72 (12H) ppm de multiplet olarak görülmektedir. L_5H_2 ligandının Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin manyetik susceptibilite değerleri, elementel analiz sonuçları ve ^1H-NMR , IR spektrumlarında hidrojen köprülerinin ($O-H \cdots O$) gözlenmesi nedeniyle Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri kare düzlem yapıları oluştururken, buna karşılık Co(II) kompleksinde eksenel doğrultudan H_2O ligandlarının koordinasyona girmesi ile oktahedral geometri yapısı meydana gelir.^{60, 87}

L_5H_2 ligandı ve Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin elektronik spektrumlarında hem (C=N) grubunda ve benzen halkasında bulunan çift bağlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri hem de ligand metal arasındaki π elektronlarının etkileşimlerinin artması yük-transfer geçişlerini artırdığı için 217-319 nm aralığında bantlar görüldü. Bu da ya ligandan metale ya da metalden liganda elektron transferinin olduğunu gösterir.⁸⁷ Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin zayıf d-d geçişleri DMSO çözücüsü içinde 464-638 nm aralığında zayıf bantlar şeklinde gözlemlendi. Zayıf d-d geçişlerinin gözlenmesi ligandın metalle bağlandığını gösterir. Bu absorpsiyon bantları Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri için tipik olarak kare düzlem yapıda olduğunu gösterir.^{89,90} Ni(II) kompleksinin manyetik susceptibilite değeri diamanyetik ve bu değer kompleksin metal iyonunun d^8 halinde olduğunu, Cu(II) kompleksinin manyetik

susseptibilite değeri 1,79 B.M olup, tek elektron için olan değerle de uyum içinde olması bu iki metal kompleksinin geometrilerinin kare düzlem olduğunu gösterir. Co(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri 2,20 B.M (düşük spin) çıkması ve kompleksin IR ve elementel analiz sonuçları bu komplekse koordine olmuş iki H₂O molekülünün olduğunu göstermiştir. Bunun yanında O–H···O bandının gözlenmesi Co(II) kompleksinin geometrisinin oktahedral yapıda olduğunu gösterir.^{83b}

4.11. N-[1-(3-Amino propil) imidazol]-*p*-tolilglioksim (L₆H₂) ligandı:



Şekil 4.11. L₆H₂ Ligandı

Bölüm 3'te N-[1-(3-Aminopropil) imidazol]-*p*-tolilglioksim (L₆H₂) ligandı sentezlendi. Literatürde rastlanılmayan bu ligadın yapısı çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu ligandın elementel analiz sonuçlarının deneysel değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerlerin sonuçları önerilen yapıyı desteklemektedir.

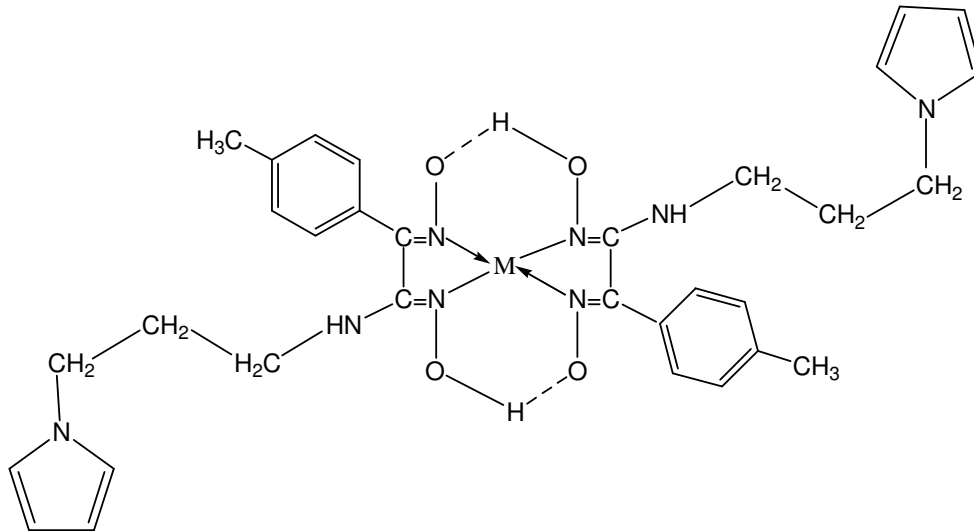
L₆H₂ ligandının IR spektrumu KBr diskleriyle alındı. Bu *vic*-dioksim ligandının IR spektrumuna baktığımızda 3066-3623 cm⁻¹ de görülen geniş yayvan spektrum anti durumundaki serbest ν (O-H) gruplarının varlığını gösterir. Karakteristik ν (N-H) grubuna ait olan pik ise ν (O-H) piki içinde yer almıştır. Bununla birlikte, aromatik ν (C-H) ve ν (N-O) spektrumları sırasıyla; 2862-2977 cm⁻¹ ve 989 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir. Ayrıca *vic*-dioksimler için karakteristik olan ν (C=N) grubuna ait gerilme bandı 1637 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir. Bu değerler literatürle uyum içindedir.^{66,82}

L₆H₂ ligandının DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, N-OH protonlarının anti formunda birer singlet halinde 9,50 (1H) ve 11,60 (1H) ppm de bir kimyasal kayma değeri gözlemlenmiştir. Bunun yanında N-H protonunun kimyasal kayma değeri 5,50 (1H) ppm de singlet olarak görülmüştür. Bu kimyasal değerler, D₂O çözeltisi ilavesiyle

kaybolmaktadır. N-OH protonlarında iki ayrı kimyasal kayma değerinin gözlenmesi, *anti*-formundaki oksim gruplarına farklı süstitüentlerin bağlı olduğunu gösterir.⁸³ Ayrıca Ar-CH protonlarının kayma değerleri 7,05-7,15 (2H) ve 7,63-7,70 (2H) ppm de multiplet pikleri, Ar-CH₃ protonlarının kayma değerleri 1.18-1.40 (3H) ppm de geniş pikler, N-CH- protonlarının kayma değerleri 7,47-7,55 (2H) ppm de singlet pikleri, N-CH=CH- protonlarının kayma değerleri 7,78-7,88 (2H) ppm de multiplet pikleri ve diğer kimyasal kaymalar (N-CH₂; -CH₂-) 1,80-2,40 (6H) ppm de multiplet pikleri olarak görünmüştür. Bütün bu ¹H-NMR spektrumları önerilen yapıyı desteklemektedir.

L₆H₂ ligandının ¹³C-NMR sonuçları (CDCl₃, TMS, δ ppm): C₁(20,2), C₂(138,1), C₃(127,5), C₄(127,2), C₅(128,3), C₆(150,1), C₇(145,0), C₈(38,2), C₉(31,1), C₁₀(42,7), C₁₁(135,9) ve C₁₂(117,8). L₆H₂ ligandının ¹³C-NMR spektrumuna bakıldığında 150.1 ve 145.0 ppm de iki kimyasal kayma değeri gözlenmesi yapının *anti*-formunda olduğunu gösterir.^{83a,b}

4.12. L₆H₂ Ligandının Metal Kompleksleri



M: Co.2H₂O, Cu ve Ni

Şekil 4.12. L₆H₂ Ligandının Metal Kompleksleri

L₆H₂ ligandının CoCl₂.6H₂O, CuCl₂.2H₂O ve NiCl₂.6H₂O metal tuzları ile Bölüm 3'te verildiği üzere reaksiyonu sonucunda M(L₆H)₂ ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bu metal komplekslerinde metal ligand oranı 1:2 dir. Ni(II) kompleksinin IR spektrumuna baktığımızda 1771 cm⁻¹ de eğilme titreşimleri ve 3367 cm⁻¹ de ortaya çıkan gerilme titreşimleri hidrojen köprüsünün (O-H...O) varlığını gösterir.^{84a,b} Bu absorpsiyon bantları Cu(II) kompleksinde 1766 ve 3392 cm⁻¹ de görülürken, Co(II)

kompleksinde 3381 cm^{-1} de gerilme titreşimleri olarak görüldü. Ligand için gözlenemeyen $\nu(\text{N-H})$ pikinin Co(II) kompleksi için 3125 , Cu(II) kompleksi için 3129 ve Ni(II) kompleksi için 3126 cm^{-1} de gözlenmesi, $\nu(\text{N-H})$ protonlarının ayrılmadığını ve ligand da 1637 cm^{-1} de gözlenen $\nu(\text{C=N})$ grubuna ait piklerin Co(II) kompleksi için 1606 cm^{-1} , Cu(II) kompleksi için 1606 cm^{-1} ve Ni(II) kompleksi için 1608 cm^{-1} civarına kayması metalin oksim azotu üzerinde N,N' şelat oluşturduğunu göstermektedir.^{82,85} Ayrıca $\nu(\text{N-O})$ grubuna ait titreşim bandının komplekslerde liganda nazaran daha düşük frekansa kaydığı gözlemlendi. Bunun yanında Co(II) kompleksinde $3167\text{-}3665\text{ cm}^{-1}$ de yayvan $\nu(\text{O-H})$ pikinin görülmesi yapıda su bulunduğunun işaretidir.

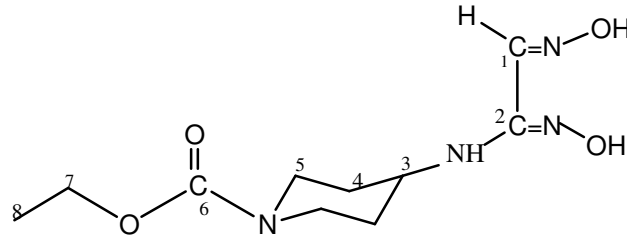
Ni(II) kompleksinin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; O-H...O protonları $16,50$ (2H) ppm de singlet, N-H protonları $6,50$ (2H) ppm de singlet, Ar-CH protonları $7,20\text{-}7,35$ (4H) ve $7,68\text{-}7,73$ (4H) ppm de multiplet, Ar-CH₃ protonları $1,19\text{-}1,30$ (6H) ppm de multiplet, N-CH- protonları $7,53\text{-}7,65$ (4H) ppm de singlet, N-CH=CH- protonları $6,88\text{-}6,96$ (4H) ppm de multiplet ve diğer kimyasal değerler (N-CH₂; -CH₂-) $1,95\text{-}2,55$ (12H) ppm de multiplet olarak görülmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; L₆H₂ ligandında gözlenmeyen ve Ni(II) kompleksinde $16,50$ (2H) ppm de ortaya çıkan pikin molekül içi hidrojen köprüsünün (O-H...O) oluştuğunu gösterir.^{83b,86}

L₆H₂ ligandının Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin manyetik susceptibilite değerleri, elementel analiz sonuçları ve $^1\text{H-NMR}$, IR spektrumlarında hidrojen köprülerinin (O-H...O) gözlenmesi nedeniyle Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri kare düzlem yapıları oluştururken, buna karşılık Co(II) kompleksinde eksenel doğrultudan H₂O ligandlarının koordinasyona girmesi ile oktahedral geometri yapısı meydana gelir.^{60,87}

L₆H₂ ligandı ve Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin elektronik spektrumlarında hem (C=N) grubunda ve benzen halkasında bulunan çift bağlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri hem de ligand metal arasındaki π elektronlarının etkileşimlerinin artması yük-transfer geçişlerini artırdığı için $220\text{-}330\text{ nm}$ aralığında bantlar görüldü. Bu da ya ligandan metale ya da metalden liganda elektron transferinin olduğunu gösterir.⁸⁷ Kloroform çözücüsü içinde $363\text{-}832\text{ nm}$ aralığında zayıf d-d geçişleri bantlarının görülmesi ligandın metalle bağlandığını gösterir. Bu absorpsiyon bantları Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri için tipik olarak kare düzlem yapıda olduğunu gösterir.^{89,90} Ni(II) kompleksinin manyetik susceptibilite değeri diamanyetik ve bu değer kompleksin metal iyonunun d^8 halinde olduğunu, Cu(II) kompleksinin manyetik susceptibilite değeri $1,72\text{ B.M}$ olup, tek elektron için olan değerle de uyum içinde olması bu iki metal kompleksinin geometrilerinin kare düzlem olduğunu gösterir. Co(II) kompleksinin

manyetik susseptibilite değeri 3,88 B.M (yüksek spin) çıkması ve kompleksin IR ve elementel analiz sonuçları bu komplekse koordine olmuş iki H₂O molekülünün olduğunu göstermiştir. Bunun yanında O–H···O bandının gözlenmesi Co(II) kompleksinin geometrisinin oktahedral yapıda olduğunu gösterir.^{83b}

4.13. N-(Etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-antiglioksim (L₇H₂) ligandı



Şekil 4.13. L₇H₂ Ligandının Sentezi

Bölüm 3'te N-(Etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-antiglioksim (L₇H₂) ligandı sentezlendi. Literatürde rastlanılmayan bu ligandın yapısı çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu ligandın elementel analiz sonuçlarının deneysel değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerlerin sonuçları önerilen yapıyı desteklemektedir.

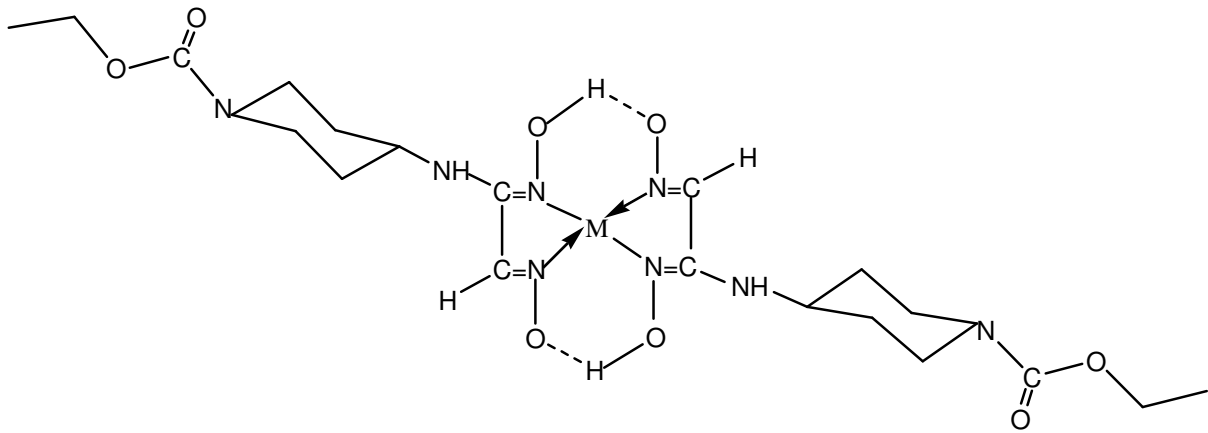
L₇H₂ ligandının IR spektrumu KBr diskleriyle alındı. Bu *vic*-dioksim ligandının IR spektrumuna baktığımızda 3132-3653 cm⁻¹ de görülen geniş yayvan spektrum anti durumundaki serbest ν (O-H) grublarının varlığını gösterir. Karakteristik ν (N-H) grubuna ait olan pik ise ν (O-H) piki içine girmiştir. Bununla birlikte; aromatik ν (C-H), ν (N-O) ve ν (C=O) spektrumları sırasıyla; 2859-2935 cm⁻¹, 1004 cm⁻¹ ve 1674 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir. Ayrıca *vic*-dioksimler için karakteristik olan ν (C=N) grubuna ait gerilme bandı 1606 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir. Bu değerler literatürle uyum içindedir.^{66,82}

L₇H₂ ligandının DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, N-OH protonlarının anti formunda birer singlet halinde 8,32 (1H) ve 8,54 (1H) ppm de bir kimyasal kayma değeri gözlemlenmiştir. Bunun yanında N-H protonunun kimyasal kayma değeri 5,08 (1H) ppm de singlet olarak görülmüştür. Bu kimyasal değerler, D₂O çözeltisi ilavesiyle kaybolmaktadır. N-OH protonlarında iki ayrı kimyasal kayma değerinin gözlenmesi, *anti*-formundaki oksim gruplarına farklı sübstitüentlerin bağlı olduğunu gösterir.⁸³ Ayrıca H-C=N protonunun kayma değerleri 7,45 (1H) ppm de singlet pikleri, O-CH₂ ve NH-CH protonlarının kayma değerleri 3,86-4,18 (3H) ppm de multipler pikleri, N-CH₂ protonlarının kayma değerleri 1,80-2,10 ve 2,80-3,06 (4H) ppm de triplet pikleri, Cyc-CH₂ ve -C-CH₃

protonlarının kayma değerleri 1,08-1,29 (7H) ppm de multipler pikleri olarak görünmüştür. Bütün bu ^1H -NMR spektrumları önerilen yapıyı desteklemektedir.

L_7H_2 ligandının karakteristik ^{13}C NMR bandları (CDCl_3 , TMS, δ ppm): $\text{C}_1(143,8)$, $\text{C}_2(148,4)$, $\text{C}_3(50,1)$, $\text{C}_4(42,7)$, $\text{C}_5(61,9)$, $\text{C}_6(156,1)$, $\text{C}_7(33,8)$ ve $\text{C}_8(14,8)$. L_7H_2 ligandının ^{13}C NMR spektrumunda 143,8 ve 148,4 ppm de oksim gruplarından dolayı iki farklı rezonans görülmesi yapının *anti* durumunda olduğunu ve bu oksim gruplarına iki farklı süstitüentin bağlı olduğunu gösterir.^{83a,b}

4.14. L_7H_2 Ligandının Metal Kompleksleri



M: Co.2H₂O, Cu ve Ni

Şekil 4.14. L_7H_2 Ligandının Metal Kompleksleri

L_7H_2 ligandının $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzları ile Bölüm 3'te anlatıldığı üzere reaksiyonu sonucunda $\text{M}(\text{L}_7\text{H})_2$ ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bu metal komplekslerinde metal ligand oranı 1:2 dir. Ni(II) kompleksinin IR spektrumuna baktığımızda 3310 cm^{-1} de ortaya çıkan gerilme titreşimleri hidrojen bağının varlığını gösterir.^{84b} Bu gerilme titreşimleri Cu(II) kompleksinde $3037\text{-}3659\text{ cm}^{-1}$ de görülürken, Co(II) kompleksinde $3327\text{-}3662\text{ cm}^{-1}$ de görüldü. Ligand, Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde $\nu(\text{N-H})$ piki $\nu(\text{O-H})$ piki içinde yer alırken, Co(II) kompleksi için bu pik 3257 cm^{-1} de gözlemlendi. Ligand da 1606 cm^{-1} de gözlenen $\nu(\text{C=N})$ grubuna ait piklerin Co(II) kompleksi için 1603 , Cu(II) kompleksi için 1593 ve Ni(II) kompleksi için 1594 cm^{-1} civarına kayması metalin oksim azotu üzerinde N,N' şelat oluşturduğunu göstermektedir.^{82,85} Ayrıca $\nu(\text{N-O})$ grubuna ait titreşim bandının komplekslerde liganda nazaran daha düşük frekansa kaydığı gözlenirken, $\nu(\text{C=O})$ grubuna ait

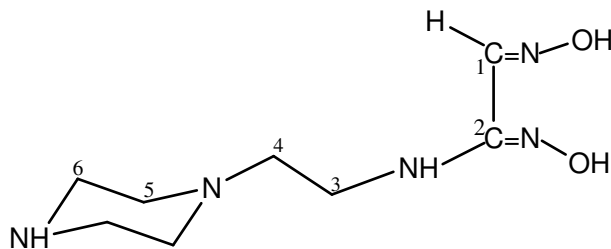
titreşim bandının daha yüksek frekansa kaydığı gözlenmiştir. Bunun yanında Co(II) kompleksinde $3327\text{-}3662\text{ cm}^{-1}$ de yayvan $\nu(\text{O-H})$ pikinin görölmesi yapıda su bulunduğunun işaretidir.

Ni(II) kompleksinin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; O-H $\cdots$ O protonları 15,65 (2H) ppm de singlet, N-H protonları 5,68 (2H) ppm de singlet, N=CH protonları 7,76 (2H) ppm de singlet, Cyc-CH $_2$ ve C-CH $_3$ protonları 1,12-1,98 (14H) ppm de multiplet, O-CH $_2$ ve NH-CH protonları 3,82-3,98 (6H) ppm de multiplet, N-CH $_2$ protonları 2,43-2,88 (8H) ppm de multiplet gözlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; L $_7$ H $_2$ ligandın da gözlenmeyen ve Ni(II) kompleksinde 15,65 (2H) ppm de ortaya çıkan pikin molekül içi hidrojen köprüsünün (O-H $\cdots$ O) oluştuğunu gösterir.^{83b,86}

L $_7$ H $_2$ ligandının Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri, elementel analiz sonuçları ve $^1\text{H-NMR}$, IR spektrumlarında hidrojen köprülerinin (O-H $\cdots$ O) gözlenmesi nedeniyle Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri kare düzlem yapıları oluştururken, buna karşılık Co(II) kompleksinde eksenel doğrultudan H $_2$ O ligandlarının koordinasyona girmesi ile oktahedral geometri yapısı meydana gelir.^{60,87}

L $_7$ H $_2$ ligandı ve Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin elektronik spektrumlarında hem (C=N) grubunda ve (C=O) grubunda bulunan çift bağlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri hem de ligand metal arasındaki π elektronlarının etkileşimlerinin artması yük-transfer geçişlerini artırdığı için 218-318 nm aralığında bantlar görüldü. Bu da ya ligandan metale ya da metalden liganda elektron transferinin olduğunu gösterir.⁸⁷ Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin zayıf d-d geçişleri DMSO çözücüsü içinde 432-680 nm aralığında zayıf bantlar şeklinde gözlendi. Bu absorpsiyon bantları Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri için tipik olarak kare düzlem yapıda olduğunu gösterir.^{89,90} Ni(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri diamanyetik ve bu değer kompleksin metal iyonunun d^8 halinde olduğunu, Cu(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri 1,86 B.M olup, tek elektron için olan değerle de uyum içinde olması bu iki metal kompleksinin geometrilerinin kare düzlem olduğunu gösterir. Co(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri 3,94 B.M (yüksek spin) çıkması ve kompleksin IR ve elementel analiz sonuçları bu komplekse koordine olmuş iki H $_2$ O molekülünün olduğunu göstermiştir.

4.15. N-[1-(2-Aminoetil) piperazin]-antiglioksim (L_8H_2) ligandı



Şekil 4.15. L_8H_2 Ligandı

Bölüm 3'te N-[1-(2-Aminoetil) piperazin]-antiglioksim (L_8H_2) ligandı sentezlendi. Literatürde rastlanmayan bu ligandın yapısı çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu ligandın elementel analiz sonuçlarının deneysel değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerlerin sonuçları önerilen yapıyı desteklemektedir.

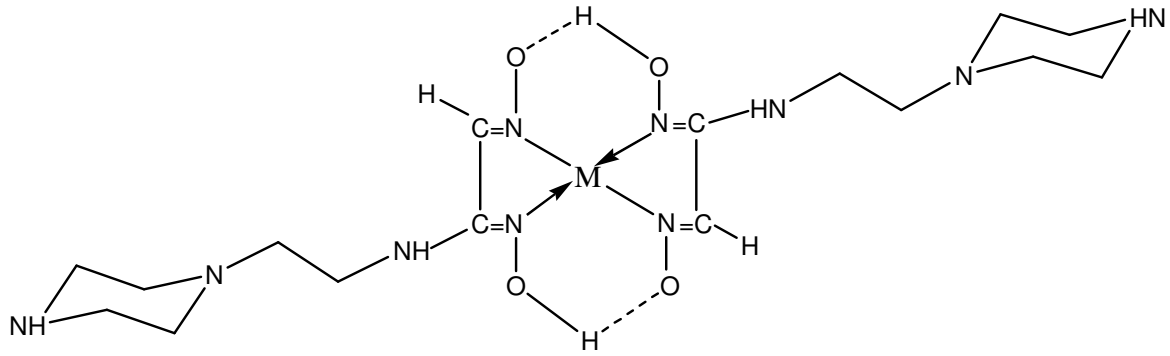
L_8H_2 ligandının IR spektrumu KBr diskleriyle alındı. Bu *vic*-dioksim ligandının IR spektrumuna baktığımızda $3108-3605\text{ cm}^{-1}$ de görülen geniş yayvan spektrum anti durumundaki serbest $\nu(\text{O-H})$ grublarının varlığını gösterir. Karakteristik $\nu(\text{N-H})$ grubuna ait olan pik ise $\nu(\text{O-H})$ piki içine girmiştir. Bununla birlikte; aromatik $\nu(\text{C-H})$ ve $\nu(\text{N-O})$ spektrumları sırasıyla; $2846-2954\text{ cm}^{-1}$ ve 990 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Ayrıca *vic*-dioksimler için karakteristik olan $\nu(\text{C=N})$ grubuna ait gerilme bandı 1633 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Bu değerler literatürle uyum içindedir.^{66,82}

L_8H_2 ligandının CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, N-OH protonlarının anti formunda birer singlet halinde 10,14 (1H) ve 10,52 (1H) ppm de bir kimyasal kayma değeri gözlemlenmiştir. Bunun yanında N-H protonunun kimyasal kayma değeri 5,54 (1H) ppm de singlet olarak görülmüştür. Bu kimyasal değerler, D_2O çözeltisi ilavesiyle kaybolmaktadır. N-OH protonlarında iki ayrı kimyasal kayma değerinin gözlenmesi, *anti*-formundaki oksim gruplarına farklı süstitüentlerin bağlı olduğunu gösterir.⁸³ Ayrıca HC=N protonun kayma değeri 7,92 (1H) ppm de singlet piki, $\text{NH-}^6\text{CH}_2$ protonlarının kayma değerleri 2,32-2,49 (4H) ppm de triplet pikleri, $\text{NH-}^3\text{CH}_2$ ve $\text{N-}^4\text{CH}_2$ protonlarının kayma değerleri 3,04-3,49 (4H) ppm de multipler pikleri ve $\text{N-}^5\text{CH}_2$ protonlarının kayma değerleri 0,90-0,93 (6H) ppm de triplet pikleri olarak gözlenmiştir. Bütün bu $^1\text{H-NMR}$ spektrumları önerilen yapıyı desteklemektedir.

L_8H_2 ligandının karakteristik ^{13}C NMR bandları (DMSO, TMS, δ ppm): $\text{C}_1(139,0)$, $\text{C}_2(153,7)$, $\text{C}_3(46,3)$, $\text{C}_4(48,4)$, $\text{C}_5(52,9)$ ve $\text{C}_6(58,9)$. L_8H_2 ligandının ^{13}C NMR spektrumunda

139,0 ve 153,7 ppm de oksim gruplarından dolayı iki farklı rezonans görülmesi yapının *anti* durumunda olduğunu ve bu oksim gruplarına iki farklı süstitüentin bağlı olduğunu gösterir.^{83a,b}

4.16. L₈H₂ Ligandının Metal Kompleksleri



M: Co.2H₂O, Cu ve Ni

Şekil 4.16. L₈H₂ Ligandının Metal Kompleksleri

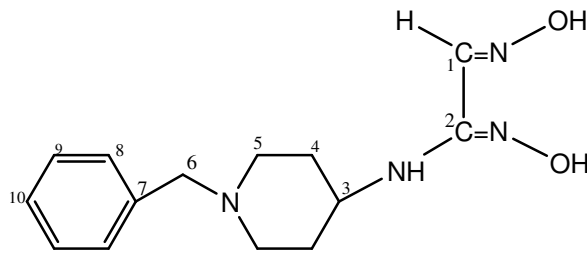
L₈H₂ ligandının CoCl₂.6H₂O, CuCl₂.2H₂O ve NiCl₂.6H₂O metal tuzları ile Bölüm 3'te anlatıldığı üzere reaksiyonu sonucunda M(L₈H)₂ ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bu metal komplekslerinde metal ligand oranı 1:2 dir. Ni(II) kompleksinin IR spektrumuna baktığımızda 3114-3629 cm⁻¹ de ortaya çıkan gerilme titreşimleri hidrojen bağının varlığını gösterir.^{84b} Bu gerilme titreşimleri Cu(II) kompleksinde 3078-3623 cm⁻¹ de görülürken, Co(II) kompleksinde 1730 cm⁻¹ de eğilme titreşimleri ve 3125-3653 cm⁻¹ de gerilme titreşimleri görüldü. Ligand ve bu ligandın kompleksleri için $\nu(\text{N-H})$ piki $\nu(\text{O-H})$ pikinin içine girdiği görülmüştür. Ligand da 1633 cm⁻¹ de gözlenen $\nu(\text{C=N})$ grubuna ait piklerin Co(II) kompleksi için 1621, Cu(II) kompleksi için 1632 ve Ni(II) kompleksi için 1630 cm⁻¹ civarına kayması metalin oksim azotu üzerinde N,N' şelat oluşturduğunu göstermektedir.^{82,85} Ayrıca $\nu(\text{N-O})$ grubuna ait titreşim bandının komplekslerde liganda nazaran daha düşük frekansa kaydığı gözlemlendi. Bunun yanında Co(II) kompleksinde 3125-3653 cm⁻¹ de yayvan $\nu(\text{O-H})$ pikinin görülmesi yapıda su bulunduğunun işaretidir.

L₈H₂ ligandının Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin manyetik susceptibilite değerleri, elementel analiz sonuçları ve ¹H-NMR, IR spektrumlarında hidrojen köprülerinin (O-H...O) gözlenmesi nedeniyle Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri kare düzlem yapıları

oluştururken, buna karşılık Co(II) kompleksinde eksenel doğrultudan H₂O ligandlarının koordinasyona girmesi ile oktahedral geometri yapısı meydana gelir.^{60,87}

L₈H₂ ligandı ve Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin elektronik spektrumlarında hem (C=N) grubunda bulunan çift bağlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri hem de ligand metal arasındaki π elektronlarının etkileşimlerinin artması yük-transfer geçişlerini artırdığı için 210-310 nm aralığında bantlar görüldü. Bu da ya ligandan metale ya da metalden liganda elektron transferinin olduğunu gösterir.⁸⁷ Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin zayıf d-d geçişleri DMSO çözücüsü içinde 472-643 nm aralığında zayıf bantlar şeklinde gözlemlendi. Bu zayıf bantların gözlenmesi ligandın metalle bağlandığını gösterir. Bu absorpsiyon bantları Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri için tipik olarak kare düzlem yapıda olduğunu gösterir.^{89,90} Ni(II) kompleksinin manyetik susceptibilite değeri diamanyetik ve bu değer kompleksin metal iyonunun d⁸ halinde olduğunu, Cu(II) kompleksinin manyetik susceptibilite değeri 1,82 B.M olup, tek elektron için olan değerle de uyum içinde olması bu iki metal kompleksinin geometrilerinin kare düzlem olduğunu gösterir. Co(II) kompleksinin manyetik susceptibilite değeri 2,26 B.M (düşük spin) çıkması ve kompleksin IR ve elementel analiz sonuçları bu komplekse koordine olmuş iki H₂O molekülünün olduğunu göstermiştir. Bunun yanında O—H...O bandının gözlenmesi Co(II) kompleksinin geometrisinin oktahedral yapıda olduğunu gösterir.^{83b}

4.17. N-(4-amino-1-benzil piperidin)-antiglioksim (L₉H₂) ligandı



Şekil 4.17. L₉H₂ Ligandı

Bölüm 3'te N-(4-amino-1-benzil piperidin)-antiglioksim (L₉H₂) ligandı sentezlendi. Literatürde rastlanmayan bu ligandın yapısı çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu ligandın elementel analiz sonuçlarının deneysel değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerlerin sonuçları önerilen yapıyı desteklemektedir.

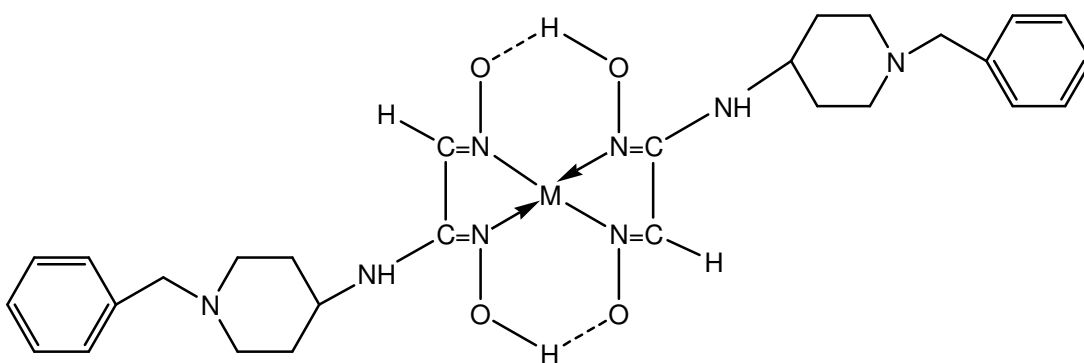
L₉H₂ ligandının IR spektrumu KBr diskleriyle alındı. Bu vic-dioksim ligandının IR spektrumuna baktığımızda 3114-3564 cm⁻¹ de görülen spektrum anti durumundaki serbest

$\nu(\text{O-H})$ grublarının varlığını gösterir. Karakteristik $\nu(\text{N-H})$ grubuna ait olan pik ise $\nu(\text{O-H})$ piki içine girmiştir. Bununla birlikte; aromatik $\nu(\text{C-H})$ ve $\nu(\text{N-O})$ spektrumları sırasıyla; $2821\text{-}2941\text{ cm}^{-1}$ ve 982 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Ayrıca *vic*-dioksimler için karakteristik olan $\nu(\text{C=N})$ grubuna ait gerilme bandı 1631 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Bu değerler literatürle uyum içindedir.^{66,82}

L_9H_2 ligandının CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, N-OH protonları çok yayvan olduğu için pikler gözlenemedi. Bunun yanında N-H protonunun kimyasal kayma değeri $4,78\text{-}4,84$ (1H) ppm de dublet olarak görüldü. Bu kimyasal değer, D_2O çözeltisi ilavesiyle kaybolmaktadır. Ayrıca Ar-CH protonlarının kayma değerleri $7,30$ (5H) ppm de singlet pikleri, H-C=N protonun kayma değerleri $8,39$ (1H) ppm de singlet piki, N- $^6\text{CH}_2$ protonlarının kayma değerleri $1,20\text{-}1,40$ (2H) ppm de singlet ve N- $^5\text{CH}_2$ protonlarının kayma değerleri $1,90\text{-}2,82$ (4H) ppm de multipler pikleri, NH-CH protonun kayma değeri $3,55$ (1H) ppm de singlet piki ve Cyc- CH_2 protonlarının kayma değerleri $0,80\text{-}0,91$ (4H) ppm de multipler pikleri olarak görünmüştür. Bütün bu $^1\text{H-NMR}$ spektrumları önerilen yapıyı desteklemektedir.

L_9H_2 ligandının karakteristik ^{13}C NMR bandları (DMSO-d_6 , TMS, δ ppm): $\text{C}_1(144,4)$, $\text{C}_2(149,0)$, $\text{C}_3(49,7)$, $\text{C}_4(33,8)$, $\text{C}_5(52,3)$, $\text{C}_6(62,5)$, $\text{C}_7(138,7)$, $\text{C}_8(129,3)$, $\text{C}_9(128,6)$ ve $\text{C}_{10}(127,4)$. L_9H_2 ligandının ^{13}C NMR spektrumunda $144,4$ ve $149,0$ ppm de oksim gruplarından dolayı iki farklı rezonans görülmesi yapının *anti* durumunda olduğunu ve bu oksim gruplarına iki farklı süstitüentün bağlı olduğunu gösterir.^{83a,b}

4.18. L_9H_2 Ligandının Metal Kompleksleri



M: $\text{Co.2H}_2\text{O}$, Cu ve Ni

Şekil 4.18. L_9H_2 Ligandının Metal Kompleksleri

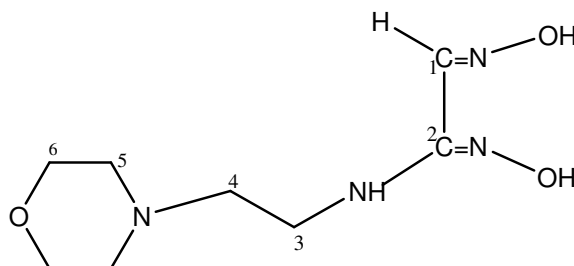
L_9H_2 ligandının $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ve $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzları ile Bölüm 3'te verildiği üzere reaksiyonu sonucunda $M(L_9H)_2$ ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bu metal komplekslerinde metal ligand oranı 1:2 dir. Ni(II) kompleksinin IR spektrum değerlerine baktığımızda 1724 cm^{-1} de ortaya çıkan eğilme titreşimleri ve $3149\text{-}3588\text{ cm}^{-1}$ de ortaya çıkan gerilme titreşimleri hidrojen köprüsünün ($O-H\cdots O$) varlığını gösterir.^{84a,b} Bu titreşim bandları Cu(II) kompleksinde 1721 cm^{-1} de eğilme titreşimleri ve $3112\text{-}3588\text{ cm}^{-1}$ de gerilme titreşimleri görülürken, Co(II) kompleksinde $3102\text{-}3611\text{ cm}^{-1}$ de gerilme titreşimleri olarak görüldü. Ligand da 1631 cm^{-1} de gözlenen $\nu(C=N)$ grubuna ait piklerin Co(II) kompleksi için 1618 , Cu(II) kompleksi için 1626 cm^{-1} ve Ni(II) kompleksi için 1615 cm^{-1} civarına kayması metalin oksim azotu üzerinde N,N' şelat oluşturduğunu göstermektedir.^{82,85} Ayrıca $\nu(N-O)$ grubuna ait titreşim bandının komplekslerde liganda nazaran daha düşük frekansa kaydığı gözlemlendi. Bunun yanında Co(II) kompleksinde $3102\text{-}3611\text{ cm}^{-1}$ de yayvan $\nu(O-H)$ pikinin görülmesi yapıda su bulunduğunun işaretidir.

L_9H_2 ligandının Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri, elementel analiz sonuçları ve ^1H -NMR, IR spektrumlarında hidrojen köprülerinin ($O-H\cdots O$) gözlenmesi nedeniyle Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri kare düzlem yapıları oluştururken, buna karşılık Co(II) kompleksinde eksenel doğrultudan H_2O ligandlarının koordinasyona girmesi ile oktahedral geometri yapısı meydana gelir.^{60,87}

L_9H_2 ligandı ve Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin elektronik spektrumlarında hem $(C=N)$ grubu ve benzen halkasında bulunan çift bağlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri hem de ligand metal arasındaki π elektronlarının etkileşimlerinin artması yük-transfer geçişlerini artırdığı için $216\text{-}314\text{ nm}$ aralığında bantlar görüldü. Bu da ya ligandan metale ya da metalden liganda elektron transferinin olduğunu gösterir.⁸⁷ Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin zayıf d-d geçişleri DMSO çözücüsü içinde $386\text{-}657\text{ nm}$ aralığında bantlar şeklinde gözlemlendi. Bu zayıf bantların gözlenmesi ligandın metalle bağlandığını gösterir. Bu absorpsiyon bantları Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri için tipik olarak kare düzlem yapıda olduğunu gösterir.^{89,90} Ni(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri diamanyetik ve bu değer kompleksin metal iyonunun d^8 halinde olduğunu, Cu(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri 1,78 B.M olup, tek elektron için olan değerle de uyum içinde olması bu iki metal kompleksinin geometrilerinin kare düzlem olduğunu gösterir. Co(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri 2,23 B.M (düşük spin) çıkması ve kompleksin IR ve elementel analiz sonuçları bu komplekse koordine olmuş iki H_2O molekülünün olduğunu göstermiştir. Bunun yanında

O–H···O bandının gözlenmesi Co(II) kompleksinin geometrisinin oktahedral yapıda olduğunu gösterir.^{83b}

4.19. N-(4-[2-(Dimetil aminoetil) morfolin]-antiglioksim (L₁₀H₂) ligandı



Şekil 4.19 L₁₀H₂ Ligandı

Bölüm 3'te N-(4-[2-(Dimetil aminoetil) morfolin]-antiglioksim (L₁₀H₂) ligandı sentezlendi. Literatürde rastlanmayan bu ligandın yapısı çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu ligandın elementel analiz sonuçlarının deneysel değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerlerin sonuçları önerilen yapıyı desteklemektedir.

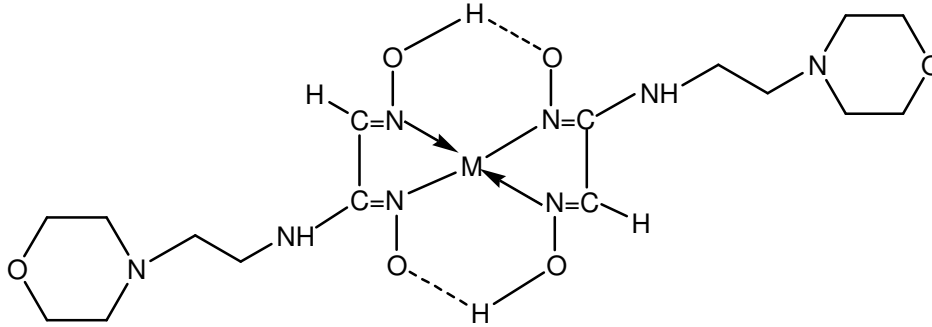
L₁₀H₂ ligandının IR spektrumu KBr diskleriyle alındı. Bu *vic*-dioksim ligandının IR spektrumuna baktığımızda 3291-3605 cm⁻¹ de görülen geniş yayvan spektrum anti durumundaki serbest ν (O-H) grublarının varlığını gösterir. Bununla birlikte; aromatik ν (C-H) ve ν (N-O) spektrumları sırasıyla; 2853-2985 cm⁻¹ ve 984 cm⁻¹de gözlemlenmiştir. Ayrıca *vic*-dioksimler için karakteristik olan ν (C=N) grubuna ait gerilme bandı 1636 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Bu değerler literatürle uyum içindedir.^{66,82}

L₁₀H₂ ligandının CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, N-OH protonları çok yayvan olduğu için pikler gözlenemedi. HC=N protonu bir dublet halinde 8,24 ppm de kimyasal kayma değeri gözlemlenmiştir. Bunun yanında N-H protonunun kimyasal kayma değeri 5,63 (1H) ppm de singlet olarak görülmüştür. Bu kimyasal değerler, D₂O çözeltisi ilavesiyle kaybolmaktadır. Ayrıca O-CH₂ protonlarının kayma değerleri 3,70-3,82 (4H) ppm de multipler pikleri, NH-CH₂ protonlarının kayma değerleri 3,12 (2H) ppm de triplet pikleri, N-⁵CH₂ protonlarının kayma değerleri 2,84 (4H) ppm de triplet pikleri ve N-⁴CH₂ protonlarının kayma değerleri 2,58 (2H) ppm de triplet pikleri olarak görünmüştür. Bütün bu ¹H-NMR spektrumları önerilen yapıyı desteklemektedir.

L₁₀H₂ ligandının karakteristik ¹³C NMR bandları (DMSO-d₆, TMS, δ ppm): C₁(142,0), C₂(158,3), C₃(31,2), C₄(43,0), C₅(53,0) ve C₆(65,8). L₁₀H₂ ligandının ¹³C NMR spektrumunda 142,0 ve 158,3 ppm de oksim gruplarından dolayı iki farklı rezonans görülmesi yapının *anti*

durumunda olduğunu ve bu oksim gruplarına iki farklı sübstitüentin bağlı olduğunu gösterir.^{83a,b}

4.20. L₁₀H₂ Ligandının Metal Kompleksleri [M(L₁₀H)₂]



M: Co.2H₂O, Cu ve Ni.2H₂O

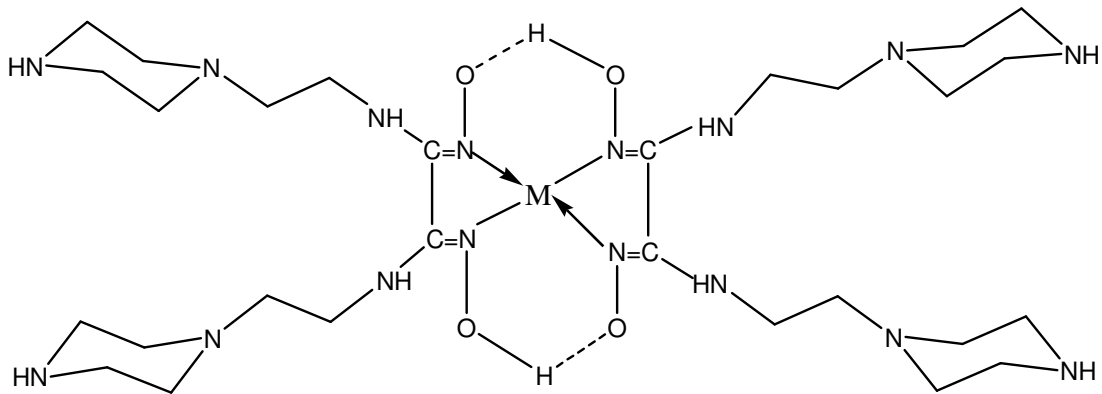
Şekil 4.20. L₁₀H₂ Ligandının Metal Kompleksleri

L₁₀H₂ ligandının CoCl₂.6H₂O, CuCl₂.2H₂O ve NiCl₂.6H₂O metal tuzları ile Bölüm 3’te üzere üzere reaksiyonu sonucunda M(L₁₀H)₂ ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bu metal komplekslerinde metal ligand oranı 1:2 dir. Ni(II) kompleksinin IR spektrum değerlerine baktığımızda 3042-3659 cm⁻¹ de ortaya çıkan gerilme titreşimleri hidrojen bağının varlığını gösterir.^{84b} Bu gerilme titreşimleri Cu(II) kompleksinde 3096-3612 cm⁻¹ de görülürken, Co(II) kompleksinde bu gerilme piki 3078-3629 cm⁻¹ de görüldü. Ligand ve bu ligandın komplekslerine ait için $\nu(\text{N-H})$ spektrumu $\nu(\text{O-H})$ spektrumu içine girdiği görüldü. Ligand da 1636 cm⁻¹ de gözlenen $\nu(\text{C=N})$ grubuna ait piklerin Co(II) kompleksi için 1602 cm⁻¹, Cu(II) kompleksi için 1615 cm⁻¹ ve Ni(II) kompleksi için 1618 cm⁻¹ civarına kayması metalin oksim azotu üzerinde N,N’ şelat oluşturduğunu göstermektedir.^{82,85} Ayrıca $\nu(\text{N-O})$ grubuna ait titreşim bandının komplekslerde liganda nazaran daha düşük frekansa kaydığı gözlemlendi. Bunun yanında Co(II) kompleksinde 3078-3629 cm⁻¹ de yayvan $\nu(\text{O-H})$ pikinin görülmesi yapıda su bulunduğunun işaretidir.

L₁₀H₂ ligandının Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri, elementel analiz sonuçları ve IR spektrumlarında hidrojen köprülerinin (O–H···O) gözlenmesi nedeniyle Cu(II) kompleksi kare düzlem geometriye sahip olurken, buna karşılık Ni(II) and Co(II) komplekslerinde eksenel doğrultudan H₂O ligandlarının koordinasyona girmesi ile oktahedral geometri yapısı meydana gelir.^{60,87}

$L_{10}H_2$ ligandı ve Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin elektronik spektrumlarında hem (C=N) grubunda bulunan çift bağlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri hem de ligand metal arasındaki π elektronlarının etkileşimlerinin artması yük-transfer geçişlerini artırdığı için 219-321 nm aralığında bantlar görüldü. Bu da ya ligandan metale ya da metalden liganda elektron transferinin olduğunu gösterir.⁸⁷ Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin zayıf d-d geçişleri DMSO çözücüsü içinde 423-663 nm aralığında zayıf bantlar şeklinde gözlemlendi. d-d geçişlerinden dolayı zayıf absorpsiyon bantlarının gözlenmesi ligandın metalle bağlandığını gösterir. Bu absorpsiyon bantları Cu(II) kompleksi için tipik olarak kare düzlem yapıda olduğunu gösterir.^{89,90} Ni(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri 3,02 B.M ve bu değer kompleksin metal iyonunun d^8 halinde komplekse koordine olmuş iki H_2O molekülünün varlığından dolayı önerilen yapının oktahedral olduğu söylenebilir. Cu(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri 1,87 B.M olup, tek elektron için olan değerle de uyum içinde olması bu metal kompleksin geometrisinin kare düzlem olduğunu gösterir. Co(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri 3,95 B.M (yüksek spin) çıkması ve kompleksin IR ve elementel analiz sonuçları bu komplekse koordine olmuş iki H_2O molekülünün olduğunu göstermiştir. Bunun yanında O—H...O bandının gözlenmesi Co(II) kompleksinin geometrisinin oktahedral yapıda olduğunu gösterir.^{83b}

4.21. $L_{11}H_2$ Ligandının Metal Kompleksleri



M: Co.2H₂O, Cu ve Ni.2H₂O

Şekil 4.21. $L_{11}H_2$ Ligandının Metal Kompleksleri

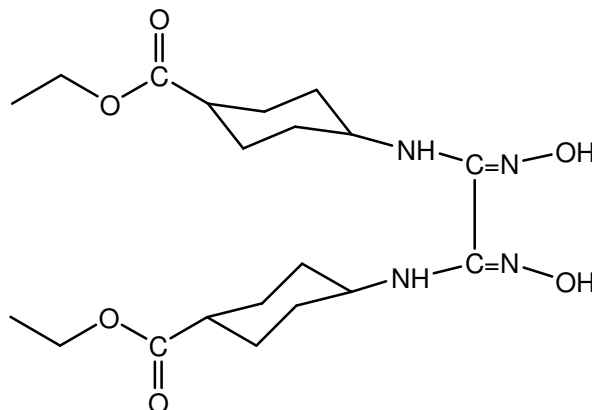
$L_{11}H_2$ ligandı saflaştırılamadığı için doğrudan $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ve $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzları ile $M(L_{11}H)_2$ ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) metal

kompleksleri sentezlendi. Bu metal komplekslerinde metal ligand oranı 1:2 dir. Ni(II) kompleksinin IR spektrumuna baktığımızda hidrojen bağının varlığını $3037\text{--}3647\text{ cm}^{-1}$ de görmemize rağmen, Bu gerilme titreşimleri Cu(II) kompleksinde $3048\text{--}3623\text{ cm}^{-1}$ de görülürken, Co(II) kompleksinde bu gerilme titreşimleri $3054\text{--}3653\text{ cm}^{-1}$ de görüldü.^{84b} Bu komplekslerin $\nu(\text{N-H})$ pikinin ise $\nu(\text{O-H})$ pikinin içine girdiği gözlemlendi. $\nu(\text{C=N})$ grubuna ait piklerin Co(II) kompleksi için 1624 , Cu(II) kompleksi için 1618 ve Ni(II) kompleksi için 1627 cm^{-1} civarında çıkması metalin oksim azotu üzerinde N,N' şelat oluşturduğunu göstermektedir.^{82,85} Bunun yanında Co(II) kompleksinde $3054\text{--}3653\text{ cm}^{-1}$ de yayvan $\nu(\text{O-H})$ pikinin görülmesi yapıda su bulunduğunun işaretidir.

L_{11}H_2 ligandının Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri, elementel analiz sonuçları ve IR spektrumlarında hidrojen köprülerinin ($\text{O-H}\cdots\text{O}$) gözlenmesi nedeniyle Cu(II) kompleksi kare düzlem geometri yapısını oluştururken, buna karşılık Ni(II), Co(II) komplekslerinde eksenel doğrultudan H_2O ligandlarının koordinasyona girmesi ile oktahedral geometri yapısı meydana gelir.^{60,87}

L_{11}H_2 ligandının Co(II), Cu(II) ve Ni(II) metal komplekslerinin elektronik spektrumlarında (C=N) grubunda bulunan çift bağlardaki $\pi\rightarrow\pi^*$, $n\rightarrow\pi^*$ geçişleri hem de ligand metal arasındaki π elektronlarının etkileşimlerinin artması yük-transfer geçişlerini artırdığı için $273\text{--}372\text{ nm}$ aralığında bantlar görüldü. Bu da ya ligandan metale ya da metalden liganda elektron transferinin olduğunu gösterir.⁸⁷ DMSO çözücüsü içinde $419\text{--}641\text{ nm}$ aralığında Co(II), Cu(II) ve Ni(II) metal komplekslerinin zayıf d-d geçişleri gözlemlendi. Bu zayıf absorpsiyon bandlarının gözlenmesi metalin liganda bağlandığını gösterir. Bu absorpsiyon bantları Cu(II) kompleksi için tipik olarak kare düzlem yapıda olduğunu gösterir.^{89,90} Ni(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri $2,84\text{ B.M}$ ve bu değer kompleksin metal iyonunun d^8 halinde oktahedral geometrik yapıyı tercih söylenebilir. Cu(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri $1,84\text{ B.M}$ olup, tek elektron için olan değerle de uyum içinde olması bu metal kompleksin geometrisinin kare düzlem olduğunu gösterir. Co(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri $4,28\text{ B.M}$ (yüksek spin) çıkması ve kompleksin IR ve elementel analiz sonuçları bu komplekse koordine olmuş iki H_2O molekülünün olduğunu göstermiştir. Bunun yanında $\text{O-H}\cdots\text{O}$ bandının gözlenmesi Co(II) kompleksinin geometrisinin oktahedral yapıda olduğunu gösterir.^{83b}

4.22. N,N'-Bis(Etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-glioksim ($L_{12}H_2$) ligandı

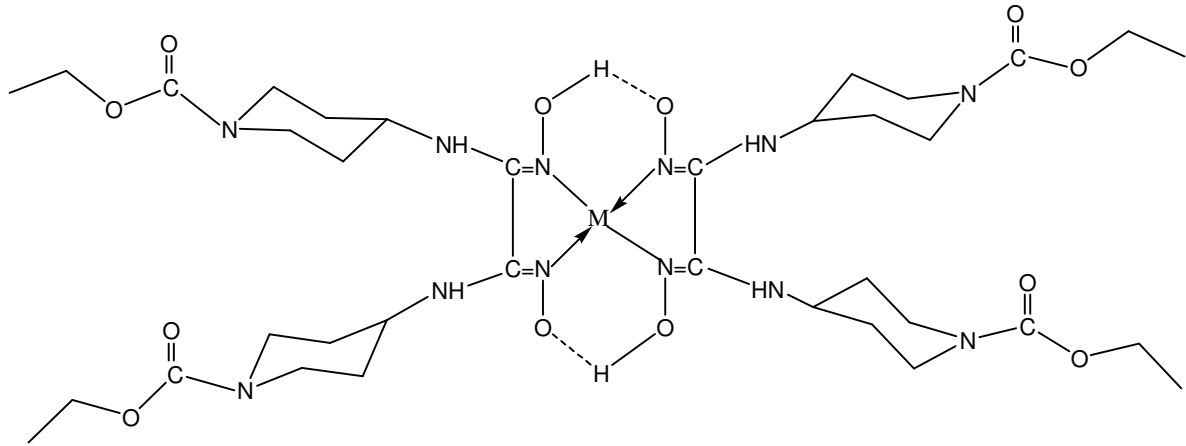


Şekil 4.22. $L_{12}H_2$ Ligandı

Bölüm 3'te N,N'-Bis(Etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-glioksim ($L_{12}H_2$) ligandı sentezlendi. Literatürde rastlanmayan bu ligandın yapısı çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu ligandın elementel analiz sonuçlarının deneysel değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerlerin sonuçları önerilen yapıyı desteklemektedir. $L_{12}H_2$ ligandının IR spektrumu KBr diskleriyle alındı. Bu *vic*-dioksim ligandının IR spektrumunda $3114-3605\text{ cm}^{-1}$ de görülen pik anti durumundaki serbest $\nu(\text{O-H})$ grublarının varlığını gösterir. Bununla birlikte; aromatik $\nu(\text{C-H})$, $\nu(\text{N-O})$ ve $\nu(\text{C=O})$ spektrumları sırasıyla; $2859-2977$, 974 ve 1697 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Ayrıca *vic*-dioksimler için karakteristik olan $\nu(\text{C=N})$ grubuna ait gerilme bandı 1656 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Bu değerler literatürle uyum içindedir.^{66,82}

$L_{12}H_2$ ligandının CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, N-OH protonları geniş bir band şeklinde $11,50$ (2H) ppm de kimyasal kayma değeri gözlemlenmiştir. Burada N-OH grublarının yaklaşık aynı yerde çıkmasının nedeni *anti*-formundaki oksim grublarına bağlı substituentlerin aynı olmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında N-H protonunun kimyasal kayma değeri $5,07-5,18$ (2H) ppm de dublet olarak görülmüştür. Bu kimyasal değerler, D_2O çözeltisi ilavesiyle kaybolmaktadır. Ayrıca (O-CH₂; NH-CH) protonlarının kayma değerleri $4,06-4,18$ (6H) ppm de multipler pikleri, N-CH₂ protonlarının kayma değerleri $2,80-2,98$ (8H) ppm de multipler pikler, C-CH₃ protonlarının kayma değerleri $1,20-1,35$ (6H) ppm de multipler pikleri ve Cyc-CH₂ protonlarının kayma değerleri $1,86-1,98$ (2H) ppm de multipler pikleri olarak görünmüştür. Bütün bu $^1\text{H-NMR}$ spektrumları önerilen yapıyı desteklemektedir.

4.23. $L_{12}H_2$ Ligandının Metal Kompleksleri



M: Co.2H₂O, Cu ve Ni.2H₂O

Şekil 4.21. $L_{12}H_2$ Ligandının Metal Kompleksleri

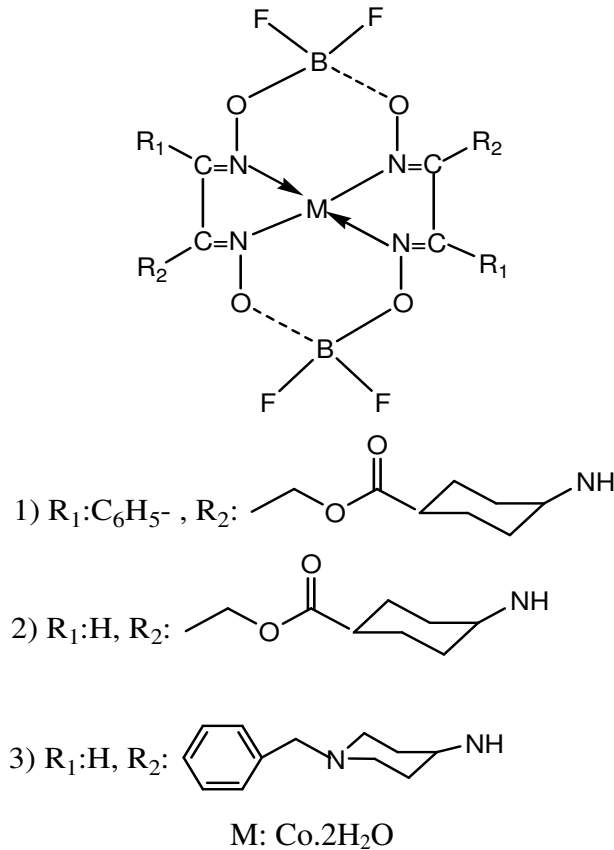
$L_{12}H_2$ ligandının $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ve $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzları ile Bölüm 3'te verildiği üzere reaksiyonu sonucunda $M(L_{12}H)_2$ ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bu metal komplekslerinde metal ligand oranı 1:2 dir. Ni(II) kompleksinin IR spektrum değerlerine baktığımızda $3125-3594\text{ cm}^{-1}$ de ortaya çıkan gerilme titreşimleri hidrojen bağının varlığını gösterir.^{84b} Bu gerilme titreşimleri Cu(II) kompleksinde $3078-3641\text{ cm}^{-1}$ de gözlenirken, Co(II) kompleksinde bu gerilme titreşimleri $3042-3623\text{ cm}^{-1}$ de görüldü. Ligand da 1656 cm^{-1} de gözlenen $\nu(C=N)$ grubuna ait piklerin Co(II) kompleksi için 1645 cm^{-1} , Cu(II) kompleksi için 1648 cm^{-1} ve Ni(II) kompleksi için 1650 cm^{-1} civarına kayması metalin oksim azotu üzerinde N,N' şelat oluşturduğunu göstermektedir.^{82,85} Ayrıca $\nu(N-O)$ grubuna ait titreşim bandının komplekslerde liganda nazaran daha düşük frekansa kaydığı gözlemlendi. Bunun yanında Co(II) kompleksinde $3042-3623\text{ cm}^{-1}$ de yayvan $\nu(O-H)$ pikinin görülmesi yapıda su bulunduğunun işaretidir.

$L_{12}H_2$ ligandının Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri, elementel analiz sonuçları ve IR spektrumlarında hidrojen köprülerinin (O—H...O) gözlenmesi nedeniyle Cu(II) kompleki kare düzlem yapıları oluştururken, buna karşılık Ni(II), Co(II) komplekslerinde eksenel doğrultudan iki mol H_2O ligandlarının koordinasyona girmesi ile oktahedral geometrik yapısı meydana gelir.^{60,87}

$L_{12}H_2$ ligandı ve Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin elektronik spektrumlarında hem (C=N) grubunda bulunan çift bağlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri hem de ligand metal

arasındaki π elektronlarının etkileşimlerinin artması yük-transfer geçişlerini artırdığı için 226-336 nm aralığında bantlar görüldü. Bu da ya ligandan metale ya da metalden liganda elektron transferinin olduğunu gösterir.⁸⁷ DMSO çözücüsü içinde 456-685 nm aralığında Co(II), Cu(II) ve Ni(II) metal komplekslerinin zayıf d-d geçişleri gözlemlendi. Bu zayıf absorpsiyon bandlarının gözlenmesi metalin liganda bağlandığını gösterir. Bu absorpsiyon bantları Cu(II) kompleksi için tipik olarak kare düzlem yapıda olduğunu gösterir.^{89,90} Ni(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri 2,93 B.M ve bu değer kompleksin metal iyonunun d^8 halinde eksenel doğrultudan iki mol H_2O ligandlarının koordinasyona girmesi ile oktahedral geometrik yapısı meydana geldiği söylenebilir. Cu(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri 1,89 B.M olup, tek elektron için olan değerle de uyum içinde olması bu metal kompleksin geometrisinin kare düzlem olduğunu gösterir. Co(II) kompleksinin manyetik susseptibilite değeri 3,96 B.M (yüksek spin) çıkması ve kompleksin IR ve elementel analiz sonuçları bu komplekse koordine olmuş iki H_2O molekülünün olduğunu göstermiştir. Bunun yanında O-H...O bandının gözlenmesi Co(II) kompleksinin geometrisinin oktahedral yapıda olduğunu gösterir.^{83b}

4.24. $[Co(L_X)_2.BF_2]$ Kompleksleri



Şekil 4.22. $[Co(L_X)_2.BF_2]$ Metal Kompleksleri

[Co(L_X)₂.BF₂] komplekslerinin IR spektrum değerlerine baktığımızda; $\nu(\text{C}=\text{N})$ grubuna ait piklerin [Co(L₁)₂.BF₂] kompleksi için 1658, [Co(L₇)₂.BF₂] kompleksi için 1643 ve [Co(L₉)₂.BF₂] kompleksi için 1635 cm⁻¹ de çıkması ve bu değerlerin BF₂⁺ grupları bağlanmadan önceki $\nu(\text{C}=\text{N})$ değerlerine göre daha yüksek frekansa kayması yapıya bağlanan BF₂⁺ gruplarının güçlü elektron çekici etkisinden kaynaklandığı söylenebilir.⁹¹ Ayrıca $\nu(\text{B}-\text{O})$ ve $\nu(\text{B}-\text{F})$ piklerinin [Co(L₁)₂.BF₂] kompleksi için 1121 ile 881, [Co(L₇)₂.BF₂] kompleksi için 1154 ile 875 ve [Co(L₉)₂.BF₂] kompleksi için 1121 ile 921 cm⁻¹ de çıkması ve (O-H...O) gruplarına ait piklerin kaybolması yapıya BF₂⁺ gruplarının bağlandığını gösterir.⁹² Bunun yanında [Co(L₁)₂.BF₂] kompleksinde 3031-3665, [Co(L₇)₂.BF₂] kompleksinde 3499-3694 ve [Co(L₉)₂.BF₂] kompleksinde 3120-3665 cm⁻¹ de yayvan $\nu(\text{O}-\text{H})$ pikinin görülmesi yapıda su bulunduğunun işaretidir. Bunun yanında bu üç kompleks de $\nu(\text{N}-\text{H})$ spektrumları $\nu(\text{O}-\text{H})$ spektrumları içine girdiği gözlemlendi.

[Co(L_X)₂.BF₂] komplekslerinin elektronik spektrumlarında hem (C=N) grubunda bulunan çift bağlardaki $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri hem de ligand metal arasındaki π elektronlarının etkileşimlerinin artması yük-transfer geçişlerini artırdığı için 231-372 nm aralığında bantlar görüldü. Bu da ya ligandan metale ya da metalden liganda elektron transferinin olduğunu gösterir.⁸⁷ Komplekslerin zayıf d-d geçişleri etil alkol çözücüsü içinde 473-685 nm aralığında bantlar şeklinde gözlemlendi. Ayrıca [Co(L₉)₂.BF₂] kompleksinin zayıf d-d geçişleri DMSO çözücüsü içinde 474-721 nm aralığında bantlar şeklinde gözlemlendi.

4.25. METAL KOMPLESKLERİN İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ

a) Katı Halde Ölçülen Ni(II), Cu(II) ve Co(II) Metal Komplekslerinin İletkenlikleri

[Co(L₁H)₂.2H₂O], [Cu(L₁H)₂], [Ni(L₁H)₂], [Co(L₃H)₂.2H₂O], [Cu(L₃H)₂], [Ni(L₃H)₂], [Co(L₄H)₂.2H₂O], [Cu(L₄H)₂], [Ni(L₄H)₂], [Co(L₉H)₂.2H₂O], [Cu(L₉H)₂] ve [Ni(L₉H)₂] metal kompleksleri ilk önce katı halde disk haline getirildi. Daha sonra komplekslerin belirli boyuttaki diskler üzerindeki gerilim değerleri ölçülerek iletkenlik değerleri bulundu. Daha sonra iletkenlik ölçüm sonucu ile sıcaklık grafiği çizilerek yarı-iletkenlik ölçümleri yapılması amaçlandı. Ancak bu metal komplekslerinin ölçülen akım değerleri çok küçük olduğu için yarı-iletkenlik ölçümleri yapılamadı. Bununla birlikte elde edilen iletkenlik sonuçları düşük çıktıkları için bu metal komplekslerin yarı-iletken özellik göstermedikleri söylenebilir. Elektriksel iletkenlik sonuçları aşağıda tablo:1 de verilmiştir.

Tablo:1 Bazı metal komplekslerin katı halde alınmış iletkenlik sonuçları

Metal Kompleksleri	İletkenlik Sonuçları (ohm.cm ⁻¹)
[Co(L ₁ H) ₂ .2H ₂ O]	1,43.10 ⁻¹⁵
[Cu(L ₁ H) ₂]	1,87.10 ⁻¹⁴
[Ni(L ₁ H) ₂]	1,52.10 ⁻¹⁵
[Co(L ₃ H) ₂ .2H ₂ O]	2,02.10 ⁻¹⁴
[Cu(L ₃ H) ₂]	3,24.10 ⁻¹³
[Ni(L ₃ H) ₂]	1,36.10 ⁻¹⁴
[Co(L ₄ H) ₂ .2H ₂ O]	1,65. 10 ⁻¹⁵
[Cu(L ₄ H) ₂]	2,13. 10 ⁻¹²
[Ni(L ₄ H) ₂]	1,67. 10 ⁻¹⁵
[Co(L ₉ H) ₂ .2H ₂ O]	3,24. 10 ⁻¹⁵
[Cu(L ₉ H) ₂]	4,34. 10 ⁻¹⁰
[Ni(L ₄ H) ₂]	5,44. 10 ⁻¹⁴

b) Sıvı Halde Ölçülen Ni(II), Cu(II) ve Co(II) Metal Komplekslerinin İletkenlikleri

İlk önce bütün metal komplekslerinin dimetilformamit (DMF) çözücüsü içinde 10⁻³ M'lık çözeltileri hazırlandı. Daha sonra bütün metal komplekslerin molar iletkenlikleri (Λ_M) 20 °C'de belirlendi. Sonuçlar olarak molar iletkenlikleri aşağıda Tablo:2 de verilen metal komplekslerin elektrolit olmadığı sonucuna varılabilir.⁹³

Tablo:2 Bazı metal komplekslerin sıvı halde alınmış molar iletkenlik sonuçları

Metal Kompleksleri	Molar İletkenlik Sonuçları ($\Omega^{-1}\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2$)
[Co(L ₂ H) ₂ .2H ₂ O]	2,5
[Cu(L ₂ H) ₂]	3,9
[Ni(L ₂ H) ₂]	2,4
[Co(L ₅ H) ₂ .2H ₂ O]	2,9
[Cu(L ₅ H) ₂]	3,5
[Ni(L ₅ H) ₂]	3,1
[Co(L ₇ H) ₂ .2H ₂ O]	3,7
[Cu(L ₇ H) ₂]	4,5
[Ni(L ₇ H) ₂]	3,3
[Co(L ₈ H) ₂ .2H ₂ O]	5,1
[Cu(L ₈ H) ₂]	5,8
[Ni(L ₈ H) ₂]	4,7
[Co(L ₁₀ H) ₂ .2H ₂ O]	3,6
[Cu(L ₁₀ H) ₂]	4,8
[Ni(L ₁₀ H) ₂ .2H ₂ O]	3,9
[Co(L ₁₁ H) ₂ .2H ₂ O]	4,2
[Cu(L ₁₁ H) ₂]	4,6
[Ni(L ₁₁ H) ₂ .2H ₂ O]	3,8
[Co(L ₁₂ H) ₂ .2H ₂ O]	5,7
[Cu(L ₁₂ H) ₂]	7,8
[Ni(L ₁₂ H) ₂ .2H ₂ O]	6,3

4.26. METAL KOMPLEKSLERİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARI

Voltametrik deneyler Ag/AgCl referans elektroduna karşı 2 mm çaplı Pt çalışma elektrodu kullanılarak DMSO ortamında gerçekleştirildi. Destek elektrolit olarak dimetilsülfoksit (DMSO) içinde çözülmüş 0,1 M (n-butil tetraamonyum perklorat) n-Bu₄NClO₄ maddesi kullanıldı.

M(L₁H)₂ metal komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarına baktığımızda; Ni(L₁H)₂ kompleksinin iki indirgenme piki görüldü (Şekil.1a). Bu anodik pikler -0,745 V ve -1,245 V'ta çıktı. Birinci ve ikinci indirgenme pikleri sırasıyla Ni(II)/Ni(I) çiftine ve oksim grublarına karşılık gelir. Oksim grublarında ligand temelli indirgenmeler DMSO çözücüsü içinde oksim grublarının polarizasyonundan dolayı daha negatif potansiyellerin ortaya çıkması beklenebilir. İlk indirgenme çiftinin anot-katot pik farkı ($\Delta E_p=0,33$ V) 0,010 V.s⁻¹'de yüksek görülmesine rağmen, anot-katot pik akım oranları ($I_{p,a}/I_{p,k}$) yüksek tarama hızlarında ilk indirgenme çifti için yarı-tersinir elektron transferi gerçekleşir. İkinci indirgenme çiftinin anot-katot pik potansiyel farkı (ΔE_p) 0,010 V.s⁻¹'de 0,09 V'dır ve bu çiftler için anot-katot pik akım oranları ($I_{p,a}/I_{p,k}$) şeklinde ifade edilir. Bu gösteriyor ki ikinci çift yüksek tarama hızlarında bile tersinir davranış göstermiştir. Ayrıca, Ni(L₁H)₂ kompleksi için çok yüksek tarama hızlarında 0,382 V'da katodik karşılığı olmayan bir yükseltgenme piki görüldü. Bu pik Ni(II)/Ni(III) mono-kasyonik redoks çiftine ait olabilir. Katodik sinyalin olmaması yük-transfer adımının devamında kimyasal reaksiyonun hızlı ve Ni(III) türünün elektrokimyasal olarak kararsız olduğunu gösterir. Metal-oksim komplekslerindeki metal iyonun yükseltgenme veya indirgenme prosesleri genellikle oksim gruplarının sayesinde meydana geldiği bilinmektedir. Ni(L₁H)₂ kompleksinde Ag/AgCl elektrodunun varlığında 0,683 V'da tersinmez bir ligand yükseltgenme piki görüldü ve tersinir tarama üzerinde anot-katot pik farkı $\Delta E_p=0,140$ V'dür. Fakat potansiyel penceresinin varlığında ligandan kaynaklanan oksidasyon işleminin görülmesi yaygın bir durum değildir. Co(L₁H)₂ kompleksinin dönüşümlü voltagramına bakıldığında (Şekil.1b) DMSO'da bir yarı-tersinir elektron indirgenme piki görüldü. Bu indirgenme işlemi, metalden kaynaklanan Co(II)/Co(I) çiftlerinin indirgenme işlemi ile ligandan kaynaklanan indirgenme işlemiyle kıyaslandığında genellikle daha çok pozitif değerler gözlenmesi ligand temelli karaktere karşılık gelir. Bu kompleks için indirgenme prosesinin pik potansiyeli $E_{1/2}=-0,915$ V olduğu bulunmuştur. Cu(L₁H)₂ kompleksinin elektrokimyasına baktığımızda diğer oksim komplekslerine göre oldukça farklı davranışlar gözlenmiştir. Şekil.1c'de görüldüğü gibi Cu(L₁H)₂ kompleksi Ag/AgCl elektrotuna karşılık -0,890 V ve -0,335 V'da iki indirgenme piki görüldü. Tersinir tarama

üzerinde birinci indirgenmeye karşılık gelen anodik bir pik görülürken, ikinci indirgenmeye karşılık gelen anodik bir pik potansiyeli görülmedi. Birinci indirgenme daha düşük pik farkına ($\Delta E_p = 0,06$ V) sahip olup, metalden kaynaklanan Cu(II)/Cu(I) çiftinin elektron transfer reaksiyonunun tamamıyla tersinir karakter taşıdığını gösterir. İkinci indirgenme ise oksim grublarından kaynaklanır ve tersinmez karakter gösterir. Anodik piklerin olmaması yük-transfer adımının devamındaki kimyasal reaksiyonun hızlı olmasına bağlanabilir ve danyonik türlerin kararsız olmasına neden olur. Şekil. 1c’de aynı zamanda metal merkezin oksidasyonu için bir adsorbsiyon piki gözlemlendi ve bu pik Cu(II)/Cu(III) çiftine karşılık gelir. İndirgenme aşamasında meydana gelen prosesler beklenildiği gibi difüzyon kontrollü iken, tarama hızı ile anodik pik akımının direk oranı bu dalganın adsorbsiyon karakterli olduğunun bir kanıtıdır. Ayrıca, bu adsorbsiyon davranışı Cu(II)/Cu(I) ve Cu(II)/Cu(III) çiftlerinin indirgenme ve yükseltgenme akım oranı ile pik yüksekliğinden de açıkça görülebilir. Bunun yanında adsorbsiyon piklerinin dar pik olarak gözlenmesi, oksidasyon çiftleri için beklenen bir durumdur.

$M(L_2H)_2$ metal komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarına baktığımızda; $Cu(L_2H)_2$ kompleksinin dönüşümlü voltagramında (Şekil 2a) anoda ait olan pik 0,410 V, katoda ait olan pik ise 0,215 V’ta bir çift pik potansiyeli gözlenmiş olup, buda Cu(II)/Cu(I) çiftini göstermektedir. $Cu(L_2H)_2$ kompleksinin en önemli özelliği Cu(II)/Cu(I) çiftine sahip olmasıdır. Burada ileri ve geri pik potansiyeli arasındaki potansiyel fark $1e^-$ transfer reaksiyonunun tersinir derecesinin basit bir değerlendirmesini vermektedir. Dönüşümlü voltametrilerin analizleri 50-200 mV/s aralığında değişik tarama hızlarında yapılmasına karşılık, sonuçlar yarı-tersinir olarak bir elektronun yükseltgendiğini gösterir. Açıklanan bu sonuçları belirleme işlemi difüzyon kontrollü olarak bilinir.⁹⁴ Tarama hızları arttıkça pik potansiyelleri arasındaki fark da arttığı gözlenmiştir. Bu karakteristik özellikler dayanarak Cu(II)/Cu(I) çiftinin yarı tersinir bir özellik gösterdiği söylenebilir. L_2H_2 ligandının yükseltgenme-indirgenmelerine karşılık gelen herhangi bir redoks işlemi gözlenemedi. Bu gözlem L_2H_2 ligandının çalışılan potansiyel aralığında elektrokimyasal olarak kararlı olduğunu gösterir. Sonuç olarak $Cu(L_2H)_2$ kompleksi $1e^-$ ’lu redoks işlemine uğradığı söylenebilir.⁴⁶ $Co(L_2H)_2$ kompleksinin indirgenme piki -0,767 V, yükseltgenme piki -0,527 V değerlerinde görülmüş olup, buda Co(II)/Co(I) çiftinin dönüşümüne karşılık gelir. $Ni(L_2H)_2$ kompleksinde ise Ni(II)/Ni(I) çiftine karşılık gelen anodik (E_{pa}) pik -1,187 V ve katodik (E_{pk}) pik -1,305 V görüldü. L_2H_2 ligandının hem Co(II) hem de Ni(II) kompleksleri için 59

mV'dan daha yüksek gerilim uygulandığı zaman yarı-tersinir karakter gösterdikleri gözlenmiştir.

$M(L_3H)_2$ metal komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarına baktığımızda; $Ni(L_3H)_2$ kompleksi için dönüşümlü tarama üzerinde anodik piklere karşılık gelen ve Ag/AgCl elektrotuna karşılık okunan iki indirgenme pik potansiyeli -0,683 V ve -1,195 V'da görüldü (Şekil.3a). Bu kompleksin birinci ve ikinci indirgenmenin pik farkları $0,100 \text{ V.s}^{-1}$ tarama hızında 0,080 V ve 0,060 V olarak hesaplandı. Bu değerler elektron transferi reaksiyonlarının tersinir olduğunu gösterir. Anodik-katodik pik akımlarının düşük değerde çıkması her bir basamak için elektrot yüzeyinde elektron transferi boyunca bir kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği söylenebilir. Ayrıca bu kompleks de ligandan kaynaklanan ve karşılığı olmayan tersinmez bir oksidasyon işlemine sahip bir katodik pik gözlemlendi. $Ni(L_3H)_2$ kompleksinin indirgenme işlemlerinin elektrokimyasal davranışları $Ni(L_1H)_2$ kompleksi ile benzerlik gösterir. Fakat, metal merkezli karaktere sahip olan oksidasyon adımı $Ni(L_1H)_2$ kompleksi için gözlemlenirken, $Ni(L_3H)_2$ kompleksi için gözlenmemiştir. Bu durum $Ni(L_1H)_2$ kompleksine göre farklı bir fonksiyonel gruba sahip olan $Ni(L_3H)_2$ kompleksinin oksidasyon işleminde $Ni(II)/Ni(III)$ çiftinin kararsızlığına bağlanabilir. Şekil. 3b'de $Co(L_3H)_2$ kompleksinin dönüşümlü voltaqramı verilmiştir. Burada iki indirgenme ve iki yükseltgenme pikleri sırasıyla; -0,383 V, -0,1,30 V ve 0,325 V, 1,23 V değerlerinde gözlemlendi. Katodik tarafta gözlemlenen birinci pik $Co(II)/Co(I)$ mono anyonik çiftlerin oluşumu ile metalden kaynaklanan indirgenme işleminin gerçekleştiğine işaret eder. Birinci indirgenme işleminin elektron transfer reaksiyonu diğer pik akımlarına (II_k ve III_k) göre yüksek pik akımının (I_k) varlığından dolayı adsorbsiyon mekanizması ile açıklanabilir. Tarama hızındaki artma ile karşılık gelen pik akımının orantılı artması birinci indirgenme için dalgalının adsorbsiyon karakterli olduğunu gösterir. İkinci indirgenme adımında ise anodik pik potansiyeline karşılık gelen bir pik olmadığı için tersinmez karakter gösterir. $Co(L_3H)_2$ kompleksi için ikinci indirgenme türlerinin katodik pik potansiyelli aynı koşullarda elde edilen $Ni(L_1H)_2$ kompleksinden 0,115 V kadar daha negatif kayma göstermiştir. $Co(L_3H)_2$ kompleksinin oksidasyon mekanizmasının elektrokimyası $Co(L_1H)_2$ kompleksinden tamamen farklıdır. Şekil. 3c'de $Cu(L_3H)_2$ kompleksinin dönüşümlü voltaqramı verilmiştir. Bu kompleks elektrot yüzeyinde ilginç elektrokimyasal davranışlar göstermektedir. Metalden kaynaklanan $Cu(II)/Cu(I)$ çifti ve ligand temelli dianyonik çiftler sırasıyla tersinmez iki indirgenme işlemine sahipken, $Cu(II)/Cu(III)$ çiftinin oluşumu üzerinde birinci indirgenmeye karşılık gelen adsorbsiyon pikleri elektrotun yüzeyinde gözlemlendi. Tarama hızlarındaki artma ile

anodik pik akımlarının (II_a ve III_a) orantılı artması elektron transfer mekanizması için pik potansiyelinin adsorbsiyon karakterli olduğunun önemli bir kanıtıdır. Şekil. 3c’de görüldüğü gibi $Cu(II)/Cu(III)$ çiftine karşılık gelen anodik pik iki farklı katodik pik potansiyeline (II_a ve II_a^*) ayrılmıştır. Bunlardan biri (II_a) adsorbsiyon karaktere karşılık gelirken, diğeri (II_a^*) çözelti içinde difüzyon-kontrollü transfer mekanizmasına karşılık gelir. Her bir anodik dalganın farklı pik akım oranının olması bu davranışın açıklanması için iyi bir kanıttır. Birinci yükseltgenme işleminde katodik pik potansiyeline karşılık gelen bir pikin olmaması nedeniyle tersinmez karakter gösterir. 0,405 V’da gözlenen ikinci yükseltgenme dalgası yüksek pik akım oranı ve büyük pik farkı nedeniyle tersinmez karakter gösterir. İkinci yükseltgenme piki ligandan kaynaklanır.

$M(L_4H)_2$ metal komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarına baktığımızda; $Ni(L_4H)_2$ kompleksi -1,03 V, -1,23 V ve 0,601 V’da sırasıyla iki indirgenme ve bir yükseltgenme piki görüldü. (Şekil 4a). İlk indirgenme işlemi $Ni(II)/Ni(I)$ çiftine karşılık gelen metal karakterli bir indirgenme işlemidir. Hatta düşük tarama hızlarında büyük pik farkının gözlenmesi birinci indirgenmenin elektron transfer mekanizmasının tersinmez olduğunu gösterir ve tarama süresi boyunca $Ni(II)/Ni(I)$ çiftinin elektron oluşturma kararlılığının azaldığı görüldü. İkinci indirgenme işlemi ligand karakterli olup, uygun pik farkı ($\Delta E_p=0,100$ V) ile tersinir bir davranış gösterdi. İkinci indirgenmenin 0,100 Vs^{-1} tarama hızındaki anot-katot pik akım oranı $I_{pa}/I_{pk}=0,92$ V’dır. $Ni(L_4H)_2$ kompleksi için ligandan kaynaklanan sadece bir yükseltgenme piki görüldü. Uygun pik farkının değerinden yarı-tersinir bir karakter gösterdiği söylenebilir. $Co(L_4H)_2$ kompleksinin elektrokimyasına baktığımızda ligand karaktere karşılık gelen bir indirgenme piki görüldü (Şekil 4b). İndirgenmenin katodik pik potansiyeli -0,932 V’da görülüp, anodik pik karşılığı olmaksızın tersinmez özellik gösterir ve hızlı kimyasal reaksiyon nedeniyle indirgenme türlerini kararsız yapar. $Cu(L_4H)_2$ kompleksinin elektrokimyasına baktığımızda; dönüşümlü tarama aralığında iki indirgenme ve iki yükseltgenme piki görüldü (Şekil 4c). İndirgenme ve yükseltgenme işlemlerinin katodik ve anodik pik potansiyelleri sırasıyla, -0,532 V ile -0,941 V ve 0,340 V ile 0,82 V oldukları görüldü. Bütün indirgenme ve yükseltgenme işlemleri düşük tarama hızlarında büyük pik farklarından dolayı tersinmez karakter gösterirler. Birinci indirgenme ve yükseltgenme beklenildiği gibi metal iyonundan kaynaklanan $Cu(II)/Cu(I)$ ve $Cu(II)/Cu(III)$ çiftlerinin oluşumunu gösterir. İkinci indirgenme ve yükseltgenme işlemleri oksim grubları ile ilgilidir. $Cu(L_4H)_2$ kompleksi $Cu(L_1H)_2$ ve $Cu(L_3H)_2$ kompleksleriyle benzer elektrokimyasal davranışlar gösterirler. Örneğin; $Cu(L_3H)_2$ kompleksinde oluşan piklerde yarılmalara

görülürken, $\text{Cu}(\text{L}_4\text{H})_2$ kompleksinde bu yarılmalar görülmedi. Fakat metal ve ligandan kaynaklanan yükseltgenmelerin adsorbsiyon mekanizmaları $\text{Cu}(\text{L}_1\text{H})_2$, $\text{Cu}(\text{L}_3\text{H})_2$ ve $\text{Cu}(\text{L}_4\text{H})_2$ kompleksleri için aynı davranışı göstermektedir.

$\text{M}(\text{L}_5\text{H})_2$ metal komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarına baktığımızda; $\text{Ni}(\text{L}_5\text{H})_2$ kompleksi için iki indirgenme ve bir yükseltgenme piki görüldü (Şekil 5a). Katodik ve anodik pik potansiyelleri sırasıyla -0,921 V, -1,38 V ve 0,771 V olduğu görüldü. Özellikle $\text{Ni}(\text{L}_5\text{H})_2$ kompleksinin ligand karakterli elektrokimyasal davranışın katodik ve anodik pik potansiyellerinde açıkça görülmektedir ki, negatif taraf pozitif tarafa göre oldukça daha fazla kayma göstermektedir. Literatürlerde bilindiği üzere makrosiklik çekirdeklere elektron verici grubların bağlanması merkez atomun elektron yoğunluğunu arttırdığı için bir kompleksin yükseltgenmesini kolaylaştırırken, indirgenmesini zorlaştırır. Bu yüzden temel oksim birimlerinde elektron tutucu grubların var olmasından dolayı katodik elektrot potansiyeli oksim grupları için negatif kayma gösterdikleri söylenebilir. Fakat daha çok pozitif olan anodik pik potansiyelleri çözücü ve elektron oluşturan katyonik türler ile ligand arasında elektrostatik etkileşiminden kaynaklanabilir. $\text{Co}(\text{L}_5\text{H})_2$ kompleksinde yalnızca metal merkezli bir tersinmez yükseltgenme işlemi görülmüştür (Şekil 5b). Mono-katyonik Co(II)/Co(III) çiftinin anodik pik potansiyeli 0,415 V'da yer almıştır. Bu kompleksin indirgenme prosesinin görülmemesi onu bu çalışmadaki diğer metal komplekslerin hepsinin elektrokimyasal özellikleriyle kıyaslandığında çok ilginç bir özellik gösterirler. Bu kompleks de indirgenme işlemlerinin gözlenebilmesi için aynı deneysel koşullar olması gerekebilir. $\text{Co}(\text{L}_5\text{H})_2$ kompleksinde görülen bu davranış oksim grubu ve Co(II)/Co(I) çiftinin elektron oluşturuca indirgenmelerinin kararsızlığına da katkı yapabilir. $\text{Cu}(\text{L}_5\text{H})_2$ kompleksinin elektrokimyasına baktığımızda; hem metal iyonu hem de ligand üzerinde iki tersinmez indirgenme işlemi ve iki tersinir yükseltgenme işlemi görüldü (Şekil 5c). Oksim gruplarının indirgenmesine karşılık gelen katodik pik potansiyeli -0,125 V olarak görüldü. İndirgenme işlemi anodik pik potansiyeline karşılık gelmesine rağmen, büyük pik farkından dolayı tersinmez bir davranış gösterir. Tersinir ilk yükseltgenme işlemi metal üzerinde olup Cu(II)/Cu(III) çiftine sahiptir. Oksim gruplarından kaynaklanan ikinci yükseltgenme prosesi tersinir karakter gösterir. İkinci yükseltgenme prosesi difüzyon-kontrollü elektron transferi mekanizması üzerinde gerçekleşirken, birinci yükseltgenme prosesi tarama hızlarının artması ile pik akım oranının artması nedeniyle, adsorbsiyon mekanizması üzerinde yürür. Birinci yükseltgenme basamağı büyük pik akımı ikinci yükseltgenme adımının küçük pik akımıyla kıyaslandığında açıkça adsorbsiyon davranış gösterdiği görülür.

$M(L_6H)_2$ metal komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarına baktığımızda; L_6H_2 ligandının metal kompleksleri ligand merkezli yükseltgenme-indirgenme pik potansiyelleri de meydana getirdiği görüldü (Şekil. 6a). $Cu(L_6H)_2$ kompleksinin katodik piki -0,862 V ve anodik piki -0,750 V'da çıkması $Cu(II)/Cu(I)$ çiftinin oluşumuna karşılık gelir. Pik potansiyelleri arasındaki 0,112 V'luk fark yarı-tersinir $1e^-$ yükseltgenme/indirgenme prosesi meydana geldiği söylenebilir. $Cu(L_6H)_2$ kompleksi için tespit edilen sonuçlar gösterdi ki bu kompleksin elektrokimyasal davranışları difüzyon kontrollüdür. Bununla birlikte, $Cu(L_6H)_2$ kompleksi negatif bölgede iki farklı pik daha göstermiştir. Anodik ($^aE_{pa}$) pik -0,332 V ve Katodik ($^aE_{pk}$) pik -0,1,309 V'da gözlenmiş olup, bu iki farklı pik başlangıç noktalarına geri yönelmeleri olmadığı için kompleks ortamında ligandın indirgenme ve yükseltgenmelerinin tersinmez olduğuna işaretler. $Co(L_6H)_2$ ve $Ni(L_6H)_2$ komplekslerinde de bu durum gözlemlendi. $Co(L_6H)_2$ ve $Ni(L_6H)_2$ komplekslerinin tespit edilen sonuçları göstermiştir ki, bu komplekslerin redoks prosesleri difüzyon yöntemi ile kontrol edilmektedir.

$M(L_7H)_2$ metal komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarına baktığımızda; $Ni(L_7H)_2$ kompleksi için dönüşümlü tarama üzerinde iki indirgenme ve iki yükseltgenme piki görüldü (Şekil. 7a). Buradaki ilk yükseltgenme işlemi $Ni(II)/Ni(III)$ çiftine karşılık gelir ve $Ag/AgCl$ elektrotuna karşı okunan yarı pik potansiyeli 0,392 V'dur. İlk indirgenme işlemi metal karakterli olup $Ni(II)/Ni(I)$ çiftine karşılık gelir ve $Ni(II)/Ni(I)$ çiftinin elektron meydana getirme kararsızlığından dolayı farklı tarama hızlarında tersinmez karakter gösterir. L_7H_2 ligandından kaynaklanan indirgenme ve yükseltgenme proseslerinin katodik ve anodik pik potansiyelleri sırasıyla, -1,43 V ve 0,721 V olarak görüldü. $Co(L_7H)_2$ kompleksi için dönüşümlü tarama aralığında tersinmez iki indirgenme piki görüldü (Şekil. 7b). Birinci ve ikinci indirgenme işlemleri için katodik elektrot potansiyelleri sırasıyla -0,872 V ve -1,11 V olduğu görüldü. Oldukça büyük pik farkından dolayı bu kompleks yaygın olmayan bir davranış gösterir. Şekil. 7c'de $Cu(L_7H)_2$ kompleksinin c.v'sine baktığımızda iki indirgenme ve iki yükseltgenme piki görüldü. Bunlardan yalnızca biri metal karakterli olup, bu da katodik pik potansiyeline karşılık gelen yükseltgenme pikidir. Çalışılan tarama hızlarında bu pik tersinmez davranış göstermiştir. Metal ve ligand üzerinde meydana gelen indirgenme elektrot potansiyelleri sırasıyla 0,505 V ve -1,05 V'ta çıkmıştır. İlk indirgenme ve yükseltgenme işlemleri $Cu(II)/Cu(I)$ ve $Cu(II)/Cu(III)$ çiftlerine karşılık gelir. Diğer $Cu(II)$ komplekslerinde gözlemlendiği gibi ilk metal merkezli indirgenme işlemi adsorbsiyon karakterlidir.

$M(L_8H)_2$ metal komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarına baktığımızda; $Ni(L_8H)_2$ kompleks için dönüşümlü tarama üzerinde tersinmez olarak iki indirgenme ve iki

yükseltgenme piki görüldü. Şekil 8a'da görüldüğü gibi ilk indirgenme metal iyonu üzerinde olurken, ikinci indirgenme oksim grubları üzerinde olup, katodik tarafta geniş bir pik (I_k ve II_k) gözlemlendi. Birinci indirgenme pikine karşılık gelen oksidasyon piki (I_a) -0,340 V olarak gözlemlenmiştir. Diğer katodik ve anodik pik potansiyelleri sırasıyla -1,15 V, 0,185 V ve 0,699 V olarak görüldü. Şekil 8b'da $Co(L_8H)_2$ kompleksinin c.v'si verilmektedir. Bu komplekste yarı-tersinir bir indirgenme piki ile yarı-tersinir bir yükseltgenme piki görülmüştür. İndirgenme işlemi metal karakterli olup $Co(II)/Co(I)$ çiftine karşılık gelip, yarı pik potansiyeli -0,785 V'ta görüldü. Bu kompleksin yükseltgenme adımı ligand karakterli bir işlem olup, yarı pik potansiyeli 0,305 V olarak görüldü. $Cu(L_8H)_2$ kompleksinin dönüşümlü tarama aralığında tersinmez iki yükseltgenme-indirgenme piki gözlemlendi (Şekil 8c). Bunların katodik ve anodik pik potansiyelleri Tablo.1'de verilmiştir. Bu kompleks de diğer metal-oksim kompleksleri için gözlenen elektrokimyasal davranışlar ile benzer özellik gösterir. İlk yükseltgenme prosesi, mono-kasyonik türden oluşan metal iyonu üzerinde olur ve diğer $Cu(II)$ komplekslerinde görüldüğü gibi adsorbsiyon mekanizması ile yürürken, indirgenme işlemleri difüzyon-kontrollü elektron mekanizması yöntemiyle yürür.

$M(L_9H)_2$ metal komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarına baktığımızda; Şekil 9a'da $Ni(L_9H)_2$ kompleksinin dönüşümlü tarama üzerinde iki indirgenme ve iki yükseltgenme piki verdiği görüldü. Tarama işlemi devam ettikçe indirgenme ve yükseltgenme kararsızlığı arttığı için bu kompleks de meydana gelen tüm redoks reaksiyonları tersinmez karakter göstermişlerdir. Beklenildiği gibi birinci yükseltgenme ve indirgenme metalden kaynaklanırken, ikinci indirgenme ve yükseltgenme oksim gruplarını içeren ligandan kaynaklanır. $Ni(L_9H)_2$ kompleksinin katodik elektrot potansiyeli bu çalışmadaki diğer $Ni(II)$ kompleksleriyle kıyaslandığında negatif bir kayma göstermesi oldukça ilginç bir davranıştır. $Co(L_9H)_2$ kompleksinin Şekil 9b'deki c.v'sine baktığımızda iki indirgenme ve bir yükseltgenme işlemi görülmüş olup, yükseltgen ve indirgen çiftlerin kararsızlığından dolayı tersinmez karakter göstermişlerdir. Birinci ve ikinci indirgenme işlemlerinin birbirine yakınlığından dolayı katodik pik akımını (I_k ve II_k) arttırmıştır. $Cu(L_9H)_2$ kompleksinin elektrokimyasına baktığımızda beklenildiği gibi iki yükseltgenme ve iki indirgenme dalgası görülmüştür (Şekil 9c). İlk indirgenme ve yükseltgenme metal iyonuna karşılık gelirken, burada sırasıyla $Cu(II)/Cu(I)$ ve $Cu(II)/Cu(III)$ çiftleri gerçekleşmiştir. Yine beklenildiği gibi ilk yükseltgenme basamağı adsorsiyon mekanizması ile yürürken, bu işlemdeki pik akımı oldukça büyük görülmüştür. Aynı zamanda bu $Cu(II)$ kompleksinin gösterdiği davranış, bu çalışmadaki diğer $Cu(II)$ kompleksleri ile uyumludur. Diğer sonuçlar Tablo. 1'de verilmiştir.

$M(L_{10}H)_2$ metal komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarına baktığımızda; Şekil 10a'da $Ni(L_{10}H)_2$ kompleksinin dönüşümlü tarama üzerinde sadece tersinir bir indirgenme ve bir yükseltgenme piki verdiği görüldü. Bu nikel kompleksi, bu çalışmadaki diğer nikel kompleksleriyle kıyaslandığında oldukça farklı elektrokimyasal davranışlar göstermiştir. İkinci indirgenme ve yükseltgenme prosesinin olmaması, indirgen ve yükseltgen türlerin kararsızlığına katkı yapabilir. Şekil 10b'deki $Co(L_{10}H)_2$ kompleksinin c.v'sine baktığımızda iki tersinmez indirgenme ve bir tersinmez yükseltgenme piki görüldü. Bu kompleksin elektrokimyası, bu çalışmadaki diğer $Co(II)$ kompleksleriyle benzer özellik gösterip, beklenildiği gibi yükseltgenme basamağı oksim grubları üzerinde meydana gelmiştir. Şekil 10c'deki $Cu(L_{10}H)_2$ kompleksinin c.v'sine baktığımızda her ikiside metal iyon üzerinde meydana gelen bir tersinmez indirgenme piki ve bir tersinir yükseltgenme piki gözlemlendi. Bu kompleksin indirgenme-yükseltgenme prosesleri için elektron transfer mekanizması bu çalışmadaki diğer $Cu(II)$ kompleksleriyle tamamen benzerlik göstermektedir. Metal komplekslerin diğer elektrokimyasal sonuçları Tablo. 1'de verilmiştir.

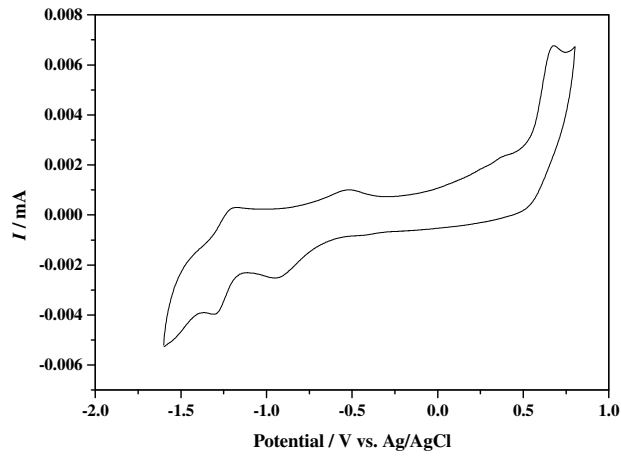
Tablo.1: Metal Komplekslerin Elektrokimyasal Sonuçları

Bileşikler	M^{2+}/M^{+3} $E^a_{1/2}(V)$	$\Delta E_p^b(V)$	I_{pa}/I_{pk}^c	M^{2+}/M^+ $E^a_{1/2}(V)$	$\Delta E_p^b(V)$	I_{pa}/I_{pk}^c	L/L^- $E^a_{1/2}(V)$	$\Delta E_p^b(V)$	I_{pa}/I_{pk}^c	L/L^+ $E^a_{1/2}(V)$	$\Delta E_p^b(V)$	I_{pa}/I_{pk}^c
Ni(L ₁ H) ₂	0.382 ^a			-0.745	0.330	0.97	-1.245	0.090	0.85	0.683	0.140	0.17
Ni(L ₂ H) ₂	-1,187			-1,305								
Ni(L ₃ H) ₂				-0.683	0.080	0.23	-1.195	0.060	0.38	0.56 ^a		
Ni(L ₄ H) ₂				-1.03 ^a	0.570	0.30	-1.23	0.100	0.92	0.601	0.110	0.17
Ni(L ₅ H) ₂				-0.921 ^a	0.370	1.2	-1.38 ^a			0.771	0.170	0.42
Ni(L ₆ H) ₂	-2,165			-2,370			-1,958			-0,212		
Ni(L ₇ H) ₂	0.392	0.080	0.95	-0.840 ^a	0.320	0.35	-1.43	0.130	0.41	0.721	0.190	0.32
Ni(L ₈ H) ₂	0.185 ^a						-1.15 ^a	-		0.699 ^a	0.200	0.40
Ni(L ₉ H) ₂	0.39 ^a			-1.05 ^a	0.56	0.45	-1.48 ^a	0.140	0.82	0.654	0.14	0.47
Ni(L ₁₀ H) ₂				-0.850 ^a	0.310	0.92	-1.11 ^a					
Co(L ₁ H) ₂							-0.915	0.080	0.75			
Co(L ₂ H) ₂	-0,527			0,767								
Co(L ₃ H) ₂	0.325	0.150	0.93	-0.383	0.160	0.12	-1.03 ^a			1.23 ^a		
Co(L ₄ H) ₂							-0.932 ^a					
Co(L ₅ H) ₂	0.415 ^a											
Co(L ₆ H) ₂	-1,660			-1,873			-1,385			-0,356		
Co(L ₇ H) ₂				-0.872 ^a			-1.11a					
Co(L ₈ H) ₂	0.305	0.090	0.93				-0.785	0.350	1.07			
Co(L ₉ H) ₂							-1.12	0.140				
Co(L ₁₀ H) ₂	0.685	190	0.23				-1.11a		0.98			
Cu(L ₁ H) ₂	0.20		0.52	-0.335	0.060	0.96	-0.890 ^a					
Cu(L ₂ H) ₂	0,410			0,215								
Cu(L ₃ H) ₂	0.055			-0.47	0.29		-0.89	-		0.405	0.28	1.60
Cu(L ₄ H) ₂	0.340 ^a	0.160	0.50	-0.532 ^a	0.482	0.50	-0.941 ^a			0.825 ^a	0.310	0.62
Cu(L ₅ H) ₂	0.265	0.07	0.37	-			-0.125 ^a			0.675	0.14	1.08
Cu(L ₆ H) ₂	-0,750			-0,862			-1,309			-0,332		
Cu(L ₇ H) ₂	0.053 ^a	0.040		-0.505 ^a	0.450		-1.05 ^a			0.512 ^a	0.150	1.94
Cu(L ₈ H) ₂	0.268	0.410	0.42	-0.685 ^a	0.410	0.53	-1.25 ^a			0.621	0.480	0.72
Cu(L ₉ H) ₂	0.165 ^a	-0.16		-0.47 ^a			-1.19 ^a			0.55 ^a	0.40	
Cu(L ₁₀ H) ₂	0.21	0.050	0.87	-0.56 ^a	440							

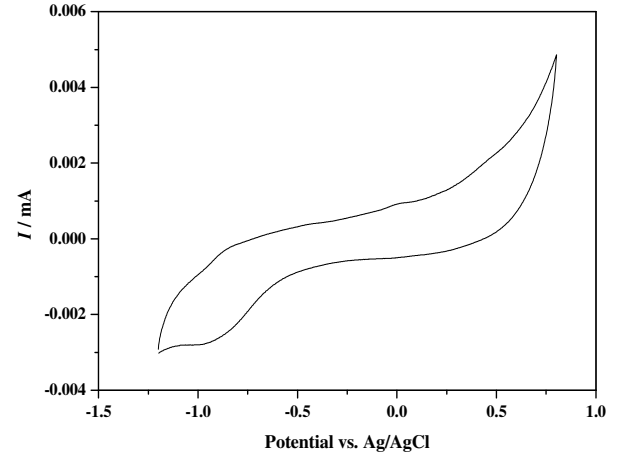
^a tersinmez işlemlerdeki yükseltgenme için anodik pik potansiyelleri ve indirgenme için katodik pik potansiyelleri

^b 0,100 Vs⁻¹ tarama hızlarındaki pik farkları $\Delta E_p = E_{p;a} - E_{p;k}$

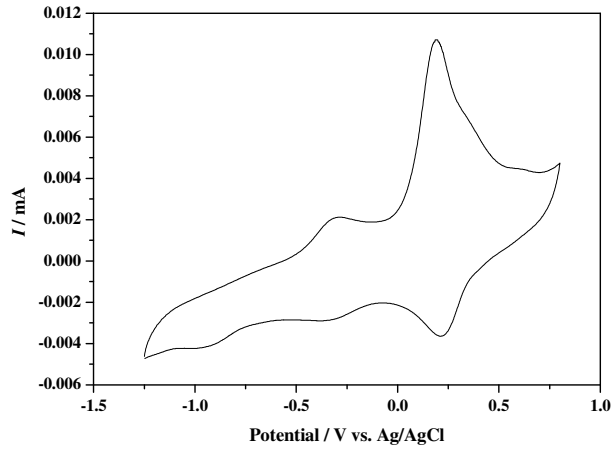
^c 0,100 Vs⁻¹ tarama hızlarındaki indirgenme pik akım oranı $i_{p;a} / i_{p;k}$ ve yükseltgenme pik akım oranı $i_{p;k} / i_{p;a}$



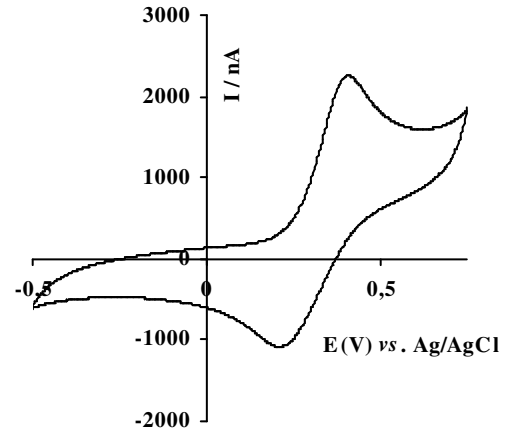
Şekil.1a



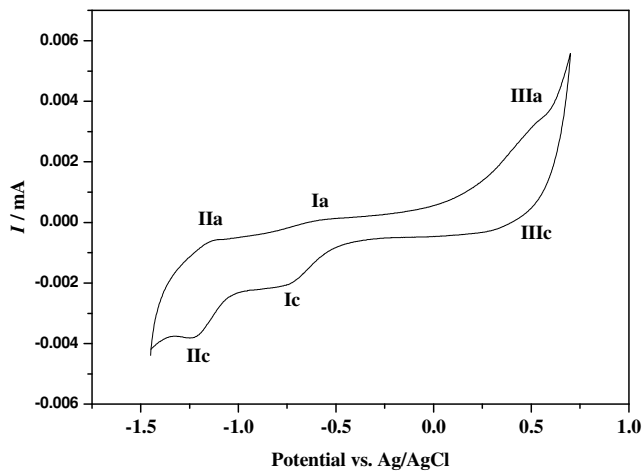
Şekil.1b



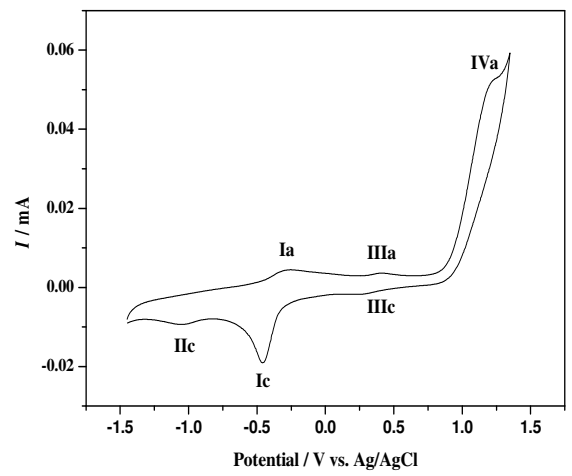
Şekil.1c



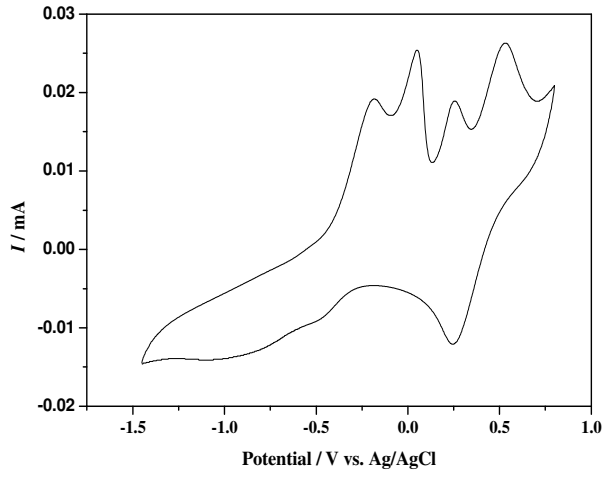
Şekil.2a



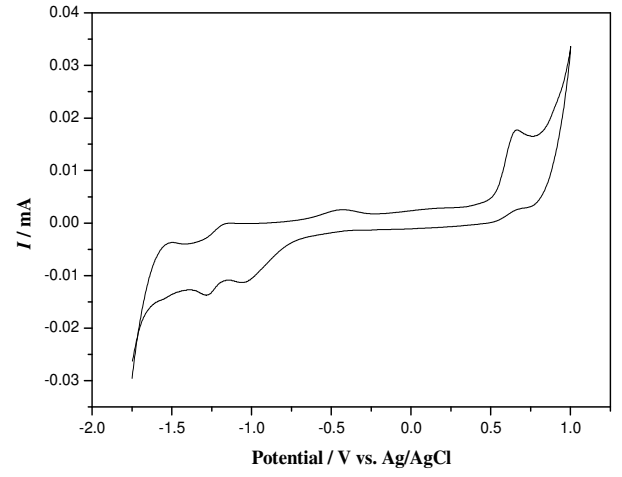
Şekil.3a



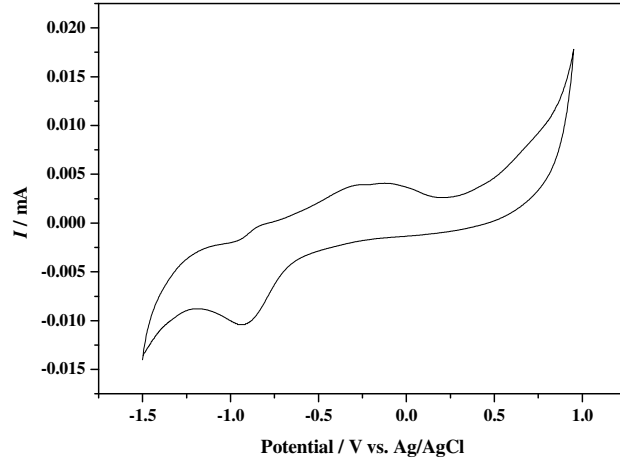
Şekil.3b



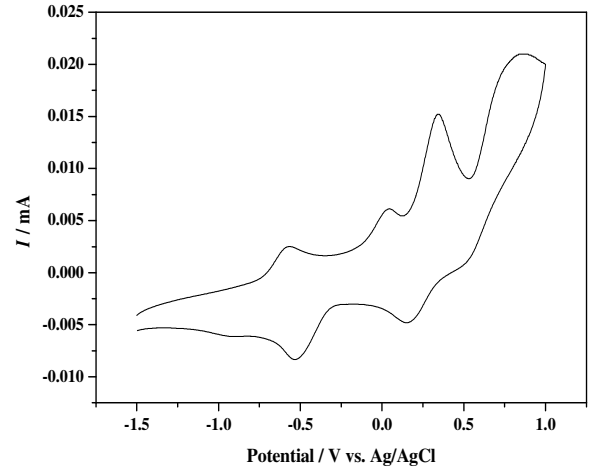
Şekil.3c



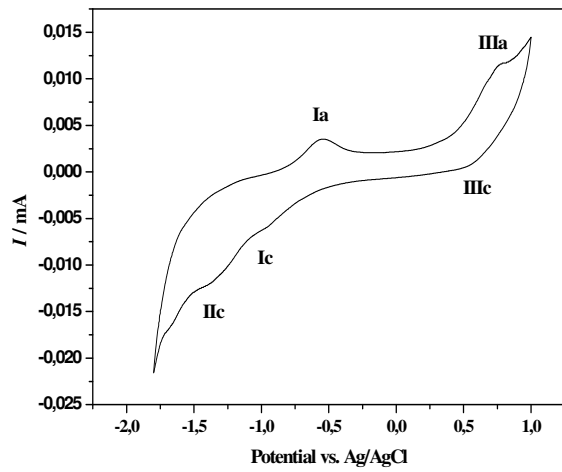
Şekil.4a



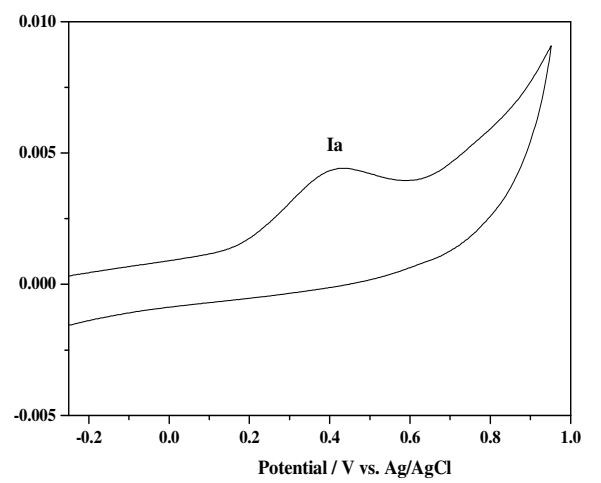
Şekil.4b



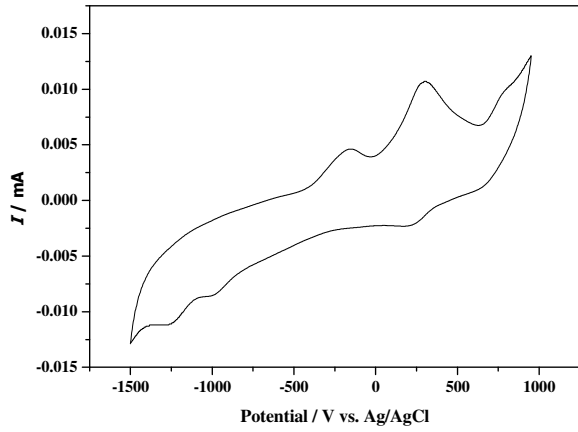
Şekil.4c



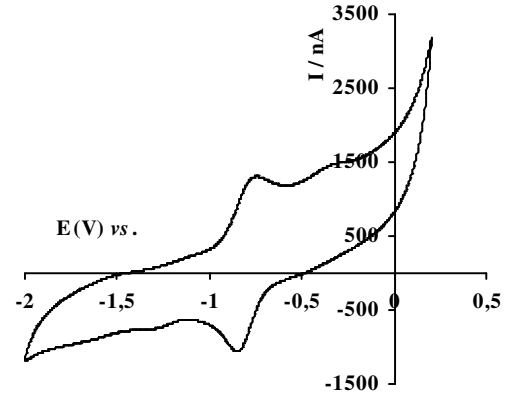
Şekil.5a



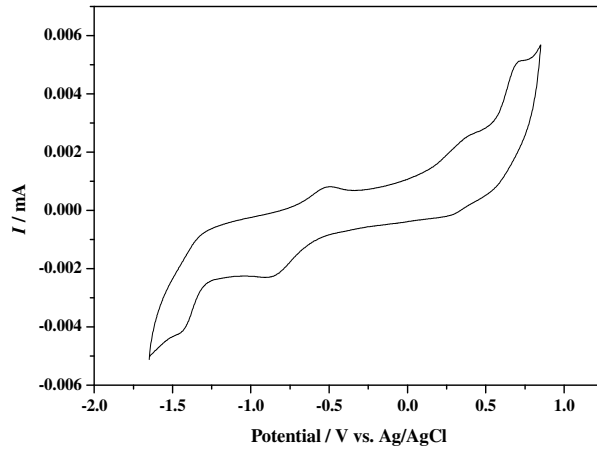
Şekil.5b



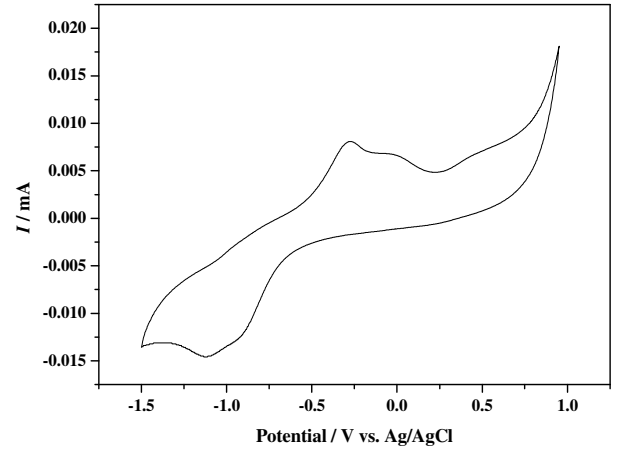
Şekil. 5c



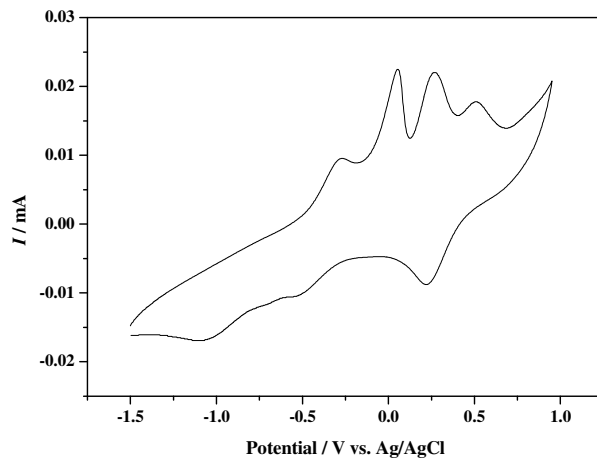
Şekil. 6a



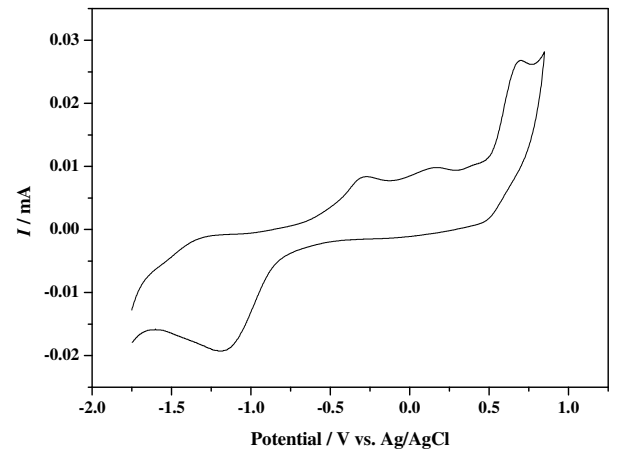
Şekil. 7a



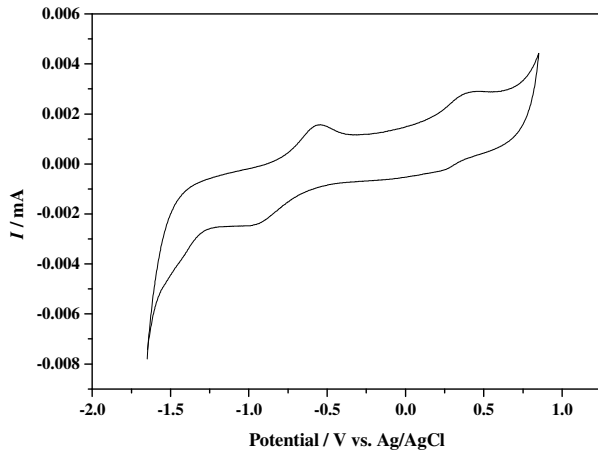
Şekil. 7b



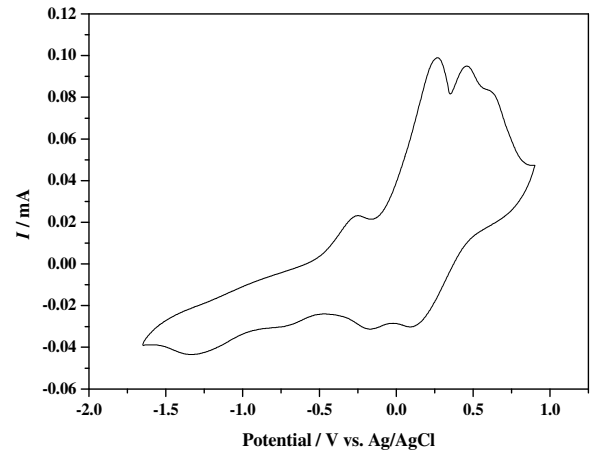
Şekil. 7c



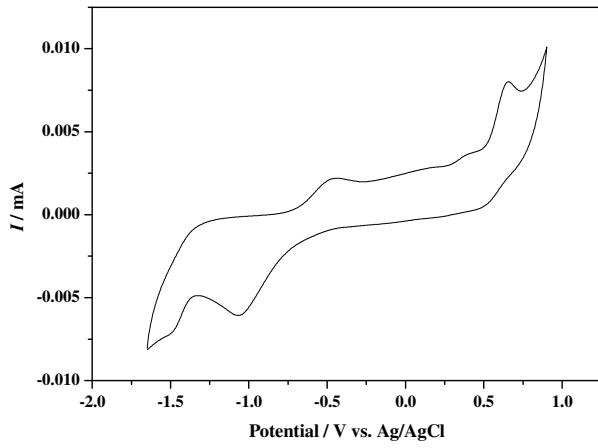
Şekil. 8a



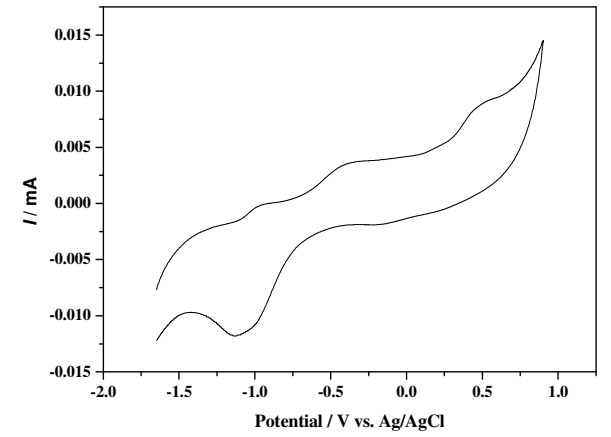
Şekil. 8b



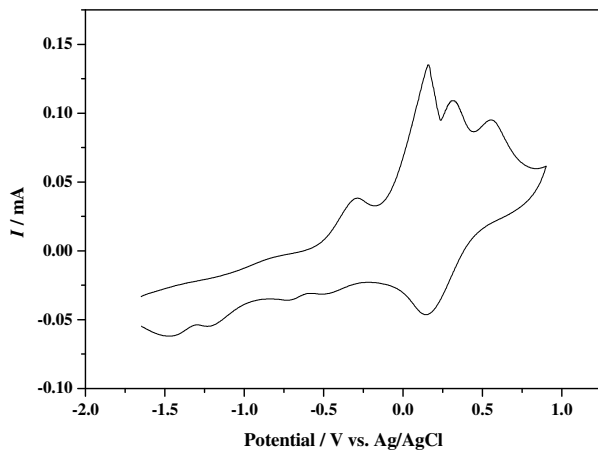
Şekil. 8c



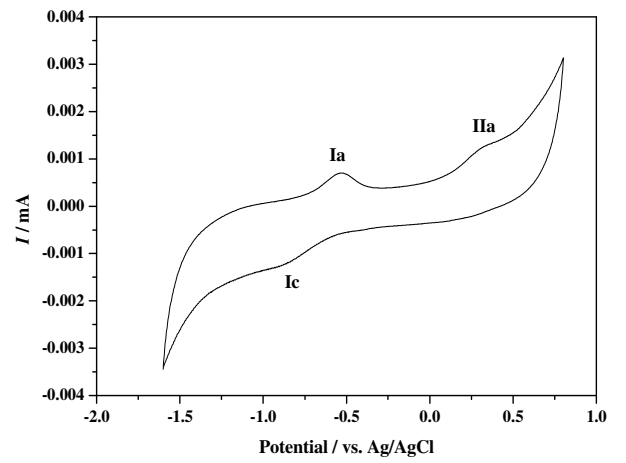
Şekil. 9a



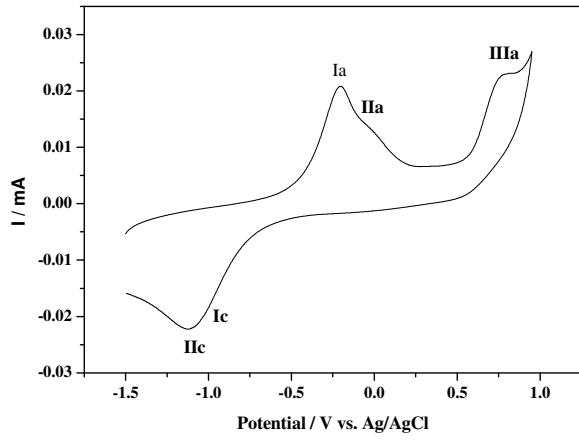
Şekil. 9b



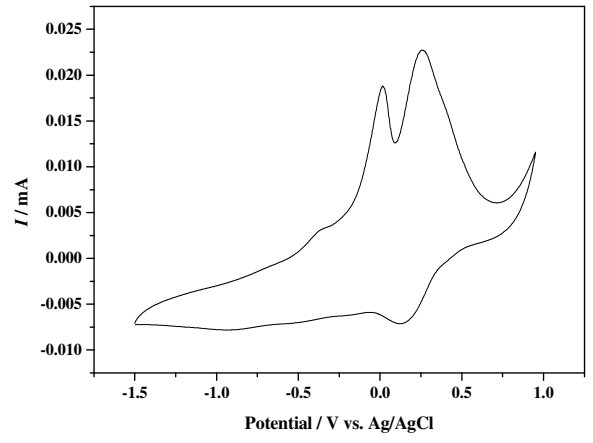
Şekil. 9c



Şekil. 10a



Şekil. 10b



Şekil. 10c

BÖLÜM: 5

SONUÇLAR

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir sınıfını meydana getiren vic-dioksimler ve bunların farklı metal kompleksleri bilimde ve sanayide çok önem teşkil etmektedir. Özellikle son yıllarda tatlandırıcılarda, hormon yapısında, ilaç sanayinde, UV-stabilizatörlerinde, parfümeride, deri ve lifli malzemelerin yumuşaklığını ve su geçirmeme özelliğini artırmak için uygulanan işlemlerde kullanılması gibi değişik özelliklerinin tespit edilmesi, bu maddelere olan ilgiyi artırmış, yeni kullanım alanlarının açılmasını sağlamıştır.

Bazı vic-dioksim komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması, yarı-iletken madde yapımında kullanılması ve bazılarının da sıvı kristal özelliğe sahip olması bu konular üzerindeki çalışmaların artmasına neden olmuştur.

Genellikle, substitüe olmayan visinal dioksimlerin metal komplekslerinin çözünürlüklerinin az oluşu yada olmayışı bu bileşiklerin gerek yapı ve gerekse reaksiyonlarının incelenmesini güçleştirmektedir. Bunu göz önüne alarak çalışmalarımızda vic-dioksimplere yeni substitüe grubları bağladık. Bu bağladığımız yeni maddelerin bazılarının çözünürlüğü çok artırdığını, bazılarının ise çözünürlüğü az artırdığını gözlemledik.

Sentezlenen liganlardan; N,N'-Bis[1-(2-Aminoetil) piperazin]-glioksim ($L_{11}H_2$) ligandı saf olarak elde edilemediği için, bu ligandın UV-Vis, FT-IR, Elementel Analiz, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Manyetik Susseptibilite spektrum değerleri alınamadı. Ancak template olarak sentezlenen bu ligandın Co(II), Ni(II) ve Cu(II) metal komplekslerinin yapı aydınlatma çalışmaları yapıldı. Buna karşılık; N-(Etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-fenilglioksim (L_1H_2), N-(Etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-*p*-tolilglioksim (L_2H_2), N-[1-(2-Aminoetil) piperazin]-fenilglioksim (L_3H_2), N-(4-Amino-1-benzil piperidin)-fenilglioksim (L_4H_2), N-(4-[2-(Dimetil aminoetil)] morfolin)-fenilglioksim (L_5H_2), N-[1-(3-Amino propil) imidazol]-*p*-tolilglioksim (L_6H_2), N-(Etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-antiglioksim (L_7H_2), N-[1-(2-Aminoetil) piperazin]-antiglioksim (L_8H_2), N-(4-amino-1-benzil piperidin)-antiglioksim (L_9H_2), N-(4-[2-(Dimetil aminoetil)] morfolin)-antiglioksim ($L_{10}H_2$) ve N,N'-Bis(Etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-glioksim ($L_{12}H_2$) ligandları ile bu ligandların Co(II), Ni(II) ve Cu(II) metal komplekslerinin yapı aydınlatma çalışmaları; UV-Vis, FT-IR, Elementel Analiz, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Manyetik Susseptibilite ile gerçekleştirildi.

Bütün metal komplekslerinde metal ligand oranı 1:2 dir. Bazı Ni(II) ve Cu(II) metal kompleksleri hidrojen köprülerinden dolayı kare düzlem yapıyı tercih ederken, Co(II) ve

paramanyetik özellik gösteren Ni(II) kompleksleri aksiyal konumunda iki mol su koordine olduğu için oktahedral geometriyi tercih etmiştir. Ayrıca Ni(II) kompleksleri hepsinin kırmızı renkli çıkması metalle bağlanan ligandın anti konumunda olduğu sonucu çıkarılabilir. Bunun yanında bazı liganların $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisinde serbest -OH protonlarının pikleri çok yayvan olduğu için bu protona karşılık gelen bir kimyasal kayma gözlenmemiştir.

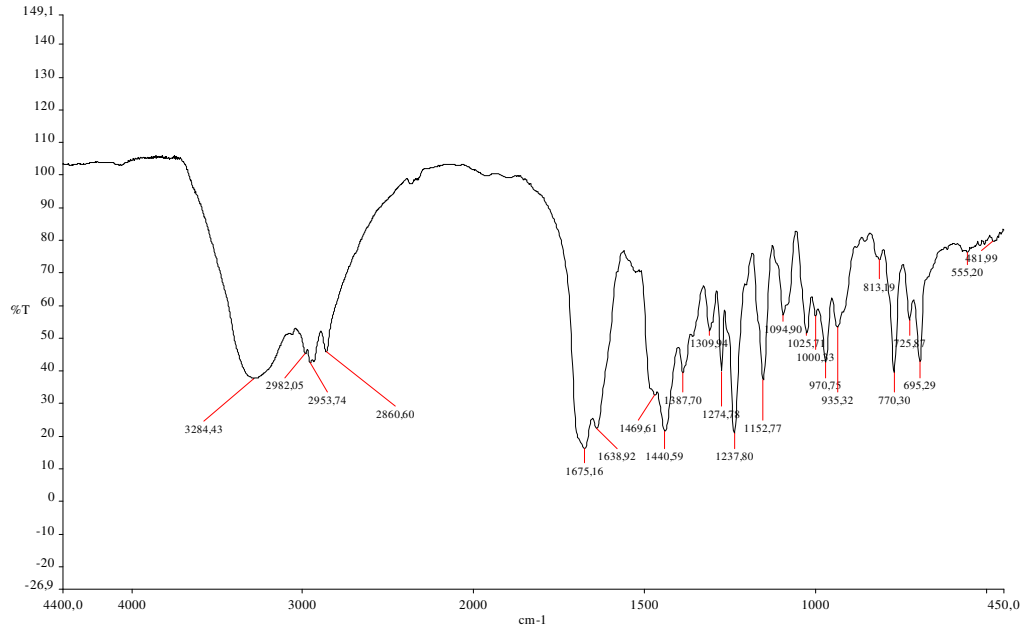
Ayrıca Co(II), Ni(II) ve Cu(II) metal komplekslerinin yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri Dönüşümlü (Cyclic) Voltametri ile ölçüldü. Voltammetrik deneyler Pt çalışma elektrotu ile DMSO ortamında gerçekleştirildi. Destek elektrolit olarak n-tetrabutylamonyum perklorat kullanıldı. Voltammetrik sonuçlar Ag/AgCl referans elektrotuna karşı okundu. Bu ölçümler sonucunda oluşan dalgaların metal ya da ligand karakterli olduğu bulundu. Ayrıca indirgenme ve yükseltgenme işlemlerinin dönüşümlü tarama üzerindeki elektron transfer mekanizmaları hakkında bilgiler verildi. Bunun yanında indirgenme ve yükseltgenme işlemlerinin tersinir mi yoksa tersinmez bir yol izledikleri hakkında bilgiler verildi. Bu voltammetrik işlemler sonucunda bazı metal komplekslerinin ilginç davranış gösterdikleri görüldü.

Bazı metal komplekslerinin yarı-iletken özelliklerine bakılarak bunların yarı-iletken olarak kullanılıp kullanılmayacağı üzerinde de çalışmalar yapılmıştır. Ancak komplekslerin iletkenlikleri çok düşük çıktığı için yarı-iletken özellikleri incelenemedi. Metal komplekslerin iletkenlik sonuçlarına bakıldığında bu komplekslerin elektrolit olmadığı görülmüştür.

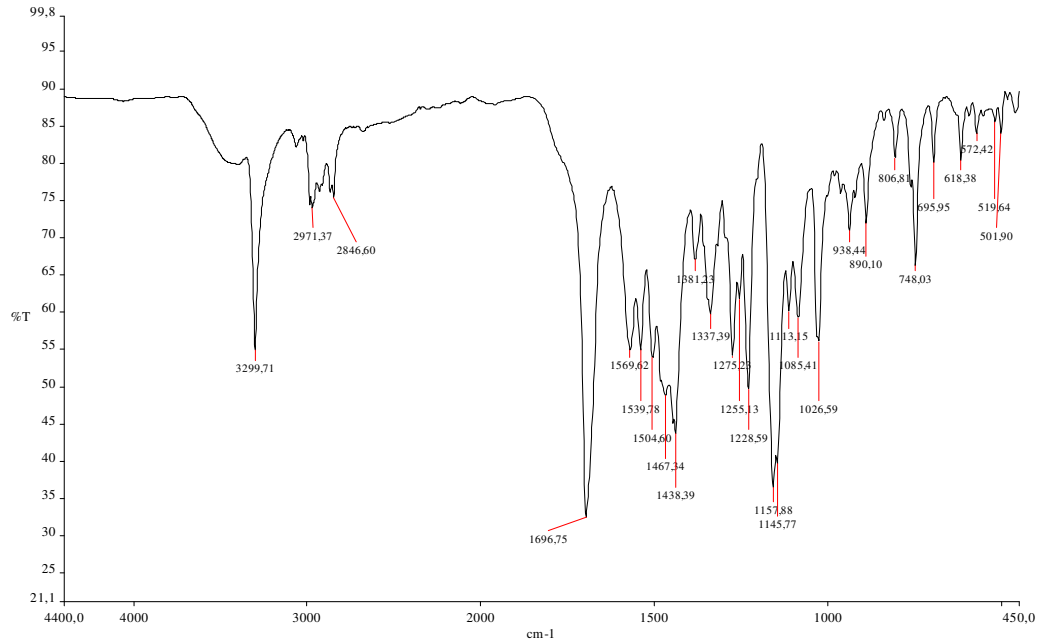
Ayrıca elde edilen ligand ve bu ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktiviteleri, kinetikleri, kararlılıkları ve radikalik özellikleri daha sonra yapılacak ayrı bir çalışma konusu olarak önerilebilir. Bununla birlikte bu ligandlar ve bu ligandların metal kompleksleri son zamanlarda üzerinde fazlaca çalışılan katalizde, katalizör olarak da ciddi çalışmalar yapılabileceğini düşünmekteyiz.

EKLER

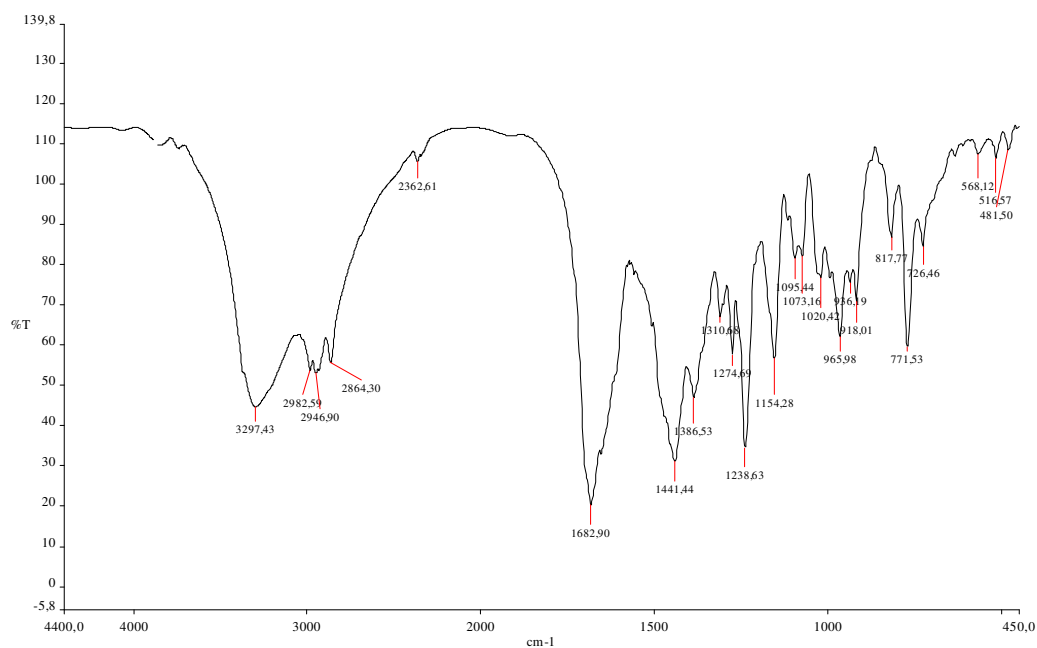
EK 1. IR Spektrumları



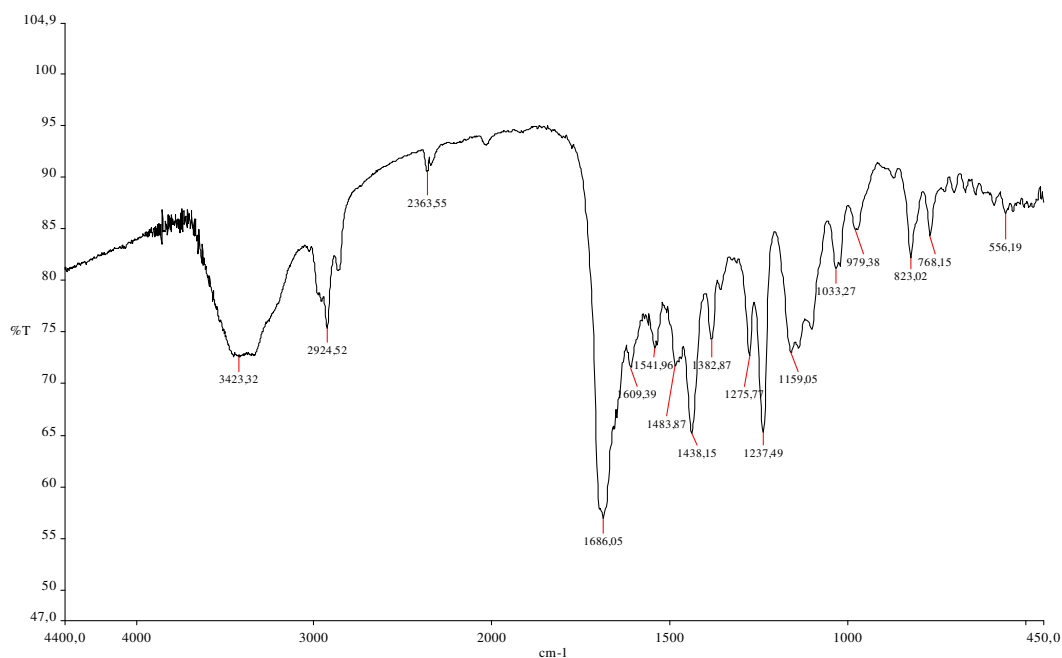
Ek Şekil 1.1. L_1H_2 ligandının IR spektrumu (KBr pellet, cm^{-1})



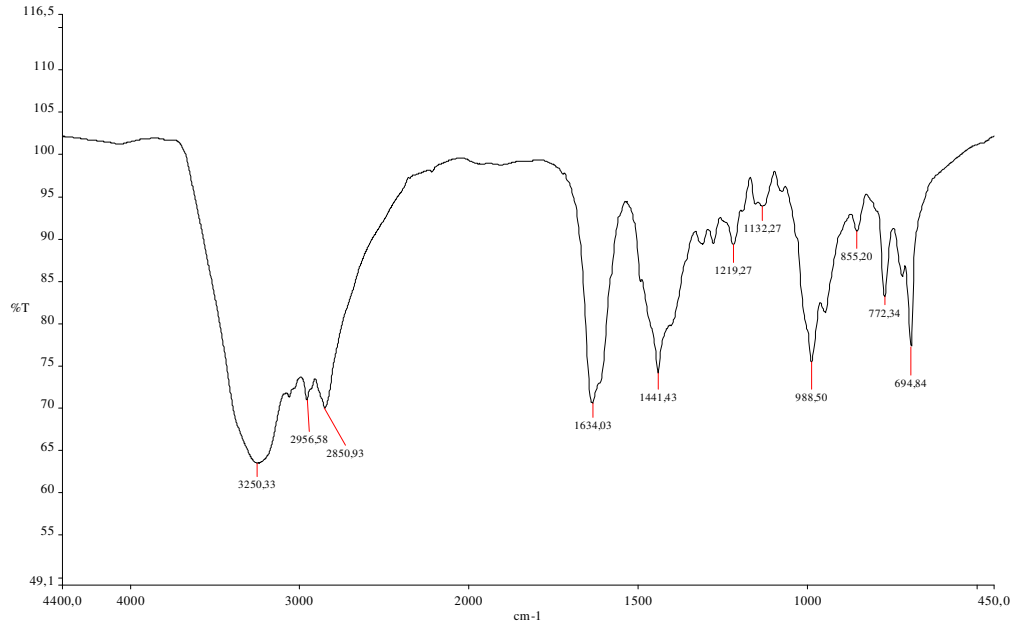
Ek Şekil 1.2. $[Ni(L_1H)_2]$ kompleksinin IR spektrumu (KBr pellet, cm^{-1})



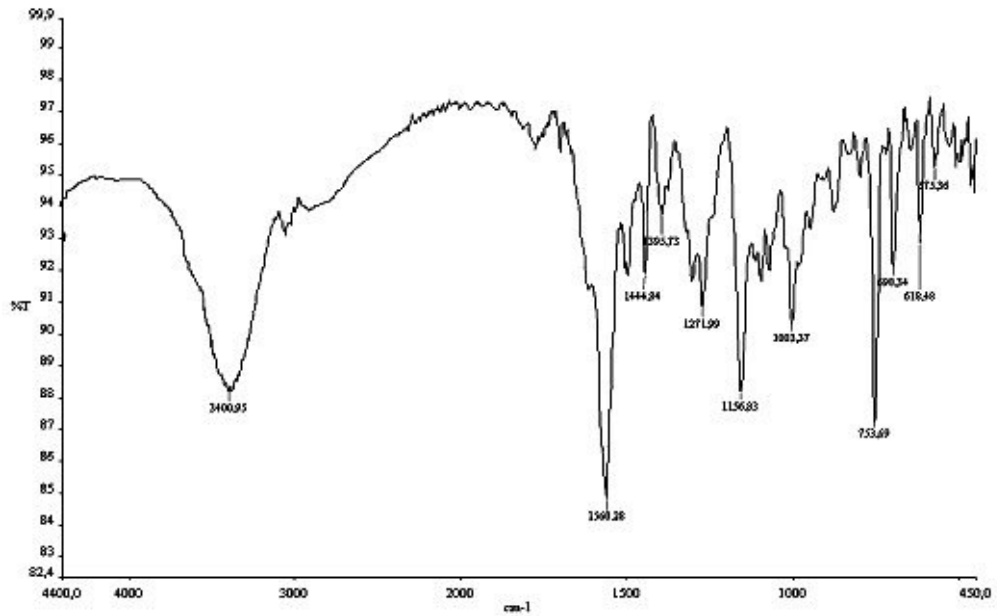
Ek Şekil 1.3. L_2H_2 ligandının IR spektrumu (KBr pellet, cm^{-1})



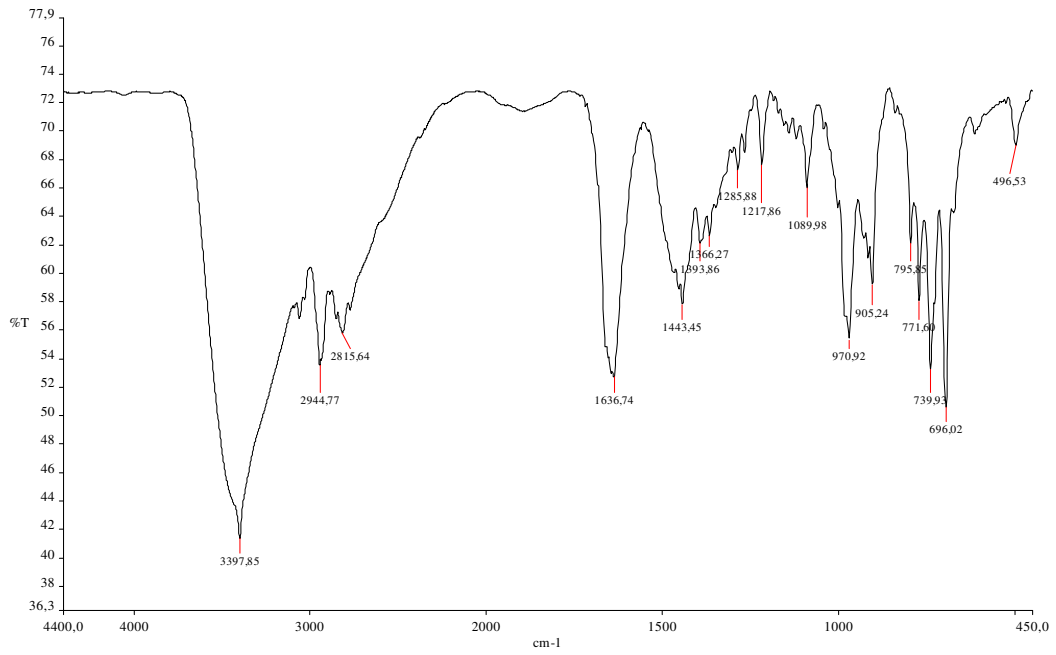
Ek Şekil 1.4. $[Cu(L_2H)_2]$ kompleksinin IR spektrumu (KBr pellet, cm^{-1})



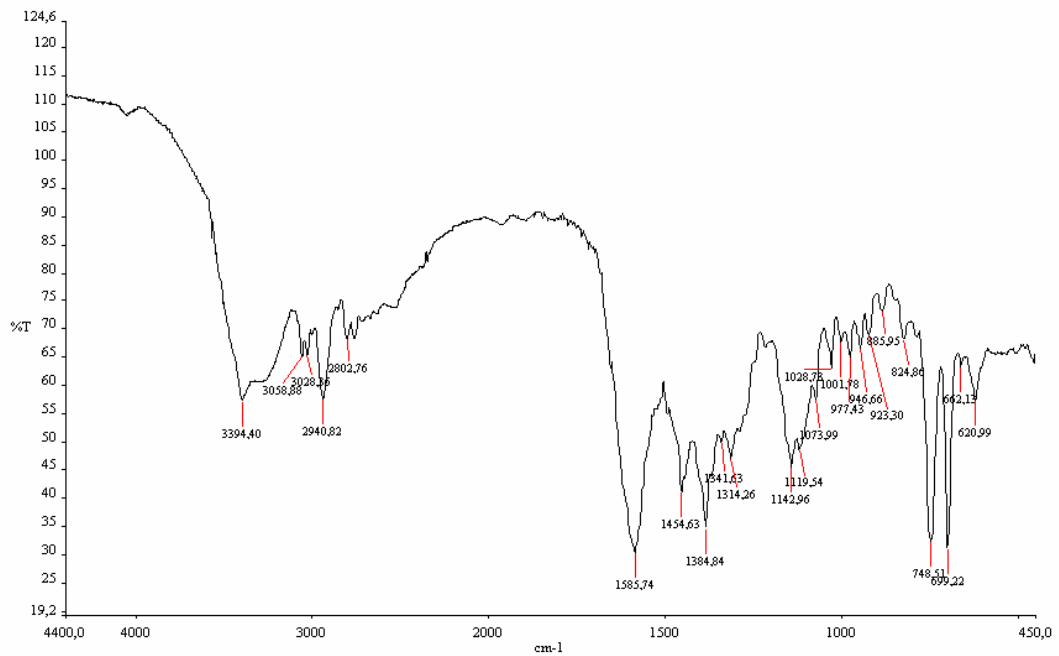
Ek Şekil 1.5. L_3H_2 ligandının IR spektrumu (KBr pellet, cm^{-1})



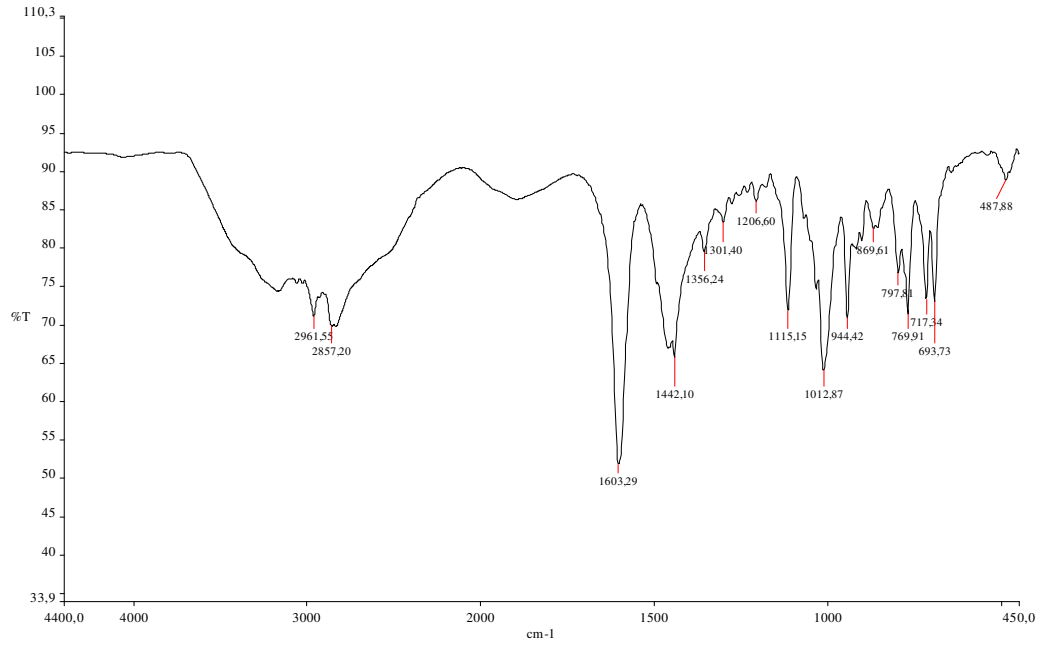
Ek Şekil 1.6. $[Ni(L_3H)_2]$ kompleksinin IR spektrumu (KBr pellet, cm^{-1})



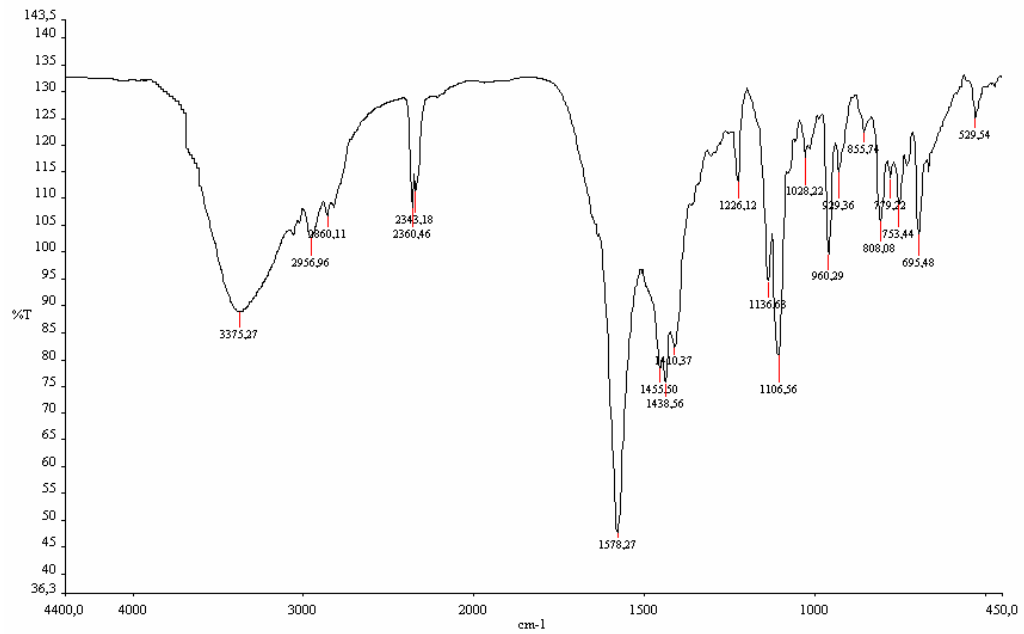
Ek Şekil 1.7. L_4H_2 ligandının IR spektrumu (KBr pellet, cm^{-1})



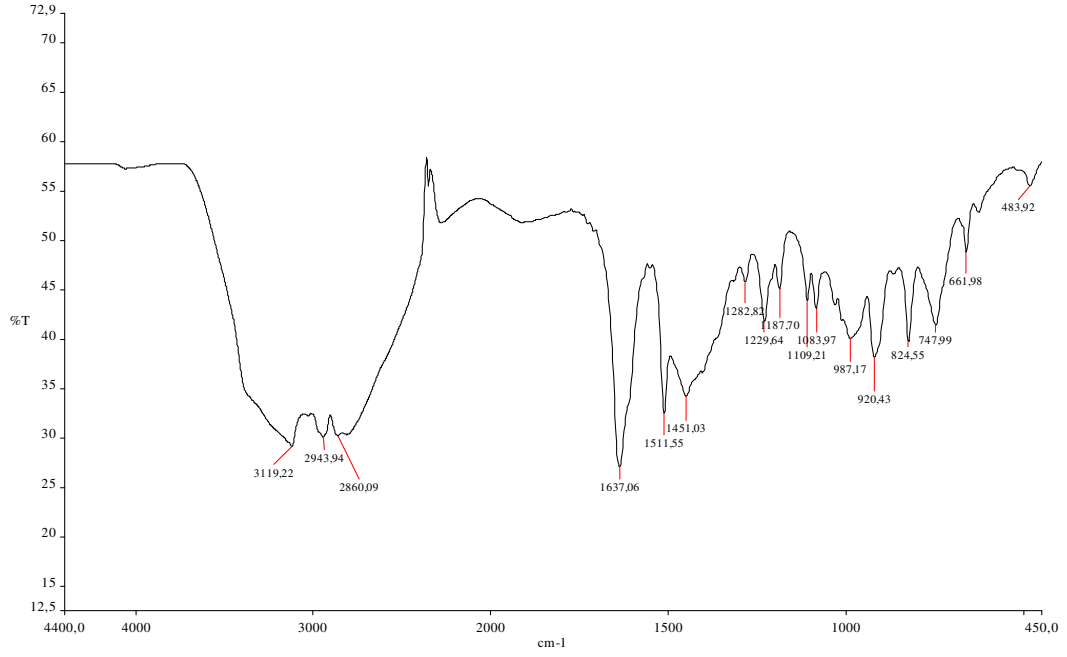
Ek Şekil 1.8. $[Co(L_4H)_2 \cdot 2H_2O]$ kompleksinin IR spektrumu (KBr pellet, cm^{-1})



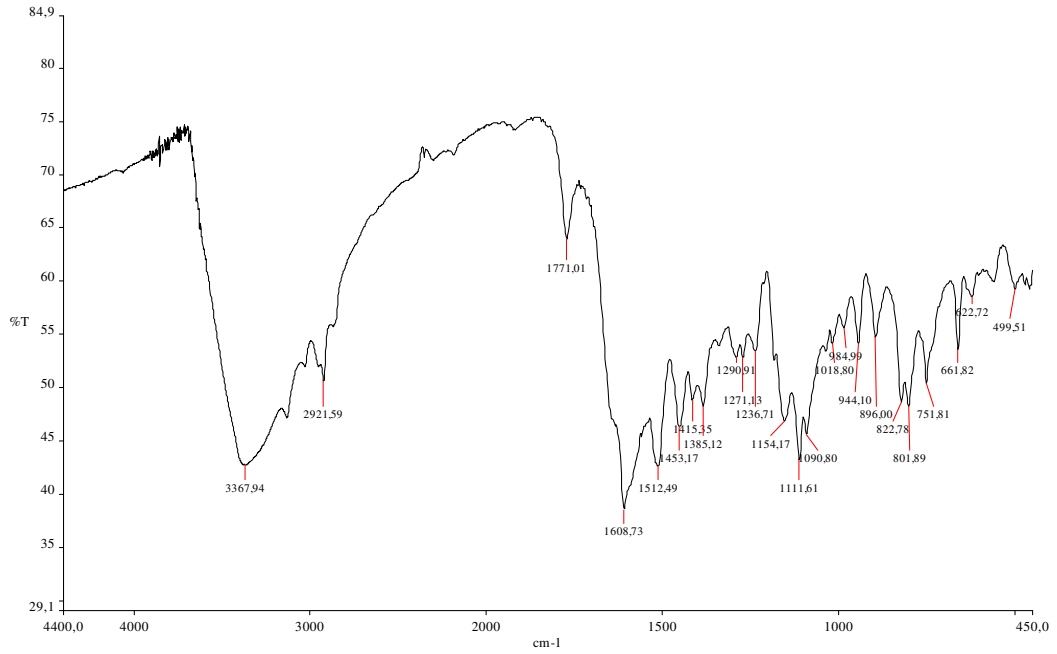
Ek Şekil 1.9. L_5H_2 ligandının IR spektrumu (KBr pellet, cm^{-1})



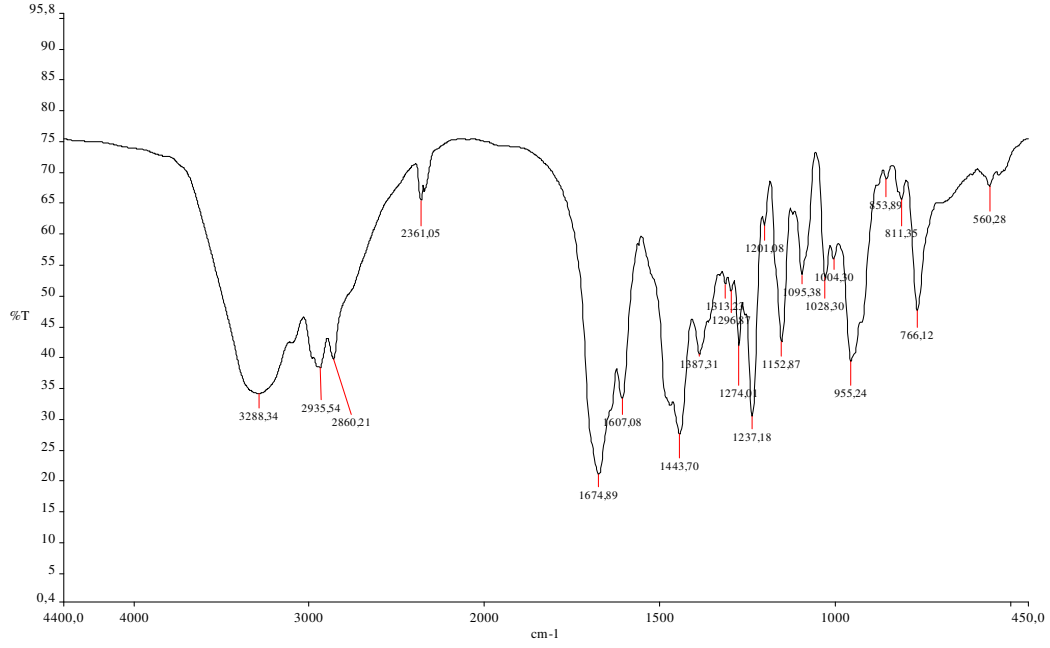
Ek Şekil 1.10. $[Ni(L_5H)_2]$ kompleksinin IR spektrumu (KBr pellet, cm^{-1})



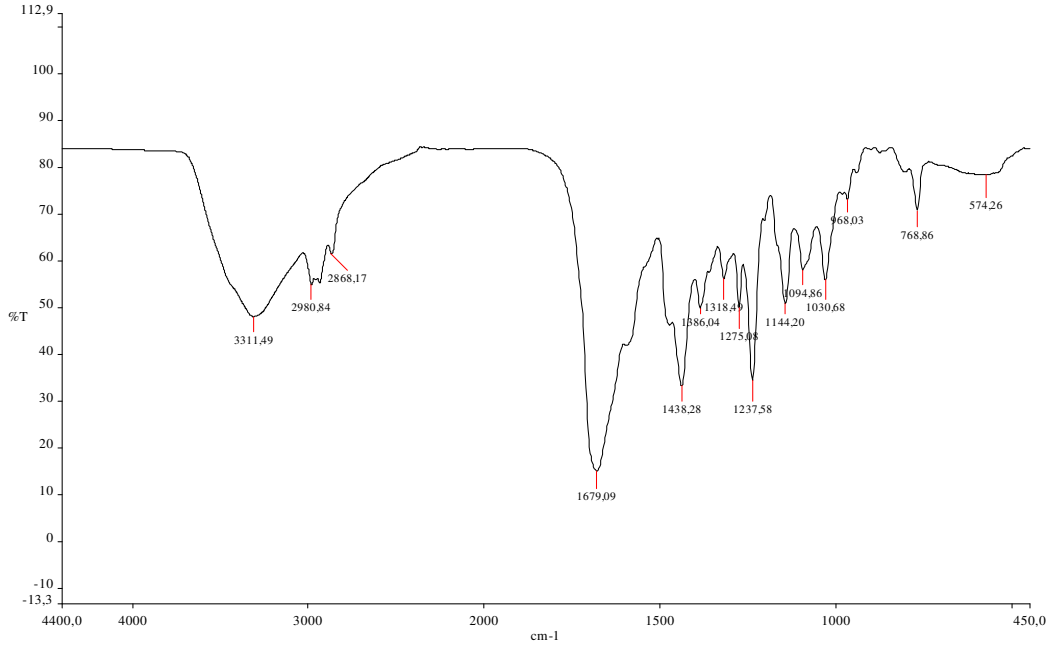
Ek Şekil 1.11. L_6H_2 ligandının IR spektrumu (KBr pellet, cm^{-1})



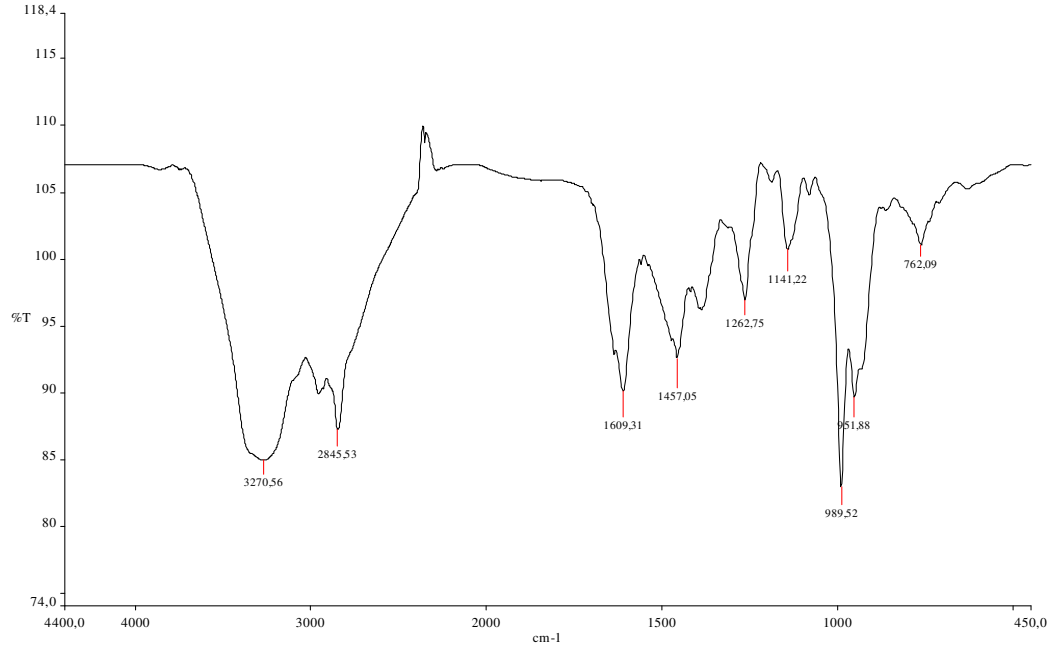
Ek Şekil 1.12 $[Ni(L_6H)_2]$ kompleksinin IR spektrumu (KBr pellet, cm^{-1})



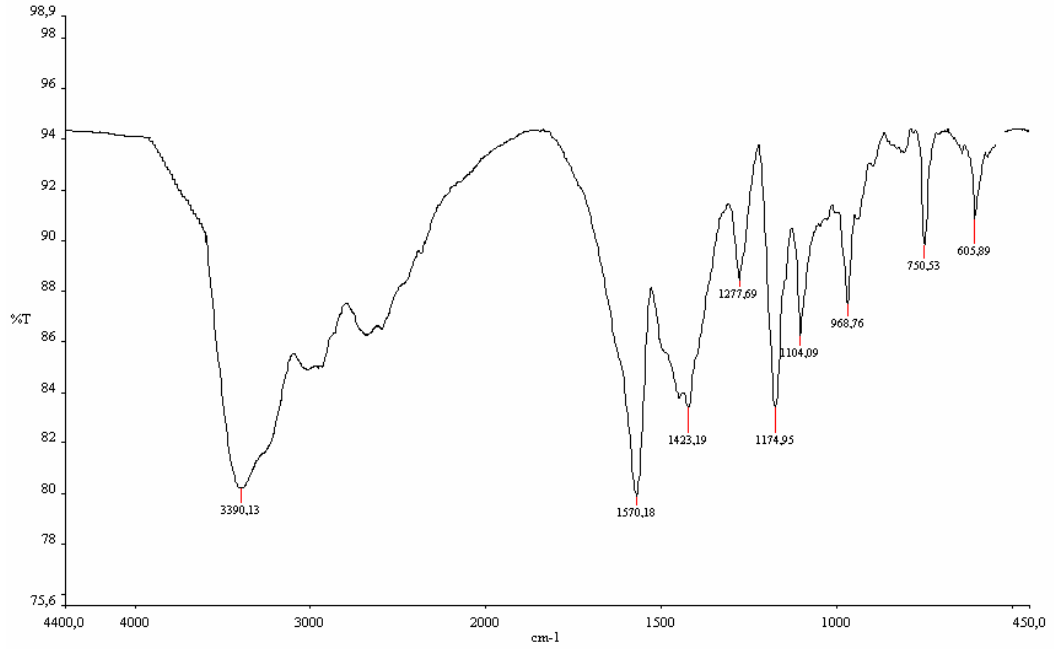
Ek Şekil 1.13. L_7H_2 ligandının IR spektrumu (KBr pellet, cm^{-1})



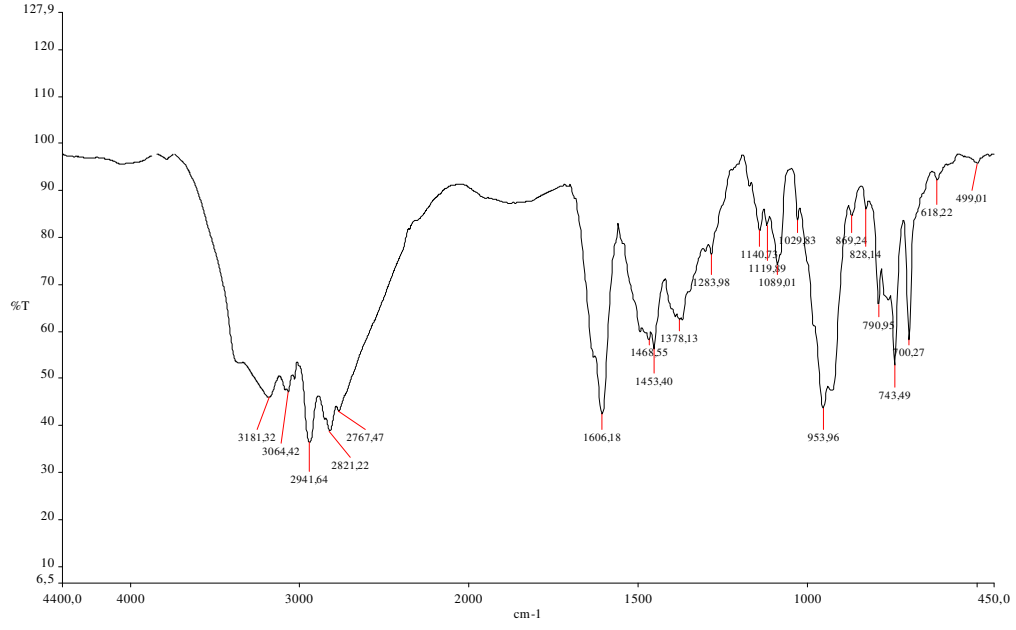
Ek Şekil 1.14. $[Cu(L_7H)_2]$ kompleksinin IR spektrumu (KBr pellet, cm^{-1})



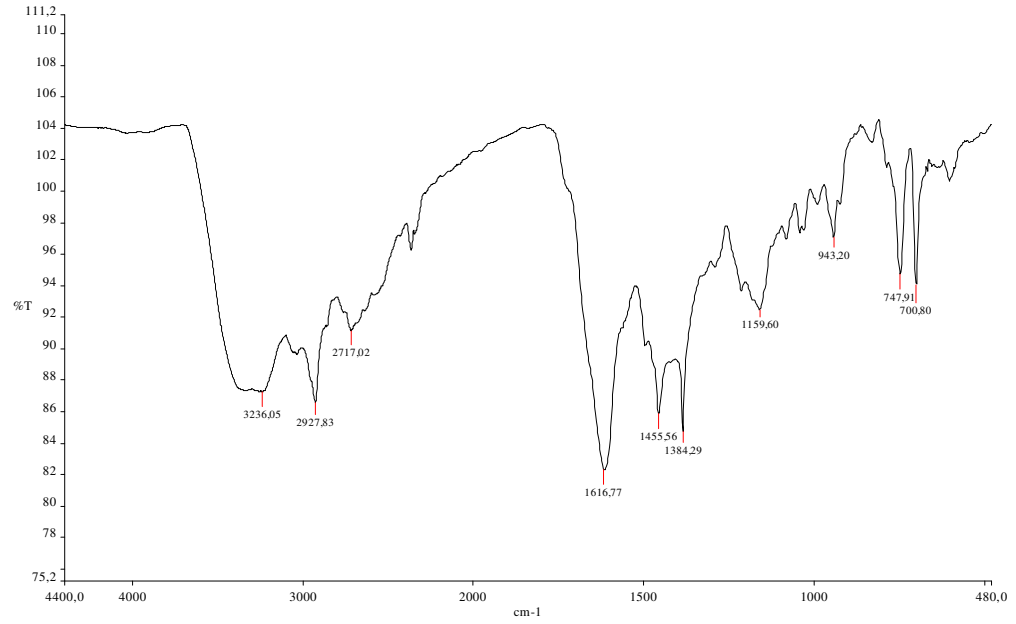
Ek Şekil 1.15. L_8H_2 ligandının IR spektrumu (KBr pellet, cm^{-1})



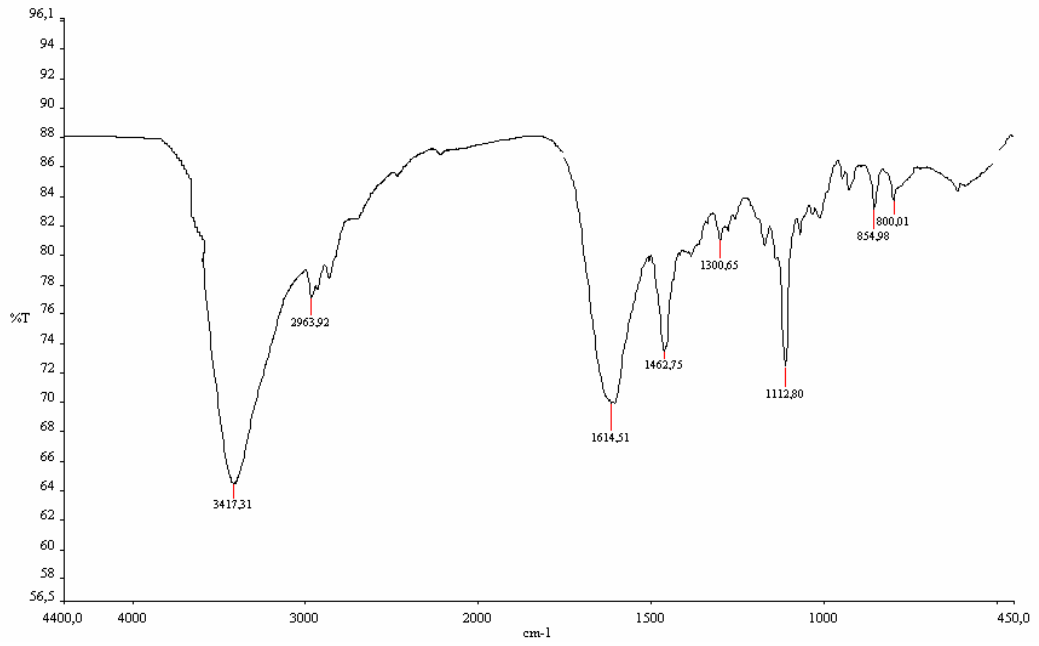
Ek Şekil 1.16. $[Ni(L_8H)_2]$ kompleksinin IR spektrumu (KBr pellet, cm^{-1})



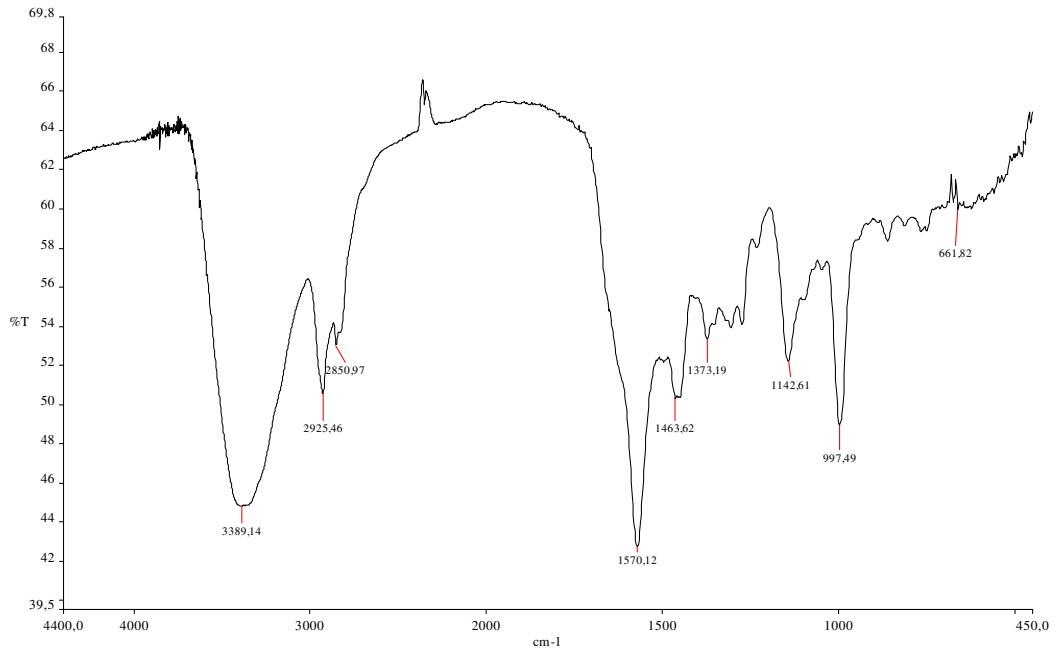
Ek Şekil 1.17. L_9H_2 ligandının IR spektrumu (KBr pellet, cm^{-1})



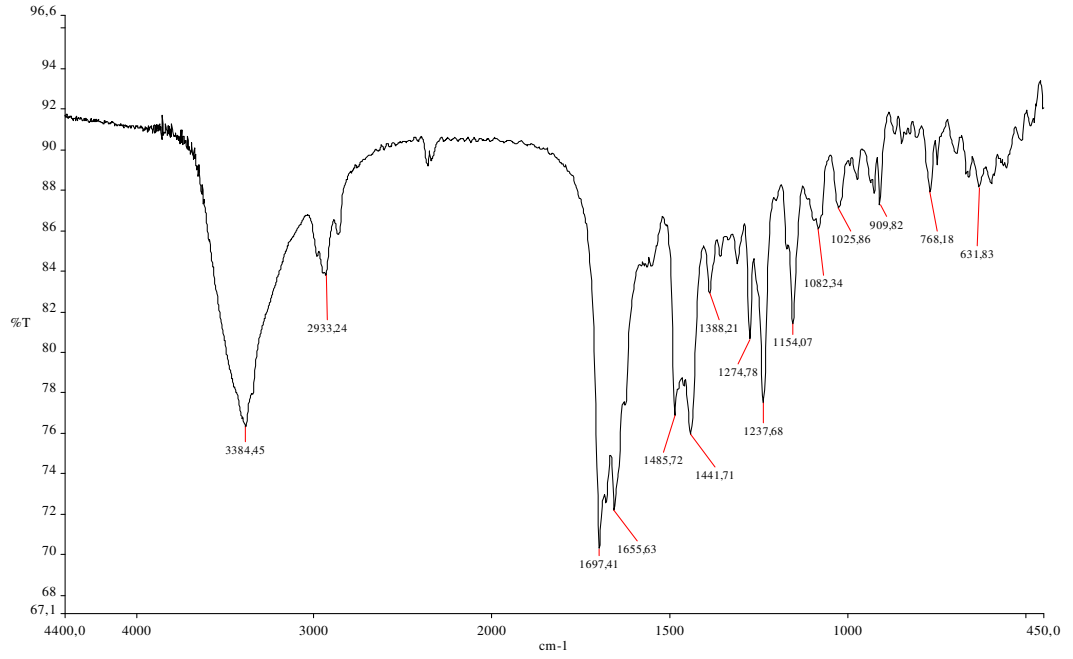
Ek Şekil 1.18. $[Co(L_9H)_2 \cdot 2H_2O]$ kompleksinin IR spektrumu (KBr pellet, cm^{-1})



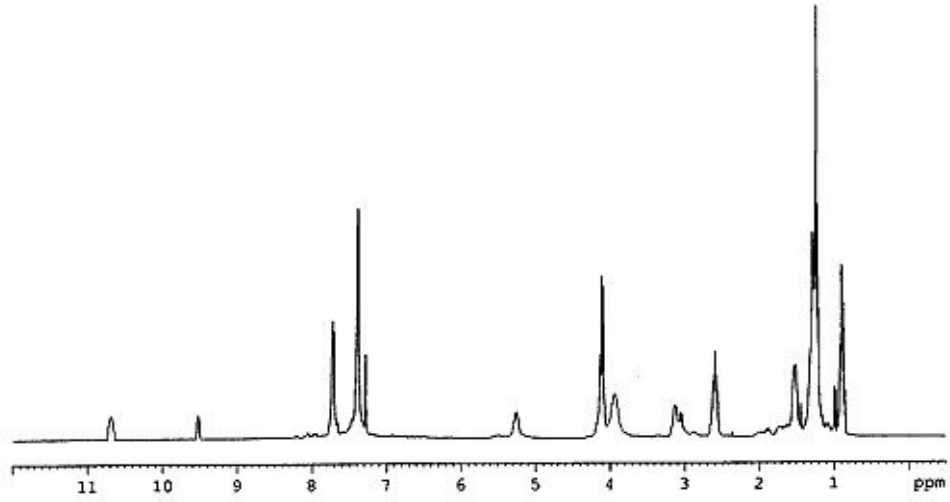
Ek Şekil 1.19. [Co(L₁₀H)₂.2H₂O] kompleksinin IR spektrumu (KBr pellet, cm⁻¹)



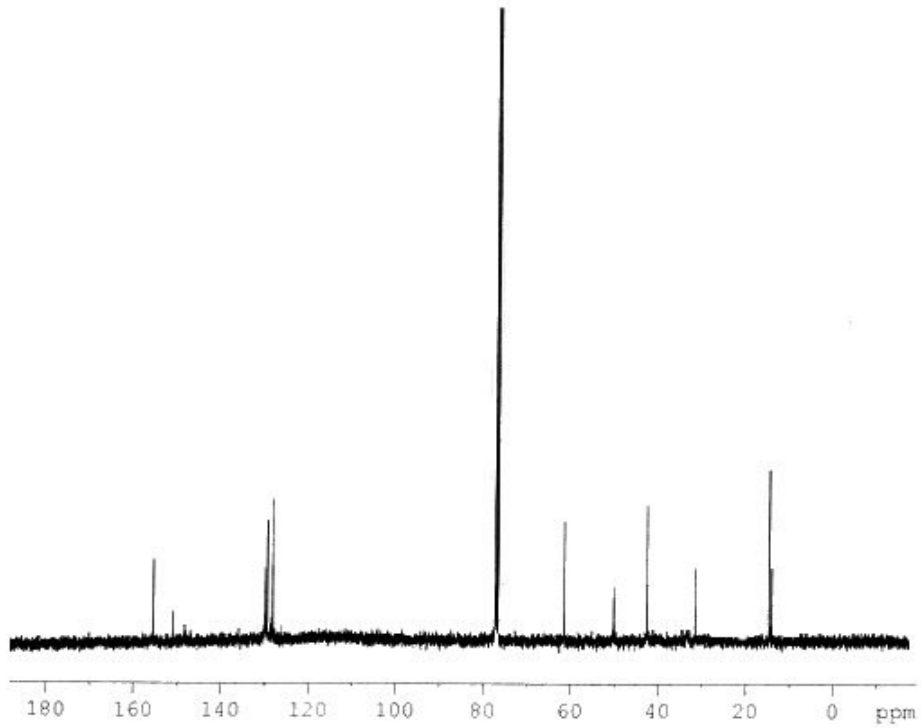
Ek Şekil 1.20. [Ni(L₁₁H)₂] kompleksinin IR spektrumu (KBr pellet, cm⁻¹)



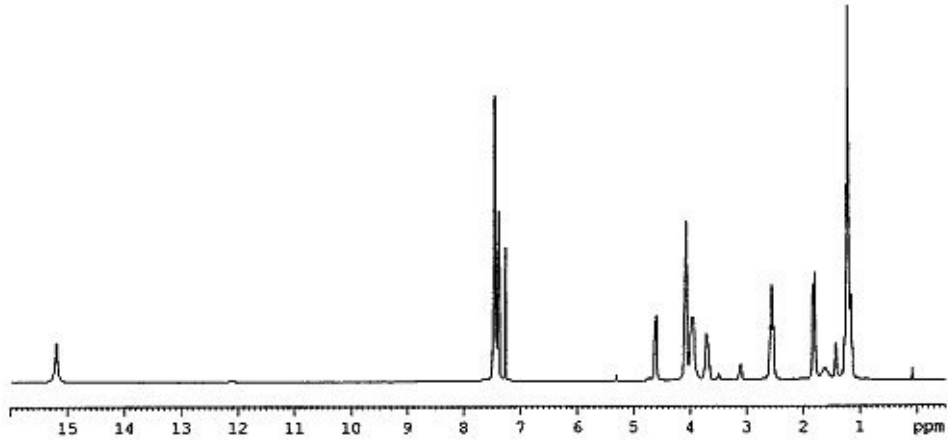
Ek Şekil 1.21. $L_{12}H_2$ ligandının IR spektrumu (KBr pellet, cm⁻¹)

EK 2. NMR Spektrumları

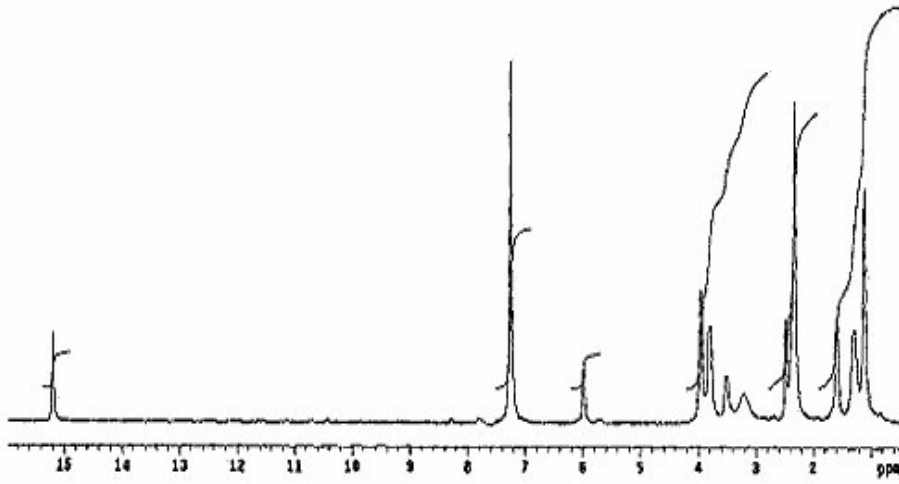
Ek Şekil 2.1. L_1H_2 Ligandının ^1H -NMR Spektrumu (d_1 - $CDCl_3$)



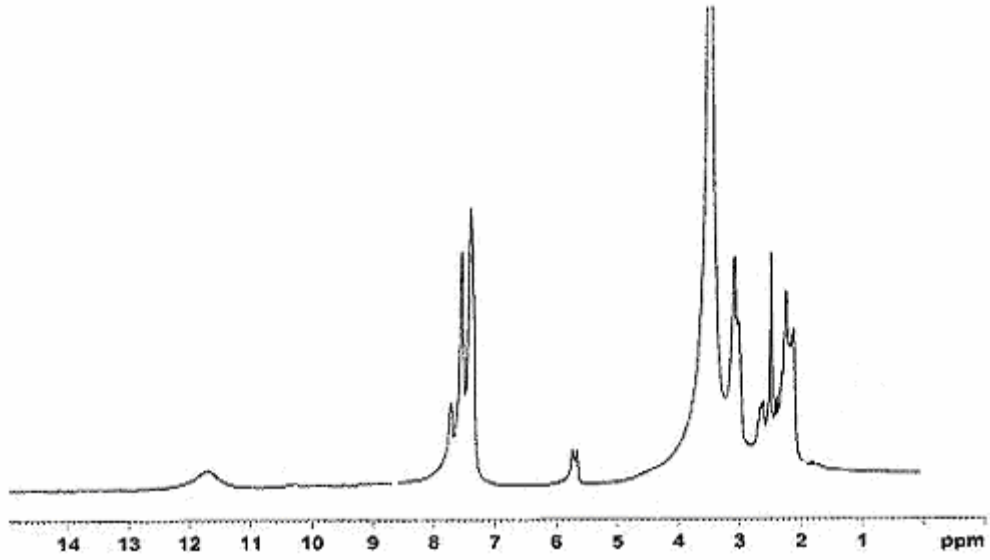
Ek Şekil 2.2. L_1H_2 Ligandının ^{13}C -NMR Spektrumu (d_1 - $CDCl_3$)



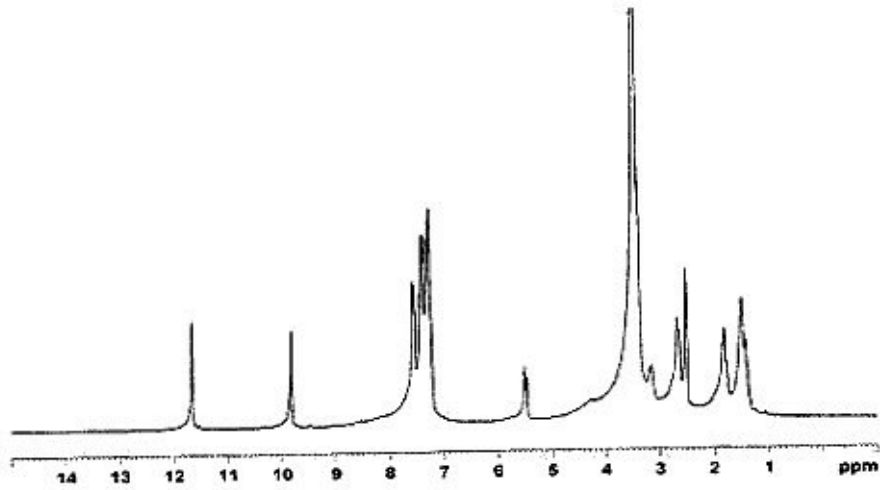
Ek Şekil 2.3. $[\text{Ni}(\text{L}_1\text{H})_2]$ Kompleksinin ^1H -NMR Spektrumu ($\text{d}_1\text{-CDCl}_3$)



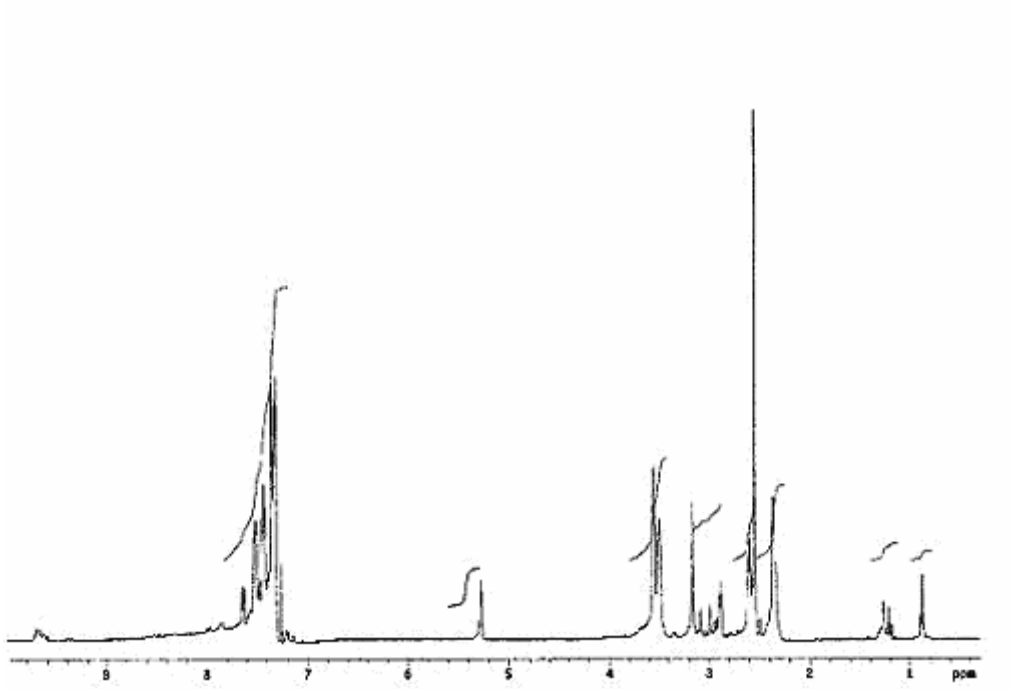
Ek Şekil 2.4. $[\text{Ni}(\text{L}_2\text{H})_2]$ Kompleksinin ^1H -NMR Spektrumu ($\text{d}_6\text{-DMSO}$)



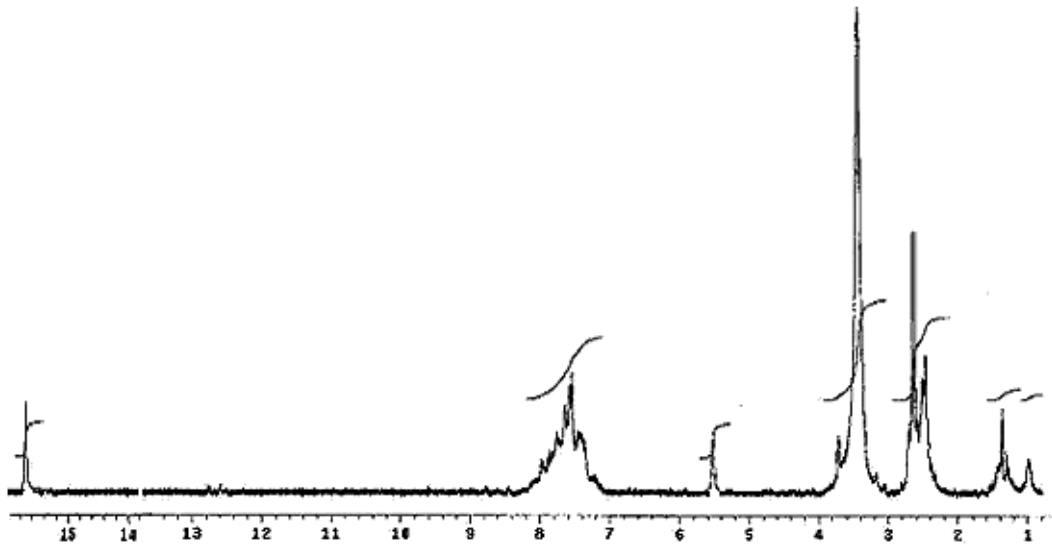
Ek Şekil 2.5. L_3H_2 Ligandının ^1H -NMR Spektrumu (d_6 -DMSO)



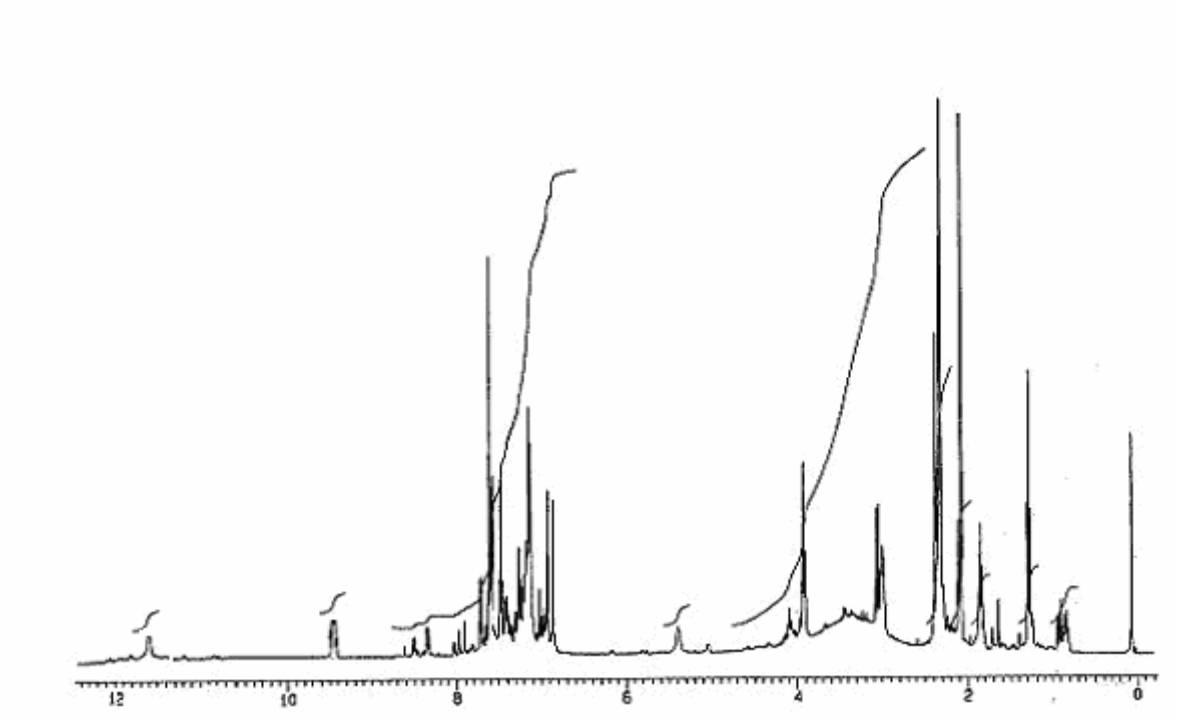
Ek Şekil 2.6. L_4H_2 Ligandının ^1H -NMR Spektrumu (d_6 -DMSO)



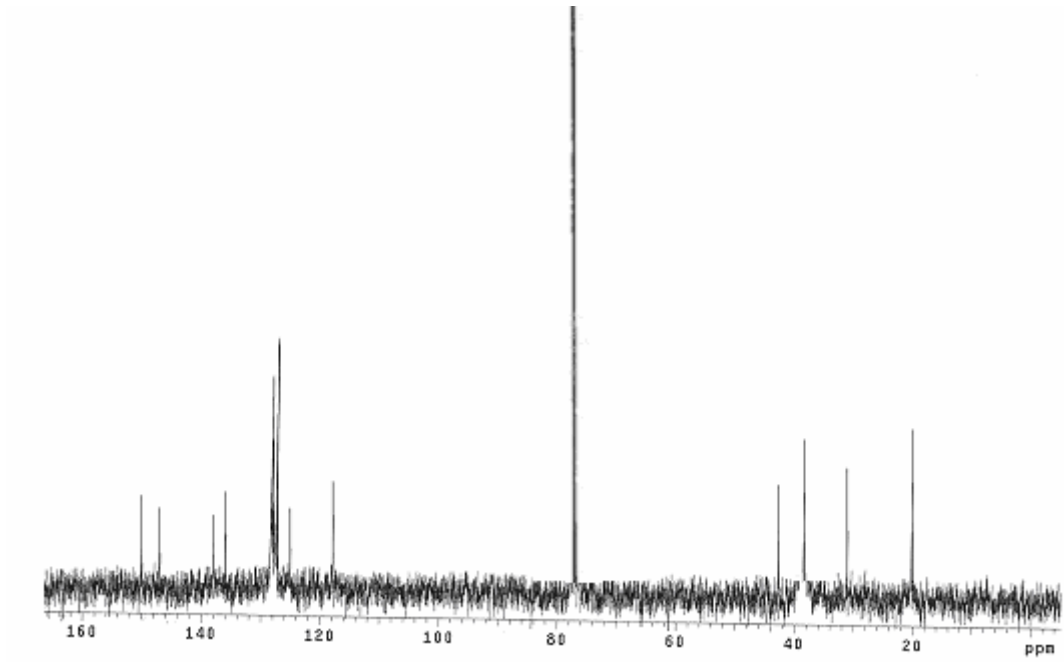
Ek Şekil 2.7. L_5H_2 Ligandının ^1H -NMR Spektrumu (d_1 - $CDCl_3$)



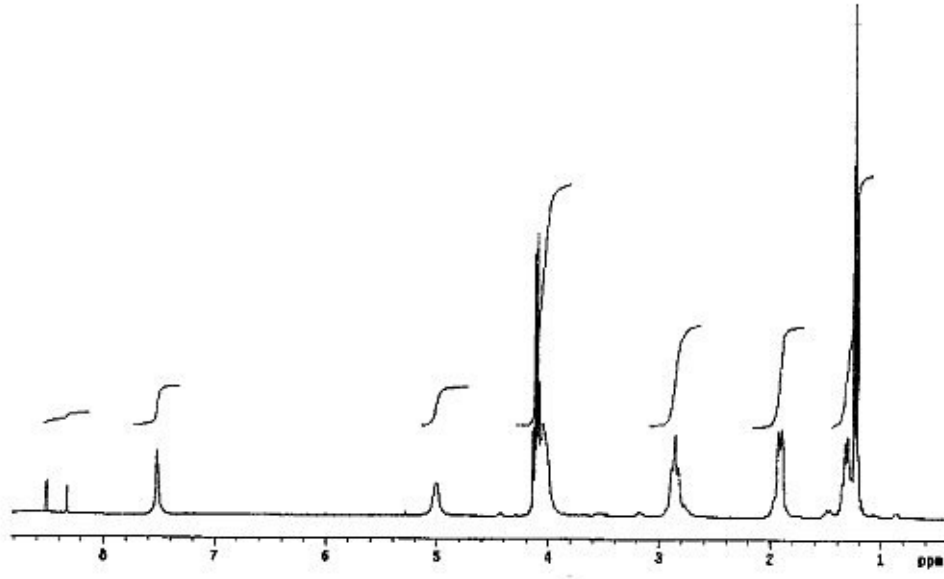
Ek Şekil 2.8. $[Ni(L_5H)_2]$ Kompleksinin ^1H -NMR Spektrumu (d_1 - $CDCl_3$)



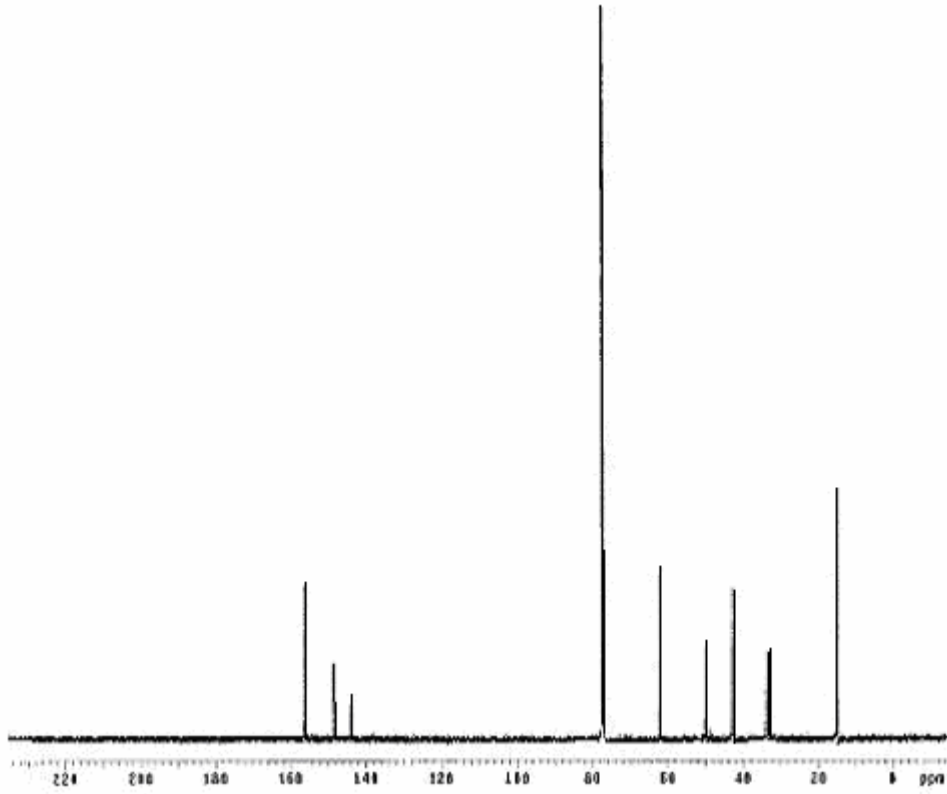
Ek Şekil 2.9. L_6H_2 Ligandının ^1H -NMR Spektrumu (d_6 -DMSO)



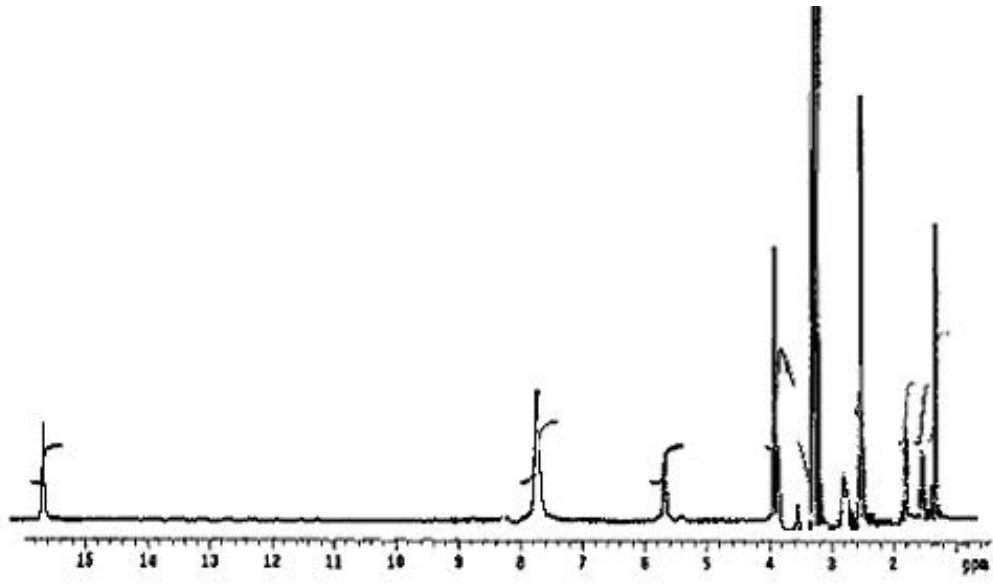
Ek Şekil 2.10. L_6H_2 Ligandının ^{13}C -NMR Spektrumu (d_1 - $CDCl_3$)



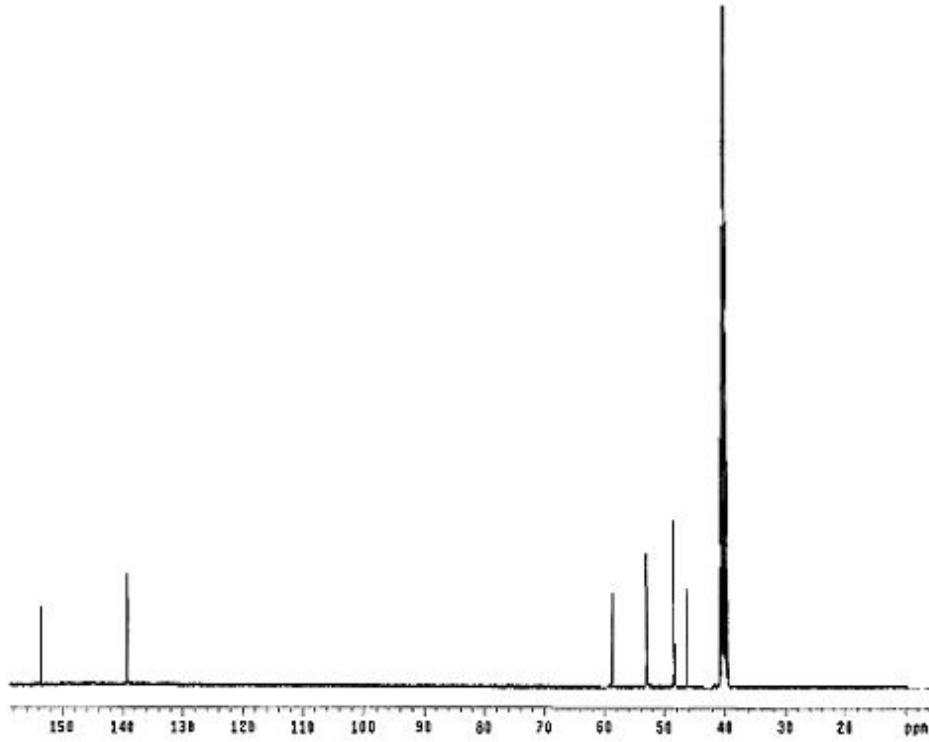
Ek Şekil 2.11. L_7H_2 Ligandının ^1H -NMR Spektrumu(d_6 -DMSO)



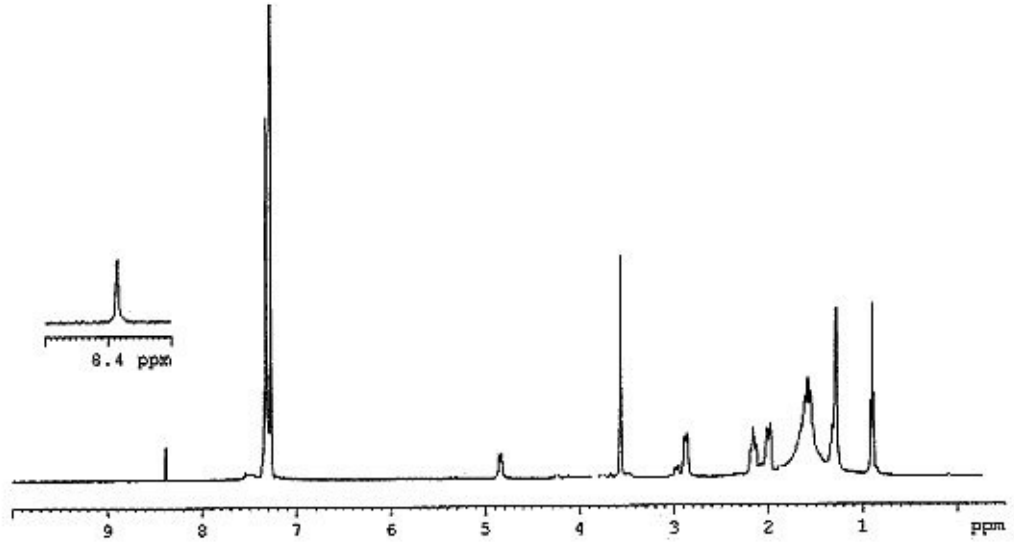
Ek Şekil 2.12. L_7H_2 Ligandının ^{13}C -NMR Spektrumu (d_1 - CDCl_3)



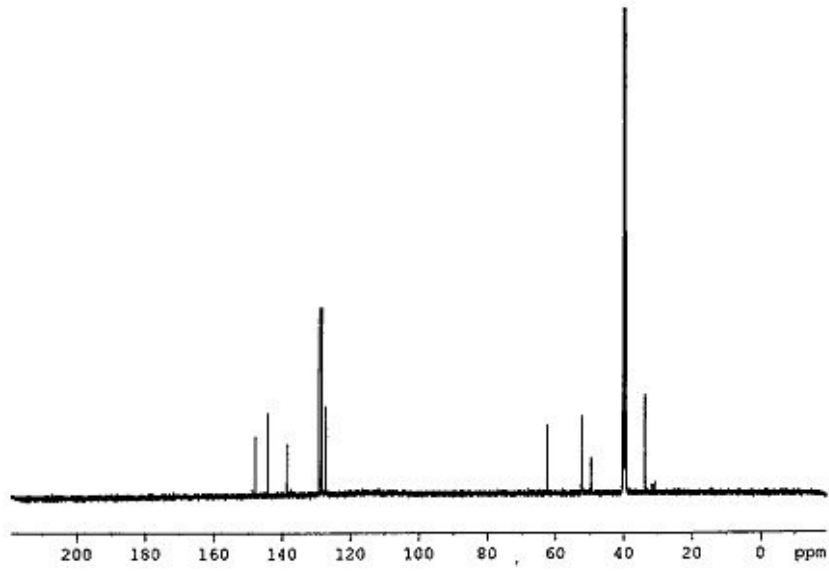
Ek Şekil 2.13. $[\text{Ni}(\text{L}_7\text{H})_2]$ Kompleksinin ^1H -NMR Spektrumu (d_6 -DMSO)



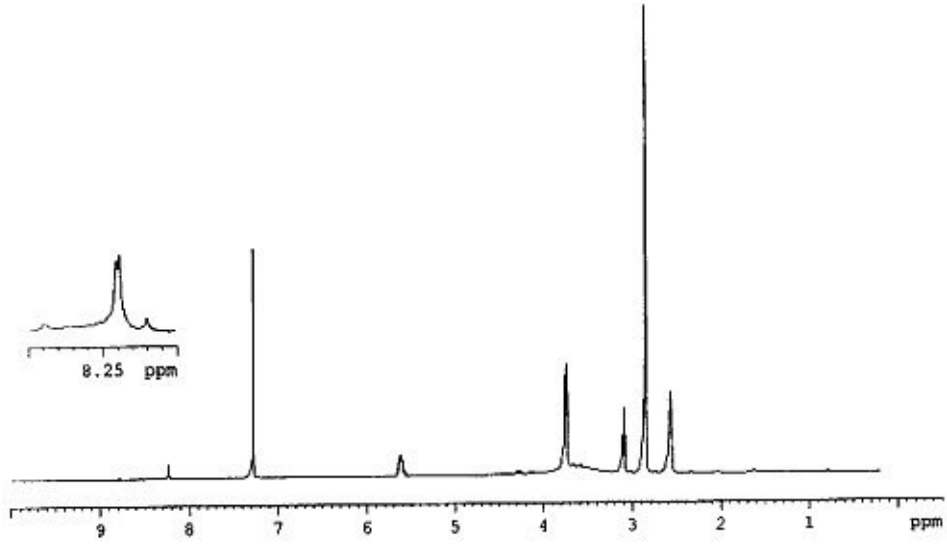
Ek Şekil 2.14. L_8H_2 Ligandının ^{13}C -NMR Spektrumu (d_6 -DMSO)



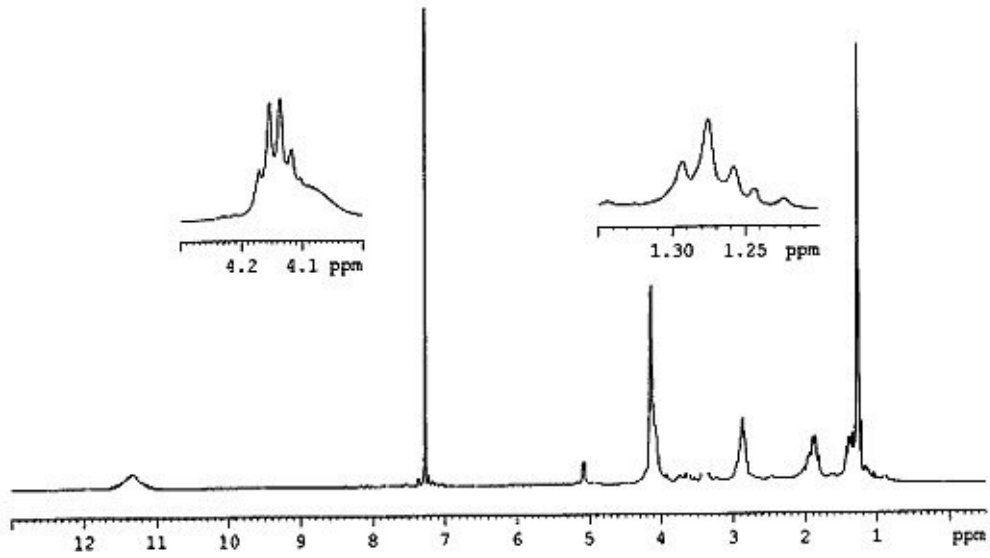
Ek Şekil 2.15. L_9H_2 Ligandının ^1H -NMR Spektrumu ($\text{d}_1\text{-CDCl}_3$)



Ek Şekil 2.16. L_9H_2 Ligandının ^{13}C -NMR Spektrumu ($\text{d}_6\text{-DMSO}$)



Ek Şekil 2.17. L_{10}H_2 Ligandının ^1H -NMR Spektrumu ($\text{d}_1\text{-CDCl}_3$)



Ek Şekil 2.18. L_{12}H_2 Ligandının ^1H -NMR Spektrumu ($\text{d}_1\text{-CDCl}_3$)

KAYNAKLAR

- [1] BASOLO, F., PEARSON, G.P., 1967. Mechanism of Inorganic Reactions, A Study of Metal Complexes in Solution, 2nd Ed., John Wiley& Sons, Inc., pp. 1-3.
- [2] MURMAN, R.K., 1965. Inorganic Complex Compounds, Chapman-Hall Ltd. LONDON.
- [3] BEKAROGLU, Ö., 1972. Kordinasyon Kimyası, İstanbul Üniversitesi, Kimya Fak. Yayını. 470 s. İSTANBUL.
- [4] HUHEEY, J.E., 1978. Inorganic Chemistry 2 nd. Ed. Harper International Ed., p.877. LONDON.
- [5] WHO, 1982. "Metal Complexes May be Beter Anticancer Drugs". Chem.and. Eng., News. April 19, 36.
- [6] GÖK, Y., 1980. Yeni vic-dioksim Sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T. Fen-Edebiyat Fak., TRABZON.
- [7] SERİN, S., BEKAROGLU, Ö., 1980. "1,3 Difenil-2-Tio-4,5-Bishidroksimino 1,2,4,5-Tetrahidro İmidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri ve Bazı Tranzisyon Metalleri İle Kompleks Formasyonları" Doktora Tezi K.Ü. Fen-Edb. Fak., TRABZON.
- [8] a) SMITH, P.A., 1966. The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, W.A. Benjamin, vol. 2, NEW YORK.
b) GÖK, Y., and KANTEKİN, H., 1995. Synthesis and Characterization of New (E,E)-dioximes and Their BF_2^+ -capped Mononuclear and Trinuclear Complexes with Ni(II), Pd(II), and Co(III), New J. Chem., 19, 461-467.
- [9] GUROL, I., AHSEN, V., and BEKAROGLU, Ö., 1992. Synthesis of Soluble Complexes from a tetradentate Dithiaglyoxime Ligand., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2283-2286.
- [10] LUNEAU, D., OSHIO, H., OKAWA, H., and KIDA, S., 1990. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2283.
- [11] TSCHUGAEFF, L., 1907. Cobaltidioxime(II) Communication on Complex Compounds, Ber. Dtsch. Chem. Ges, 40, 3498-3504.
- [12] CHAKRAVORTY, A., 1974. Structure Chemistry of Transition Metals Complexes of Oximes. Coord. Chem. Rev., 13, 1-46.
- [13] BURAKEVICH, J.V., LORE, A.M., VOLPP, G.P., 1971. Phenylglyoxime: Separation, Characterization, and Structure of Three Isomers. J. Org. Chem., 36, 1-7.

- [14] THOMAS, T.W., UNDERHILL, A.E., 1972. Metal-Metal Interactions in Transition-Metal Complexes Containing Infinite Chains of Metal Atoms. Chem. Soc. Rev., 1, 99-120.
- [15] HUGHES, M.N., 1981. Inorganic Chemistry of Biological Processes, 2nd Ed.; Wiley, NEW YORK.
- [16] DOLPIN, D., Ed., 1982. B-12, Wiley, Vols. 1 and 2, NEW YORK.
- [17] UNGNADE, H.E., W.KISSINGER, L., NARATH, A., BARHAM, D.C., 1963. The Structure of Amidoximes. J. Org. Chem., 28, 134-136.
- [18] BAJAPAI, A.S., MISHRA, D.D., BAJPAI, U.D.N., 1983. Coordination Polymers of Monoaryl Thioureas. J. Macromol. Sci. Chem., A19, (6), 813-825.
- [19] HAMURYUDAN, E., BEKAROGLU, Ö., 1993. Synthesis and Characterization of a Novel Copper(II) Phthalocyanine Substituted with 16-Membered Diazadioxo Macrocycles. J. Chem. Res., 11, 460-461.
- [20] MUSLUOGLU, E., BEKAROGLU, Ö., 1996. Synthesis and Complexation of a New Branched vic-Dioxime. J. Coord. Chem., 39, 253-264.
- [21] KUKUSHKIN, V.Y., TUDELA, D. & POMBEIRO, A.J.L., 1996. Coord. Chem. Rev., 156, 333.
- [22] ADAMS, J.P., ROBERTSON, G., 1997. Imines, Enamines and Related Functional Groups, Contem. Org. Synth., 4, 183.
- [23] REZARTA, L., JOSEPH, J. M., WAYNE, C. S., CAROL, A.B., 2001. Electrochemical and Spectroscopic Investigations of Oxime Complexes of Bis(bipyridyl) Ruthenium(II), Inorganica Chimica Acta, 315, 53-65.
- [24] TSCHUGAEFF, L., 1905. Chem. Ber., 38, 2520.
- [25] GOK, Y., 1996. The Synthesis and Characterization of New Polyamidoxime Containing Two- Fold Macrocyclic Ionophores, New J. Chem., 20, 971.
- [26] GREEN, M.A., 1993. Adv. Met. Med., 1, 75.
- [27] JOHN, E.K., BOTT, A.J., GREEN, M.A., 1994. J. Pharm. Sci. 83, 587.
- [28] PAPING, L.R.M., BEELEN, T.P.M., RUMMENS, C.P.J., PRINS, R., 1982. Extraction of Cu(II) and Ni(II) by Camphorquinone Dioxime. Polyhedron, 1 (6), 503-510.
- [29] PAPING, L.R.M., BEELEN, T.P.M., MOLS, M., VAN WOLPUT, J.H.M.C., PRINS, R., 1983. Extraction of Cu(II) and Ni(II) by Nopinoquinone Dioxime Polyhedron, 3 (7), 821-831.

- [30] PAPING, L.R.M., BEELEN, T.P.M., MOLS, M., PRINS, R., 1983. Extraction of Cu(II) and Ni(II) by Cyclic Trioximes and Cyclic Furazan Oximes. Polyhedron, 3 (4) 479-484.
- [31] PAPING, L.R.M., BEELEN, T.P.M., RUMMENS, C.P.J., VAN WOLPUT, J.H.M.C., 1984. Extraction of Cu(II) and Ni(II) by Long-Chain Aliphatic Dioximes. Polyhedron, 4 (4), 723-729.
- [32] ENDRES, H., KELLER, H.J., LEHMANN, R., POVEDA, A., RUPP, H.H., SAND, H.V.D., 1977. Naturforsch Z., 32, 516.
- [33] KAMATA, T., FUKAYA, T., MATSUDA, H., MIZUKAMI, F., TACHIYA, M., ISHIKAWA, T., UCHIDA, T., 1995. Enhancement of The 3RD-order Nonlinear-optical Property of a One-Dimensional Platinum Complex by Fabricating Its Metastableform, J. Phys. Chem. 99, 13239.
- [34] PRATT, J.H., 1972. Inorganic Chemistry of Vitamin B-12, Academic Press, NEW YORK.
- [35] SCHRAUZER, G.N., 1976. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15, 417.
- [36] SCHRAUZER, G.N., 1962. Chem. Ber., 95, 1438.
- [37] SEVINDIR, H.C., 2000. Synthesis of ethane-1, 2-bis(thio-R-glyoximes) and their complexes with some transition metals, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 30 (1), 183-190.
- [38] SEVINDIR, H.C., 2001. Synthesis and complex formation of substituted thio-p-nitrophenylglyoximes of unsymmetrical vic-dioximes, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 31 (1), 107-113.
- [39] ZAVODNIK, V.Z., BELSKY, V.K., VOLOSHIN, Y.Z., and VARZATSKY, O.A., 1993. J. Coord. Chem., 23, 97.
- [40] BLOWER, P.J., 1998. Small Coordination Complexes as Radiopharmaceuticals for Cancer Targeting, Transition Met. Chem., 23, 109-112.
- [41] JURISSON, S.S., LYDON, T.D., 1999. Chem. Rev., 99, 2205.
- [42] WOLKERT, W.A., HOFFMAN, T.J., 1999. Therapeutic Radiopharmaceuticals Chem. Rev., 99, 2269.
- [43] MITCHELL, P., 1979. Science, 206, 1148.
- [44] MALMSTROM, B.G., 1993. Acc. Chem. Res., 26, 332.
- [45] BAKIR, M., 1999. Electrochemical Properties of The First Re(I)-Carbonyl Compound of Di-2-pyridyl Ketone.oxime (dpk.oxime), fac-Re(CO)(3)(dpk.oxime)Cl, in Non-aqueous media, J. Electroanal. Chem., 466(I), 60-66.

- [46] KANDAZ, M., YILMAZ, İ., KESKIN, S., KOCA, A., 2002. Synthesis, Spectroscopy And Redox Properties Of A Novel (E-E) Vic-Dioxime And Its Mono-,Di- And Trinuclear Complexes Bearing An 18-Membered N₂O₂S₂ Macrocyle, Polyhedron, 21, 825-834.
- [47] EL-SHAHAWI, M.S., 1991. Anal. Sci., 7, 443.
- [48] SHAMSIPUR, M., GHIASVAND, A.R., SHARGHI, H., NAEIMI, H., 2000. Solid Phase Extraction Of Ultra Trace Copper(II) Using Octadecyl Silica Membrane Disks Modified By A Naphthol-Derivative Schiff's Base, Anal. Chim. Acta., 408 (1-2), 271-277
- [49] ÇUKUROVALI, A., TAŞ, E., 1999. Synthesis of 9,10 Bis-(hyroxyimino)-4,8,11,15-tetraaza-1,2,17,18-O-dicyclopentylideneoctadecane and Its Complexes with Co(II), Co(III), Cu(II) and Ni(II), Polish J. Chem., 73, 1457-1463.
- [50] BROWN, B.G., 1973. Prog. Inorg. Chem., 18, 17,
- [51] LEES, G., HOLMES, F., UNDERHILL, A.E., and POWELL, D.B., 1971. J. Chem. Soc., A, 337.
- [52] MOHAN, M., and KUMAR, M., 1985. Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 15, 353.
- [53] BOUET, G., 1986. J. Coord. Chem., 15, 131.
- [54] RIGGLE, K., KERNEL-LYNDE, T., and SCHLEMPER, E.O., 1992. J. Coord. Chem., 25, 117.
- [55] LOPEZ-GARZON, R., MORENO-CARRETERO, M.N., SALAS-PEREGRIN, M.A., and SALAS-PEREGRIN, J.M., 1993. Polyhedron, 12, 507.
- [56] DAS, A.K., PENG, S., BHATTACHARYA, S., 2001. Chemistry of ruthenium with some dioxime ligands. Synthesis, structures and reactivities. Polyhedron, 20, 327-335.
- [57] BEKAROGLU, Ö., 1990. Süstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerin Sentezi Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi” Ondokuz Mayıs Üniv., Fen Dergisi Özel Sayısı 2(1), 41-50.
- [58] GOK,Y., and BEKAROGLU, Ö., 1981. “The synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New α -Dioximes, Synth. React. İnorg. Met.-Org. Chem., 11, 621-631.
- [59] TAN, N. and BEKAROGLU, Ö., 1983. “Synthesis of Some Organo-Metalic Compounds of 1,2- Acenaptylene-Dion Dioxime and Comparison With B Model Compounds Synth. React. İnorg. Met.-Org. Chem., 13, 666-682.

- [60] GOK, Y., and OZCAN, E., 1991. "Synthesis of Characterization of 2,3-bis(hydroximino)-1,2,3,4-tetrahydro-pyrido[2,3-b]pyrazine and its Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II), Cd(II) and Co(III) Complexes", Transition Met. Chem., 16, 393-396.
- [61] AWRAM, M. and MATEESCU, GhD., 1972. Infrared Spektroskopy, Willey interscience, NEW YORK.
- [62] PANJA, P.K., BALA, S., PAL, C., 1991. "Infrared Spectroscopic Studies of Dimethylglyoxime Chelates of Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) and Pt(II)", Journal of Molecular Structure, 249, 277.
- [63] AVAGADRO, L., 1923. Gaz. Chim. Italy, 53, 699-713.
- [64] TAŞ, E. and KAYA, M. XIII. Ulusal Kimya Kongresi, EDİRNE.
- [65] TAŞ, E., and ÇUKUROVALI, A., 1999. Synthesis of 1,2 dihydroxyimino-1-phenyl-3,7-diaza-9,10-O-benzalotane and Its Complexes with Co(II), Cu(II) and Ni(II), J. Coord. Chem., 47, 425-432.
- [66] GÜL, A., BEKAROĞLU, Ö., 1983. Synthesis of N,N'-bis(4-benzo[15-Crown-5]diaminoglyoxime and Its Complexes with Nickel(II), Palladium(II), Platinum(II), Cobalts(III) and Uranyl(IV), J. Chem. Soc. Dalton Trans., 9, 2357-2541.
- [67] TAŞ, E., ÇUKUROVALI, A., and KAYA, M., 1998. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 23(3), 463-475.
- [68] KASUMOV, V.T, TAŞ, E. KARTAL, İ., UCUN, F., KÖKSAL, F., and ÇUKUROVALI, A. 2001. "Complexation of Metal Ions with 3,5-di-tert-butyl-1,2-benzoquinone-1-monooxime, ESR studies of Radical Intermediates", J.Coord. Chem., 52, 207-227.
- [69] KURTOĞLU, M., 1999. "Noniyonik grup içeren yeni oksim bileşiklerinin bu bileşiklerin metal komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu" Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, ADANA.
- [70] GRUNDMAN, C., MINI, V., DEAN, J., and FROMMELD, H.D., 1965. Dicyan-di-N-oxyd, L. Ann. Chem., 687, 191.
- [71] "Metal Complexes May Be Better Anticancer Drugs" 1982. Chem. Ber, English News, April 19, 36.
- [72] FESSENDEN, R.J., and FESSENDEN, J.S., 1993. Organik Kimya Çözümleri, Çev.Ed. Tahsin Uyar, Güneş Kitabevi, 230. ANKARA.
- [73] AVRAM, M., MATEESCU, 1972. Gh., Infrared Spectroscopy, N.Y., Wiley-Interscience, NEW YORK.
- [74] BROWN, J.F., 1955. J. Am. Chem. Soc., Vol. 77, pp. 6348.

- [75] BOYER, J.H., TOGGWEILER, U., STONER, G.A., 1957. Spectrophotometric Relations Between Furaxans And Nitroso Compounds. J. Am. Chem. Soc., 79, 1748-1751.
- [76] UNGNADE, H.E., KISSINGER, L.W., 1963. Structure and Physical Properties of Glyoximes. Tetrahedron, 19, 235-248.
- [77] STEINKOPF, W., JURGENS, B., 1911. Aliphatic Nitro Compounds. X. Hydroxamyl Chlorides. J. Prakt. Chem., 83, 453-470.
- [78] GOK,Y., 1980. “Yeni vic-dioksim Sentezleri , Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi”, Doktora Tezi, K. T. Fen-Edebiyat Fak., TRABZON.
- [79] BRITZINGEN, H., and TITZMAN, R., 1952. Notiz Über Einige Halojenierle Aliphatische Oxime, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 85, 345.
- [80] HOUBEN, J., KAUFFMANN, H., 1913. Ber. Dtsch. Chem. Ges., 46, 2821.
- [81] PONZIO, G., BALDROCCO, F., 1930. Ricerche Sulle Diossimo Gazza. Chim. Italy., 60, 415-419.
- [82] TAŞ, E., ULUSOY, M., GÜLER, M., 2004. Synthesis of a Novel Oxime Ligand: Characterization and Investigation of Its Complexes with Some Metal Ions., Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 34(7), 1211-1221.
- [83] a) EARNSHAW, A., 1968. Introduction to Magnetochemistry, Acedemic Press, 4, LONDON.
- b) TAS, E., CUKUROVALI, A., and KAYA, M., 1998. Synthesis of a New Glyoxime Derivative, Characterization and Investigation of Its Complexes with Ni(II), Co(II), Cu(II) and UO₂(IV) Metals, J. Coord. Chem. 44, 109-117.
- [84] a) ÇUKUROVALI, A., and TAŞ, E., 1998. The Synthesis and Characterization of a New vic-dioxime and Some of Its Transtion Metal Complexes, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 28 (3), 449-461.
- b) KURTOĞLU, M., and SERİN, S., 2001. Template Synthesis of Two New Glyoxime Derivatives, Characterization and Investigation of Thier Complexes with Ni(II), Cu(II), and Co(II) Metal Ions, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 31(7), 1129-1139.
- [85] ÖZCAN, E., MİRZAOĞLU, R., 1998. Synthesis of Four New Substituted Arylaminoglyoximes and Their Complexes with Nickel(II), Cobalts(II), Copper(II), Palladium(II)., Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 18, 559-574.

- [86] AHSEN, V., GOKÇELİ, F., and BEKAROĞLU, Ö., 1987. Synthesis of S,S'-bis(4-benzo-[15-Crown-5] dithioglyoxime and Its Complexes with Nickel(II), Palladium(II), Platinum(IV), Cobalts(II) and Cobalts(III)., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 9, 1827.
- [87] COTTON, F.A., and WILKINSON, G., Advanced Inorganic Chemistry, 5.Edition, A Willey-Interscience Publication, pp. 725-743.
- [88] SACCONI, L., CIAMPOLINI, M., MAFFIO, F., and CAVASINO, F.P., 1962. Stuides in Coordination Chemistry. IX. Investigation in the Stereochemistry of Some Complexes of Cobalt(II) with N-substituted Salicylaldimins., J. Am. Chem. Soc., 84 (15), 3246-3248.
- [89] FRASER, C., BOSNICH, B., 1994. Bimetallic Reactivity-Investigation of Metal- Metal Interaction in Complexes of a Chiral Macrocyclic Binucleating Ligand Bearing 6-Coordinate Sites., Inorg. Chem., 33(2), 338-346.
- [90] VERANI, C.N., BILL, E., RENCHLER, E., WEYHERMULLER, T., CHAUDHURI, P., 1987. On the Rational Synthesis and Properties of Exchange-Coupled Heterorinuclear Systems Containing [MAMBMB] and [MAMBMC] Cores., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 23, 4263-4271.
- [91] KANTEKİN, H., OCAK, Ü., GÖK, Y., ALP, H., 2002. Synthesis and Characterization of New (E,E)-dioxime and Its Homo and Heterotrinnuclear Complexes Contaning Dioxadithiadiazamacrobicycle Moiety., Polyhedron., 21, 1865-1870.
- [92] DURMUŞ, M., AHSEN, V., LUNEAU, D., PECAUT, J., 2004. Synthesis and Structures of Morpholine Substituted New *vic*-dioxime Ligand and Its Ni(II) Complexes., Inorganica Chimica Acta., 357, 588-594.
- [93] NARANG, K.K., RAO T.R., SHRESTHA., S., and SHRESTHA, S., 2000. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 30, 931.
- [94] BARD, A.J. and FAULKNER, L.R., 2001. (Eds), Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edn., Wiley, NEW YORK.

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılı Şanlıurfa doğumluyum. İlkokulu Şehitlik İlkokulunda, Orta öğrenimimi ise Ahmet Erseven İlköğretim okulunda ve Davut Zeki Akpınar Lisesi'nde tamamladım. 1995 yılında Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği bölümünde başladığım lisans eğitimimi 1999 yılında tamamladım. Aynı yıl Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün açmış olduğu yüksek lisans sınavını kazanıp Anorganik Anabilim dalında yüksek lisansa başladım ve 2001 yılında yüksek lisansımı tamamladım. 2001 yılında aynı bölümde doktora programını kazandım. 1999-2003 yılları arasında Diyarbakır ilinde beş yıl süreyle Milli Eğitim bünyesinde öğretmenlik yaptım. 2004 yılından beri Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.