

**YENİ İMİNOOKSİM TÜREVLERİNİN VE
KOMPLEKS YAPILARININ
AYDINLATILMASI**

ALPER TOLGA ÇOLAK

DOKTORA TEZİ

KİMYA Anabilim Dalı

ŞUBAT 2006

**THE CHARACTERIZATION OF
NOVEL IMINE-OXIME DERIVATIVES
AND THEIR METAL COMPLEXES**

ALPER TOLGA ÇOLAK

Ph.D. THESIS

Department of Chemistry

FEBRUARY 2006

**YENİ İMİNOOKSİM TÜREVLERİNİN VE KOMPLEKS YAPILARININ
AYDINLATILMASI**

ALPER TOLGA ÇOLAK

Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
KİMYA Anabilim Dalı
ANORGANİK KİMYA Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: **Prof. Dr. GAZİ İREZ**

Şubat 2006

ÖZET

2-aminobenzilaminin absolü alkoldeki çözeltisi ile 2,3-bütandionmonooksim, isonitrosopropiyofenon ve benzil bileşiklerinin absolü alkoldeki çözeltisi karıştırılıp geri soğutucu altında 6-8 saat karıştırılması sonucu elde edilen 3-(2-Aminobenzilimino)bütan-2-onoksim (HL^1), 1-(2-Aminobenzilimino)-1-fenil-propan-2-onoksim (HL^2), 2,2'-Difenil-1,2,3,4,1'2'3'4'-oktahidro-[2,2']bikinazolinil (L^3) ligandları ile bunların Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) kompleksleri elde edilmiş ve yapıları spektroskopik ve analitik metodlarla aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: iminooksim, kompleks, Schiff bazı, oksim

SUMMARY

3-(2-Aminobenzylimino)butan-2-one oxime (HL¹), 1-(2-Aminobenzylimino)-1-phenyl-propane-2-one oxime (HL²), 2,2'-Diphenyl-1,2,3,4,1'2'3'4'-pctahydro-[2,2']bikinazolynyl (L³) and their complexes Ni(II), Co(II), Cu(II) and Zn(II) metals have been synthesized. Their structures have been characterized by using various spectroscopic and analytical methods.

Key words: imine-oxime, complex, Schiff base, oxime

TEŞEKKÜR

Akademik yaşıntımda çok önemli bir yere sahip olan bu doktora çalışmam sırasında bilimsel yönüyle katkılarından yararlandığım ve sürekli moral desteğini gördüğüm sayın hocam Prof. Dr. Gazi İREZ'e teşekkür eder sonsuz saygı ve şükranlarımı arz ederim.

Doktora çalışmalarım sırasında engin anlayış ve sonsuz desteğini gördüğüm hayat arkadaşım Ferdağ ÇOLAK'a teşekkür ederim.

Bu zorlu yolda bana yardım eden Prof. Dr. Tefik GEDİKBEY'e, Doç. Dr. Mehmet ŞEKERCİ'ye, Yrd. Doç. Dr. Cavit KAZAZ'a, Yrd. Doç. Dr. Necmettin CANER'e, Yrd. Doç. Dr. Erol AÇIKKALP'e, ve Yrd. Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA'ya teşekkür ederim.

Canım eşime ve biricik oğluma

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi ve Uygulama Alanları	3
1.2 Schiff Bazları	6
1.3 Oksimler	7
1.3.1 Oksimlerin Özellikleri	7
1.3.2 Oksimlerin Geometrik İzomerleri	7
1.3.3 Oksimlerin Eldesi	9
1.3.4 Oksimlerin Reaksiyonları	10
1.3.5. Oksimlerin Kompleksleri	12
1.3.6 Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri	14
1.4 α -İminooksimler	15
1.4.1 Bazı α -İminooksim Ligandlarının Elde Edilmeleri	15
1.4.2 α -İminooksim Ligandlarının Kompleksleri	21
1.4.3 α -İminooksim Ligandlarının ve Komplekslerinin Spektroskopik Özellikleri	29
2. MATERYAL VE Metod	31
2.1 Materyal	31
2.1.1 Kullanılan Kimyasal Madde ve Çözücüler	31
2.1.2 Kullanılan Cihazlar	31
2.2. Metod	33
2.2.1 3-(2-Aminobenzilimino)bütan-2-onoksim (HL^1)	33
2.2.2 1-(2-Aminobenzilimino)-1-fenil-propan-2-onoksim (HL^2)	35
2.2.3 1,2-Difenil-etan-1,2-dion (Benzil)	37
2.2.4 2,2'-Difenil-1,2,3,4,1'2'3'4'-oktahidro-[2,2']bikinazolinil (L^3)	38

İÇİNDEKİLER(devam)

2.2.5 Dikloroqua {3-(2-Aminobenzilimino)bütan-2-onoksim} kobalt(II) 0.5 hidrat, [Co(HL ¹)(H ₂ O)Cl ₂]0.5H ₂ O	41
2.2.6 Diklorobis {3-(2-Aminobenzilimino)bütan-2-onoksim} nikel(II) hidrat, [Ni(HL ¹) ₂ Cl ₂]H ₂ O	43
2.2.7 Aqua {3-(2-Aminobenzilimino)bütan-2-onoksimato} bakır(II) klorür 0.5 hidrat, [CuL ¹ (H ₂ O)]Cl0.5H ₂ O	45
2.2.8 Dikloroqua {1-(2-Aminobenzilimino)-1-fenil-propan-2- onoksimato} kobalt(III), [CoL ² (H ₂ O)Cl ₂]	47
2.2.9 Diklorobis [{1-(2-Aminobenzilimino)-1-fenil-propan-2-onoksim} nikel(II), [Ni(HL ²) ₂ Cl ₂]	49
2.2.10 Trikloroqua {1-(2-Aminobenzilimino)-1-fenil-propan-2-onoksim} dibakır(II) 0.4hidrat, [Cu ₂ (HL ²)(H ₂ O)Cl ₃]0.4H ₂ O	51
2.2.11 Tetrakloroqua {1-(2-Aminobenzilimino)-1-fenil-propan-2- onoksim} diçinko(II) hidrat, [Zn ₂ (HL ²)(H ₂ O)Cl ₄]H ₂ O	53
2.2.12 Tetrakloro {2,2'-Difenil-1,2,3,4,1'2'3'4'-oktahidro- [2,2']bikinazolinil} dikobalt(II) 0.3hidrat, [Co ₂ L ³ Cl ₄]0.3H ₂ O	55
2.2.13 Kloroqua bis {2,2'-Difenil-1,2,3,4,1'2'3'4'-oktahidro- [2,2']bikinazolinil} nikel(II) klorür hidrat, [Ni(L ³) ₂ Cl(H ₂ O)]ClH ₂ O	57
2.2.14 Diklorodihidroksa {2,2'-Difenil-1,2,3,4,1'2'3'4'-oktahidro- [2,2']bikinazolinil} dibakır(II) 0.5hidrat, [Cu ₂ L ³ (OH) ₂ Cl ₂]0.5H ₂ O	59
2.2.15 Diklorodiaqua {2,2'-Difenil-1,2,3,4,1'2'3'4'-oktahidro- [2,2']bikinazolinil} çinko(II), [ZnL ³ (H ₂ O) ₂ Cl ₂]	61
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	63
3.1 Erime Noktası, Renk, Verim ve Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi	64
3.2 FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi.....	66
3.3 Mağnetik Süsseptibilite, İletkenlik ve AAS Sonuçlarının Değerlendirilmesi	69
3.4 Komplekslerin DTA-TG Bulgularının Değerlendirilmesi.....	73
3.5 ¹ H-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	76

İÇİNDEKİLER(devam)

3.6 ¹³ C-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	78
4. ÖNERİLER	81
KAYNAKLAR DİZİNİ	82
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Köprülü yapı	2
Şekil 1.2. Şelat Oluşturan Bazı İki Dişli Ligandlar	3
Şekil 1.3 Kanser Tedavisinde Kullanılan Bazı Pt(II) Bileşikleri.....	5
Şekil 1.4. Dimetilglioksimhidroklorür Tuzu.....	7
Şekil 1.6 (a) <i>anti</i> -Benzaldoksim (e.n. 237°C), (b) <i>amphi</i> -Benzildioksim (e.n. 166°C), (c) <i>syn</i> -Benzildioksim (e.n. 206°C).....	8
Şekil 1.7 Oksimlerin Yapısı.....	13
Şekil 1.8 vic-Dioksim-Metal Komplekslerinin Genel Gösterimi R' ve R: H, R-NH ₂ , SH,OH alkil veya aril olabilir.	13
Şekil 1.9 Carl A. Otter ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandı.....	18
Şekil 1.10 Kamalendu Dey ve arkadaşları tarafından sentezlenen α -iminooksim ligandı	19
Şekil 1.11 Werner Kaminsky ve arkadaşları tarafından sentezlenen α -iminooksim ligandları	20
Şekil 1.12 K. Hussain Reddy ve arkadaşları tarafından sentezlenen α -iminooksim ligandı	20
Şekil 1.13. Ömer Dalman ve arkadaşları tarafından sentezlenen α -imino oksim ligandları	21
Şekil 1.14 E. Zangrando ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandlarının kompleksleri.....	21
Şekil 1.15 R. Gagne ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandının metal kompleksi.....	22
Şekil 1.16 A. Bilgin ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandının metal kompleksleri.....	23
Şekil 1.17 Giovanni Tauzher ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandının metal kompleksleri.....	23

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

Şekil 1.18 Carl A. Otter ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandının metal kompleksi.....	24
Şekil 1.19 Alan B. Packard ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandının metal kompleksleri.....	24
Şekil 1.20 Masahiko Maekawa ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandının metal kompleksleri.....	25
Şekil 1.21 Kamalendu Dey ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandının metal kompleksi.....	26
Şekil 1.22 Werner Kaminsky ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandının metal kompleksleri.....	26
Şekil 1.23 K. Hussain Reddy ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandının metal kompleksleri.....	27
Şekil 1.24 Ömer Dalman ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandının metal kompleksi.....	27
Şekil 1.25 K. Hussain Reddy ve arkadaşlarınca sentezlenen α -karboniloksim ligandı ile kobalt arasında oluşan kompleks yapısı.....	28
Şekil 1.26 α -iminooksim ligandlarının genel formülü.....	29
Şekil 2.1 HL ¹ Ligandının sentez şeması.....	34
Şekil 2.2 HL ¹ Ligandının karbonları.....	35
Şekil 2.3 HL ² Ligandının sentez şeması.....	36
Şekil 2.4 HL ² Ligandının karbonları.....	37
Şekil 2.5 L ³ Ligandının sentez şeması.....	39
Şekil 2.6. L ³ Ligandının karbonları.....	40
Şekil 2.7 [Co(HL ¹)(H ₂ O)Cl ₂]0.5H ₂ O kompleksinin yapısı.....	41
Şekil 2.8 [Ni(HL ¹) ₂ Cl ₂]H ₂ O kompleksinin yapısı.....	43
Şekil 2.9 [CuL ¹ (H ₂ O)]Cl0.5H ₂ O kompleksinin yapısı,.....	45
Şekil 2.10 [CoL ² (H ₂ O)Cl ₂] kompleksinin yapısı.....	47
Şekil 2.11 [Ni(HL ²) ₂ Cl ₂] kompleksinin yapısı.....	49

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

Şekil 2.12 $[\text{Cu}_2(\text{HL}^2)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]0.4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı.....	51
Şekil 2.13 $[\text{Zn}_2(\text{HL}^2)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4]\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı	53
Şekil 2.14 $[\text{Co}_2\text{L}^3\text{Cl}_4]0.3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı	55
Şekil 2.15 $[\text{Ni}(\text{L}^3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{ClH}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı.....	57
Şekil 2.16 $[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{OH})_2\text{Cl}_2]0.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı	59
Şekil 2.17 $[\text{ZnL}^3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin yapısı.....	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1 Ligand ve komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları.....	65
Çizelge 3.2 Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin FT-IR Spektrum Değerleri	67
Çizelge 3.3 Sentezlenen Komplekslerin AAS, Mağnetik Süseptibilite ve İletkenlik Ölçüm Değerleri	72
Çizelge 3.4 Sentezlenen Komplekslere ait DTA-TG Değerleri	75
Çizelge 3.5 Sentezlenen Ligandlara ait ¹ H-NMR Değerleri.....	78

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
°C:	Santigrad derece
mL:	Mililitre
g:	Gram
FT-IR:	Fourier transform infrared spektrofotometre
¹ H-NMR:	Proton nükleer mağnetik rezonanans
¹³ C-NMR:	C-13 nükleer mağnetik rezonanans
AAS:	Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
MA:	Molekül ağırlığı
en:	Etilendiamin
ox:	Oksalat
acac:	Asetilasetonat
bipy:	Bipiridin
phen:	1,10-Fenantrolin
DTA:	Diferansiyel termal analiz
TGA:	Termogravimetrik analiz
EDTA:	Etilendiamintetraasetik asit
DMG:	Dimetilglioksim
DNA:	Deoksiribonükleik asit

1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyasının temeli 1895 yılında A. Werner tarafından atılmıştır. Koordinasyon bileşiklerinin büyük bir kısmı, organik ve anorganik bileşiklerin reaksiyonundan oluşur ve bu bileşikler iki bilim dalı arasındaki sınırı ortadan kaldırır (Gündüz, 1988). Bu bilim dalı, metal iyon veya metal atomunun elektron alıcı (akseptör), elektron verici (donör) ile etkileşmesi sonucu oluşan yeni bileşikler ve bunların yapılarının aydınlatılmasını içerir.

Koordinasyon kimyasının gelişmesini uzun yıllar engelleyen valans sayısı teorisi, nihayet asrın başlarında A. Werner tarafından aşılmış ve bir katyonun valans sayısından başka, bir de koordinasyon sayısının olabileceği gösterilmiştir. Bundan sonra G. N. Lewis tarafından valans ve koordinasyon sayılarının elektronik açıklamaları yapılmış ve N. V. Sidgwick tarafından da pek çok bileşiğin yapıları açıklanmış ve böylece koordinasyon kimyasının önü açılmıştır. Ancak koordinasyon kimyası, teorik ve pratik gelişmesini 1945 yılından sonra yapmıştır. Bunun başlıca nedenleri L. Pauling'in bağlar teorisi, instrümental metodlarının gelişmesi, susuz ortam reaksiyonlarının hız kazanması, atom pilleri ve uzay projelerinin ortaya atılması olmuştur. Zira atom pilleri ve uzay projeleri çok saf metallere ve bileşiklere ihtiyaç gösteriyordu ve bunlar da ancak koordinasyon bileşikleri üzerinden elde edilebiliyordu. Bu bileşikler ilk defa Amerika Birleşik Devletleri ve Sovyetler Birliği tarafından ortaya atıldığından, koordinasyon kimyasın esas olarak bu ülkelerde gelişmiştir. Bunlar da atom pillerini ilk gerçekleştiren ve uzaya ilk giden ülkeler olmuşlardır (Gündüz, 1988).

Geçiş metal iyonlarının çeşitli ligandlarla oluşturdukları mekanizmaların incelenmesi koordinasyon kimyası, biyokimya, nükleer kimya, boyarmadde kimyası ve ilaç kimyası gibi bir çok alanlarda önem kazanmaktadır.

Koordinasyon bileşiklerinde, metal iyonu veya merkez atomu elektron verici atoma sahip olan grup ile bağ oluşturmuş durumdadır. Bu şekilde meydana gelen bileşiklere kompleks yada koordinasyon bileşiği denir. Metal iyonu ile reaksiyona giren ligandta iki veya daha fazla donör özelliğe sahip atom varsa halka meydana gelebilir. Meydana gelen bileşiğe şelat bileşiği veya sadece şelat olarak adlandırılabilir (Bekaroğlu, 1972). Metal iyonu ile şelat (halka) yapan ligandlara şelat teşkil edici denir.

İki dişli ligandlar şelat oluşturabildikleri gibi köprülü koordinasyon bileşikleri de meydana getirebilirler, Şekil 1.1. Kompleks bileşiğin teşekkülü esnasında kullanılan Schiff bazı ligantlarında eğer iki veya daha fazla koordinasyona giren grup var ise, "şelat" denilen halkalı kompleks bileşikler meydana gelir. Bu bileşiklere "şelat oluşturan bileşikler" denilmektedir. Metal-şelat teşekkülü birçok önemli biyolojik işlemlerde yer almaktadır (Barclay and Hoskins, 1965).

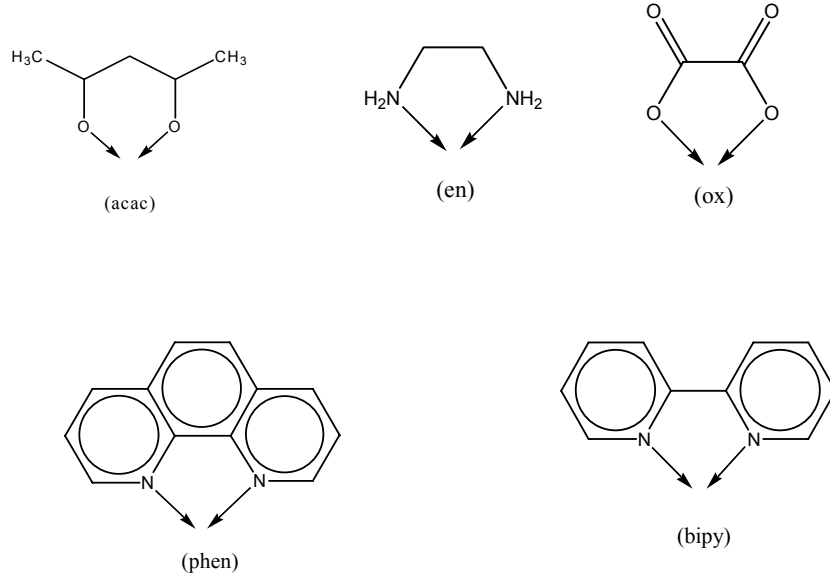


Şekil 1.1. Köprülü yapı

Ligandların donör özelliklerinin bağ teşkilinde önemli olması sebebiyle, oluşacak olan koordinasyon bağı metal ve ligandların özelliklerine bağlı olarak değişik kovalent ve iyonik karaktere sahiptir. Bu sebeple kompleks veya şelat bileşiğinin gösterdiği özellikler, reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Metal kompleks ve şelat bileşiklerinin sentezi için çok çeşitli yöntemler mevcuttur. Ancak, seçilecek yöntem ve teknik büyük ölçüde elde edilmesi istenen bileşiğe bağlıdır (Smith, 1966).

Büyük bir hızla gelişen koordinasyon kimyasının, günlük yaşantımıza kadar, her alanda kazandığı önem dikkate alındığında, bu çalışmanın amacı kendiliğinden anlaşılır.

Koordinasyon bileşikleri canlı yapılarda hayati öneme sahiptirler. Hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki HEM'in prostetik grubu bu tür bileşiklere örnektir. Bu yapıda demir, pirol sistemine bağlanarak kompleksleşmiştir. Yine bitkilerde fotosentez olayını kataliz eden ve hayati öneme sahip yeşil pigment klorofil maddesi de bir magnezyum-pirol kompleksidir. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemiyle meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörlerdir. B₁₂ vitamini, canlı sistemlerdeki koordinasyon bileşiklerine verilecek önemli örneklerden birisidir.



Şekil 1.2. Şelat Oluşturan Bazı İki Dişli Ligandlar

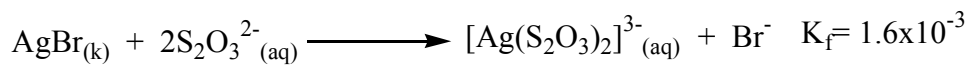
1.1 Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi ve Uygulama Alanları

Asimetrik sentezlerde, enzim tepkimelerinde ve biyokimyasal olaylarda koordinasyon bileşiğinin oynadığı rol önemlidir. Koordinasyon bileşikleri laboratuvar dışında sanayinin bir çok yerinde değişik amaçlarla kullanılır.

Koordinasyon Bileşiklerinin Genel Kullanım Alanları

Kimyada koordinasyon bileşikleri ve kompleks iyonlarla ilgili en önemli uygulama, çözünmeyen türlerin çözeltilmeye alınması ya da çözünen bir türün çöktürülmesidir.

Fotoğraf filmlerinde ışığa duyarlı AgBr suda çözünmez. Fakat tespit banyosunda Na₂S₂O₃ ile AgBr'nin uzaklaştırılması, kompleks oluşumunun bir sonucudur.



Denklem 1.1. Gümüş kompleksinin oluşumu

Boksitin SiO_2 , demir ve titan bileşiklerinden NaOH ile uzaklaştırılması $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ kompleksinin oluşumunu kapsar. Oysa diğer safsızlıklar bazın aşırısında çözünmez.

Gümüş ve altın gibi soy metallerin yükseltgen ortamda (havada) CN^- ile çözünmesi metalurjik yönden çok önemlidir. Metal iyonlarının çözünmesinde $\text{Zr}^{4+}/\text{Hf}^{4+}$ ayrımı bilinen ayrımların en zorudur. Fakat, teniltrifloroaseton ($\text{CF}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-C}_4\text{H}_9\text{S}$) yardımı ile bu güçlük yenilebilmektedir.

Sulara sertlik veren Ca^{2+} , Mg^{2+} gibi iyonlar sabunun kesilmesine neden olur. Sertliği önlemek amacı ile şelat yapıcı özellikteki sodyum tripolifosfat ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) kullanılır.

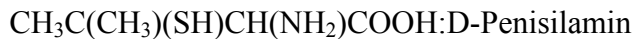
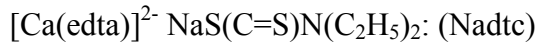
Altı dişli EDTA veya Na- tuzunun birçok uygulama yeri vardır; şarapta ve sıvı sabunlarda bulanıklığı gidermede, H_2O_2 'nin katalitik bozunmasını önlemede ve demir eksikliği olan topraklarda vs. kullanılır.

Aktif bir metal olan alüminyum bazik ortamda su ile etkileşerek H_2 verir. Açığa çıkan H_2 gazının oluşturduğu basınç yağ ve kirle tıkanan boruları açmak amacı ile kullanılır.

Dimetilglioksim (dmg) seçimli bir ligandır; amonyaklı ortamda yalnız Ni^{2+} ve Pd^{2+} ile etkileşir. Bu tepkime hem nitel hem de nicel analizler için uygundur.

Vücutta Biriken Zararlı Metallerin Şelat Yapıcılarla Uzaklaştırılması

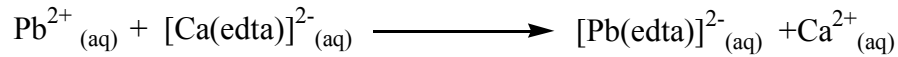
Hg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Cs^+ , As^{3+} zehirlenmelerinde şelat yapıcılar kullanılır. Bu amaca uygun bileşiklerden birkaçı aşağıda görülmektedir.



Bal= British antilewisit (2,3-dimerkaptopropanol)'daki SH grubları Hg^{2+} ve As^{3+} ile kuvvetli bağ oluşturur.

Buna karşın dokularda biriken radyoaktif plutonyumun uzaklaştırılması için edta önerilmektedir. Hemoglobin oluşumunu engellediği için, kurşun zararlı bir elementtir.

$[\text{Ca}(\text{edta})]^{2-}$, kurşun iyonu ile kararlı $[\text{Pb}(\text{edta})]^{2-}$ kompleksi verir ve kompleks idrarla vücuttan atılır.

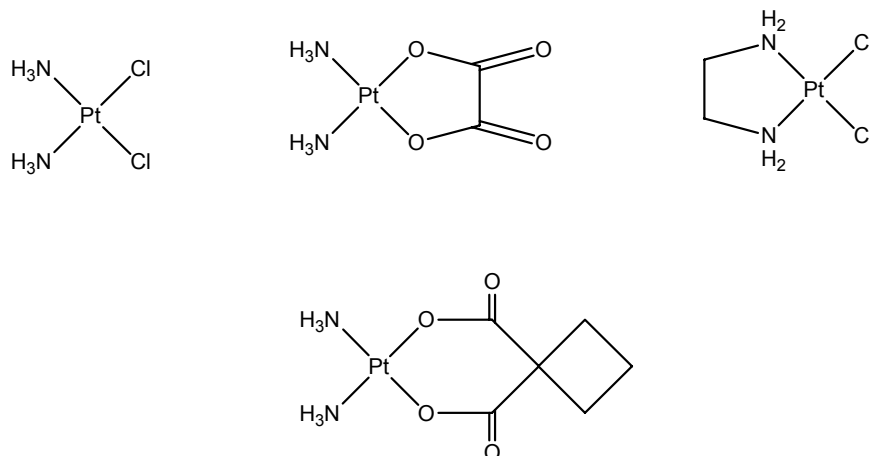


Denklem 1.2 EDTA ile kurşun arasındaki kompleks oluşumu

Fakat biyolojik sistemlerin çalışması çok karmaşıktır ve seçimli ligand olmadıklarından, şelat yapıcılar $2+$ ve $3+$ değerlikli bütün kationlarla kompleks verirler. Başka bir deyişle yüksek oluşum sabiti biyolojik koşullarda yeterli bir garanti değildir; şelat yapıcılar kullanılırken dikkat edilmelidir (Kurtoğlu 1999).

Kanser Tedavisinde Kullanılan Platin Bileşikleri

Şekil 1.3'de görülen kimi Pt(II) bileşiklerinin kemoterapik özellik taşıdığı saptanmıştır.



Şekil 1.3 Kanser Tedavisinde Kullanılan Bazı Pt(II) Bileşikleri

Bu tür bileşiklerden ilki $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 'dir; bunun trans izomeri etkisizdir. cis-Platinin kemoterapik özelliği tesadüfen, 1964 yılında Rosenberg tarafından bulunmuştur. Yan ve toksik etkileri daha az olan metal bileşikler elde edebilmek için çalışmalar günümüzde de yoğun bir şekilde sürmektedir.

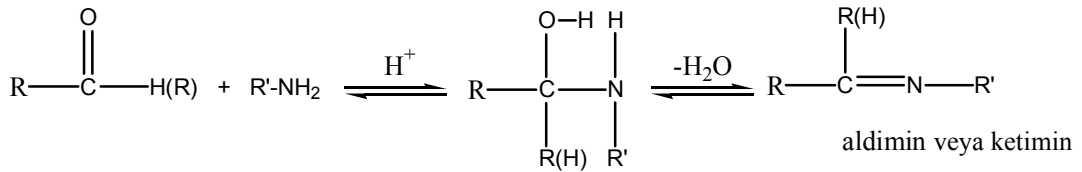
Bir izomerin etkili oluşu antitümör aktivitenin şelat yapma ile ilişkili olduğunu belirtmektedir. cis-İzomerdeki iki klor atomu kelat yapıcı (DNA) tarafından kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Böylece hücre çoğalmasından sorumlu DNA molekülünün

azot atomları Pt(II)'ye bağlanınca bu çoğalma özelliğini kaybetmektedir (Çetinkaya, 1993).

1.2 Schiff Bazları

Primer amin ve aktif bir karbonil grubunun kondensasyon reaksiyonundan elde edilmiş olan ligantlar azometin grubu ihtiva etmektedir. Amin ve karbonil grubu bulunduran bileşikler beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahiptir ve metal iyonları ile kararlı şelat kompleksleri oluşturabilir (Busch, 1967).

Amonyak veya primer aminler aldehit ve ketonlara etki ederek bir katılma-ayrılma tepkimesi verebilen bir nükleofildir. Reaksiyon asitle katalizlenir. Ürün, (C=N) grubu içeren bir bileşik olan imindir.



Denklem 1.3 Schiff Bazı Oluşumu R(H, alkil yada aril); aldiminler veya ketiminler

NH₃ ile aldehitlerin tepkimesinden elde edilen iminler, dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Ancak amonyak yerine primer aminler kullanıldığında, daha dayanıklı olan süstitüe iminler meydana gelmektedir. Aromatik aldehitler ya da aril aminler daha dayanıklı iminleri oluştururlar.

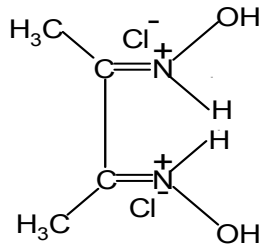
İmin oluşumu pH'a bağlı bir reaksiyondur. İlk basamakta protonlanmış serbest amin karboksil grubuna katılır. Eğer çözelti çok asidik olursa, amin konsantrasyonu ihmal edilecek kadar azalır. Asitliğin yüksek olması ikinci basamağın daha hızlı fakat birinci basamağın daha yavaş yürütmesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla yukarıdaki durumun tersi olur. En uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki pH'tır. Uygun pH'ta aminin bir kısmı protonlanmıştır. Ancak nükleofilik katılma reaksiyonu başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin de bulunmalıdır (Carruthers, 1986).

1.3 Oksimler

1.3.1 Oksimlerin Özellikleri

Oksimler çoğunlukla renksiz olup, erime noktaları yüksek olmayan maddelerdir. Suda belirli bir miktar çözünmektedirler. Oksimler içerisinde sadece molekül ağırlıkları küçük olanlar uçucudur (Singh, et al., 1978). Amfoter özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH'te çözünürler ve CO₂ ile çöker. α-Dioksimler sulu çözeltilerinde zayıf asidik özellik gösterir. Glioksimde pKa=10,7 olup, sulu çözeltide asidik özellik gösterirler.

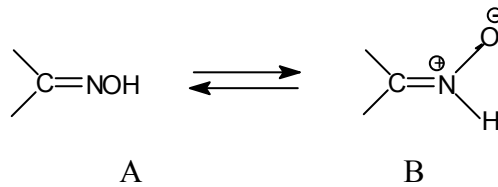
Oksimler, azometin grubundan dolayı çok zayıf bazik özellik gösterir ancak hidroksil aminden 10 kat daha az baziktirler bu yüzden çoğu konsantre mineral asit çözeltilerinde çözünür, fakat çoğu durumlarda su ile seyreltilmekle çöker ve böylece kristal halde hidroklorür tuzları izole edilebilmektedir. Şekil1.4'de DMG'nin HCl ile oluşturduğu "dimetilglioksim hidroklorür tuzu" görülmektedir.



Şekil 1.4. Dimetilglioksimhidroklorür Tuzu

1.3.2 Oksimlerin Geometrik İzomerleri

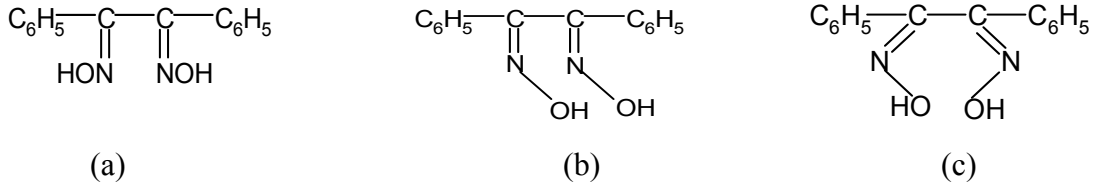
Oksimler, Şekil 1.5'de görüldüğü gibi A ve B ile gösterilen iki yapı arasında denge oluşturan bileşiklerdir (Singh, et al., 1978).



Şekil 1.5 Oksimlerin Denge Hali

O-H bağı varlığında dimetilglioksim üzerinde yapılan X-ray difraksiyon çalışması Şekil 1.5 B'nin lehine gerçekleşmiştir. Oksimler katı halde hidrojen bağları ile birarada tutulurlar.

Oksimlerdeki izomeri ilk defa Werner tarafından tanımlanmıştır (Singh, 1978). Oksimler, çifte bağ etrafında dönmenin kısıtlanması ile geometrik izomeri gösterir. Monooksimlerde iki, dioksimlerde üç izomeri vardır (Serin, 1980). Benzil dioksimin stereo izomeri için bu özellik Şekil 1.6.a.b.c.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.6 (a) *anti*-Benzaldoksim (e.n. 237°C), (b) *amphi*-Benzildioksim (e.n. 166°C), (c) *syn*-Benzildioksim (e.n. 206°C)

İzomerler kromatoğrafik veya spektroskopik yöntemlerle belirlenebilir. Toul, Soules ve arkadaşları tarafından benzil- α -monoksım, furilmonoksım, furildioksım ve bunların izomerlerinin DMG içindeki dimetilmonoksımın ayrılmasında ve bu yapıların aydınlatılmasında ince tabaka kromatografisi başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Singh, et al., 1978). Böylece 2,2'-pridiloksım'ın çeşitli izomerlerini ayırmış ve aydınlatmışlardır.

Çok sayıda aromatik aldehit ve keton oksimlerinin geometrik izomerleri izole ve karakterize edilmiştir. Bu izomerlerin çoğu birbirine dönüşebilir. Aldoksımlerin izomerizasyon ısıları 0,5-5 kcal/mol arasında değişir (Singh, et al., 1978). Geometrik izomeriye sahip oksimlerin konfigürasyon problemleri uzun süre aydınlatılamamıştır. Fiziksel yöntemlerin gelişmesinden önce ketoksımelerin teşhisi yalnızca Beckman Çevrilmesi ile yapılıyordu. Bu teşhisin geçerli olmasının nedeni, reaksiyon mekanizması hakkındaki bilgilerin yetersiz oluşundandı. Reaksiyon mekanizması hakkındaki bilgilerin yetersiz oluşu uzun süre yanlış kabullere yol açmış ve bu da ketoksımelerin konfigürasyonlarının yanlış aydınlatılmasına sebep olmuştur. Reaksiyon

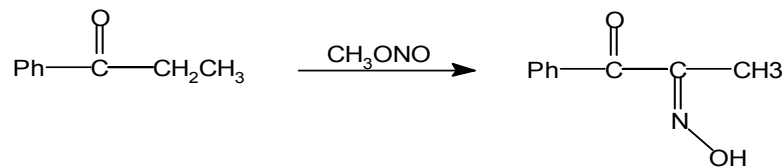
mekanizmaları konusunda ilk ciddi çalışma, 1921 yılında Meisenheimer tarafından yapılmıştır. Spektroskopik yöntemlerle daha az şüpheli oksim konfigürasyonları çıkarılmış ve reaksiyon şartlarında birbirine dönüşümü incelenmiştir (Smith, 1966). Stereo izomerlerinin birbirine dönüşümü ile ilgili literatürde rastlanan en önemli husus; farklı geometrik izomerizasyonun tuz oluşumundan sonra meydana geldiğidir. *syn*- ve *amphi*- İzomerleri HCl ile reaksiyona girerek *anti*- izomerlerinin hidroklorürlerini oluştururlar (Smith, 1966).

1.3.3 Oksimlerin Eldesi

1. Oksimler aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan elde edilebilir (Grundmann, et al., 1965),

2. Oksimler ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan da elde edilebilirler. (Kurtoğlu 1999).

3. Oksimler α -hidrojeni ihtiva etmeyen ketonların nitrozolanmasıyla elde edilebilirler. (Kurtoğlu 1999).



Denklem 1.4 Nitrosolama Reaksiyonu

4- Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesinden elde edilebilirler. İndirgenme işleminde kalay klorür, alüminyum amalgamı, sodyum amalgamı, sodyum, alkol ve çinko indirgeme aracı olarak kullanılır (Kurtoğlu 1999).

5-Oksimler disiyan-di-n-oksit katılması ile de elde edilebilirler. 1911 yılında (Bischoff and Nastvogel, 1980) çalışmış ise de özellikleri ve reaksiyonları ile ilgili çalışmalar son zamanlarda yapılmıştır. Grundman ve çalışma arkadaşları tarafından (Grundmann, et al., 1965) aminlere ve 1,2-diaminlere siyanogen-di-N-oksit katılmasından süstitüe amin oksimler elde edilmiştir. 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.

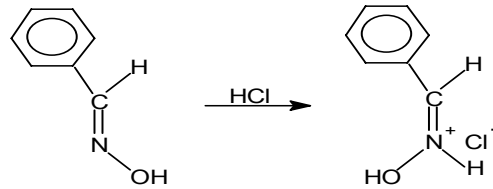
6. Primer aminler H₂O₂, persülfat asidi gibi yükseltgenler ve sodyum tungustat katalizörlüğü ile yükseltgenerek oksimler elde edilir (Canpolat, 2001).

7. Kloral aldehit ve hidroksilamin hidroklorürden çıkılarak, kloro glioksim izomerleri elde edilir (Canpolat, 2001).

1.3.4 Oksimlerin Reaksiyonları

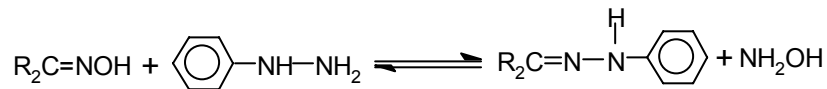
1. Oksimler, kararlı maddeler olmalarına rağmen ısı ve ışıkta bekletildiklerinde bozunurlar. Işık ve havadan korunsalar bile bozunmalar sonucunda esas karbonil bileşiği ve azotlu anorganik karışım maddeleri meydana gelir.

2. Oksimler, kuvvetli mineral asitlerle tuzlarını oluşturur ve izomer dönüşümlerinde asit etkisinden faydalanılır. Aldoksimlerin *syn*- izomerleri HCl ile reaksiyona girerek *anti*- izomerlerinin hidroklorürleri oluşur (Serin, 1980).



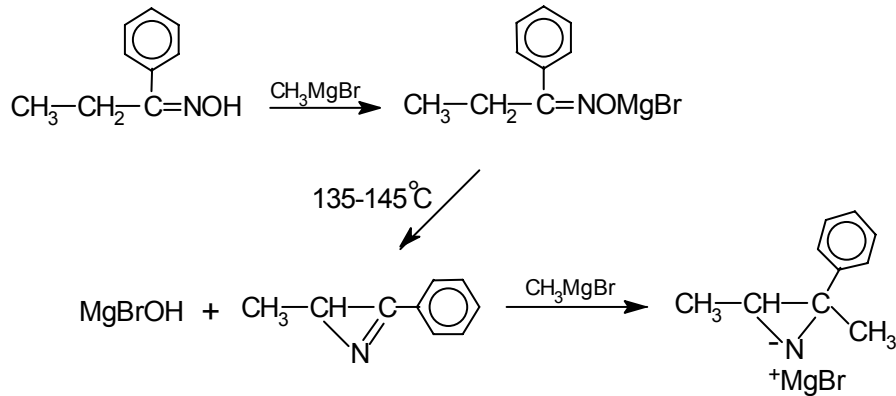
Denklem 1.5 Aldoksimlerin HCl ile reaksiyonu

3. Oksimler çeşitli tipteki nükleofillerle reaksiyon verirler.



Denklem 1.6 Oksimlerin nükleofillerle reaksiyonu

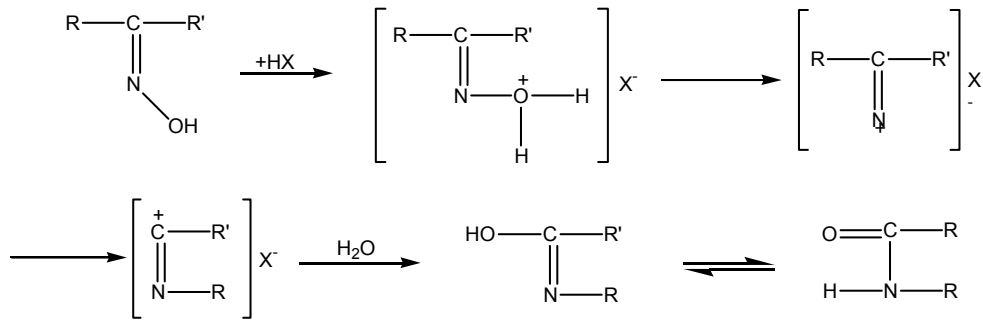
4. Benzaldoksimler, Grignard reaktifleriyle çevrilmeyi en iyi izah edecek şekilde reaksiyona girerler. Bu yöntemle bazı oksimlerin aziridin magnezyum türevleri elde edilebilmiştir.



Denklem 1.7 Bazı oksimlerin aziridin magnezyum türevlerinin eldesi

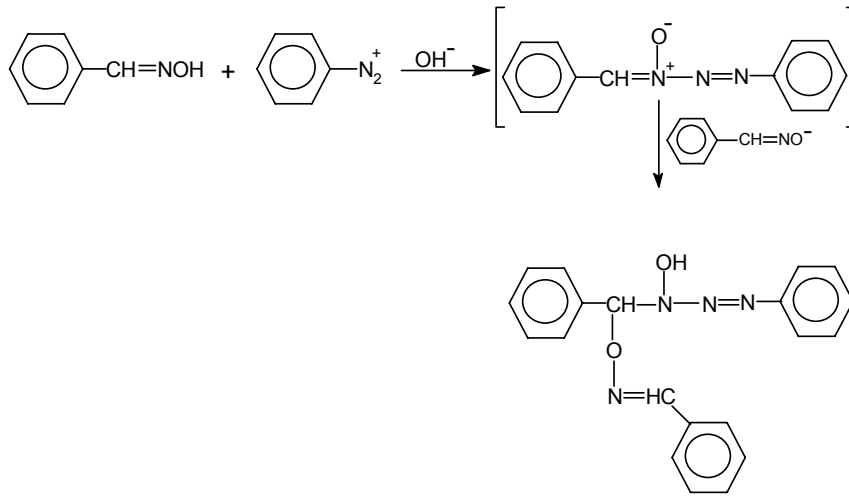
5. Oksimler, formaldehitte karıştırıldığında farmoldoksim oluşumundan dolayı sulu hidrolizde olduğundan çok kolay şekilde ketona dönüşürler (Smith, 1966).

6. Oksimlerin en çok bilinen reaksiyonlarından biri, Beckman dönüşümüdür. Burada ketoksimler asitler ile muamele edildiğinde karşılık gelen amid veya anilide dönüşür. Bu reaksiyonda en çok polifosforik asit, fosfor pentaklorür ve sülfat asidi gibi reaktifler kullanılır.



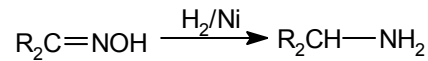
Denklem 1.8. Beckman Çevrilmesi Reaksiyonu

7. Diazonyum bileşikleri bazik çözeltiler halinde olup; bu bileşikler, oksimlere karşı elektrofilik etkide bulunarak azota yönelirler. Bakır bileşikleri takdirinde aldoksim hidrojeni, diazonyum bileşiğinin aril grubu ile yer değiştirerek serbest radikal reaksiyonu şeklinde oluşur.



Denklem 1.9 Diazonyum Kenetleme Reaksiyonu

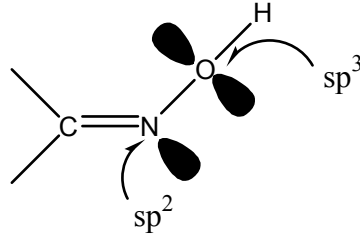
8. Oksimler, kalay klorür ve kuru HCl, Raney-Ni , Pd ve Pt katalizörlüğünde H₂, LiAlH₄, gibi indirgeme reaktifleri ile indirgenebilirler. İndirgeme, genellikle imin basamağından geçerek aminleri verir. Kullanılan indirgeme reaktifinin özelliğine bağlı olarak, -NOH; =NH; -NH₂ gruplarını içeren bileşikler elde etmek mümkündür (Smith, 1966). Dialkilmonoksimin H₂/Ni (Raney-Ni) ile indirgeme reaksiyonu aşağıda gösterilmektedir.



Denklem 1.10 Dialkilmonoksimin H₂/Ni (Raney-Ni) ile indirgeme reaksiyonu

1.3.5. Oksimlerin Kompleksleri

Geçiş metalleri ile kompleks bileşik verebilen organik ligandlardan biri olan oksimlerin yapısı Şekil 1.7’de görülmektedir. sp² Hibrit orbitalinde ortaklanmamış bir çift elektrona sahip oksim azotu ve iki tane sp³ hibrit orbitalinde iki çift ortaklanmamış elektron bulunduran oksijen atomunun donör karakterli (elektron verici) atomlar olduğu görülmektedir.

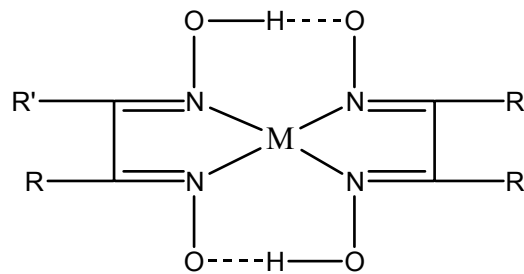


Şekil 1.7 Oksimlerin Yapısı

Geçiş metalleri bu donör karakterli atomlarla koordine kovalent bağ vererek kompleks oluşumunu sağlar. Oksimin stereokimyası, oksim komplekslerinin yapısını belirleyici bir etkidir. Oksimin *anti*, *amphi*- ve *syn*- izomerlerinin kompleks bileşikleri, yapısal olarak birbirinden farklıdır. *Anti*- oksim kompleksleri, *amphi*- ve *syn*- oksim komplekslerine nazaran 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 (Smith, 1966; İrez ve Bekaroğlu, 1983).

syn- Yapısındaki vic-dioksimlerin geçiş metalleri ile kompleks bileşik vermediği sanılıyordu. Son yıllarda *syn*- konfigürasyonundaki vic-dioksimlerin de kompleks bileşikleri sentezlenip, yapıları aydınlatılmıştır (Ma ve Angelici, 1980).

Günümüzde birçok vic-dioksim metal kompleksinin yapısı tek kristal x-ray yöntemi ile aydınlatılmıştır. vic-Dioksim komplekslerinde metal iyonu ile iki dioksim molekülündeki dört azot atomu aynı düzlemedir..



Şekil 1.8 vic-Dioksim-Metal Komplekslerinin Genel Gösterimi R' ve R: H, R-NH₂, SH,OH alkil veya aril olabilir.

Köprü oluşturan hidrojen atomunun iki oksijen atomuna uzaklığı birbirine eşit (Godycki and Rundle, 1953) ve diğer taraftan iki oksijen arasındaki uzaklık x-ray difraksiyon analizi ile 244 pm olarak bulunmuştur. Bu tür kompleks yapısındaki C=N ve N-O bağ uzunlukları sıra ile 130 pm ve 134 pm dolayında sabit olarak bulunmuştur. Serbest oksim ligandları ile bu değerler karşılaştırıldığında N-O bağ uzunluğunun kompleks oluşumu sonunda oldukça kısaldığı, C=N bağının ise değişmemiş olduğu gözlenir. Bu veriler, kompleks oluşumu sonunda N-O bağına ait gerilme frekansının büyük ölçüde değişmesine, C=N bağına ait gerilme frekansında büyük ölçüde değişmemesini gerektirir.

1.3.6 Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Oksimlerin IR spektrumlarında C=N bağına ait gerilim titreşim bandları, 1660 - 1600 cm^{-1} , N-O bağına ait gerilim titreşimleri 1000-930 cm^{-1} civarında görülür (Tan ve Bekaroğlu, 1983; Caton and Banks, 1967). Seyreltik çözeltide ve gaz halinde IR spektrumları alındığında serbest oksim O-H grubuna ait gerilme titreşimleri 3600-3400 cm^{-1} 'de çıkar. Bunun nedeni O-H gruplarının serbest olmasından kaynaklanır. vic-dioksimlerde O-H gruplarının birbirine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. O-H gerilme titreşimleri, *anti*- formundaki oksimlerde *amphi*- formundaki oksimlere nazaran daha yüksek frekansta bulunur. Aldoksimlerde *syn*- ve *anti*- ön ekleriyle iki farklı izomerin bulunduğu $^1\text{H-NMR}$ spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna ait C-H kimyasal kayma değerleri birbirinden 0.6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır. İki farklı absorpsiyonun aynı anda olması *syn*- ve *anti*- izomerlerinin varlığı ile açıklanabilir (Panja ve ark., 1991; Gök ve Özcan, 1991).

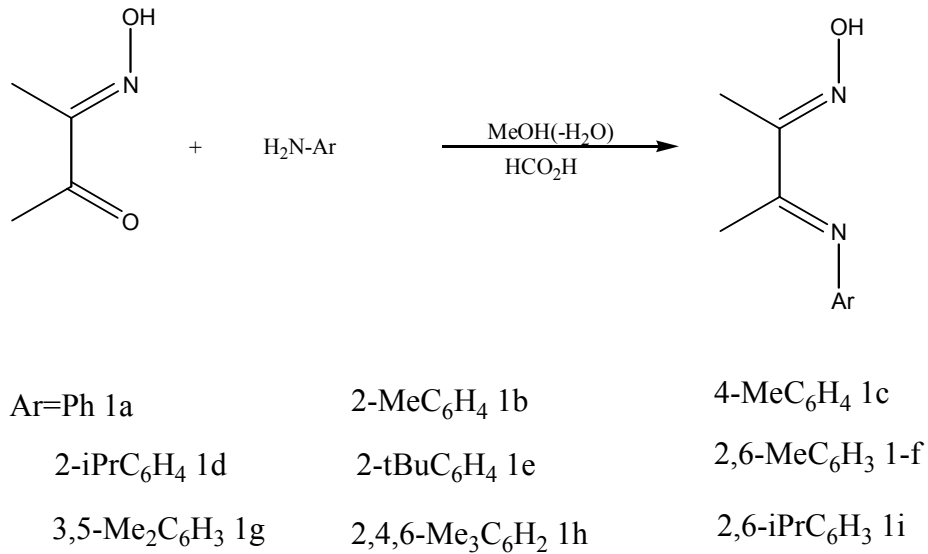
vic-Dioksimlerde stereo izomerlerinin tanınmasında $^1\text{H-NMR}$ spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. *anti*-Dioksimlerde O-H piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *amphi*-dioksimlerde O-H---N hidrojen köprüsü oluşumu sebebiyle, protonlardan biri daha zayıf alana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Simetrik olarak süstitüe olmamış vic-dioksimlerden O-H protonları iki ayrı singlet halinde görülür. Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenilaminoglioksim gibi di süstitüe oksimlerde aldehit protonuna komşu O-H protonu; süstitüe oksimdeki O-H

protonundan daha kuvvetli alanda ortaya çıkar. Oksimlerin en belirgin özelliği ^1H -NMR'da oksimin O-H kimyasal kayması 8.5-12.0 ppm arasında gözlenir. O---H---O protonu da 14.0-18.5 ppm arasında zayıf bir pik oluşturur. Oksimlerde OH ve O---H---O protonları D(deutoro) ile yerdeğiştirir. Dolayısıyla ^1H -NMR'da D_2O ilavesi ile kaybolur. ^{13}C -NMR'da oksimin karbonları 140-175 ppm'de çıkmaktadır. (Pedersen and Larsen, 1973; Gül ve Bekaroğlu, 1983; İrez ve Bekaroğlu, 1983).

1.4 α -İminooksimler

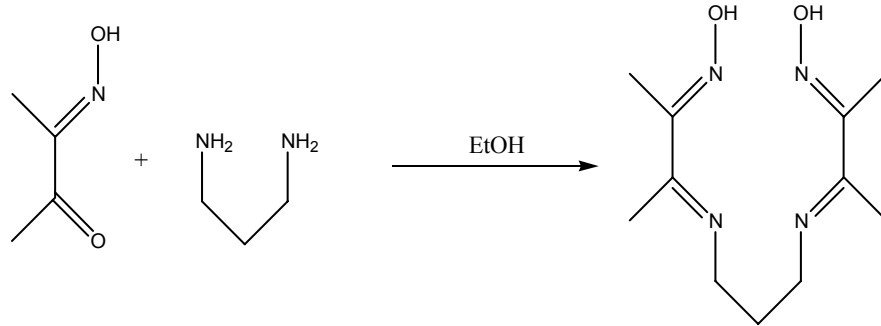
1.4.1 Bazı α -İminooksim Ligandlarının Elde Edilmeleri

Diasetil monoksim ve bir seri farklı gruplar içeren aromatik aminlerin konsensasyonu ile α -iminooksim ligandları elde edilmiştir. Araştırmacılar bu reaksiyonları metanol ortamında ve formik asit katalizörlüğünde gerçekleştirmişlerdir (Zangrando, et al., 2003).



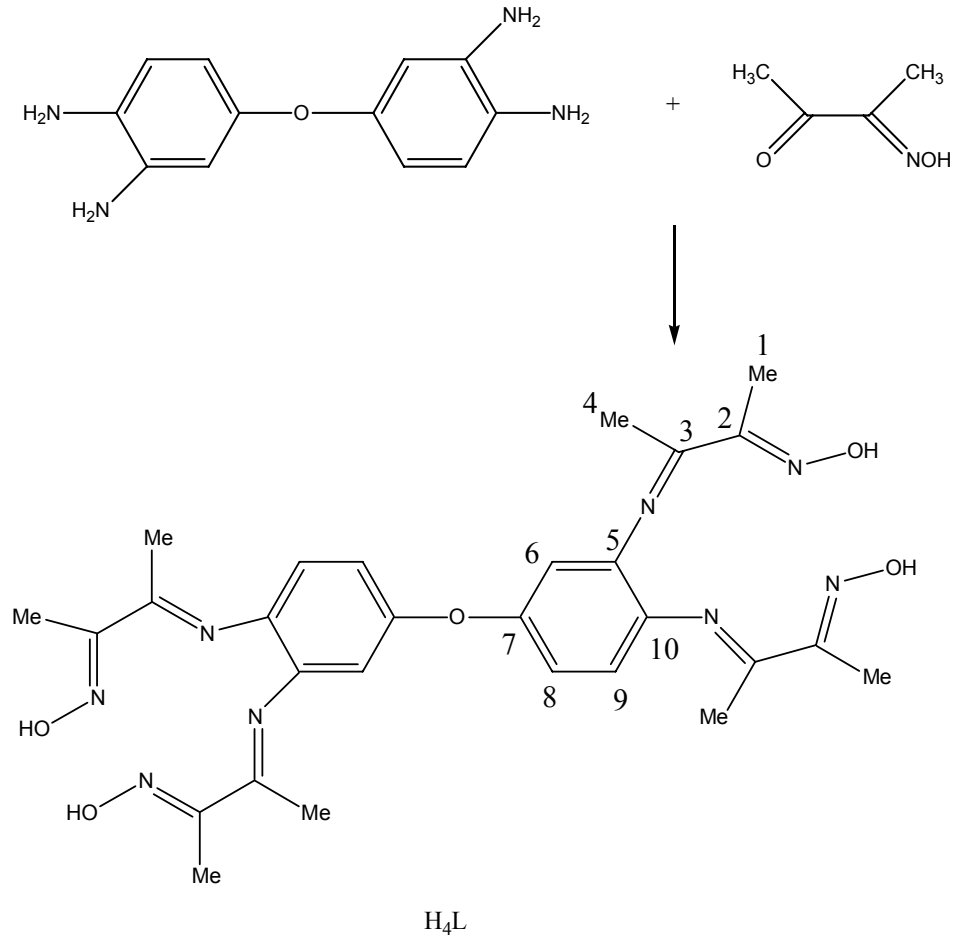
Denklem 1.11 E. Zangrando ve arkadaşlarınca sentezlenen α -imino oksim ligandları

Diasetil monoksim ile 1,3-diaminopropanın etanol içerisinde ve 25°C'de gerçekleştirilen kondensasyon reaksiyonu ile α -iminooksim ligandını elde etmişlerdir. Ürün dietileter ile yıkanmış ve havada kurutulmuştur (Gagne, et al., 1977).



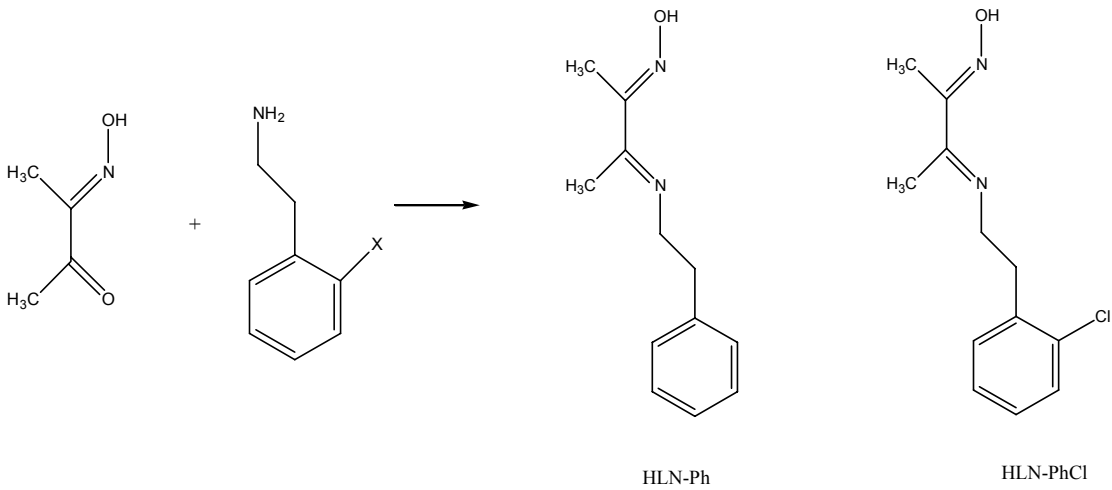
Denklem 1.12 R. Gagne ve arkadaşlarınca sentezlenen α -imino oksim ligandı

Diasetil monoksimin su içerisindeki çözeltisine damla damla ilave edilen ılık metanol içindeki 3,3',4,4'-tetraaminodifenileter amin bileşiği karışımı Argon atmosferi altında 1 saat karıştırılmış ve soğutulan çözeltide ürün çökmüştür. Ürün sıcak su ile yıkanmış ve havada kurutulmuştur (Bilgin vd., 2000).



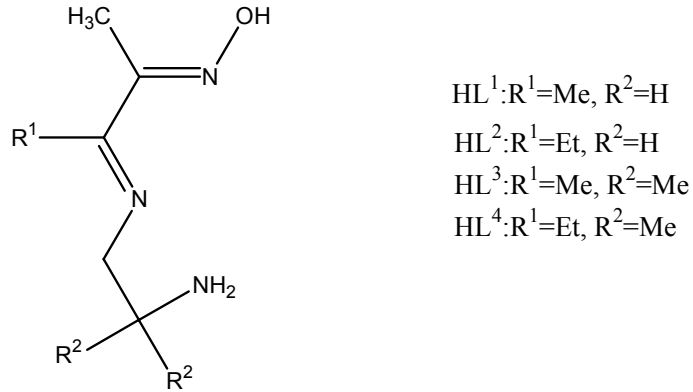
Denklem 1.13 A. Bilgin ve arkadaşlarınca sentezlenen α -imino oksim ligandı

Elde edilen α -karboniloksim ligandlarından birinde de diasetilmonoksim izopropileter içerisinde karıştırılarak kaynatılmış ve üzerine damla damla feniletilamin bileşiği 3 saat içerisinde ilave edilmiştir. Konsantre çözelti üzerine n-pentan ilave edilmiş ve ürün çöktürülmüştür. Toplanan ürün n-pentan ile yıkanmıştır. Diğer α -iminooksim ligandı da yukarıda tarif edilen yöntemin aynısı kullanılarak diasetil monoksim ve 2-(2-kloro fenil) etil amin bileşiklerinin reaksiyonundan elde edilmiştir. (Taufher, et al., 2004)



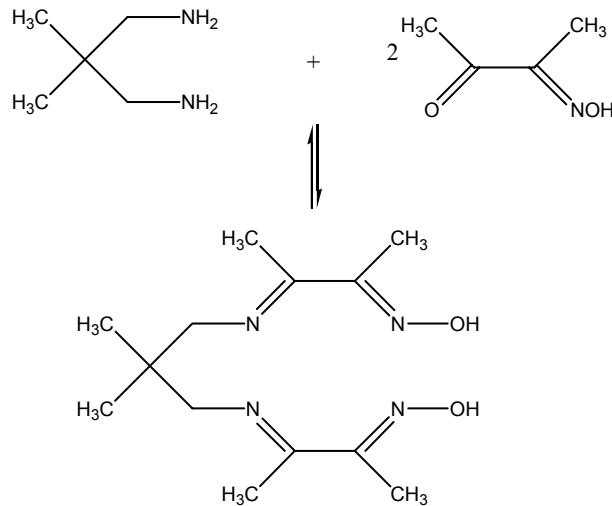
Denklem 1.14 Giovanni Taufher ve arkadaşlarınca sentezlenen α -imino oksim ligandı. X:H, Cl.

1,2-diaminoetan veya 1-metil-1,3-propandiamin bileşikleri ile diasetil monoksim ve pentan-2,3-dion-2-oksım bileşikleri kuru THF içinde çözülmüşlerdir. Bu bileşiklerin 1 saat kaynatılması ile kondensasyon ürünleri olan aşağıdaki α -iminooksim ligandları meydana gelmiştir. Bu yapılar metanolden yeniden kristallendirilmişlerdir (Otter and Harthorn, 2002).



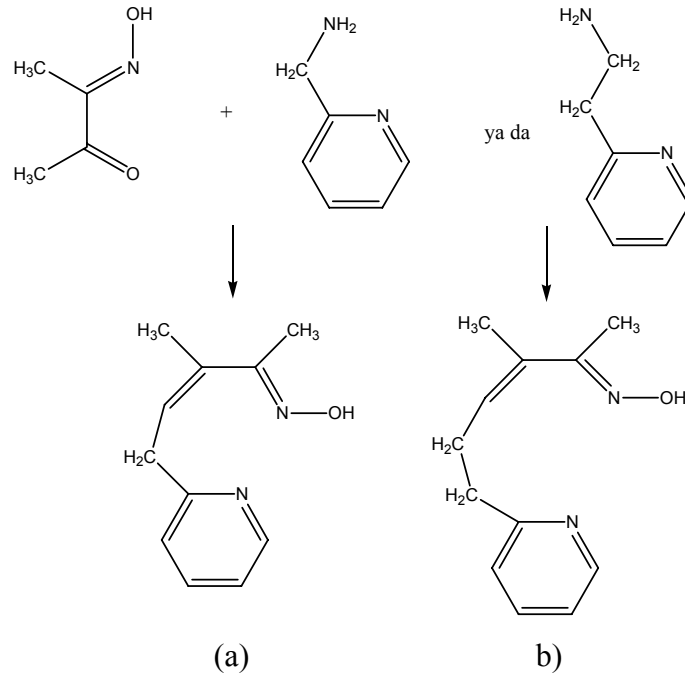
Şekil 1.9 Carl A. Otter ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandı.

2,2-Dimetil-1,3-diaminopropan ile diasetil monooksimin sıcak etanol içerisindeki reaksiyonundan aşağıda görülen α -iminooksim ligandı elde edilmiştir (Packard, et al., 1998).



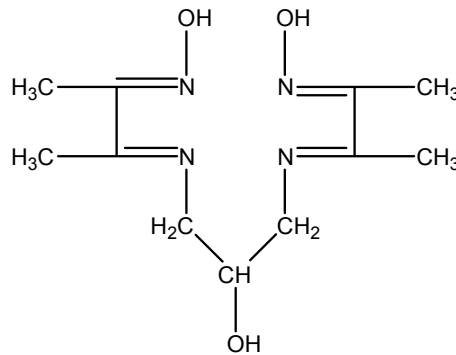
Denklem 1.15 Alan B. Packard ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandı.

Diasetil monoksim ile 2-aminometilpiridin veya 2-amino-etilpiridin aminlerinin su banyosunda (70°C) karıştırılması sonucu 15 dakika sonra α -karbonil oksim ligandını elde eden araştırmacılar bu ligandı metanol-eter çözeltisi ile yıkamışlardır (Maekawa, et al., 1999).



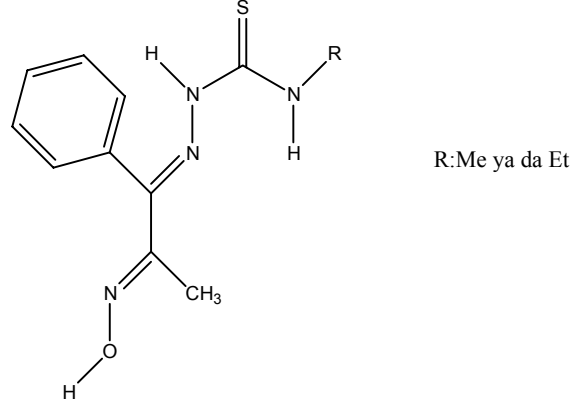
Denklem 1.16 Masahiko Maekawa ve arkadaşları tarafından sentezlenen α -iminooksim ligandları

1,3-Diaminopropan ile diasetil monoksim bileşiklerinin etanol içerisindeki kondensasyon reaksiyonu sonucunda aşağıda görülen α -iminooksim ligandı oluşmuştur (Dey, et al., 2004).



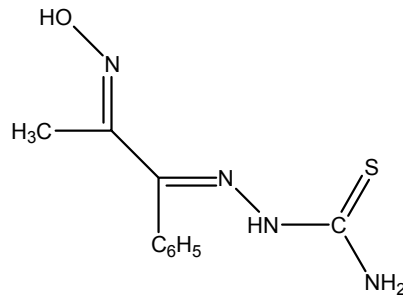
Şekil 1.10 Kamalendu Dey ve arkadaşları tarafından sentezlenen α -iminooksim ligandı

1-fenilpropan-1,2-dion-2-oksım monoksımı ile 3-metil ya da 3-etiltiyosemikarbazıt bileşiklerinin %95'lik etanol içerisindeki çözeltilerinin karıştırılarak 3 saat kaynatılması sonucunda aşağıdaki α -iminooksım ligandı meydana gelmiştir (Kaminsky, et al., 2002).



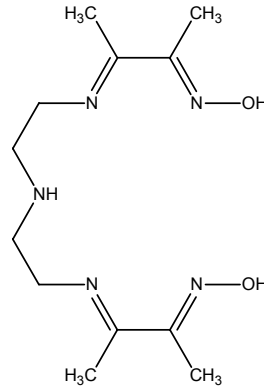
Şekil 1.11 Werner Kaminsky ve arkadaşları tarafından sentezlenen α -iminooksım ligandları

1-fenilpropan-1,2-dion-2-oksım ile tiyosemikarbazitin reaksiyonu neticesinde aşağıda görülen α -karboniloksım ligandı meydana gelmiştir. Burada oksım bileşiği %1'lik HCl-etanol içerisinde tiyosemikarbazıt ise sıcak su içerisinde çözülmüştür. Karıştırılan bileşikler 3 saat boyunca kaynatılmışlar ve ortam soğutulduğunda ligand toplanmış ve sıcak su ile ayrıca metanol ile yıkanmıştır (Reddy, et al., 2003).



Şekil 1.12 K. Hussain Reddy ve arkadaşları tarafından sentezlenen α -iminooksım ligandı

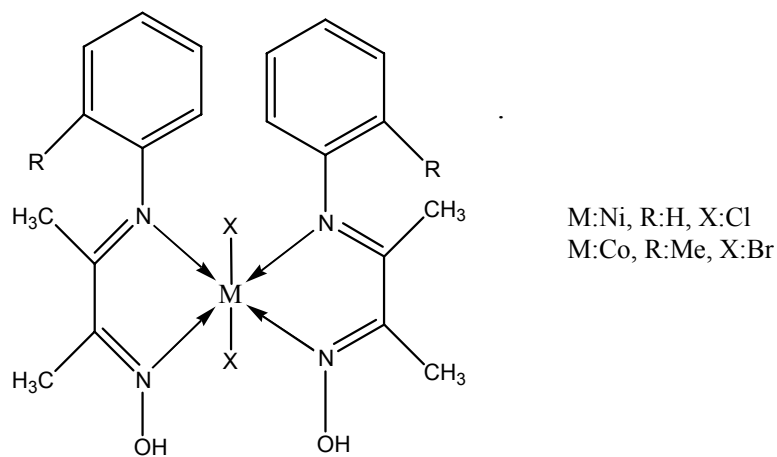
Dietilentriamin ile diasetil monoksimin etanol içerisinde çözülerek 1 saat karıştırılması ile elde edilen α -iminooksim ligandı aşağıda görülmektedir. Elde edilen ürün eter ile yıkanmış ve havada kurutulmuştur (Dalman vd., 2002).



Şekil 1.13. Ömer Dalman ve arkadaşları tarafından sentezlenen α -imino oksim ligandları

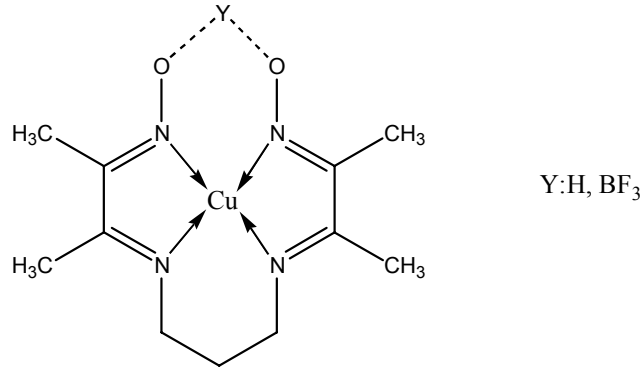
1.4.2 α -İminooksim Ligandlarının Kompleksleri

Bir α -karbonil oksim ligandı ile kobalt metalinin oluşturduğu kompleks aşağıda görülmektedir. Kompleks $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ya da $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzları ile ligandın n-bütanol içerisinde 3 saat oda sıcaklığında karıştırılması ile elde edilmiş ve oluşan kristaller yine n-bütanol ile yıkanıp vakum altında kurutulmuşlardır (Zangrando, et al., 2003).



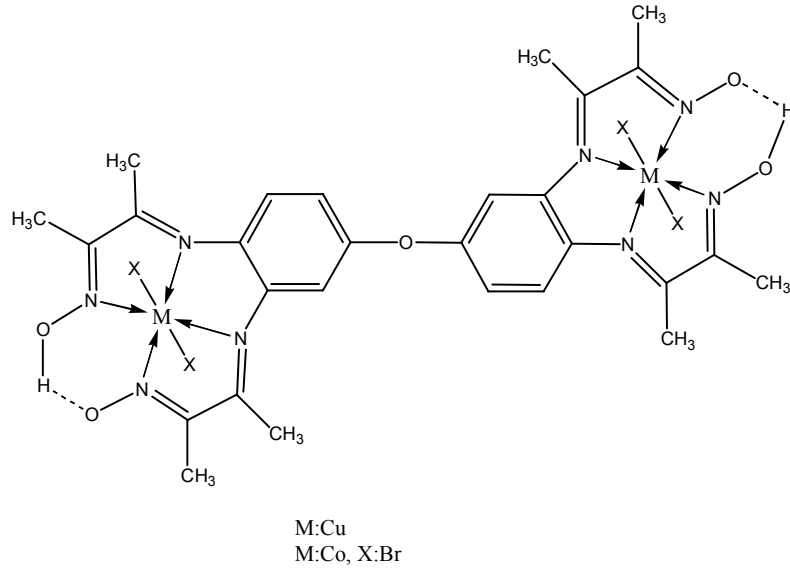
Şekil 1.14 E. Zangrando ve arkadaşlarınınca sentezlenen α -iminooksim ligandlarının kompleksleri

Aşağıda görülen kompleks bir α -karboniloksim ligandı ile $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ metalinin reaksiyonu sonucu oluşmuştur. Metal tuzu sıcak aseton içerisinde çözülmüş ve yine sıcak aseton içerisinde çözünen ligandın üzerine eklenmiştir. Ekleme sonucunda koyu kırmızı bir çözelti oluşmuştur. Çözelti soğutulduğunda kırmızı-kahverengi ürün çökmüştür. Ürün dietil eter ile yıkanmış ve havada kurutulmuştur (Gagne, et al., 1977).



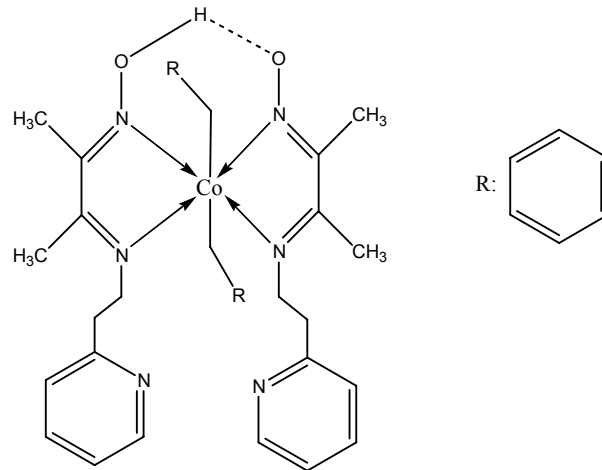
Şekil 1.15 R. Gagne ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandının metal kompleksi

Aşağıdaki komplekste M bakır ya da kobaltı temsil etmektedir. Bakırlı kompleks kuru aseton içinde çözünen $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzu ile yine kuru aseton içinde çözünen ligandın 50°C 'de gece boyunca karıştırılması ile elde edilmiş ve reaksiyon sonunda pH 2.89'a düşmüştür. Et_3N ile pH 4.0'a yükseltilmiştir. Oda sıcaklığına soğutulan kompleks çökmüş ve çöken ürün süzülerek soğuk aseton ve dietileter ile yıkanmıştır. İzole edilen kompleksin rengi kırmızı-kahverengi olmuştur. Kobaltlı kompleks ise yine kuru aseton içinde çözünen $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzu ile kuru aseton içinde çözünen ligandın karıştırılması ile elde edilmiştir. Yine pH azalması olmuş ve 2.97'ye düşmüştür. Gece boyunca karıştırılan koyu yeşil çözelti içinde oluşan katı kompleks süzülerek aseton ile yıkanmış ve vakum altında kurutulmuştur. (Bilgin vd., 2000).



Şekil 1.16 A. Bilgin ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandının metal kompleksleri

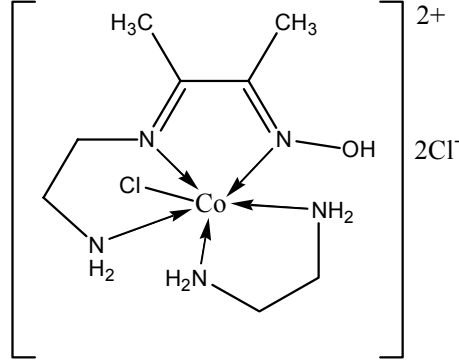
Aşağıda elde edilen komplekste ligand % 96'lık etanolde çözülmüş ve üzerine 20 mL suda çözülmüş ve üzerine 1 damla HCl asit eklenmiş PdCl₂ çözeltisinden bir damla ilave edilmiştir. Azot atmosferi altında gerçekleştirilen reaksiyon neticesinde evaporatör ile azaltılan çözelti içerisinde çöken ürün izopropil eter-benzenden yeniden kristallendirilmiştir (Tauzher, et al., 2004).



Şekil 1.17 Giovanni Tauzher ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandının metal kompleksleri

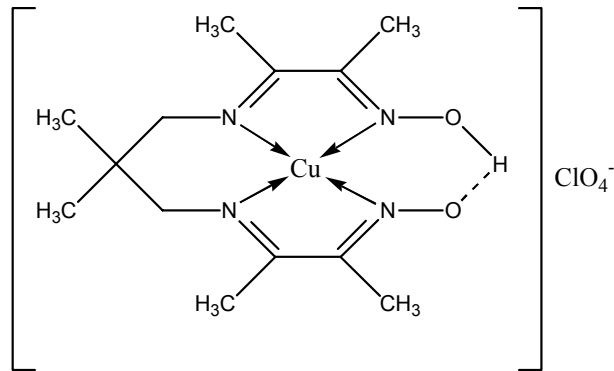
[Co(en)₂Cl₂]Cl bileşiği ile diasetilmonoksim arasında 24 saat metanol içerisinde kaynatılma ile elde edilen kompleks aşağıda gösterilmiştir. ZnCl₂'ün katalizör olduğu reaksiyon sonucunda evaporatörde kuruluğa kadar uzaklaştırılan çözelti içerisinde

kırmızı renkte katılaşılan kompleks metanol ve aseton ile yıkanarak süzölmüş ve kurutulmuştur (Otter and Hartshorn 2002).



Şekil 1.18 Carl A. Otter ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandının metal kompleksi

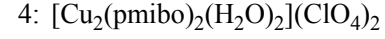
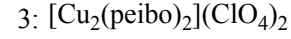
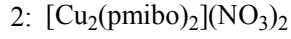
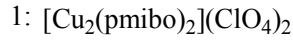
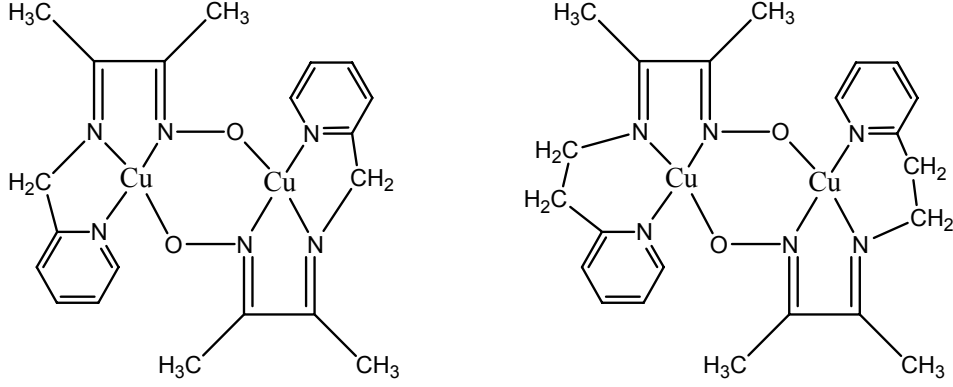
2,10-Dioksiimino-3,6,6,9-tetrametil-4,8-diazaundeka-3,8-dien α -karbonil oksim ligandı ile $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2$ metal tuzunun reaksiyonundan oluşun kompleks aşağıda görölmektedir. Metal tuzu ve ligand asetonitrilde çözünmüştür. Karıştırma ile aniden koyu kırmızı bir ürün oluşmuştur. Kompleks reaksiyon ortamına sulu sodyum perklorat ilavesi ile çöktürölmüştür (Packard, et al., 1988).



Şekil 1.19 Alan B. Packard ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandının metal kompleksleri

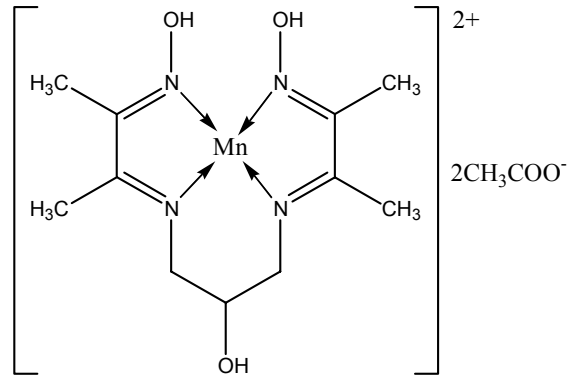
α -İminooksim ligandı ile bakır metalinden elde edilen kompleks yapılar aşağıda görölmektedir. Kompleksler aynı metolla sentezlenmiştir. Buna göre $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ metal tuzları pmiboh veya peiboh iminooksim ligandları üzerine 30 dakikada reaksiyon ortamı karıştırılmakta iken ilave edilmiştir. -10°C 'de bir gece

bekletilen kompleksler katılaştırılmış ve metanolden yeniden kristallendirilmiştir (Maekawa, et al., 1999).



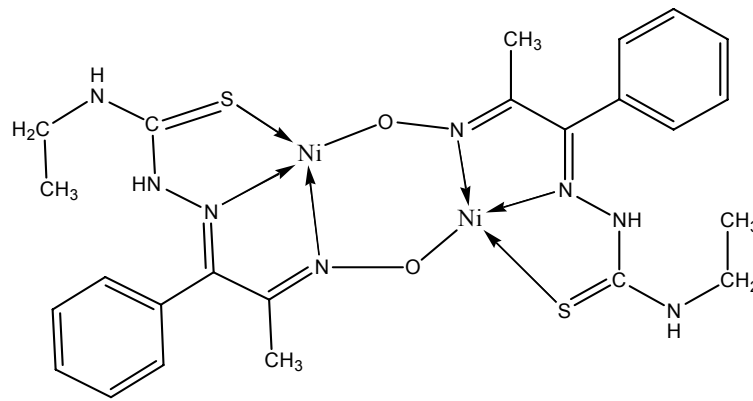
Şekil 1.20 Masahiko Maekawa ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandının metal kompleksleri

1,3-Diaminopropan ile diasetil monoksım bileşiklerinin etanol içerisindeki kondensasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen α -iminooksim ligandının $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ metal tuzu ile azot atmosferi altında, etanol içerisinde 2 saat kaynatılması ile aşağıda görülen kompleks yapı elde edilmiştir (Dey, et al., 2004).



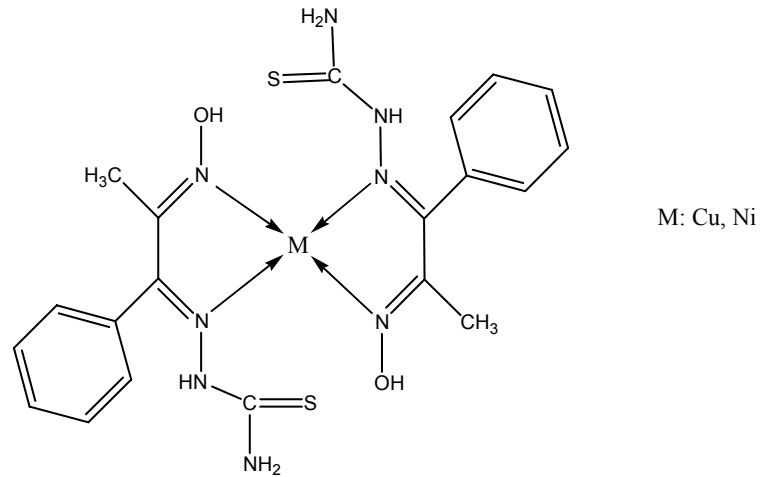
Şekil 1.21 Kamalendu Dey ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandının metal kompleksi

1-fenilpropan-1,2-dion-2-oksım monoksimi ile 3-etiltiyosemikarbazit bileşiklerinden elde edilen α -karbonil oksım ligandı etanolde çözünmüş ve yine etanolde çözünen $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ metal tuzu karıştırılarak 2 saat boyunca kaynatılmış ve hacmi azaltılan çözeltide oluşan kristaller vakum altında süzülerek havada kurutulmuştur (Kaminsky, et al., 2002).



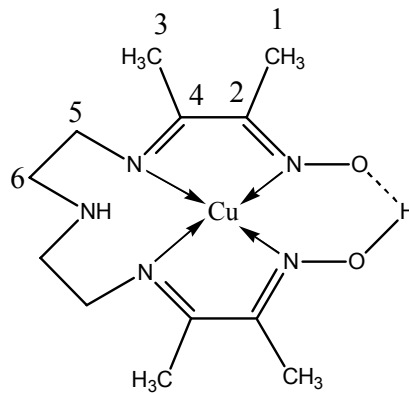
Şekil 1.22 Werner Kaminsky ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandının metal kompleksi

Aşağıda görülen kompleks; 1-fenilpropan-1,2-propandion-2-oksım ile tiyosemikarbazitin reaksiyonu neticesinde oluşan α -karboniloksım ligandı ile bakır ve nikel metal iyonlarının reaksiyonu sonucu meydana gelmiştir. Reaksiyonlar sodyumasetat-asetikasit çözeltisinde bulunan metal iyonları ile yukarıda belirtilen ligandın oda sıcaklığındaki reaksiyonları neticesinde elde edilmişlerdir (Reddy, et al.,2003).



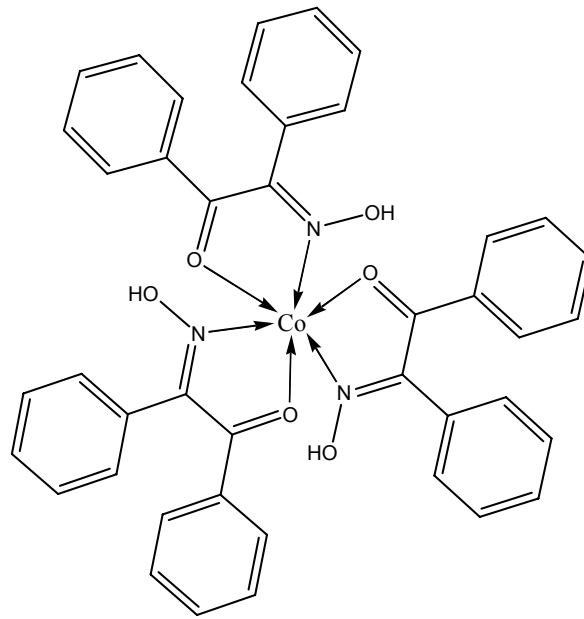
Şekil 1.23 K. Hussain Reddy ve arkadaşlarınınca sentezlenen α -iminooksım ligandının metal kompleksleri

3-{2-[2-(2-hidroksimino-1-metil-propilidenamino)-etilamino]-etil-imino}-bütan-2-on oksım ligandı ile bakır metali arasında meydana gelen reaksiyon sonucunda imino oksım içeren bir kompleks meydana gelmiştir (Dalman vd., 2002).



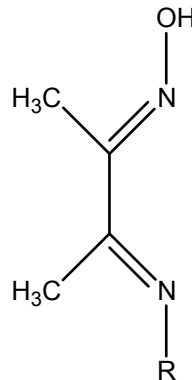
Şekil 1.24 Ömer Dalman ve arkadaşlarınınca sentezlenen α -iminooksım ligandının metal kompleksi

Benzil- α -monoksim ile kobalt, nikel ve bakır metal iyonları ile gerçekleştirilen kompleksleşme reaksiyonları neticesinde meydana gelen komplekslerden kobalt ile yapılan kompleksin açık yapısı aşağıda görülmektedir. Araştırmacılar kobalt(II) ile ligand arasında yapılan reaksiyonun başarılı olmadığını belirtmişlerdir. Reaksiyon metanol içerisinde çözünen metal asetat tuzlarına ligandın yine metanol içerisinde çözünen çözeltisi üzerine ilave edilmesiyle başarılıdır. Karışım 30 dakika kaynatılmıştır (Reddy and Reddy, 2000).



Şekil 1.25 K. Hussain Reddy ve arkadaşlarınınca sentezlenen α -karboniloksim ligandı ile kobalt arasında oluşan kompleks yapı.

1.4.3 α -İminooksim Ligandlarının ve Komplekslerinin Spektroskopik Özellikleri



Şekil 1.26 α -iminooksim ligandlarının genel formülü

¹H-NMR Değerlendirmeleri

Yukarıda anlatılan ligandlara ait proton nmr'larında, oksim OH'ına komşu CH₃'lere ait kayma değerleri; 2.0-2.48 ppm arasında singlet halinde görülmüştür. Bu ligandların komplekslerinde ise aynı protonlar 1.7-2.71 ppm arasında yine singlet halinde gözlenmiştir (Zangrando, et al., 2003, Tazher, et al., 2004, Maekawa, et al., 1999, Bilgin vd., 2000, Dalman vd., 2002, Reddy et al., 2003).

α -Karboniloksimlerde CH₃'lere ait kayma değerleri 1.83-2.01 ppm arasında singlet halinde gözlenirken komplekslerde bu CH₃'lere ait kayma değerleri 1.6-2.12 ppm arasında görülmüştür (Zangrando, et al., 2003, Tazher, et al., 2004, Maekawa, et al., 1999, Bilgin vd., 2000, Dalman vd., 2002).

Oksim OH'ına ait ¹H-NMR değerleri ise 7.85 ile 11.745 ppm arasında singlet olarak ortaya çıktığı rapor edilmiştir (Zangrando, et al., 2003, Bilgin vd., 2000, Maekawa, et al., 1999, Reddy, et al., 2003).

Aromatik yapıda yer alan H'lere ait kayma değerleri 6.28 ile 8.48 ppm arasında multiplet olarak gözlenmiştir (Zangrando 2003, Bilgin 2000, Tazher 2004, Maekawa 1999, Reddy, et al., 2003).

Bu ligand ve komplekslerde bulunan -CH₂ grubuna ait proton nmr değerleri de 2.88 ile 4.69 ppm arasında dublet, triplet veya multiplet şeklinde gözlenmiştir (Tazher, et al., 2004, Maekawa, et al., 1999, Dalman vd., 2002).

¹³C-NMR Değerlendirmeleri

Sentezlenen ligand ve komplekslerde oksim tarafındaki metil grubuna ait ¹³C-NMR değerleri 9.72-15.14 ppm değerleri arasında, diğer taraftaki yani azometin (CH₃CNR) grubundaki metil karbonu için gözlenen değerler 8.8-22.59 ppm arasında tespit edilmiştir (Bilgin vd., 2000, Otter, et al., 2002, Dalman vd., 2002).

Bu yapılarıdaki OH'a komşu kuarterner karbona ait ¹³C-NMR değerleri 153.06-171.28 ppm arasında, -C=NR grubundaki kuarterner karbona ait değerler ise 156.09-178.90 ppm arasında ölçülmüştür (Bilgin vd., 2000, Otter, et al., 2002, Dalman vd., 2002).

FT-IR Değerlendirmeleri

α -İminooksimlerde; ν OH gerilme titreşimleri 3217-3520 cm⁻¹'lerde, ν C=N azometin gerilme titreşimleri 1588-1630 cm⁻¹ arasında, ν C=N iminooksim gerilme titreşimleri 1556-1642 cm⁻¹ arasında, ν NH gerilme titreşimleri 3120-3420 cm⁻¹'lerde ν NH₂ gerilme titreşimleri 3100-3410 cm⁻¹ arasında ikili pik halinde ortaya çıkmaktadır.

ν M-N gerilme titreşimleri 415-570 cm⁻¹ arasında ν M-O gerilme titreşimleri 415-594 cm⁻¹ arasında, ν (M-Cl) gerilme titreşimleri 405-413 cm⁻¹ arasında tespit edilmiştir (Sarkar and Dey 2005, Djebbar-Sid, et al., 1997, Sönmez, 2004, Reddy, et al., 2003, Bilgin vd., 2000, Packard, et al., 1998, Dey, et al., 2004, Naik, et al., 2002, Siddalingaiah, et al., 2002, Şekerci ve Sönmez, 2004, Lal, et al., 2001, Reddy and Reddy, 2000, El-Ayaan, et al., 2003, Iskander, et al., 2003, Siddalingaiah and Sunil, 2001, Baran, et al., 2002; Alves, et al., 2001, Chikate and Padhye, 2005, Iskander, et al., 2003, Li, et al., 2005, Lee, et al., 2003, Urena, et al., 2000).

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Materyal

2.1.1 Kullanılan Kimyasal Madde ve Çözücüler

2-aminobenzilamin ve α -isonitrosopropiyofenon maddeleri Aldrich firmasından sağlanmıştır.

2,3-bütandionmonoksim Riedel firmasından sağlanmıştır.

Benzil literatürlere göre sentezlenmiştir (Erdik, 1997).

Sodyum Hidroksit, Mağnezyum sülfat.7H₂O, β -naftol, Kobalt klorür altı mol su, Nikel klorür altı mol su, Bakır klorür iki mol su, Çinko klorür, Sodyum Nitrit, Sodyum asetat, %37'lik dumanlı HCl, Glacial asetik asit, %25'lik Amonyak, Hidroksilamin hidroklorit, Merck firmasından sağlanmıştır.

%96'lık etanol, %99.5'lik etanol, aseton, kloroform, diklorometan, n-bütanol, metanol, petrol eteri, etil asetat, izoamilalkol, toluen, benzen, THF, dietileter, benzen çözücülerini ligand ve reaktif madde sentezlerinde, krsitallendirmelerde, UV-Vis ölçümlerinde ve çözünürlük testlerinde kullanılmış olup Merck, Fluka ve Riedel firmalarından temin edilmiştir.

2.1.2 Kullanılan Cihazlar

1. pH Metre: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fak. Kimya Bölümü

3. FT-IR: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fak. Kimya Bölümü ve K.Maraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

4. Elementel Analiz: Tübitak Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı LECO CHNS 932 marka cihazı kullanılmıştır.

5. ¹H-NMR: Varian Mercury Plus 400 MHz Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

6. ¹³C-NMR: Varian Mercury Plus 400 MHz Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

7. Mağnetik Süsseptibilite: Sherwood Scientific Magnetic Succesibility Balance MK 1 Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

8. Diferansiyel Termal Analiz: Shimadzu DTA 50 Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

9. Termogravimetrik analiz: Shimadzu TGA 50 Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

10. Atomik Absorbsiyon: Perkin Elmer 3110 Orman Toprak ve Ekoloji Araştırmaları Enstitüsü Müdürlüğü Eskişehir.

11. Kondktimetri: EMAG EMZZG conductivity meter Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

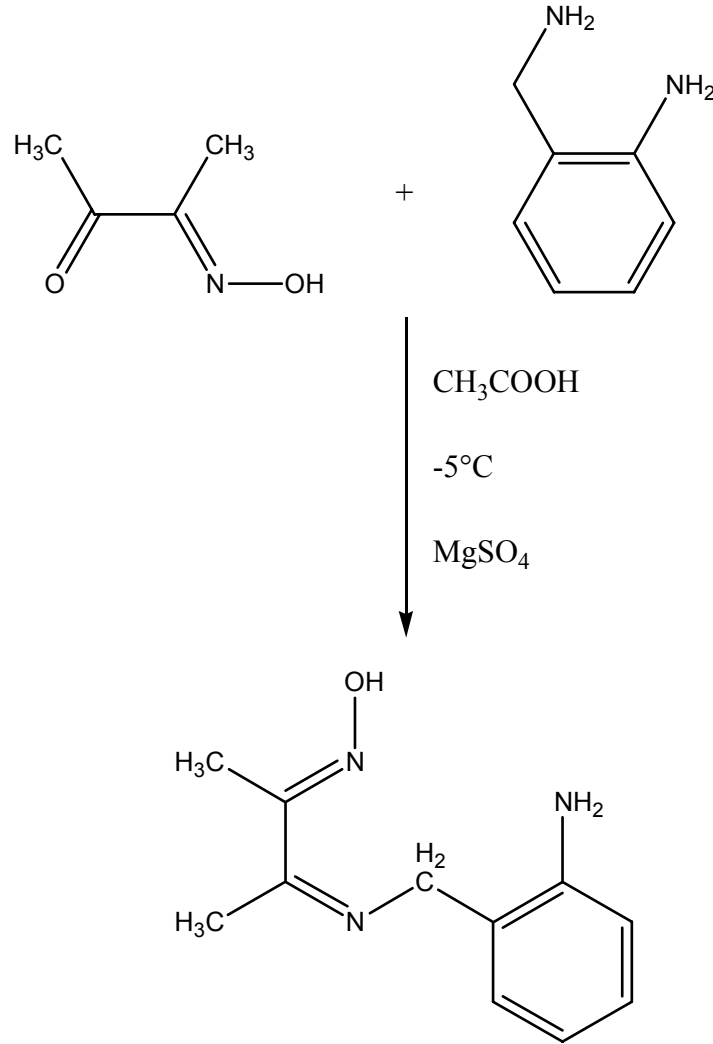
2.2. Metot

2.2.1 3-(2-Aminobenzilimino)bütan-2-onoksim (HL¹)

Bu ligandın sentezi için iki boyunlu 250 mL'lik bir balon kullanıldı. Birinci boyuna (-20-360 °C) civalı bir termometre takıldı. İkinci boyuna ise 100 mL'lik bir damlatma hunisi takıldı ve buz banyosuna konuldu ve bu sistem ısıtıcılı bir karıştırıcı üzerine yerleştirildi. İlk önce 100 mmol (12.217 g ancak % 98'lik olduğu için şişesinden 12.4663 g alındı) %98'lik 2-aminobenzilamin 80 mL etil alkol içerisinde çözülerek iki boyunlu balona aktarıldı ve buz banyosuna yerleştirilerek balonun etrafı tamamen kapatıldı ve karışımın -5 °C'ye kadar düşmesi sağlandı. Daha sonra mol oranı 1:1 olacak şekilde 100 mmol (10.11 g) 2,3-bütandionmonoksim 50 ml etil alkol içerisinde çözüldü ve ayrı bir tuz-buz banyosunda -5 °C'ye kadar soğutulmuş damlatma hunisine alındı. Reaksiyon ortamı sürekli karıştırılarak 2,3-bütandionmonoksim çözeltisi 30 dakika içerisinde 2-aminobenzilamin çözeltisi üzerine, sıcaklık sürekli kontrol altında tutularak damla damla ilave edildi. Sıcaklığın -5 °C'nin üzerine çıkmaması için kaba sürekli tuz-buz karışımı ilave edildi. Monoksim ilavesi tamamlandıktan sonra reaksiyon ortamına üç damla asetik asit, damlatma hunisi ile ilave edildi. Bu işlem de tamamlandıktan sonra da reaksiyon ortamı 2 saat boyunca -5 °C'nin altında tutularak karıştırmaya devam edildi. Bu süre sonunda balon tuz-buz ortamından alınarak ısıtıcısız bir karıştırıcı üzerinde 48 saat reaksiyon ortamının karışması sağlandı. Çözeltinin renginin açık kırmızı olduğu gözlemlendi. Bu zaman sonunda da ortamda etil alkol içerisinde bej renge kristallerin oluşmaya başladığı görüldü. Oluşan ürün vakum pompası yardımı ile dört numaralı Gouch krozesinden süzülerek 100 mL soğuk su ile ve 100 mL soğuk etil alkol ile yıkandı. Ürün CaCl₂'lü bir desikatörde bir gün boyunca kurumaya bırakıldı. Ürün renginin yıkama neticesinde beyaz olduğu gözlemlendi. Oda sıcaklığı 23°C.

Özellikleri: Beyaz iğne şeklinde kristalleri olan HL¹'in erime noktası:147-148 °C ve verim: %77 (15.80 g). HL¹ ligandı etanol, metanol, bütanol, aseton, kloroform, diklorometan, DMF, DMSO, piridin ve sıcak suda çözünmekte, toluende ise

çözünmemektedir. Kapalı formülü $C_{11}H_{15}N_3O$ olan HL^1 ligandının molekül ağırlığı:205.26 g/mol'dür.



Şekil 2.1 HL^1 Ligandının sentez şeması

Bulgular:

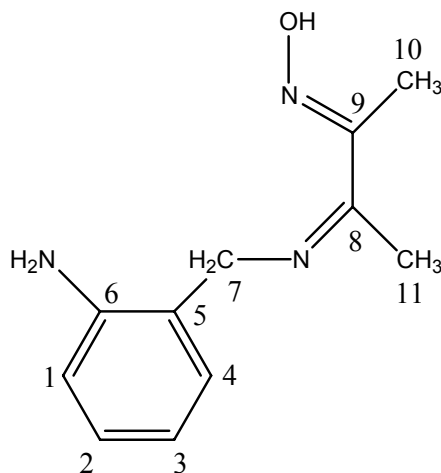
Elementel Analiz

Hesaplanan (%): C, 64.37; H, 7.37; N, 20.47

Bulunan (%):C, 64.57; H, 7.46; N, 20.56

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(C=N)$: 1610, 1590, $\nu(NH_2)$: 3270-3300, $\nu_{Ar}(C-H)$: 3035, $\nu_{Al}(C-H)$: 2851, $\nu(OH)$: 3390, $\nu(N-O)$: 955,

UV-Vis(λ_{\max} , nm) ϵ (Lmol⁻¹cm⁻¹)(MeOH): 256(732), 269(669), 298(327), 330(155)



Şekil 2.2 HL¹ Ligandının karbonları

¹H-NMR (CDCl₃): 1.41, s, 3H (C₁₁); 1.96, s, 3H (C₁₀); 3.78, dxd, 2H (C₇) J: 17 Hz, J: 24Hz; 4.48, s(yayvan), NH₂; 6.53, d, 1H (C₁) J: 8 Hz; 6.65, t, 1H (C₃) J: 8Hz; 6.84, d, 1H (C₄) J: 8 Hz; 7.00, t, 1H (C₂) J: 8 Hz; 8.24, s(yayvan), 1H (OH)

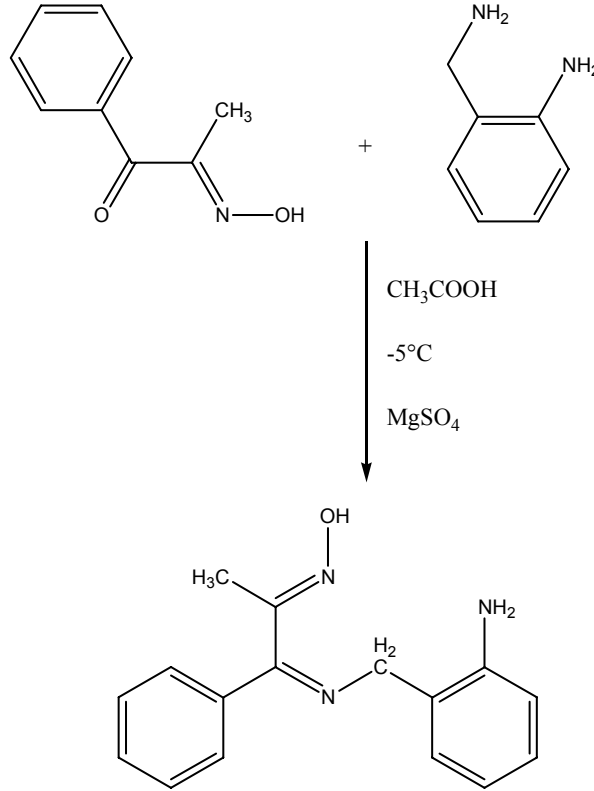
¹³C-NMR (CDCl₃): 9.61, (C₁₁); 27.65, (C₁₀); 43.24, (C₇); 70.07, (C₈); 115.26, (C₁); 118.03 (C₃); 120.66, (C₅); 126.05, (C₄); 127.58, (C₂); 142.78, (C₆); 160.19, (C₉)

2.2.2 1-(2-Aminobenzilimino)-1-fenil-propan-2-onoksim (HL²)

Bu ligandın sentezi için HL¹ ligandının eldesinde kullanılan düzeneğin aynısı kullanıldı. 100 mmol (12.4663 g) %98'lik 2-aminobenzilaminin 80 mL etil alkoldeki çözeltisi -5 °C'ye kadar soğutulur ve üzerine 100 mmol (16.317 g) isonitrosopropiyofenonun 50 ml etil alkoldeki çözeltisi -5 °C'ye kadar soğutulmuş damlatma hunisi vasıtasıyla 30 dakika içerisinde, sıcaklık sürekli kontrol altında tutularak damla damla ilave edildi. Sıcaklığın -5 °C civarında sabit tutuldu. Tepkime ortamı 3 damla asetik asit ile asitlendirildi ve reaksiyon ortamı 2.5 saat boyunca -5 °C'nin altında tutularak karıştırmaya devam edildi. Daha sonra oda şartlarında 48 saat

karışması sağlandı. Oluşan ürün 50 mL soğuk su ile ve 50 mL etil alkol ile yıkandı. Ürün desikatörde CaCl_2 üzerinde kurumaya bırakıldı.

Özellikleri: Bej iğne şeklinde kristalleri olan HL^2 'in erime noktası: 134-135 °C ve verim: %84 (22.4557 g). HL^2 ligandı etanol, metanol, bütanol, aseton, kloroform, diklorometan, DMF, DMSO, piridine çok benzen ve toluende az çözünmekte suda ise çözünmemektedir Kapalı formülü $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ olan HL^2 ligandının molekül ağırlığı: 267.33 g/mol'dür.



Şekil 2.3 HL^2 Ligandının sentez şeması

Bulgular:

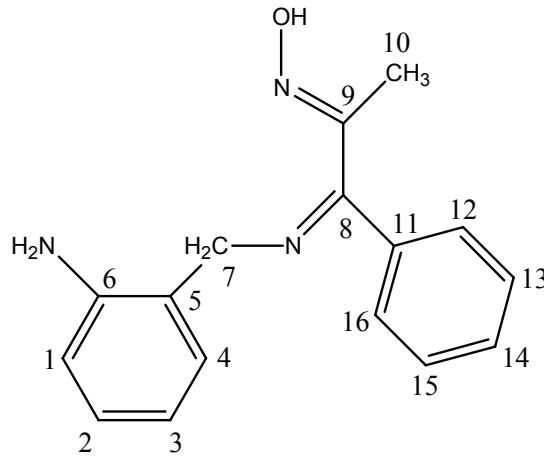
Elementel Analiz

Hesaplanan (%):C, 71.89; H, 6.41; N, 15.72

Bulunan (%):C, 71.85; H, 6.92; N, 15.77

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1630,1615 $\nu(\text{NH}_2)$: 3210-3300, $\nu_{\text{Ar}}(\text{C}-\text{H})$: 3040, $\nu_{\text{Al}}(\text{C}-\text{H})$: 2860, $\nu(\text{OH})$: 3385, $\nu(\text{N}-\text{O})$: 960,

UV-Vis (λ_{max} , nm) $\epsilon(\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1})(\text{MeOH})$: 256(743), 276(456), 297(581), 320(210)



Şekil 2.4 HL² Ligandının karbonları

¹H-NMR (CDCl₃): 1.81, s, 3H (C₁₀); 3.82, dxd, 2H (C₇) J: 17Hz, J: 9 Hz; 4.94, s, (NH₂); 6.62, d, 1H (C₁) J:8 Hz; 6.66, t, 1H (C₃) J:7.3 Hz; 6.85, d, 1H (C₄) J: 7.3 Hz; 7.04, t, 1H (C₂) J: 7.3 Hz; 8.57, s (yayvan), 1H (OH); 7.56, d, 2H (C₁₂, C₁₆) J: 8 Hz; 7.3, t, 2H(C₁₃, C₁₅) J: 10Hz, 7.30, d, 1H (C₁₄) J: 7.3 Hz

¹³C-NMR (CDCl₃): 10.38, (C₁₀); 42.91, (C₇); 74.35, (C₈); 115.47 (C₁); 118.15 (C₃); 121.39 (C₅); 126.17 (C₄); 126.80, 122.57, 127.87, 128.21, 128.55, 128.89 (C₂, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅, C₁₆), 141.96 (C₆); 142.03, (C₁₁); 158.78, (C₉)

2.2.3 1,2-Difenil-etan-1,2-dion (Benzil)

Bu madde benzil sentezinde kullanılmış olup literatüre göre aşağıdaki şekilde sentezlenmiştir (Erdik, 1997).

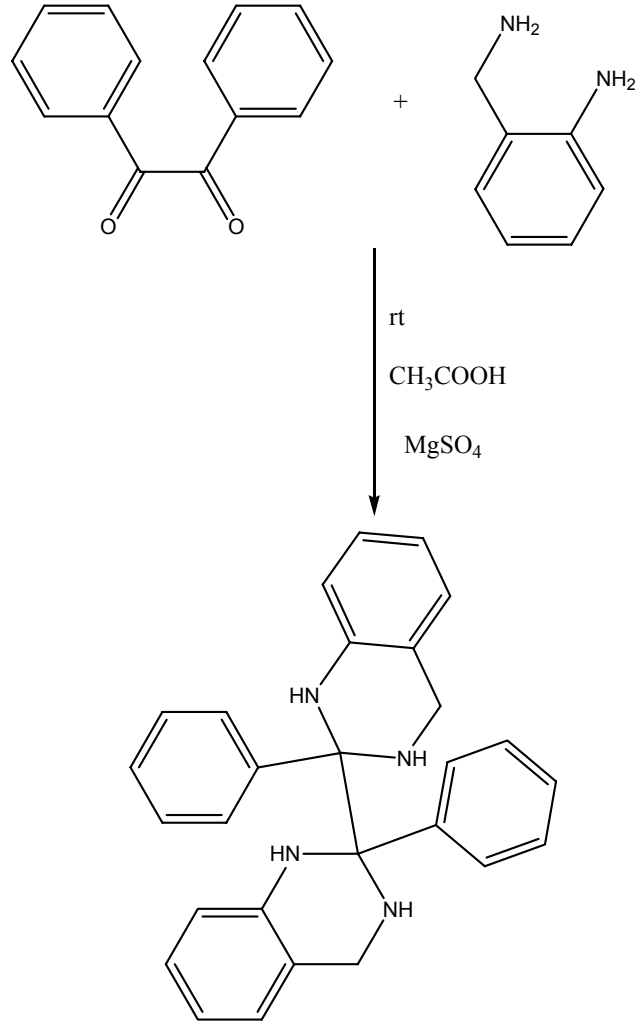
Benzoin (80 g 377 mmol) ve 421 mL derişik HNO₃ kaynar su banyosunda azot oksitlerinin çıkışı bitinceye kadar ısıtıldı. Reaksiyon karışımı 600-800 mL suya

döküldü ve yağimsı madde, sarı katı halinde kristallenene kadar karıştırıldı. Ham benzil trompta süzüldü ve su ile yıkandı, % 98'lik etanolden kristallendirildi., en: 94-95 °C. Verim: %83 (70 g).

2.2.4 2,2'-Difenil-1,2,3,4,1'2'3'4'-oktahidro-[2,2']bikinazolinil (L³)

Bu ligandın sentezi için HL¹ ligandının eldesinde kullanılan düzeneğin aynısı kullanıldı. 100 mmol (12.4663 g) %98'lik 2-aminobenzilamin 80 mL etil alkol içerisinde çözülerek balona aktarıldı. Daha sonra mol oranı 2:1 olacak şekilde 50 mmol (10.5115 g bu da %98'lik olduğundan 10.7260 g) benzil katısından alınarak 100 mL etil alkol içerisinde dispers olark dağıtıldı.. Reaksiyon ortamı sürekli karıştırılarak benzil çözeltisi 60 dakika içerisinde 2-aminobenzilamin çözeltisi üzerine, sıcaklık sürekli kontrol altında tutularak damla damla ilave edildi. Benzil ilavesi tamamlandıktan sonra reaksiyon ortamına üç damla asetik asit, ilave edildi. Bu işlem de tamamlandıktan sonra da reaksiyon ortamı 5 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. 72 saat oda sıcaklığında karışmaya devam edildi. Çözeltinin renginin açık sarı olduğu gözlemlendi. Kaynatmanın 4. saatinden itibaren ortamda etil alkol içerisinde beyaz renkte kristaller oluşmaya başladı. Oluşan ürün Gouch krozesinden süzülerek 20 mL soğuk su ile ve 20 mL teknik etil alkolde yıkandı. Ürün bir desikatörde CaCl₂ üzerinde bir gün boyunca kurutuldu. Beyaz renkli kristaller kloroformdan yeniden kristallendirildi.

Özellikleri: Beyaz iğne şeklinde kristalleri olan L³'ün erime noktası:192-195°C ve verim: %73 (15.2763 g). L³ ligandı etanol, metanol, bütanol, aseton, ve suda çözünmemekte DMF, DMSO, piridin, kloroform, diklorometan ise çözünmektedir. Kapalı formülü C₂₈H₂₆N₄ olan L³ ligandının molekül ağırlığı: 418.53 g/mol'dür.



Şekil 2.5 L³ Ligandının sentez şeması

Bulgular:

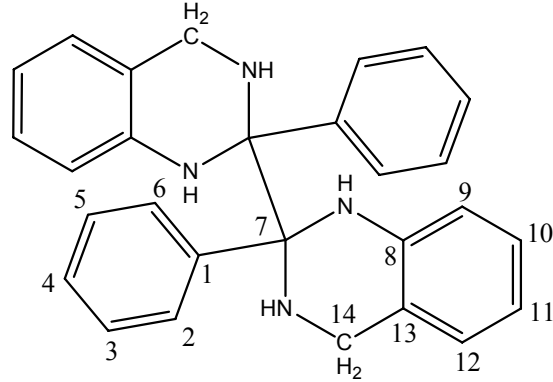
Elementel Analiz

Hesaplanan (%):C, 80.35; H, 6.26; N, 13.39

Bulunan (%):C, 79.60; H, 7.76; N, 13.31

IR (KBr, cm⁻¹): $\nu_{Ar}(C-H)$: 3022, $\nu_{Al}(C-H)$: 2904, $\nu(NH)$: 3413,

UV-Vis (λ_{max} , nm) $\epsilon(Lmol^{-1}cm^{-1})(DMF)$: 303(872), 376(79), 278(998)



Şekil 2.6. L³ Ligandının karbonları

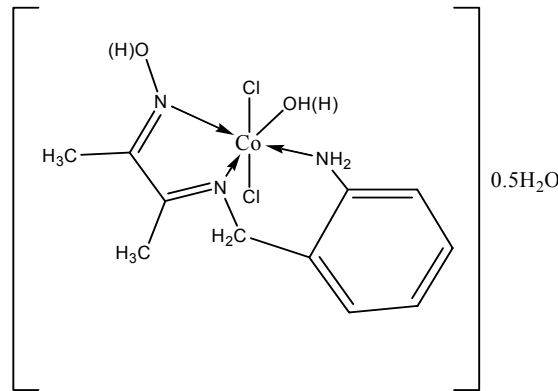
¹H-NMR (CDCl₃): 3.00, s, 1H Ar(NH); 3.68, dxd 2H (C₁₄) J: 17Hz, J: 50 Hz; yaklaşık 7.2, s(yayvan), 1H Al(NH); 6.57-7.26 9H (Aromatik)

¹³C-NMR (CDCl₃): 42.49, (C₁₄); 76.46, (C₇); 115.17, 118.02, 126.03, 127.24, 127.73, 127.92, 127.93 değerleri sırasıyla (C_{2,6}; C_{3,5}; C₄; C₉; C₁₀; C₁₁; C₁₂), 139.06, (C₁₃); 142.62, (C₈).

2.2.5 Dikloroqua{3-(2-Aminobenzilimino)bütan-2-onoksim}kobalt(II) 0.5 hidrat, $[\text{Co}(\text{HL}^1)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]0.5\text{H}_2\text{O}$

Tüm kompleksler geri soğutucu altında, yuvarlak dipli ve 250 mL'lik 2 boyunlu balonlarda, kaynama sıcaklıklarında ve su banyolarında sentezlendi. Bu kompleks için HL^1 ligandından 5 mmol (1.0263 g) alındı ve 80 ml % 95'lik etanol içerisinde çözüldü. Daha sonra yine mol oranı 1:1 olacak şekilde $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 5 mmol (1.1896 g) alınarak yine 30 mL etanolde çözülmüş ve bir damlatma hunisine alındı. Karıştırma işlemine başlamadan önce ligandın pH'sı 6, tuzun pH'sı ise 3.5 olarak ölçüldü. Isıtıcı karıştırıcı üzerinde bulunan ligandın üzerine metal tuzu damla damla 15 dakika içerisinde ilave edildi. İlave eder etmez renk aniden koyu yeşil oldu ve pH 4 olarak ölçüldü. Reaksiyon bu durumda 4 saat kadar kaynatıldıktan sonra pH 0.1 M NaOH'in etanoldeki çözeltisi ile 6'ya ayarlandı. Bu durumda da 1 saat kaynatılmaya devam edildi. Daha sonra rotary evaporatörde azaltılan ve 20 mL'ye kadar düşürülen çözelti içerisinde kompleks çökmeye başladı ve soğuk bir yerde 1 saat kadar bekletildikten sonra Goach krozesinden koyu yeşil ürün süzülürken soğuk etanol ile vakum altında yıkanmış ve petrol eterinden yeniden kristallendirildi.

Özellikleri: Verim %65 (1.172 g). Kompleks etanol, metanol, bütanol, aseton, DMF, DMSO'da çözünmekte, suda çözünmemektedir. Kompleksin kapalı formülü $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_{2.5}\text{CoCl}_2$, molekül ağırlığı:360.9 g/mol'dür.



Şekil 2.7 $[\text{Co}(\text{HL}^1)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]0.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı.

Bulgular:**Elementel Analiz****Hesaplanan (%):** C,36.57; H, 4.71; N,11.63**Bulunan (%):** C,37.63; H, 4.73; N,11.85**Atomik Absorbsiyon****Hesaplanan (%):** Co: 16.32**Bulunan (%):** Co: 15.83**IR (KBr, cm^{-1}):** $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1617, 1579, $\nu(\text{NH}_2)$: 3095-3180; $\nu(\text{OH}-\text{H}_2\text{O})$: 3417, $\nu_{\text{Ar}}(\text{C}-\text{H})$: 3041, $\nu_{\text{Al}}(\text{C}-\text{H})$: 2850, $\nu(\text{N}-\text{O})$: 1030, $\nu(\text{M}-\text{N}) + \nu(\text{M}-\text{O})$: 491, $\nu(\text{M}-\text{Cl})$: 450**İletkenlik $\Lambda_{\text{M}}(\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$:** 35**Mağnetik Süsseptibilite μ_{eff} :** 0.78 BM**TGA Su Kaybı****Hesaplanan kayıp su (%):** 30-79 °C 1. basamak 2.5 yarım mol su

79-162 °C 2. basamak 2.5 yarım mol su

Toplam:5.00

Bulunan kayıp su (%): 30-79 °C 1. basamak 2.5, yarım mol su

79-162 °C 2. basamak 2.5 yarım mol su

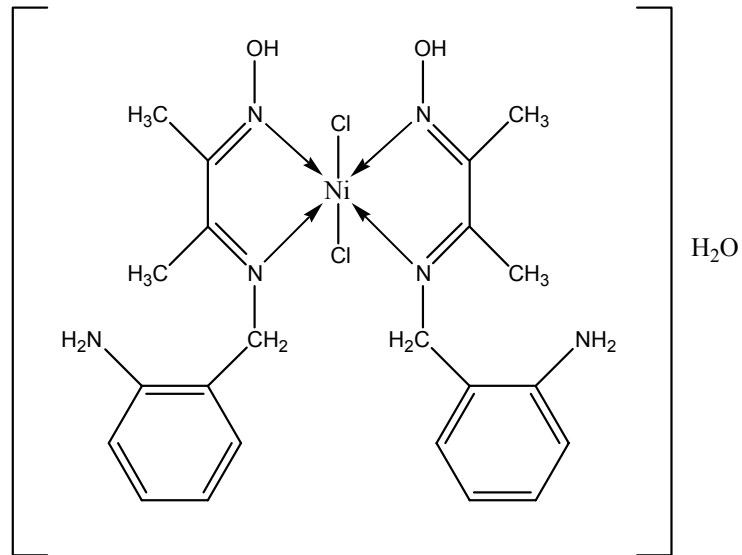
Toplam:5.00

DTA: 229 °C bozunma noktası, ekzotermik

2.2.6 Diklorobis{3-(2-Aminobenzilimino)bütan-2-onoksim}nikel(II) hidrat, $[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}_2]\text{H}_2\text{O}$

Bu kompleks için HL^1 ligandından 5 mmol (1.0263 g) alındı ve 20 ml % 95'lik etanol içerisinde çözüldü. Bir başka beherde 5 mmol (1.1885 g) $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzundan alınarak 30 mL etanolde çözüldü ve bir damlatma hunisine alındı. Karıştırma işlemine başlamadan önce ligandın pH'sı 6, tuzun ki ise 4 olarak ölçüldü. Isıtıcılı karıştırıcı üzerinde bulunan ligandın üzerine metal tuzu damla damla 20 dakika içerisinde ilave edildi. İlave eder etmez renk aniden kırmızı oldu ve pH 4 olarak ölçüldü. Reaksiyon bu durumda 3 saat kadar kaynatıldıktan sonra pH 0.1 M NaOH'in etanoldeki çözeltisi ile 6'ya ayarlandı. Bu durumda da 1 saat kaynatmaya devam edildi. Daha sonra rotary evaporatörde azaltılan ve 20 mL'ye kadar düşürülen çözelti içerisinde kompleks çökmeye başladı ve soğuk bir yerde 1 saat kadar bekletildikten sonra Goach krozesinden kahverengi ürün süzüldü ve soğuk etanol ile vakum altında yıkandı.

Özellikleri: Verim %53 (1.476 g). Kompleks etanol, kloroform, bütanol, etil asetat, metanol, aseton, DMF ve DMSO'da çözünmekte, suda çözünmemektedir. Kompleksin kapalı formülü $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_3\text{Ni Cl}_2$ molekül ağırlığı: 557.12 g/mol'dür.



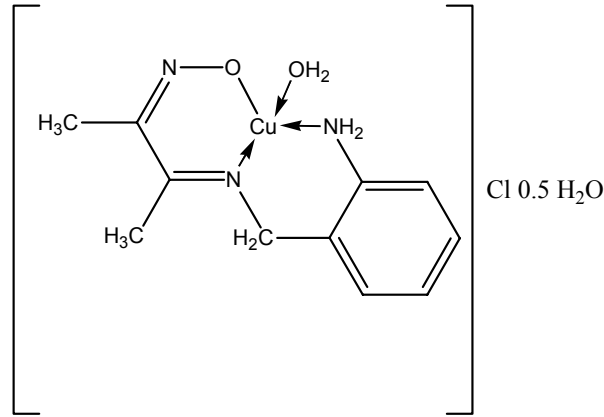
Şekil 2.8 $[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}_2]\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı

Bulgular:**Elementel Analiz****Hesaplanan (%):** C,47.43; H, 5.61; N,15.08**Bulunan (%):** C,48.57; H, 5.08; N,14.85**Atomik Absorbsiyon****Hesaplanan (%):** Ni: 10.54**Bulunan (%):** Ni: 10.91**IR (KBr, cm^{-1}):** $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1609, 1519, $\nu(\text{NH}_2) + \nu(\text{H}_2\text{O}-\text{OH}) + \nu(\text{C}=\text{N}-\text{OH})$: 3500, 3520, $\nu_{\text{Ar}}(\text{C}-\text{H})$: 3051, $\nu_{\text{Al}}(\text{C}-\text{H})$: 2877, $\nu(\text{N}-\text{O})$: 1029, $\nu(\text{M}-\text{N})$: 671, $\nu(\text{M}-\text{O})$: 478, $\nu(\text{OH}-\text{O})$: 1799, $\nu(\text{M}-\text{Cl})$: 416.**İletkenlik $\Lambda_{\text{M}}(\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$:** 17**Mağnetik Süsseptibilite μ_{eff} :** Diamagnetik**TGA Su Kaybı****Hesaplanan kayıp su (%):** 49-106 °C 1. basamak 3.23, 1 mol su**Bulunan kayıp su (%):** 49-106 °C 1. basamak 2.92, 1 mol su**DTA:** 296 °C bozunma noktası, ekzotermik

2.2.7 Aqua{3-(2-Aminobenzilimino)bütan-2-onoksimato}bakır(II) klorür 0.5 hidrat, $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}0.5\text{H}_2\text{O}$

Bu kompleks için HL^1 ligandından 5 mmol (1.0263 g) alınmış ve 20 mL % 95'lik etanol içerisinde çözüldü. Daha sonra yine mol oranı 1:1 olacak şekilde $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 5 mmol (0.8525 g) alınarak 30mL etanolde çözüldü ve bir damlatma hunisine alındı. Karıştırma işlemine başlamadan önce ligandın pH'sı 6, tuzun ki ise 2.5 olarak ölçüldü. Isıticılı karıştırıcı üzerinde bulunan ligandın üzerine metal tuzu damla damla 15 dakika içerisinde ilave edildi. İlave eder etmez renk aniden çok koyu yeşil oldu ve pH 3 olarak ölçüldü. Reaksiyon bu durumda 2.5 saat kadar kaynatıldıktan sonra pH 0.1 M NaOH'in etanoldeki çözeltisi ile 6'ya ayarlandı. Bu durumda da 1 saat kaynatmaya devam edildi. Evaporatörde 20 mL'ye kadar azaltılan çözelti içerisinde yeşil kompleks hızla çökmeye başladı ve soğukta 1 saat kadar bekletildikten sonra Goach krozesinden koyu yeşil ürün süzüldü ve soğuk etanol ile vakum altında yıkandı.

Özellikleri: Verim %48 (0.792 g). Kompleks etanol, kloroform, bütanol, etil asetat, su, metanol, aseton, DMF ve DMSO'da çözünmekte, toluende çözünmemektedir. Kompleksin kapalı formülü $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_{2.5}\text{CuCl}$, molekül ağırlığı: 330g/mol'dür.



Şekil 2.9 $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}0.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı,

Bulgular

Elementel Analiz

Hesaplanan (%): C,40.00; H, 5.15; N,12.72

Bulunan (%): C,39.48; H, 4.14; N,13.01

Atomik Absorbsiyon

Hesaplanan (%): Cu: 19.24

Bulunan (%): Cu: 21.00

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1612, 1564, $\nu(\text{NH}_2)$: 3199, 3278, $\nu(\text{H}_2\text{O}-\text{OH})$ + $\nu(\text{C}=\text{N}-\text{OH})$: 3446, $\nu_{\text{Ar}}(\text{C}-\text{H})$: 3047, $\nu_{\text{Al}}(\text{C}-\text{H})$: 2879, $\nu(\text{N}-\text{O})$: 940, $\nu(\text{M}-\text{N})$: 560, $\nu(\text{M}-\text{O})$: 540,

İletkenlik $\Lambda_{\text{M}}(\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$: 53

Mağnetik Süsseptibilite μ_{eff} : 2.3 BM, paramağnetik

TGA Su Kaybı

Hesaplanan kayıp su (%): 33-60 °C 1. basamak 2.72 Yarım mol su

60-100 °C 2. basamak 5.45 1 mol su

Toplam: 8.17

Bulunan kayıp su (%): 33-60 °C 1. basamak 2.08 Yarım mol su

60-100 °C 2. basamak 5.30 1 mol su

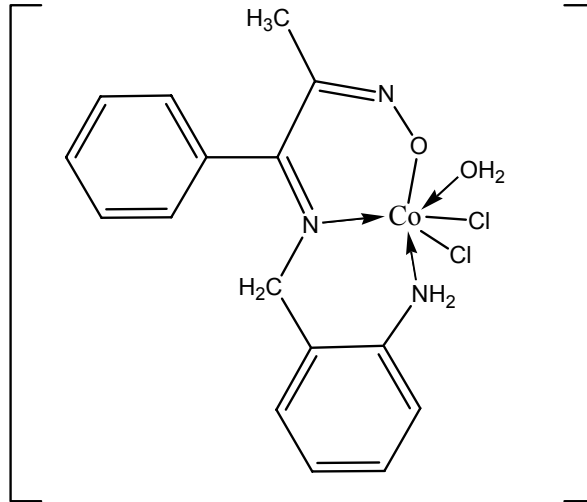
Toplam: 7.38

DTA: 172 °C bozunma noktası, ekzotermik

2.2.8 Dikloroqua{1-(2-Aminobenzilimino)-1-fenil-propan-2-onoksimato}kobalt(III), [CoL²(H₂O)Cl₂]

Bu kompleks için HL² ligandından 5 mmol (1.3366 g) alındı ve 80 mL % 95'lik etanol içerisinde çözüldü. Daha sonra yine mol oranı 1:1 olacak şekilde CoCl₂6H₂O tuzundan 5 mmol (1.1896 g) alınarak yine etanolde çözüldü ve bir damlatma hunisine alındı. Karıştırma işlemine başlamadan önce ligandın pH'sı 6, tuzun ki ise 3.5 olarak ölçüldü. Isıtcılı karıştırıcı üzerinde bulunan ligandın üzerine metal tuzu damla damla 15 dakika içerisinde ilave edildi. İlave eder etmez renk aniden koyu kırmızı olmuş ve pH 3.5 olarak ölçüldü. Reaksiyon devam ederken rengin koyu yeşile doğru döndüğü görülmüşse de 2 saat kadar kaynatıldıktan sonra pH 0.1 M NaOH'in etanoldeki çözeltisi ile 6'ya ayarlandığında rengin tekrar koyu kırmızıya döndüğü gözlemlendi. Bu durumda da 1 saat kaynatmaya devam edildi. Evaporatörde 20 mL'ye kadar azaltılan çözelti içerisinde kompleks çökmeye başladı ve soğuk bir yerde 30 dakika kadar bekletildikten sonra Goach krozesinden açık kahve ürün süzülür ve soğuk etanol ile yıkandı. Etanol ile yeniden kristallendirildi.

Özellikleri: Verim %54 (1.118 g). Kompleks etanol, kloroform, bütanol, metanol, aseton, DMF ve DMSO'da çözünmekte, suda çözünmemektedir. Kompleksin kapalı formülü C₁₆H₁₈ N₃O₂CoCl₂, molekül ağırlığı: 414.17 g/mol'dür.



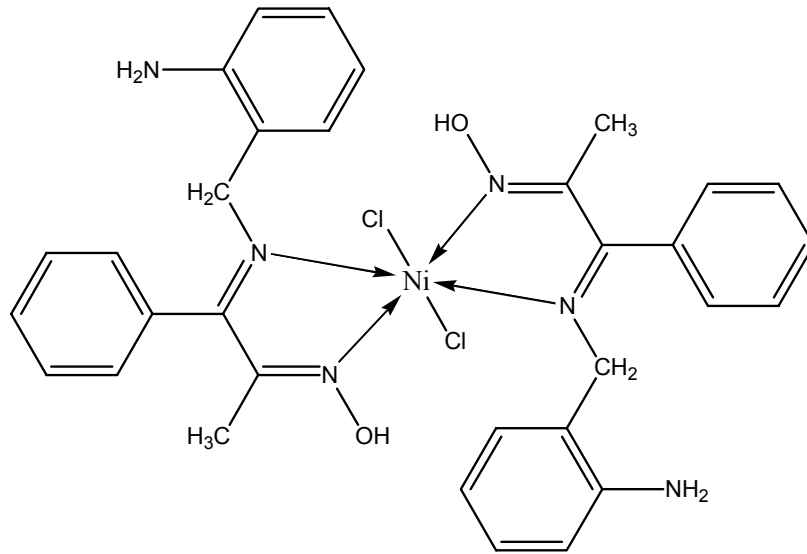
Şekil 2.10 [CoL²(H₂O)Cl₂] kompleksinin yapısı

Bulgular:**Elementel Analiz****Hesaplanan (%):** C,46.40; H, 4.38; N,10.15**Bulunan (%):** C,46.17; H, 4.05; N,9.79**Atomik Absorbsiyon****Hesaplanan (%):** Co: 14.23**Bulunan (%):** Co: 13.65**IR (KBr, cm^{-1}):** $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1611, 1576, $\nu(\text{NH}_2)$: 3180-3230, $\nu_{\text{Ar}}(\text{C}-\text{H})$: 3019, $\nu_{\text{Al}}(\text{C}-\text{H})$: 2870, $\nu(\text{OH}-\text{H}_2\text{O})$: 3400, $\nu(\text{N}-\text{O})$: 941, $\nu(\text{M}-\text{N})$: 580, $\nu(\text{M}-\text{O})$: 540, $\nu(\text{M}-\text{Cl})$: 440,**İletkenlik $\Lambda_{\text{M}}(\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$:** 19**Mağnetik Süsseptibilite μ_{eff} :** Diamagnetik**TGA Su Kaybı****Hesaplanan kayıp su (%):** 102-190 °C 1. basamak 4.35, 1 mol su**Bulunan kayıp su (%):** 102-190 °C 1. basamak 3.33, 1 mol su**DTA:** 258 °C bozunma noktası, ekzotermik

2.2.9 Diklorobis[1-(2-Aminobenzilimino)-1-fenil-propan-2-onoksim]nikel(II), $[\text{Ni}(\text{HL}^2)_2\text{Cl}_2]$

Bu kompleks için HL^2 ligandından 5 mmol (1.3366 g) alındı ve 50 mL % 95'lik etanol içerisinde çözüldü. Daha sonra yine mol oranı 1:1 olacak şekilde $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 5 mmol (1.1885 g) alınarak 30 mL etanolde çözüldü ve bir damlatma hunisine alındı. Karıştırma işlemine başlamadan önce ligandın pH'sı 6, tuzun ki ise 4 olarak ölçüldü. Isıtıcıli karıştırıcı üzerinde bulunan ligandın üzerine metal tuzu damla damla 20 dakika içerisinde ilave edildi. İlave eder etmez renk aniden kırmızı oldu ve pH 4 olarak ölçüldü. Reaksiyon bu durumda 3 saat kadar kaynatıldıktan sonra pH 0.1 M NaOH'in etanoldeki çözeltisi ile 6'ya ayarlandı. Bu durumda da 1 saat kaynatmaya devam edildi. Evaporatörde 20 mL'ye kadar azaltılan çözelti içerisinde kompleks çökmeye başladı ve 1.5 saat kadar soğuk bir yerde bekletildikten sonra Goach krozesinden koyu kırmızı ürün süzülde etil alkolden yeniden kristallendirildi.

Özellikleri: Verim %71 (2.3580 g). Kompleks etanol, kloroform, bütanol, etil asetat, metanol, aseton, DMF ve DMSO'da çözünmekte, suda çözünmemektedir. Kompleksin kapalı formülü $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_2\text{NiCl}_2$, moleköl ağırlığı: 664.25 g/mol'dür.



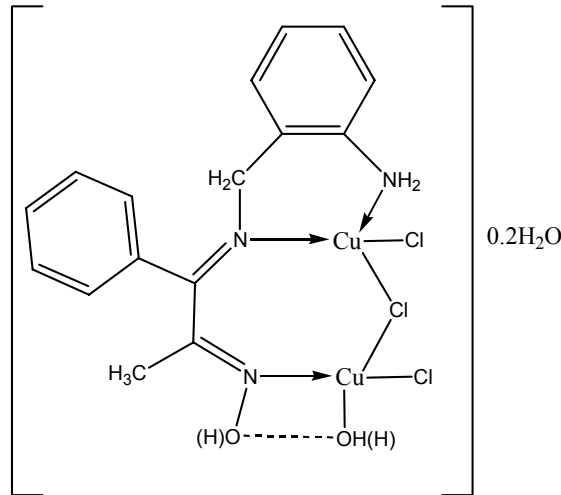
Şekil 2.11 $[\text{Ni}(\text{HL}^2)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin yapısı

Bulgular:**Elementel Analiz****Hesaplanan (%):** C,57.86; H, 5.16; N,12.65**Bulunan (%):** C,56.99; H, 4.66; N,12.01**Atomik Absorbsiyon****Hesaplanan (%):** Ni:8.84**Bulunan (%):** Ni:8.94**IR (KBr, cm^{-1}):** $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1610, 1583, $\nu(\text{NH}_2)$ + $\nu_{\text{Ar}}(\text{C}-\text{H})$: 3050-3100, $\nu_{\text{Al}}(\text{C}-\text{H})$: 2877, $\nu(\text{N}-\text{O})$: 1008, $\nu(\text{M}-\text{N})$: 474, $\nu(\text{M}-\text{O})$ + $\nu(\text{M}-\text{Cl})$: 414, $\nu(\text{OH})$: 3500**İletkenlik $\Lambda_{\text{M}}(\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$:** 3**Mağnetik Süsseptibilite μ_{eff} :** Diamagnetik**DTA:** 241 °C bozunma noktası, ekzotermik

2.2.10 Trikloroaqua{1-(2-Aminobenzilimino)-1-fenil-propan-2-onoksim} dibakır(II) 0.4hidrat, $[\text{Cu}_2(\text{HL}^2)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]0.4\text{H}_2\text{O}$

Bu kompleks için HL^2 ligandından 5 mmol (1.3366 g) alındı ve 50 mL % 95'lik etanol içerisinde çözüldü. Sonra 5 mmol (0.8525 g) $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzundan alınarak 30 mL etanolde çözüldü ve bir damlatma hunisine alındı. Ligandın pH'sı 6, tuzun ki ise 2.5 olarak ölçüldü. Isıtıcılı karıştırıcı üzerinde bulunan ligandın üzerine metal tuzu damla damla 25 dakika içerisinde karıştırılarak ilave edildi. İlave eder etmez renk aniden çok koyu yeşil oldu. Çözeltinin pH'sı 3'e düştü. Çözelti karışımı 6 saat kadar kaynatıldıktan sonra pH 0.1 M NaOH'in etanoldeki çözeltisi ile 6'ya yükseltildi. 1 saat daha kaynatıldı ve yeşil katı çökmesi oldu. Daha sonra evaporatörde 20 mL'ye kadar düşürülen çözelti içerisinde kompleks daha belirgin bir şekilde çökmeye başladı ve soğukta 30 dakika bekletildikten sonra Goach krozesinden koyu yeşil ürün süzülür ve etil alkolden yeniden kristallendirildi.

Özellikleri: Verim %43 (1.121 g). Kompleks etanol, kloroform, bütanol, metanol, aseton, DMF ve DMSO'da çözünmekte, suda çözünmemektedir. Kompleksin kapalı formülü $\text{C}_{16}\text{H}_{18.8}\text{N}_3\text{O}_{2.4}\text{Cu}_2\text{Cl}_3$, molekül ağırlığı: 524.7 g/mol'dür.



Şekil 2.12 $[\text{Cu}_2(\text{HL}^2)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]0.4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı

Bulgular:**Elementel Analiz****Hesaplanan (%):** C,36.59; H, 3.58; N,8.00**Bulunan (%):** C,36.66; H, 3,66; N,7.91**Atomik Absorbsiyon****Hesaplanan (%):** Cu: 24.20**Bulunan (%):** Cu: 24.00**IR (KBr, cm^{-1}):** $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1616, 1575, $\nu(\text{NH}_2)$: 3199, 3271, $\nu_{\text{Ar}}(\text{C}-\text{H})$: 3050, $\nu_{\text{Al}}(\text{C}-\text{H})$: 2879, $\nu(\text{OH}-\text{H}_2\text{O})$: 3357, $\nu(\text{N}-\text{O})$: 1024, $\nu(\text{M}-\text{N})$: 590, $\nu(\text{M}-\text{O})$: 520, $\nu(\text{M}-\text{Cl})$: 432,**İletkenlik $\Lambda_{\text{M}}(\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$:** 25**Mağnetik Süsseptibilite μ_{eff} :** $\mu_{\text{eff}} < 1$ **TGA Su Kaybı**

Hesaplanan kayıp su (%):	51-98 °C	1. basamak 1.37, 0.4 mol su
	98-145 °C	2. basamak 3.43, 1 mol su
		Toplam:4.82

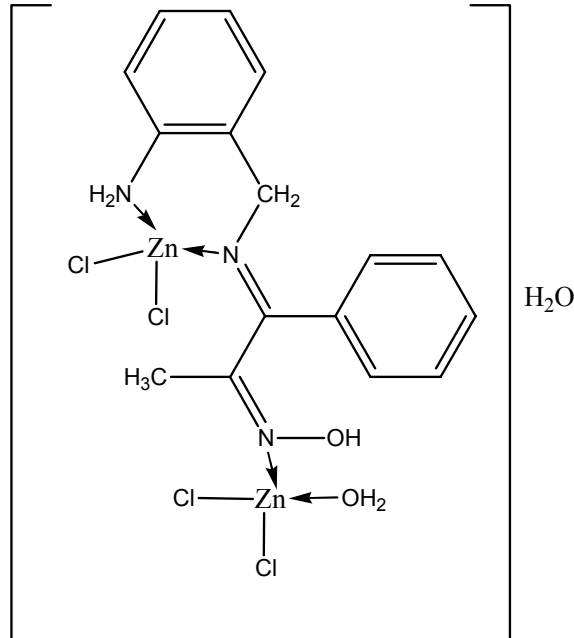
Bulunan kayıp su (%):	51-98 °C	1. basamak 1.25, 0.4 mol su
	98-145 °C	2. basamak 3.75, 1 mol su
		Toplam:5.00

DTA: 150 °C bozunma noktası, ekzotermik

2.2.11 Tetrakloroqua{1-(2-Aminobenzilimino)-1-fenil-propan-2-onoksim}diçinko(II) hidrat, $[Zn_2(HL^2)(H_2O)Cl_4]H_2O$

Bu kompleks için HL^2 ligandından 5 mmol (1.3366 g) alındı ve 50 mL % 95'lik etanol içerisinde çözüldü. Ayrıca 5 mmol (0.6815 g) $ZnCl_2$ tuzundan alınarak 30 mL etanolde çözüldü ve bir damlatma hunisine alındı. Ligandın çözeltisinin pH'sı 6, tuzun ki ise 4 olarak ölçüldü. Isıticılı karıştırıcı üzerinde bulunan ligandın üzerine metal tuzu damla damla 15 dakika içerisinde ilave edildi. İlave eder etmez renk aniden açık sarı olmuş ve pH 4 olarak ölçüldü. Reaksiyon bu durumda 2.5 saat kadar kaynatıldıktan sonra pH 0.1 M NaOH'in etanoldeki çözeltisi ile 6'ya yükseltildi ve 2 saat daha kaynatıldı. Daha sonra evaporatörde 20 mL'ye kadar azaltılan çözelti içerisinde kompleks çökmeye başladı ve soğukta 1 saat kadar bekletildikten sonra Goach krozesinden açık sarı ürün süzüldü ve etil alkolden yeniden kristallendirildi.

Özellikleri: Verim %65 (1.8118 g). Kompleks metanol, aseton, DMF ve DMSO'da çözünmekte, etanol, kloroform ve suda çözünmemektedir. Kompleksin kapalı formülü $C_{16}H_{21}N_3O_3Zn_2Cl_4$, molekül ağırlığı: 575.95 g/mol'dür.



Şekil 2.13 $[Zn_2(HL^2)(H_2O)Cl_4]H_2O$ kompleksinin yapısı

Bulgular:**Elementel Analiz****Hesaplanan (%):** C,33.37; H, 3.68; N,7.30**Bulunan (%):** C,34.23; H, 3.53; N,7.41**Atomik Absorbsiyon****Hesaplanan (%):** Zn: 22.67**Bulunan (%):** Zn: 23.77**IR (KBr, cm⁻¹):** $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1587, 1562 $\nu(\text{NH}_2)$: 3224, 3274, $\nu_{\text{Ar}}(\text{C}-\text{H})$: 3047, $\nu_{\text{Al}}(\text{C}-\text{H})$: 2954, $\nu(\text{OH}-\text{H}_2\text{O})$: 3442, $\nu(\text{N}-\text{O})$: 1018, $\nu(\text{M}-\text{N})$: 500, $\nu(\text{M}-\text{Cl})$: 439, $\nu(\text{M}-\text{O})$: 497, $\nu(\text{C}=\text{N}-\text{OH})$: 3139,**UViletkenlik $\Lambda_{\text{M}}(\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$:** 33**Mağnetik Süsseptibilite μ_{eff} :** Diamağnetik**TGA Su Kaybı**

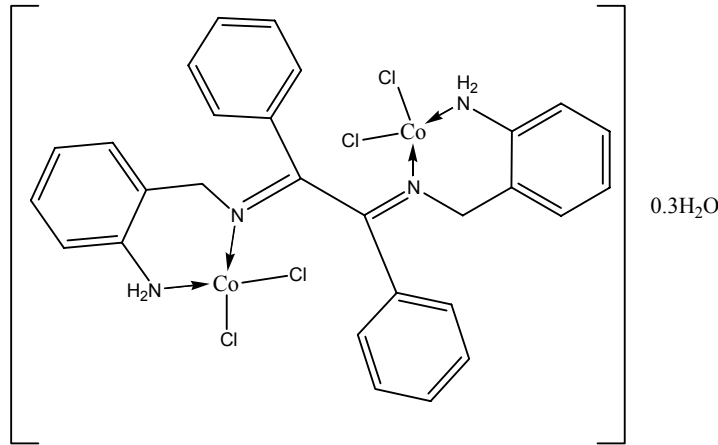
Hesaplanan kayıp su (%):	31.5-102 °C	1. basamak	3.12,	1 mol su
	159-250 °C	2. basamak	3.12,	1 mol su
				Toplam:6.24
Bulunan kayıp su (%):	31.5-102 °C	1. basamak	2.5,	1 mol su
	159-250 °C	2. basamak	2.9,	1 mol su
				Toplam:5.40

DTA: 248 °C bozunma noktası, ekzotermik

2.2.12 Tetrakloro{2,2'-Difenil-1,2,3,4,1'2'3'4'-oktahidro-[2,2']bikinazolinil}dikobalt(II) 0.3hidrat, [Co₂L³Cl₄]0.3H₂O

Bu kompleks için HL³ ligandından 5 mmol (2.0900 g) alındı ve 100 ml % 95'lik etanol ve metanol karışımı içerisinde çözüldü. Ayrıca 5 mmol (1.1896 g) CoCl₂6H₂O tuzundan alınarak 3s0 mL etanolde çözüldü ve bir damlatma hunisine alındı. Ligandın çözeltisinin pH'sı 5.5, tuzun ki ise 3.5 olarak ölçüldü. Isıtıcılı karıştırıcı üzerinde bulunan ligandın üzerine metal tuzu damla damla 25 dakika içerisinde ilave edildi. İlaveden 15 dakika sonra çözeltinin rengi yeşile döndü ve pH 4 olarak ölçüldü. Kaynatmanın 35. dakikasında kompleks siyahlaşmaya başladı ve tüm yeşil renk kayboldu. Reaksiyon bu durumda 8 saat kadar kaynatıldıktan sonra pH 0.1 M NaOH'in etanoldeki çözeltisi ile 6'ya yükseltildi. Bu durumda da 2 saat kaynatmaya devam edildi. Bu süre sonunda evaporatörde 20 mL'ye kadar düşürülen çözelti soğukta 2 saat kadar bekletildikten sonra çöken ürün Goach krozesinden süzülde kahverengi ürün etanol-su (1:1) karışımından yeniden kristallendirildi.

Özellikleri: Verim %38 (1.2980 g). Kompleks etanol, kloroform, metanol, aseton, DMF ve DMSO'da çözünmekte, suda çözünmemektedir. Kompleksin kapalı formülü C₂₈H_{26.6} N₄O_{0.3}Co₂Cl₄, moleköl ağırlığı: 683.2 g/mol'dür.



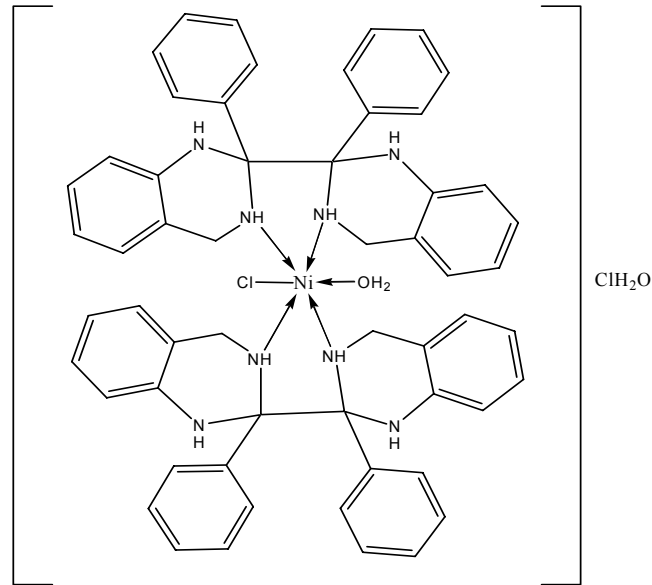
Şekil 2.14 [Co₂L³Cl₄]0.3H₂O kompleksinin yapısı

Bulgular:**Elementel Analiz****Hesaplanan (%):** C,49.20; H, 3.89; N,8.20**Bulunan (%):** C,50.21; H, 3.87; N,8.52**Atomik Absorbsiyon****Hesaplanan (%):** Co: 17.24**Bulunan (%):** Co: 16.30**IR (KBr, cm^{-1}):** $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1599, 1583, $\nu(\text{NH}_2)$: 3157-3180, $\nu_{\text{Ar}}(\text{C}-\text{H})$: 3055, $\nu_{\text{Al}}(\text{C}-\text{H})$: 2860, $\nu(\text{OH}-\text{H}_2\text{O})$: 3419, $\nu(\text{M}-\text{N})$: 563, $\nu(\text{M}-\text{Cl})$: 430**İletkenlik $\Lambda_{\text{M}}(\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$:** 28**Mağnetik Süsseptibilite μ_{eff} :** 1.89 BM paramağnetik**TGA Su Kaybı****Hesaplanan kayıp su (%):** 50-90 °C 1. basamak 0.79, 0.3 mol su**Bulunan kayıp su (%):** 50-90 °C 1. basamak 0.83, 0.3 mol su**DTA:** 179 °C bozunma noktası, ekzotermik

2.2.13 Kloroquabis{2,2'-Difenil-1,2,3,4,1'2'3'4'-oktahidro-[2,2']bikinazolinil}nikel(II) klorür hidrat, $[\text{Ni}(\text{L}^3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{ClH}_2\text{O}$

Bu kompleks için HL^3 ligandından 5 mmol (2.0900 g) alındı ve 100 ml % 95'lik etanol ve metanol karışımı içerisinde çözüldü. Bir beherde 5 mmol (1.1885 g) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu 30 mL etanolde çözülmüş ve bir damlatma hunisine alındı. Ligandın pH'sı 5.5, tuzun ki ise 4 olarak ölçüldü. Isıtıcılı karıştırıcı üzerinde bulunan ligandın üzerine metal tuzu damla damla 20 dakika içerisinde karıştırılarak ilave edildi. İlaveden 5 dakika sonra renk bej 20. dakika sonra açık kahve 1. saat sonunda koyu kahve oldu. pH ise 4 olarak ölçüldü. Reaksiyon bu durumda 7 saat kadar kaynatıldıktan sonra pH 0.1 M NaOH'in etanoldeki çözeltisi ile 6'ya yükseltildi. Baz ilavesi ile renk koyu kırmızı-siyahi bir görünüm aldı. Bu durumda da 3 saat kaynatmaya devam edildi. Evaporatörde 20 mL'ye kadar azaltılan çözelti içerisinde kompleks çökmeye başladı ve soğukta 1 saat kadar bekletildikten sonra Goach krozesinden koyu kırmızı ürün süzüldü ve etanol-su (1:1) karışımından yeniden kristallendirildi.

Özellikleri: Verim %55 (1.3787 g). Kompleks etanol, kloroform, metanol, aseton, etil asetat, DMF ve DMSO'da çözünmekte, suda çözünmemektedir. Kompleksin kapalı formülü $\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_2\text{NiCl}_2$, molekül ağırlığı: 1002.70 g/mol'dür



Şekil 2.15 $[\text{Ni}(\text{L}^3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{ClH}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı

Bulgular:**Elementel Analiz****Hesaplanan (%):** C,67.08; H, 5.63; N,11.18**Bulunan (%):** C,66.43; H, 4.10; N,10.61**Atomik Absorbsiyon****Hesaplanan (%):** Ni: 5.85**Bulunan (%):** Ni: 5.35**IR (KBr, cm^{-1}):** (NH): 3248, $\nu(\text{OH-H}_2\text{O})$: 3400 yayvan, $\nu_{\text{Ar}}(\text{C-H})$: 3053, $\nu_{\text{Al}}(\text{C-H})$: 2870, $\nu(\text{M-N})$: 560, $\nu(\text{M-Cl})$: 455**İletkenlik $\Lambda_{\text{M}}(\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$:** 48**Mağnetik Süsseptibilite μ_{eff} :** 3.38 BM paramağnetik**TGA Su Kaybı**

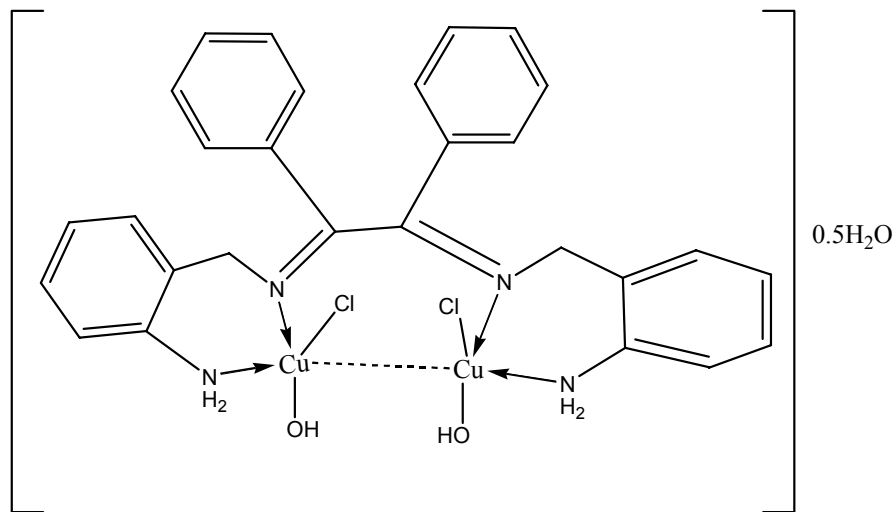
Hesaplanan kayıp su (%):	43-98 °C	1. basamak 1.80,	1 mol su
	98-189 °C	2. basamak 1.80,	1 mol su
			Toplam:3.60
Bulunan kayıp su (%):	43-98 °C	1. basamak 1.67,	1 mol su
	98-189 °C	2. basamak 1.67,	1 mol su
			Toplam:3.34

DTA: 158 °C bozunma noktası, ekzotermik

2.2.14 Diklorodihidroksobis(2,2'-Difenil-1,2,3,4,1',2',3',4'-oktahidro-[2,2']bikinazolinil)dibakır(II) 0.5hidrat, $[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{OH})_2\text{Cl}_2]0.5\text{H}_2\text{O}$

Bu kompleks için HL^3 ligandından 5 mmol (2.0900 g) alındı ve 100 mL % 95'lik etanol ve metanol karışımı içerisinde çözüldü. Bir başka kaptaki 5 mmol (0.8525 g) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzundan alınarak 30 mL etanolde çözüldü ve bir damlatma hunisine alındı. Karıştırma işlemine başlamadan önce ligandın pH'sı 5.5, tuzun ki ise 2.5 olarak ölçüldü. Isıtıcı karıştırıcı üzerinde bulunan ligandın üzerine metal tuzu damla damla 10 dakika içerisinde ilave edildi. İlaveden 12 dakika sonra renk yeşil oldu. pH ise 5 olarak ölçüldü. Kaynatmanın 20. dakikasında çözelti iyice koyu yeşil olmaya başladı ve 1. saat sonunda siyaha yakın koyu yeşil oldu. Kaynatmanın 2. saatinde renk koyu kırmızı ve pH 5 olarak ölçüldü. Reaksiyon bu durumda 5 saat kadar kaynatıldıktan sonra pH 0.1 M NaOH'in etanoldeki çözeltisi ile 6'ya yükseltildi. Bu durumda da 3 saat kaynatmaya devam edildi. Evaporatörde 20 mL'ye kadar azaltılan çözelti içerisinde kompleks çökmeye başladı ve soğukta 1 saat kadar bekletildikten sonra Goach krozesinden siyah ürün süzülür ve etanol-su (1:1) karışımından yeniden kristallendirildi.

Özellikleri: Verim %46 (0.7579 g). Kompleks etanol, kloroform, metanol, aseton, DMF ve DMSO'da çözünmekte, suda çözünmemektedir. Kompleksin kapalı formülü $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_{2.5}\text{Cu}_2\text{Cl}_2$, molekül ağırlığı: 659.08 g/mol'dür



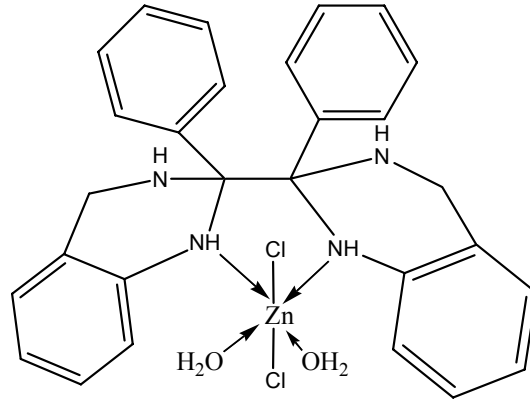
Şekil 2.16 $[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{OH})_2\text{Cl}_2]0.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı

Bulgular:**Elementel Analiz****Hesaplanan (%):** C,51.00; H, 4.40; N,8.49**Bulunan (%):** C,52.11; H, 3.84; N,8.35**Atomik Absorbsiyon****Hesaplanan (%):** Cu: 19.27**Bulunan (%):** Cu: 20.00**IR (KBr, cm^{-1}):** $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1610, 1581, $\nu(\text{NH}_2)$: 3346-3348, $\nu_{\text{Ar}}(\text{C}-\text{H})$: 3058, $\nu_{\text{Al}}(\text{C}-\text{H})$: 2860, $\nu(\text{O}-\text{H})$: 3600, $\nu(\text{M}-\text{N})$: 475, $\nu(\text{M}-\text{Cl})$: 418**İletkenlik $\Lambda_{\text{M}}(\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$:** 19**Mağnetik Süsseptibilite μ_{eff} :** 1.19 paramağnetik**TGA Su Kaybı****Hesaplanan kayıp su (%):** 40-70 °C 1. basamak 1.36, 0.5 mol su**Bulunan kayıp su (%):** 40-70 °C 1. basamak 1.50, 0.5 mol su**DTA:** 200 °C bozunma noktası, 354 °C erime noktası, ekzotermik

2.2.15 Diklorodiaqua{2,2'-Difenil-1,2,3,4,1'2'3'4'-oktahidro-[2,2']bikinazolinil}çinko(II), [ZnL³(H₂O)₂Cl₂]

Bu kompleks için HL³ ligandından 5 mmol (2.0900 g) alındı ve 100 ml % 98'lik etanol ve metanol karışımı içerisinde çözüldü. Bir başka beherde 5 mmol (0.6815 g) ZnCl₂ tuzundan alınarak 30 mL etanolde çözüldü ve bir damlatma hunisine alınmıştır. Ligandın pH'sı 5.5, tuzun ki ise 4 olarak ölçüldü. Isıticılı karıştırıcı üzerinde bulunan ligandın üzerine metal tuzu damla damla 15 dakika içerisinde ilave edildi. İlaveden 15 dakika sonra renk sarı oldu. pH ise 4 olarak ölçüldü. Reaksiyon bu durumda 3 saat kadar kaynatıldıktan sonra pH 0.1 M NaOH'in etanoldeki çözeltisi ile 6'ya yükseltildi. Bu durumda da 3 saat kaynatmaya devam edildi. Evaporatörde 20 mL'ye kadar azaltılan çözelti içerisinde kompleks çökmeye başladı ve soğukta 1 saat kadar bekletildikten sonra Goach krozesinden sarısı ürün süzüldü ve etanol-su (1:1) karışımından yeniden kristallendirildi.

Özellikleri: Verim %66 (0.9749 g). Kompleks benzen, DMF ve DMSO'da çözünmekte, suda çözünmemektedir. Kompleksin kapalı formülü C₂₈H₃₀N₄O₂ZnCl₂, molekül ağırlığı: 590.86 g/mol'dür



Şekil 2.17 [ZnL³(H₂O)₂Cl₂] kompleksinin yapısı

Bulgular:**Elementel Analiz****Hesaplanan (%):** C,56.92; H, 5.12; N,9.48**Bulunan (%):** C,56.65; H, 4.42; N,9.35**Atomik Absorbsiyon****Hesaplanan (%):** Zn: 11.05**Bulunan (%):** Zn: 11.13**IR (KBr, cm^{-1}):** $\nu_{\text{Ar}}(\text{C-H})$: 3028, $\nu_{\text{Al}}(\text{C-H})$: 2856, $\nu(\text{OH-H}_2\text{O})$: 3500, $\nu(\text{M-N})$: 495, $\nu(\text{M-Cl})$: 432, $\nu(\text{N-H})$: 3332.**İletkenlik $\Lambda_{\text{M}}(\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$:** 1**Mağnetik Süsseptibilite μ_{eff} :** diamagnetik,**TGA Su Kaybı**

Hesaplanan kayıp su (%):	90-148 °C	1. basamak 3.05,	1 mol su
	148-230 °C	2. basamak 3.05,	1 molsu
			Toplam:6.10
Bulunan kayıp su (%):	90-148 °C	1. basamak 2.08,	1 mol su
	148-230 °C	2. basamak 3.75,	1 molsu
			Toplam:5.83

DTA: 189 °C bozunma noktası, 241 °C erime, endotermik

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapısında hem imin hem de oksim içeren ligandlar ve onların metal komplekslerinin sentezlenmesi amacı ile yapılan bu çalışmada literatürde kaydı bulunmayan 3 yeni ligand ve bunların 11 yeni metal kompleksi elde edilmiştir. Diasetilmonoksim ve α -isonitrosopropiyofenonmonoksimleri, 2-aminobenzilamin bileşiği ile reaksiyona sokularak yeni iminooksim ligandları elde edilmiştir. Yine 2-aminobenzilamin ile benzilin tepkimesi sonucunda bir imin ligandı beklerken bir kinazolinil yapısı elde edilmiştir. Bu üç ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri ile kompleksleri sentezlenmiştir. HL¹ ligandının Zn(II) ile reaksiyonundan metal kompleksi elde edilememiş ve ligandın yapısı bozulmuştur ve 2-aminobenzilamin ile metalin kompleksi olarak karşımıza çıkmıştır. Ligandların yapıları; FTIR, 1H-NMR, ¹³C-NMR, (ayrıca HMBC, DEPT ve APT teknikleri kullanılmıştır) spektroskopik yöntemler ve elementel analiz teknikleri ile, komplekslerin yapıları; FT-IR, AAS, elementel analiz, DTA-TG, manyetik süsseptibilite ve iletkenlik ölçümleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak ligandlar ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin adları aşağıda toplu halde verilmiştir.

3-(2-Aminobenzilimino)bütan-2-onoksim (HL¹)

1-(2-Aminobenzilimino)-1-fenil-propan-2-onoksim (HL²)

2,2'-Difenil-1,2,3,4,1'2'3'4'-oktahidro-[2,2']bikinazolinil (L³)

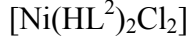
Dikloro aqua {3-(2-Aminobenzilimino)bütan-2-onoksim}kobalt(II) 0.5 hidrat,
[Co(HL¹)(H₂O)Cl₂]0.5H₂O

Diklorobis {3-(2-Aminobenzilimino)bütan-2-onoksim}nikel(II) hidrat,
[Ni(HL¹)₂Cl₂]H₂O

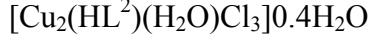
Aqua {3-(2-Aminobenzilimino)bütan-2-onoksimoto}bakır(II) klorür 0.5 hidrat,
[CuL¹(H₂O)]Cl0.5H₂O

Dikloro aqua {1-(2-Aminobenzilimino)-1-fenil-propan-2-onoksimoto}kobalt(III),
[CoL²(H₂O)Cl₂]

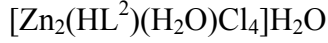
Diklorobis[{1-(2-Aminobenzilimino)-1-fenil-propan-2-onoksim} nikel(II),



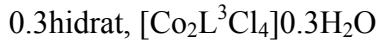
Trikloroaqua {1-(2-Aminobenzilimino)-1-fenil-propan-2-onoksim} dibakır(II) 0.4hidrat,



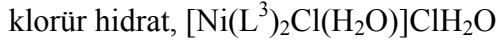
Tetrakloroaqua {1-(2-Aminobenzilimino)-1-fenil-propan-2-onoksim} diçinko(II) hidrat,



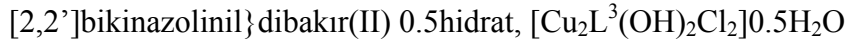
Tetrakloro {2,2'-Difenil-1,2,3,4,1'2'3'4'-oktahidro-[2,2']bikinazolinil} dikobalt(II)



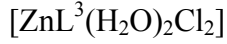
Kloroaquabis {2,2'-Difenil-1,2,3,4,1'2'3'4'-oktahidro-[2,2']bikinazolinil} nikel(II)



Diklorodihidroksa {2,2'-Difenil-1,2,3,4,1'2'3'4'-oktahidro-



Diklorodiaqua {2,2'-Difenil-1,2,3,4,1'2'3'4'-oktahidro-[2,2']bikinazolinil} çinko(II),



3.1 Erime Noktası, Renk, Verim ve Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen 14 bileşiğin erime noktaları, renkleri, verimleri ve elementel analiz değerleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1'de görüldüğü üzere verimlerin dağılım aralığı %38 - %85'dir. En düşük verim $[\text{Co}_2\text{L}^3\text{Cl}_4]0.3\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinde, en yüksek verim ise (HL^2) ligandının sentezinde gerçekleşmiştir. Komplekslerin erime noktaları çoğunlukla ligandlarınkinden yüksek çıkmıştır. Ligandların erime aralığı 147-195°C arasında iken komplekslerinki 150-354°C arasında olmuştur.

Sentezlenen 14 bileşiğin C, H ve N miktarları hesaplanarak Çizelge 3.1'de verilmiştir. Bileşiklerin karbon miktarlarının dağılım aralığı %33.37-%80.35, hidrojeninki %3.52-%7.37, azotunki, %7.30-%20.47 arasında hesaplanmıştır.

Çizelge 3.1 Ligand ve komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları

Bileşikler	Mol. Kütleşi g/mol	Renk	EN °C	Verim %	Bulunan (Hesaplanan) %		
					C	H	N
C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O (HL ¹)	205	Beyaz	147-	77	64.57	7.46	20.56
			148		(64.37)	(7.37)	(20.47)
C ₁₁ H ₁₇ N ₃ O _{2.5} Co Cl ₂ [Co(HL ¹)(H ₂ O)Cl ₂]0.5H ₂ O	361	Koyu yeşil	229 ^d	65	37.63	4.73	11.85
					(36.57)	(4.71)	(11.63)
C ₂₂ H ₃₂ N ₆ O ₃ Ni Cl ₂ [Ni(HL ¹) ₂ Cl ₂]H ₂ O	557	Kahverengi	296 ^d	53	48.57	5.08	14.85
					(47.43)	(5.61)	(15.08)
C ₁₁ H ₁₇ N ₃ O _{2.5} CuCl [CuL ¹ (H ₂ O)]Cl0.5H ₂ O	330	Koyu Yeşil	172 ^d	48	39.48	4.14	13.01
					(40.00)	(5.15)	(12.72)
C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O (HL ²)	267	Beyaz	134-	84	71.85	6.92	15.77
			135		(71.89)	(6.41)	(15.72)
C ₁₆ H ₁₈ N ₃ O ₂ Co Cl ₂ [CoL ² (H ₂ O)Cl ₂]	414	Açık kahverengi	258 ^d	54	46.17	4.05	9.79
					(46.40)	(4.38)	(10.15)
C ₃₂ H ₃₄ N ₆ O ₂ Ni Cl ₂ [Ni(HL ²) ₂ Cl ₂]	664	Koyu kırmızı	241 ^d	71	56.99	4.66	12.01
					(57.86)	(5.16)	(12.65)
C ₁₆ H _{18.8} N ₃ O _{2.4} Cu ₂ Cl ₃ [Cu ₂ (HL ²)(H ₂ O)Cl ₃]0.4H ₂ O	524	Koyu yeşil	150 ^d	43	36.66	3.66	7.91
					(36.59)	(3.58)	(8.00)
C ₁₆ H ₂₂ N ₃ O ₄ Zn ₂ Cl ₃ [Zn ₂ (HL ²)(H ₂ O)Cl ₄]H ₂ O	576	Açık sarı	248 ^d	65	34.23	3.53	7.41
					(33.37)	(3.68)	(7.30)
C ₂₈ H ₂₆ N ₄ (L ³)	418	Beyaz	192-	73	79.60	7.76	13.31
			195		(80.35)	(6.26)	(13.39)
C ₂₈ H _{26.6} N ₄ O _{0.3} Co ₂ Cl ₄ [Co ₂ L ³ Cl ₄]0.3H ₂ O	683	Kahverengi	179 ^d	38	50.21	3.87	8.52
					(49.20)	(3.89)	(8.20)
C ₅₆ H ₅₆ N ₈ O ₂ Ni Cl ₂ [Ni (L ³) ₂ Cl(H ₂ O)]ClH ₂ O	1002	Koyu kırmızı	158 ^d	55	66.43	4.10	10.61
					(67.08)	(5.63)	(11.18)
C ₂₈ H ₂₉ N ₄ O _{2.5} Cu ₂ Cl ₂ [Cu ₂ L ³ (OH) ₂ Cl ₂]0.5H ₂ O	659	siyah	200 ^d	46	52.11	3.84	8.35
			354		(51.00)	(4.40)	(8.49)
C ₂₈ H ₃₀ N ₄ O ₂ Zn Cl ₂ [ZnL ³ (H ₂ O) ₂ Cl ₂]	590	sarı	189 ^d	66	56.65	4.42	9.35
			241		(56.92)	(5.12)	(9.48)

d:Bozunma noktaları

analiz sonucu bulunan karbon, hidrojen ve azot miktarları aynı çizelgede verilmiştir.

3.2 FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen 14 bileşiğin kırmızı ötesi (IR) spektrumları değerlendirilerek toplu halde Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Oksimlerde serbest OH; $3650-3500\text{ cm}^{-1}$ ’de, O-H gerilmesi eğer O—H—X bağı oluşmuş ise daha düşük frekansta, $1685-1650\text{ cm}^{-1}$ ’de C=N gerilmesi (konjuge değilse zayıf, halkalı ise karbonil bileşiklerine benzer), $960-930\text{ cm}^{-1}$ ’de N-O gerilmesine ait pikler görülmektedir. İminlerde R-C=N grubuna ait C=N gerilmesine ait pikin 1670 cm^{-1} ’de, Ar-C=N- (konjuge C=N gerilmesine ait pik, C=C gerilmesine yakın olduğu için belirsiz olabilmektedir) grubunun C=N gerilmesine ait pikin 1620 cm^{-1} ’de görüldüğü belirtilmektedir (Erdik, 1993).

HL¹ ve HL² ligandlarında iki ayrı C=N grubu bulunmaktadır. Biri oksim (C=N-OH) grubu bulunduran $\nu(\text{C=N})$, diğeri ise azometin grubu bulunduran $\nu(\text{C=N})$ yapısıdır.

Ligandlarda oksim grubunun C=N gerilmesi $1610-1630\text{ cm}^{-1}$ ’de, azometin grubuna ait C=N gerilmesi ise $1590-1615\text{ cm}^{-1}$ ’de iki ayrı keskin pik halinde görülmüştür. Komplekslerde oksim grubuna ait C=N gerilimi $1587-1617\text{ cm}^{-1}$ aralığında, azometin grubuna ait C=N gerilimi ise $1519-1583\text{ cm}^{-1}$ ’de görülmüştür. Kompleks oluşumunda piklerin zayıf alana kayması, metal iyonlarının azot atomları üzerinden koordinasyona girdiğini gösterir (Djebbar-Sid, et al., 1997; El-Ayaan, et al., 2003; Sönmez, 2004; Şekerci ve Sönmez, 2004; Reddy and Reddy, 2000).

Ligandlarda O-H gerilmesine ait pikler $3385-3390\text{ cm}^{-1}$ ’de geniş bandlar halinde gözlenmiştir. Metal komplekslerinde ise O-H pikleri $3400-3600\text{ cm}^{-1}$ ’e kaymıştır. Bu değerlerin, oksim OH’ının yaptığı hidrojen köprülerinin bozulmasından ve kristal sularından ileri geleceği kanaatindeyiz (Djebbar-Sid, et al., 1997; Sönmez, 2004; Sarkar and Dey, 2005; Lee, et al., 2003).

Ligandlarda aromatik C-H gerilme titreşimleri $3022-3040\text{ cm}^{-1}$ ’de, alifatik C-H gerilme titreşimleri $2851-2904\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenmiştir. Komplekslerde ise bu titreşimler

sırası ile 3019-3058 cm^{-1} 'de ve 2850-2954 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. Aromatik ya da alifatik olsun C-H grupları koordinasyona katılmadıklarından çok fazla bir kayma beklemememiz gerekir(Şekerci ve Sönmez, 2004).

Çizelge 3.2 Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin FT-IR Spektrum Değerleri

B.N	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{Ar}}(\text{CH})$	$\nu_{\text{Al}}(\text{CH})$	$\nu(\text{OH}-\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{MN})$	$\nu(\text{MO})$	$\nu(\text{MCl})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{NO})$
1	1610 1590	3270 3300	3035	2851	3390	-	-	-	-	955
2	1617 1579	3095 3180	3041	2850	3417	491	491	450	-	1030
3	1609 1519	3500 3520	3051	2877	3500	671	478	416	-	1029
4	1612 1564	3199 3278	3047	2879	3446	560	540	-	-	940
5	1630 1615	3210 3300	3040	2860	3385	-	-	-	-	960
6	1611 1576	3180 3230	3019	2870	3400	580	540	440	-	941
7	1610 1583	3050 3100	3050	2877	3500	474	414	414	-	1008
8	1616 1575	3199 3271	3050	2879	3357	590	520	432	-	1024
9	1587 1562	3224 3274	3047	2954	3442	500	497	439	-	1018
10	-	-	3022	2904	-	-	-	-	3413	-
11	1599 1583	3157 3180	3055	2860	3419	563	-	430	-	-
12	-	-	3053	2870	3400	560	-	455	3248	-
13	1610 1581	3346 3348	3058	2860	3600	475	-	418	-	-
14	-	-	3028	2856	3500	495	-	432	3332	-

Bileşik No B.N	Bileşik	Bileşik No B.N	Bileşik
1	(HL ¹)	8	[Cu ₂ (HL ²)(H ₂ O)Cl ₃]0.4H ₂ O
2	[Co(HL ¹)(H ₂ O)Cl ₂]0.5H ₂ O	9	[Zn ₂ (HL ²)(H ₂ O)Cl ₄]H ₂ O
3	[Ni(HL ¹) ₂ Cl ₂]H ₂ O	10	(L ³)
4	[CuL ¹ (H ₂ O)Cl]0.5H ₂ O	11	[Co ₂ L ³ Cl ₄]0.3H ₂ O
5	(HL ²)	12	[Ni(L ³) ₂ Cl(H ₂ O)]ClH ₂ O
6	[CoL ² (H ₂ O)Cl ₂]	13	[Cu ₂ L ³ (OH) ₂ Cl ₂]0.5H ₂ O
7	[Ni(HL ²) ₂ Cl ₂]	14	[ZnL ³ (H ₂ O) ₂ Cl ₂]

Ligandlarda N-O grubuna ait gerilme titreşimleri 955-960 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Komplekslerde ise N-O grubunun koordinasyona katıldığı bileşiklerde gerilme titreşimleri 940-941 cm⁻¹'de, N-O grubunun koordinasyona katılmadığı bileşiklerde ise gerilme titreşimleri 1008-1030 cm⁻¹'de gözlenmiştir. 1. durum oksim azotunun koordinasyona girdiğinin işaretidir (Djebbar-Sid, et al., 1997; El-Ayaan, et al., 2003).

Komplekslerde metal-heteroatom bağlarına ait IR bandlarının dağılım aralığı metal-azot (M-N) bağları için titreşim bandları 474-671 cm⁻¹'de, metal-oksijen (M-O) bağları için 478-540 cm⁻¹'de ve metal-klor (M-Cl) bağları için 414-455 cm⁻¹'de gözlemlendi. Bu piklerin ligand IR'lerinde görülmemesi komplekslerde ortaya çıkması metal atomlarının azot ve oksijenden bağlandığını ayrıca klorürlerinde koordinasyona girdiğini göstermektedir (Reddy and Reddy, 2000; Sönmez, 2004; Şekerci ve Sönmez, 2004; Chikate and Padhye, 2005; Sarkar and Dey, 2005; Urena, et al., 2000).

Ligandlarda NH₂ grubuna ait titreşim bandları 3210-3300 cm⁻¹ arasında gözlenirken komplekslerde 3050-3500 cm⁻¹ aralığında çeşitli değerlerde ortaya çıktı. Her komplekse ait NH₂ gerilme titreşimleri Çizelge 4.2'de toplu halde gösterilmektedir (Chikate and Padhye, 2005; Siddalingaiah and Sunil, 2001).

L^3 ligandında 3413 cm^{-1} 'de tespit edilen N-H grubuna ait gerilme titreşimi komplekslerde 3248 ve 3332 cm^{-1} 'de gözlenmesi kimi kompleks yapılarda halkanın açılarak imino grubuna dönüştüğü ve NH_2 grubunun serbest kaldığını gösterir (Naik, et al., 2002).

3.3 Mağnetik Süsseptibilite, İletkenlik ve AAS Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Mağnetik süsseptibilite ölçümleri komplekslerin geometrik yapıları hakkında bilgi vermektedir. Komplekslere ait AAS, mağnetik süsseptibilite ve iletkenlik ölçüm sonuçları Çizelge 3.3'de toplu halde verilmiştir.

$[Co(HL^1)(H_2O)Cl_2]0.5H_2O$ kompleksinin Gouy metodu ile $Hg[Co(SCN)_2]$ kalibrasyonu ile yapılan mağnetik süsseptibilite analizi sonucunda μ_{eff} değeri 0.78 ve ikinci ölçümde 0.86 B.M. olarak tespit edilmiştir. Bu rakamlar kompleksteki kobaltın kısmen Co^{3+} olduğunu göstermektedir. Bu sonuç bize Co^{2+} 'nin reaksiyon ortamında Co^{3+} 'e yükseltgendiğini ancak Co^{2+} veya Co^{3+} durumunda ve düşük spin halinde olduğunu göstermektedir. Başka bir deyişle μ_{eff} değerleri ligandın etkisinden kaynaklanmaktadır diyebiliriz. Çünkü oktahedral yüksek spin Co^{3+} ve Co^{2+} komplekslerinde μ_{eff} değeri $5.40-3.83$ B.M. civarında çıkmaktadır. Bizim bulduğumuz değer bir ortaklanmamış elektrona bile karşılık gelmediğinden bu durumda bulunan değerlere göre bu metalin diamagnetik olduğunu söyleyebiliriz. Bu durumda bu metal d^6 yapısında ve tüm elektronlar çiftleşmiş haldedir. Bu da gösterir ki bu kompleks kuvvetli alan ve oktahedral bir geometriye sahiptir (Chikate and Padhye, 2005; Sarkar and Dey, 2005; Guilan, et al., 1998; Şekerci ve Sönmez, 2003).

$[Ni(HL^1)_2Cl_2]H_2O$ kompleksinin Gouy metodu ile yapılan mağnetik süsseptibilite analizi sonucunda μ_{eff} değeri 0 olarak tespit edilmiştir. Bu değere göre metalin diamagnetik yapıda olduğunu söyleyebiliriz. Bu durumda bu metal d^8 yapısında ve elektronlar çiftleşmiş haldedir. Bu da gösterir ki bu kompleks düşük spinli ve muhtemelen tetragonal bir yapı arz etmektedir (Chandra, 2004; Naik, 2002; Temel, 2004).

$[CuL^1(H_2O)]Cl0.5H_2O$ kompleksinin Gouy metodu ile yapılan mağnetik süsseptibilite analizi sonucunda μ_{eff} değeri 2.3 B.M. olarak tespit edilmiştir. Bu

durumda bulunan değerlere göre bu metal d^9 yapısında ve kompleks zayıf veya kuvvetli alan kompleksi olabilir (Boybay ve Şekerci, 2002; Chikate and Padhye, 2005; El-Shekeil, et al., 2001).

$[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ kompleksinin Gouy metodu ile yapılan manyetik süsseptibilite analizi sonucunda μ_{eff} değeri 0.77 B.M. olarak tespit edilmiştir. Bu değer HL^1 ligandının kobalt kompleksinde elde edilen değere çok yakındır. Bu rakam kompleksteki kobaltın Co^{3+} olduğunu göstermez. Bu sonuç bize Co^{2+} 'nin reaksiyon ortamında çoğunlukla Co^{3+} 'ye dönüştüğünü göstermektedir. Oktahedral yüksek spin Co^{3+} komplekslerinde μ_{eff} değeri 5.40 civarında çıkmaktadır. 0.77 B.M. değeri bir ortaklanmamış elektrona bile karşılık gelmediğinden bu durumda bulunan değerlere göre bu metalin diamagnetik olduğunu söyleyebiliriz. Bu durumda bu metal d^6 yapısında ve elektronlar çiftleşmiş haldedir. 0.77 B.M. değeri metalden liganda aktarılan elektronlar tarafından meydana getirildiğini söyleyebiliriz. (Chikate and Padhye, 2005; Sarkar and Dey, 2005; Şekerci ve Sönmez, 2003)..

$[\text{Ni}(\text{HL}^2)_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin Gouy metodu ile yapılan manyetik süsseptibilite analizi sonucunda μ_{eff} değeri 0 olarak tespit edilmiştir. Bu değer HL^1 ligandının nikel kompleksinde elde edilen değer ile aynıdır. Buna göre bu metalin diamagnetik olduğunu literatüre göre söyleyebiliriz. Bu durumda bu metal d^8 yapısında ve elektronlar çiftleşmiş haldedir. (Chandra and Sangeetika 2004; Naik et al., 2002; Temel vd., 2004).

$[\text{Cu}_2(\text{HL}^2)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]0.4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin Gouy metodu ile yapılan manyetik süsseptibilite analizi sonucunda μ_{eff} değeri beklenmedik bir şekilde 0 olarak bulunmuştur. Bu değer de bu kompleksin diamagnetik olduğunu gösterir. Diğer analizlerde dikkate alındığında bu komplekste iki metalin var olduğu ve bu metaller arasında bir klor atomu olabileceği ve iki bakır arasında köprü vazifesi gördüğü ya da Cu-Cu bağının olduğu böylelikle μ_{eff} değerinin bu yüzden 0 çıktığını söyleyebiliriz. Dimerik yapıdaki her bakır atomunun koordinasyon sayısı 4 olduğundan tetrahedral yapıda olduğu önerilebilir (Turan, 2003; Yılmaz vd., 1999).

$[\text{Zn}_2(\text{HL}^2)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4]\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde çinko metali d^{10} yapısında olduğu için diğer analiz sonuçlarına göre sp^3 tetrahedral yapıda olduğu söylenilebilir.

$[\text{Co}_2\text{L}^3\text{Cl}_4]0.3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin Gouy metodu ile yapılan mağnetik süsseptibilite analizi sonucunda μ_{eff} değeri 1.89 B.M. yani paramağnetik olarak sonuğlanmıştır. Co^{2+} d^7 yapısının 1.91-2.71 B.M. ve 4 koordinasyonlu bağlanmayla kare düzlem olduğunu desteklemektedir (Cupertiono, et al., 2001; Chikate and Padhye, 2005; Sarkar and Dey, 2005).

$[\text{Ni}(\text{L}^3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{ClH}_2\text{O}$ kompleksinin Gouy metodu ile yapılan mağnetik süsseptibilite analizi sonucunda μ_{eff} değeri 3.38 B.M. yani paramağnetik olarak sonuğlanmıştır. Bu da gösterir ki bu madde yüksek spinli ortaklanmamış iki elektrona sahiptir ve oktahedral bir yapıya sahiptir (Levent vd., 2004; Bromberg, et al., 1984; Sarkar and Dey, 2005).

$[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{OH})_2\text{Cl}_2]0.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin Gouy metodu ile yapılan mağnetik süsseptibilite analizi sonucunda μ_{eff} değeri 1.19 B.M. değeri bulunmuştur. Bu kompleksteki Cu.....Cu etkileşimi $[\text{Cu}_2(\text{HL}^2)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]0.2\text{H}_2\text{O}$ kompleksindeki Cu-Cu etkileşimi gibi değildir. $[\text{Cu}_2(\text{HL}^2)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]0.2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde tam bir bağ oluşumu dolayısıyla yapı diamağnetik olmuştur. Normalde tetrahedral yapıda iki Cu^{2+} için μ_{eff} :2.83-3.2 B.M. civarında ölçülmesi gerekirdi. Düşük manyetik momente rağmen kompleks paramağnetik ve tetrahedral geometride olduğu söylenebilir ancak M-L veya L-M geçişleri ya da Cu-Cu etkileşimi nedeniyle manyetik momentte düşme de gözlenebilir. Bu durum paramanyetikliği azaltır. (Maekawa, et al., 1999; Lee, et al., 2003; Gündüz, 1994; Turan, 2003).

Diamağnetik $[\text{ZnL}^3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ kompleksi için diğer analizler ışığında önerilen yapı oktahedral yapıdır.

Komplekslerde bulunan metal yüzdelerini tayin etmek için atomik absorpsiyon spektrofotometresinden yararlanılmıştır. Bulunan sonuçlar önerilen yapıları desteklemektedir. Çizelge 3.3'de toplu halde hesaplanan ve bulunan metal yüzdeleri verilmiştir.

Kompleksler klor ihtiva edip etmediklerine, ediyorlarsa bu klorun koordinasyon küresi içinde mi yoksa dışında mı olduğunu belirlemek için kalitatif testlerin yanı sıra iletkenlik ölçümleri de yapılmış ve yapılan enstrümental analiz sonuçları önerilen yapıları desteklemektedir. $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}0.5\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Ni}(\text{L}^3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{ClH}_2\text{O}$

kompleksleri için bir klor atomu olduğu literatürlere göre önerilmiştir. Bu komplekslerde bulunan iletkenlik değerleri sırası ile 53 ve 48 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ olarak ölçülürken diğer kompleksler için 1-35 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ olarak tespit edilmiş olup bu değerler koordinasyon küresi dışında klor bulunmadığını göstermektedir (Chaviara, et al., 2005; Jouad, et al., 2005; Mohamed, et al., 2002; Canadas, et al., 2000; Lee, et al., 2003, Chikate and Padhye, 2005, Sarkar and Dey, 2005).

Çizelge 3.3 Sentezlenen Komplekslerin AAS, Mağnetik Süseptibilite ve İletkenlik Ölçüm Değerleri

Bileşikler	Bulunan (Hesaplanan) M%	μ_{eff} (B.M.)	İletkenlik $\Lambda_M(\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$
$[\text{Co}(\text{HL}^1)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]0.5\text{H}_2\text{O}$	15.83(16.32)	0.78	35
$[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}_2]\text{H}_2\text{O}$	10.91(10.54)	Dia	17
$[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}0.5\text{H}_2\text{O}$	21.00(19.24)	2.3	53
$[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$	13.65(14.23)	Dia	19
$[\text{Ni}(\text{HL}^2)_2\text{Cl}_2]$	8.94(8.84)	Dia	3
$[\text{Cu}_2(\text{HL}^2)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]0.4\text{H}_2\text{O}$	24.00(24.20)	Dia	25
$[\text{Zn}_2(\text{HL}^2)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4]\text{H}_2\text{O}$	23.77(22.67)	Dia	33
$[\text{Co}_2\text{L}^3\text{Cl}_4]0.3\text{H}_2\text{O}$	16.30(17.24)	1.89	28
$[\text{Ni}(\text{L}^3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{ClH}_2\text{O}$	5.35(5.85)	3.38	48
$[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{OH})_2\text{Cl}_2]0.5\text{H}_2\text{O}$	20.00(19.27)	1.19	19
$[\text{ZnL}^3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$	11.13(11.05)	Dia	1

3.4 Komplekslerin DTA-TG Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen komplekslere ait DTA-TG değerleri Çizelge 3.4.'de toplu olarak verilmiştir.

$[\text{Co}(\text{HL}^1)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]0.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin DTA-TGA ölçümüne 30°C 'den başlanmıştır ve 79°C 'de ilk su ayrılması görülmüştür. Daha sonra ikinci su ayrılması 162°C 'de tespit edilmiştir. Çok net görülememesine rağmen 162°C 'de bir düzelme görülmüştür. Bu basamağın hemen devamında da madde bozunmaya başlamıştır. Teorik olarak $30-79^\circ\text{C}$ 'de % olarak 1. basamakta 2.5'lik, $79-162^\circ\text{C}$ 'de 2.basamakta yine 2.5'lik bir su kaybı tespit edilirken; deneysel olarak $30-79^\circ\text{C}$ 1. basamakta 2.5'lik, $79-162^\circ\text{C}$ 2. basamakta da 2.5'lik bir su kaybı tespit edilmiştir. Toplamda ise teorik olarak 5.00, deneysel olarak da 5.00'lik bir su kaybı tespit edilmiştir. Bu da tarafımızdan önerilen yapıda koordinasyon küresinin içinde oksimin OH grubu ile metale koordine olan OH grubunun etkileşerek bir nevi metale yarım su koordine olmuş gibi davranmasına yol açmıştır. Dayanışımız TGA'da iki basamakta ve yarımşar mol suya denk gelen bir adet su molekülünün kaybolmasıdır.

$[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}_2]\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin DTA-TGA ölçümüne 30°C 'den başlanmıştır ve bozunmanın olduğu 106°C 'ye kadar ölçüme devam edilmiştir. 78°C 'de su ayrılması görülmüştür. Bu sıcaklık seğesindeki su kaybı bize suyun koordinasyon küresinin dışında örgü suyu olduğunu gösterir. Teorik olarak bir mol su kaybı için hesaplanan değer 3.23, TGA ölçüm sonucuna göre ise 2.92'dir. Bu da önerilen yapıyı destekler.

$[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}0.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin DTA-TGA ölçümüne 20°C 'den başlanmıştır ve $33-60^\circ\text{C}$ arasında ilk basamakta bir mol su, $60-100^\circ\text{C}$ arasındaki ikinci basamakta yarım mol su kaybı olmuştur. Madde 100°C 'den sonra bozunma sürecine girmiştir. Teorik olarak $33-60^\circ\text{C}$ 'de % olarak 1. basamakta 2.72'lik, $60-100^\circ\text{C}$ 'de 2.basamakta yine 5.45'lik bir su kaybı tespit edilirken; deneysel olarak $33-60^\circ\text{C}$ 1. basamakta 2.08'lik, $60-100^\circ\text{C}$ 2. basamakta da 5.30'luk bir su kaybı tespit edilmiştir. Toplamda ise teorik olarak 8.17, deneysel olarak 7.38'lik bir su kaybı tespit edilmiştir. Bu durumda 1 mol su koordinasyon küresi içinde, 0.5 mol su da koordinasyon küresi dışında yer almaktadır. Kristal ve koordinasyon suları çok düşük sıcaklıklarda

uzaklaşmakta, bu yüzden analizlerde hidrojen miktarında düşüşler gözlenmektedir. Analizler önerilen yapıyı desteklemektedir.

[CoL²(H₂O)Cl₂] kompleksinin DTA-TGA ölçümüne 32 °C'den başlanmıştır ve yaklaşık 102 °C civarında bir kütle kaybı olmuştur. Bu da koordinasyon küresinin dışında su olmadığının ifade eder. 102 °C'den 190 °C'ye kadar koordinasyon küresinin içindeki su uzaklaşmakta ve 190 °C'den sonra bozunma başlamaktadır. Burada bulunan 102-190 °C arasındaki teorik su kaybı 4.35, aynı sıcaklık aralığında deneysel su kaybı ise 3.33'tür. Bu da tarafımızdan önerilen koordinasyon küresinin içinde bir su molekülü olduğunun bir kanıtıdır.

[Ni (HL²)₂Cl₂] kompleksinin DTA-TGA ölçümüne 20 °C'den başlanmıştır ve 210 °C'ye kadar herhangi bir su kaybı olmamıştır. Bu sıcaklıktan sonra madde bozunmaya başlamıştır.

[Cu₂(HL²)(H₂O)Cl₃]0.4H₂O kompleksinin DTA-TGA ölçümüne 34 °C'den başlanmıştır ve ilk su kaybı 51-98 °C arasında koordinasyon küresinin dışındaki su için gerçekleşmiş 2. su kaybı ise 98-145 °C arasında ve koordinasyon küresinin içindeki suyun kaybı gözlenmiştir. 51-98 °C 1. basamakta teorik kayıp 0.4 mol su için 1.37, 98-145 °C 2. basamakta teorik kayıp 1 mol su için 3.43 ve toplamda 4.82 olarak hesaplanırken belirtilen sıcaklık aralığında bulunan kayıp su 1. basamakta 1.25, 2. basamakta 3.75 ve toplamda 5.00 olarak gerçekleşmiştir. Bu değerler önerilen yapıyı desteklemektedir.

[Zn₂(HL²)(H₂O)Cl₄]H₂O kompleksinin DTA-TGA ölçümüne 19 °C'den başlanmıştır 102-159 °C arasında herhangi bir kütle kaybı yaşanmamıştır. Ancak 159-250 °C arasında % 2.9'luk su kaybı yaşanmıştır. Bu da gösterir ki koordinasyon küresinin içindeki su hem metal ile koordinasyona girmiş hem de diğer gruplarla H-bağı yaparak yapıya daha sağlam bir şekilde bağlanmıştır. I. Basamakta 31.5-102 °C arasında 3.12'lik teorik 1 mol su, 2.5'luk bir mole karşılık gelen deneysel kayıp vardır. 102-159°C arasında herhangi bir su kaybı yoktur. 159-250 °C arasında teorik 3.12 ve deneysel olarak 2.9'luk bir su kaybını işaret etmektedir. Teorik toplam 6.24'lük deneysel olarak ise 5.40'luk bir su kaybı vardır. Toplamların birbirine yakın olması komplekste 2 mol suyun varlığını destekler.

Çizelge 3.4 Sentezlenen Komplekslere ait DTA-TG Değerleri

Kompleks	TG Aralığı °C	DTA Sıcaklık Pikleri	Kütle Hesaplanan(Bulunan)	Kayıp	Toplam Kayıp	Açıklamalar
[Co(HL ¹)(H ₂ O)Cl ₂].0.5H ₂ O	30-79	58.5(+)	2.5 (2.50)		5.00 (5.00)	Yarım mol içeride yarım mol dışarıda iki su molekülü
	79-162	119(-)	2.5 (2.50)			
[Ni (HL ¹) ₂ Cl ₂].H ₂ O	49-106	65.45(+), 110(-), 203(-), 236(-)	3.23 (2.92)		3.23 (2.92)	Kompleksin dışında olan bir mol su molekülü
[CuL ¹ (H ₂ O)]ClO.5H ₂ O	33-60	32(-)	2.72 (2.08)		8.17 (7.38)	Bir mol içeride yarım mol dışarıda
	60-100	101(-)	5.45 (5.30)			
[CoL ² (H ₂ O)Cl ₂]	102-190	38(+), 335(+), 374(-)	4.35 (3.33)		4.35 (3.33)	Kompleksin içerisinde bir mol su molekülü
[Ni (HL ²) ₂ Cl ₂]	----	199(+), 208(-), 255(-), 275(-)	----		----	----
[Cu ₂ (HL ²)(H ₂ O)Cl ₃].0.4H ₂ O	51-98	131.5(+), 160(-), 201(-), 388(-)	1.37 (1.25)		4.82 (5.00)	0.4 mol dışarıda 1 mol içeride
	98-145	201(-), 388(-)	3.43 (3.75)			
[Zn ₂ (HL ²)(H ₂ O)Cl ₄].H ₂ O	31.5-102	49.2(+), 217.2(-)	3.12 (2.5)		6.24 (5.40)	Biri içeride, biri dışarıda iki mol su molekülü
	159-250		3.12 (2.9)			
[Co ₂ L ³ Cl ₄].0.3H ₂ O	50-90	51(+), 337.6(+), 362(-)	0.79 (0.83)		0.79 (0.83)	0.3 mol kompleks dışında su molekülü
[Ni (L ³) ₂ Cl(H ₂ O)]ClH ₂ O	43-98	48.5(+), 181(-)	1.80 (1.67)		3.60 (3.34)	Biri içeride, biri dışarıda iki mol su molekülü
	98-189	196(-)	1.80 (1.67)			
[Cu ₂ L ³ (OH) ₂ Cl ₂].0.5H ₂ O	40-70	48.6(+), 61(-), 173.9(+), 283(-), 316(+)	1.36 (1.50)		1.36 (1.50)	Yarım mol kompleks dışı su molekülü
[ZnL ³ (H ₂ O) ₂ Cl ₂]	90-148	358(+), 387(-)	3.05 (2.08)		6.10 (5.83)	İki mol kompleks içi su molekülü
	148-230		3.05 (3.75)			

[Co₂L³Cl₄].0.3H₂O kompleksinin DTA-TGA ölçümüne 23 °C'den başlanmıştır. 50 °C'den 90 °C'ye kadar olan bozunma neticesinde deneysel olarak 0.83'lük bir molekül

suya denk gelen bir bozunma gerçekleşmiştir. Teorik olarak hesaplanan bu su kaybı ise belirtilen sıcaklık aralığında 0.79'dur. Bu değer kompleksin 0.3 mol örgü suyuna sahip olduğunu gösterir. Bu da önerilen yapıyı destekler. Madde 90 °C'den sonra bozunmaya başlamıştır.

$[\text{Ni}(\text{L}^3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{ClH}_2\text{O}$ kompleksinin DTA-TGA ölçümüne 20 °C'den başlanmıştır. 42-98 °C arasında kompleksteki örgü su molekülü yapıdan ayrılmıştır. 98-189 °C arasında ise koordinasyona katılmış olan su molekülü yapıdan ayrılmıştır. İlk basamaktaki deneysel su kaybı 1.67 iken bu değer teorik de 1.80'dir. Kompleks içindeki su molekülünün % kaybı deneysel olarak 1.67 olup teorikde ise yine 1.80 dir. Toplamda deneysel kayıp 3.34, teorik değer ise 3.60'tır. Öyleyse 1 su molekülü koordinasyona katılırken 1 su molekülünde örgü suyu olarak yapıya işaret etmektedir.

$[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{OH})_2\text{Cl}_2]0.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin DTA-TGA ölçümüne 22 °C'den başlanmıştır. 40-70 °C arasında kristal örgüdeki su molekülü yapıdan ayrılmıştır. Bu basamakta deneysel kayıp 1.5 iken teorik kayıp 1.36'dir. 70 °C'den sonra ikinci basamak başlamıştır. Bu basamakta kompleks içindeki OH grupları kademeli olarak kopmaya başlamaktadır ve bozunma devam etmektedir.

$[\text{ZnL}^3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ kompleksinin DTA-TGA ölçümüne 22 °C'den ısıtılmaya başlanmıştır. I. Basamakta 90-148 °C arasında ilk su kaybı yaşanmıştır., deneysel kayıp 2.08 iken teorik kayıp 3.05 olmuştur. II. Basamakta ise 148-230 °C arasında su kaybı olmuş bu kayıpta teorik olarak 3.05 iken deneysel olarak 3.75 olarak gerçekleşmiştir. Kompleks 230 °C'den sonra bozunmaya başlamıştır. Teorik toplam su kaybı 6.1; deneysel 5.83 olup bu değerlerde koordinasyona girmiş 2 mol suya karşılıktır. Bu sonuçlar önerilen yapıyı destekler.

3.5 ^1H -NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

3-(2-Aminobenzilimino)bütan-2-onoksim ligandının (HL^1) CDCl_3 çözücüsü içerisinde alınan proton NMR spektrumunda CH_3CNOH : 1.41 ppm singlet (metil) ve CH_3CNCH_2 : 1.96 ppm singlet (metil) halinde 3.78 ppm de görülen dxd yapıda bulunan CH_2 grubuna (J: 17 Hz ve J: 24 Hz) aittir. J değerlerinin bu şekilde çıkması CH_2 grubunun NH_2 grubundan etkilendiğini göstermektedir. 4.48 ppm de görülen yayvan

singlet NH_2 grubuna, 6.53 ppm de ortaya çıkan dublet NH_2CCH grubundaki CH 'a ait olup J : 8 Hz, 6.65 ppm de ortaya çıkan triplet $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH})_2\text{CH}$ grubundaki son CH 'a ait olup, J : 8 Hz olarak hesaplanmıştır. 6.84 ppm de görülen dublet bir H değerinde olan ve CH_2CCH grubundaki CH 'a ait olup J değeri J : 8 Hz'dir. 7.00 ppm de beliren triplet $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH})_2\text{CH}$ grubundaki son CH 'a ait olup J : 8 Hz'dir ve 8.24 ppm de ortaya çıkan yayvan singlet ise yapıda bulunan $-\text{OH}$ grubuna aittir ((Tauzher, et al., 2004; Iskander, et al., 2003; Maekawa, et al., 1999; Costes, et al., 1998; Saravanakumar, et al., 2004; Vasquez, et al., 2003; Zangrando, et al., 2003).

1-(2-Aminobenzilimino)-1-fenil-propan-2-onoksim ligandının (HL^2) CDCl_3 çözücüsü içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda CH_3CNOH : 1.81 ppm singlet (metil), 3.82 ppm de görülen dx d yapıda bulunan $-\text{CH}_2$ grubuna (J :17 Hz ve J : 9 Hz) aittir (Tauzher, et al., 2004). J değerlerinin bu şekilde çıkması $-\text{CH}_2$ grubunun $-\text{NH}_2$ grubundan etkilendiğini göstermektedir. 4.94 ppm de görülen yayvan singlet NH_2 grubuna, 6.62 ppm de ortaya çıkan dublet NH_2CCH grubundaki CH 'a ait olup J : 8 Hz, 6.66 ppm de ortaya çıkan triplet $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH})_2\text{CH}$ grubundaki son CH 'a ait olup, J : 7.3 Hz olarak hesaplanmıştır. 6.85 ppm de görülen dublet bir H değerinde olan ve CH_2CCH grubundaki CH 'a ait olup J değeri J : 7.3 Hz'dir. 7.04 ppm de beliren triplet $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH})_2\text{CH}$ grubundaki son CH 'a ait olup J : 7.3 Hz'dir ve 8.57 ppm de ortaya çıkan yayvan singlet ise yapıda bulunan $-\text{OH}$ grubuna aittir 7.56 ppm de ortaya çıkan dublet 2H'lik Şekil 2.4 de görülen oksime ait aromatik halkada ki C_{12} ve C_{16} karbonlarına bağlı protonlara aittir ve J değeri J : 8 Hz'dir. 7.3, ppm de olan triplet ise yine 2H'lik C_{13} ve C_{15} karbonlarına bağlı protonlara ait olup J değeri J : 10 Hz olarak hesaplanmıştır. 7.30, ppm de belirtilen dublet 1H'lik C_{14} karbonuna bağlı protona ait olup J değeri J : 7.3 Hz olarak hesaplanmıştır. Bu değerler şekil 2.4'de önerilen yapıyı desteklemektedir (Vasquez, et al., 2003; Dalman vd., 2002; Saravanakumar, et al., 2004; Tauzher, et al., 2004; Maekawa, et al., 1999, Reddy, et al., 2003; Zangrando, et al., 2003).

2,2'-Difenil-1,2,3,4,1'2'3'4'-oktahidro-[2,2']bikinazolinil ligandının (L^3) CDCl_3 çözücüsü içerisinde alınan proton NMR spektrumunda 3.00 ve 7.2 ppm de ortaya çıkan birer singlet 1H'lik $-\text{NH}$ gruplarına aittir. 3.68 ppm de görülen dubletx dublet ise 2H'lik $-\text{CH}_2$ karbonuna bağlı protonlarına işaret etmekte olup J değerleri J : 17 Hz ve J : 50 Hz

olarak hesaplanmıştır. 6.57 ve 7.26 ppm arasında görülen birbirine çok yakın olan piklerin 9 adet aromatik H'lere aittir (Reddy, et al., 2003; Vasquez, et al., 2003; Zangrando, et al., 2003; Erdik, 1993; Tauzher, et al., 2004; Maekawa, et al., 1999; Costes, et al., 1998). Çünkü L³ ligandına ait diğer analizler bu yapıyı doğrulamaktadır.

Çizelge 3.5 Sentezlenen Ligandlara ait ¹H-NMR Değerleri

	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂	-NH ₂	-NH	-NH	Benzen	Benzen	OH
HL ¹	1.41	1.96	3.78	4.48	-	-	6.53, 6.65, 6.84, 7.00	-	8.24
HL ²	1.81	-	3.82	4.94	-	-	6.62, 6.66, 7.3, 7.04	7.56, 7.3, 7.3	8.57
L ³	-	-	3.68	-	3.0	7.2	6.57-7.26	-	-

3.6 ¹³C-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

33-(2-Aminobenzilimino)bütan-2-onoksim ligandının ligandının (HL¹) CDCl₃ çözücüsü içerisinde alınan ¹³C NMR spektrumunda (Şekil 2.2) 9.61 ppm de görülen pik C₁₁ metil karbonuna, 27.65 ppm de görülen pik diğer metil karbonu olan C₁₀ karbonuna, 43.24 ppm de ortaya çıkan pik alifatik -CH₂ karbonu olan C₇ karbonuna, 70.07 ppm de beliren ise oksim karbonlarından olan C₈ karbonuna, 115.26 ppm de ortaya çıkan pik NH₂ grubuna göre orto konumda olan bağımsız C₁ karbonunu gösterirken 118.03 ppm de ortaya çıkan pik NH₂ grubuna göre para konumda olan bağımsız C₃ karbonuna, 120.66 ppm deki ¹³C NMR piki CH₂ karbonuna komşu aromatik halka karbonu olan C₅ karbonunu, 126.05 ppm de ortaya çıkan pik -CH₂ karbonuna göre orto bölgedeki bağımsız C₄ karbonuna, 127.58 ppm deki pik CH₂ karbonuna göre para bölgedeki bağımsız C₂ karbonuna, 142.78 ppm de bulunan pik NH₂ grubunun bağlı olduğu halka karbonu olan C₆ karbonunu ve 160.19 ppm de tespit

edilen NMR piki ise oksim karbonuna komşu olan C₉ karbonunu temsil etmektedir(Costes, et al., 1998).

Ayrıca bu ligandın yapılan HMBC analiz sonucu neticesinde eşleştirilen ¹H NMR ve ¹³C NMR pikleri kesin olarak monoksimin bağlanma bölgesinin alifatik amin olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla ¹³C-NMR değerleri de Şekil 2.2’de teklif edilen yapıyı desteklemektedir.

1-(2-Aminobenzilimino)-1-fenil-propan-2-onoksim ligandının ligandının (HL²) CDCl₃ çözücüsü içerisinde alınan ¹³C NMR spektrumunda (Şekil 2.4) 10.38 ppm de görülen pik C₁₀ metil karbonuna, 42.91 ppm de ortaya çıkan pik alifatik CH₂ karbonu olan C₇ karbonuna, 74.35 ppm de beliren pik oksim karbonuna komşu olan C₈ karbonuna, 115.47 ppm de ortaya çıkan pik NH₂ grubuna göre orto konumda olan bağımsız C₁ karbonunu, 118.15, ppm de ortaya çıkan pik NH₂ grubuna göre para konumda olan bağımsız C₃ karbonuna, 121.39 ppm’deki ¹³C NMR piki CH₂ karbonuna komşu, aromatik halka karbonu olan C₅ karbonunu, 126.17 ppm de ortaya çıkan pik CH₂ karbonuna göre orto bölgedeki bağımsız C₄ karbonunu, 141.96 ppm de bulunan pik NH₂ grubunun bağlı olduğu halka karbonu olan C₆ karbonunu, 158.78, ppm de tespit edilen NMR piki ikinci oksim karbonu olan C₉ karbonunu temsil etmektedir. 126.80, 122.57, 127.87, 128.21, 128.55 ve 128.89 ppm de ortaya çıkan ve birbirine çok yakın olan NMR piklerinin sırası ile C₂, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅ ve C₁₆ karbonlarına ait olduğunu önermekteyiz (Costes, et al., 1998).

Bu ligandlarda monoksimin, 2-aminobenzilde hangi amine bağlandığı ya da hangi aminin serbest olduğu yapılan analitik ve spektroskopik analizler sonunda aril aminin serbest kaldığı görülmüştür.

Bazlık kuvvetine dayanan çözünürlük testi alkil ve aril aminleri farklılaştırmakta olup bu yol ile HL¹ ve HL² imin-oksım yapılarının bir alkil değil de aril amin olduğunu ve yine primer aromatik aminler için yapılan ve bir diazonyum tuzu oluşumu ile sonuçlanan test ile de bu bileşiğin bir aromatik amin olduğu kanıtlanmıştır (Erdik, 1997).

2,2’-Difenil-1,2,3,4,1’2’3’4’-oktahidro-[2,2’]bikinazolinil ligandının CDCl₃ çözücüsü içerisinde alınan ¹³C NMR spektrumunda (Şekil 2.6) 42,49 ppm de ortaya

çıkan pik $-\text{CH}_2$ karbonu olan C_{14} karbonunu temsil etmektedir. 76.46 ppm de bulunan NMR piki ise kuarterner C_7 karbonunu işaret etmektedir. Normalde bu karbon pikinin çıkma yeri 90 ppm bölgesinde olması gerekirken 76.46 ppm de çıkmasının sebebi ligandta olan aşırı konjugasyondan kaynaklanmaktadır. 39.06, ppm de görülen pik ise amin halkasında $-\text{CH}_2$ karbonunun bağlı olduğu C_{13} karbonuna aittir. 142.62, ppm de görülen pik ise amin halkasında bulunan aromatik $-\text{NH}$ grubunun bağlı olduğu C_8 karbonunu temsil etmektedir. 115.17, 118.02, 126.03, 127.24, 127.73, 127.92 ve 127.93 ppm de görülen ve birbirine oldukça yakın olan piklerin ise sırası ile Şekil 2.6 daki $\text{C}_{2,6}$; $\text{C}_{3,5}$; C_4 ; C_9 ; C_{10} ; C_{11} ; C_{12} karbonlarını temsil ettiği düşünülmektedir.

L^3 ligandının önerdiğimiz yapıda olduğunun bir ispatı da APT NMR tekniği ile alınan analiz sonuçlarıdır. Bu analiz tekniği $-\text{CH}_2$ ve kuarterner karbonları üstte, CH_3 ve CH karbonlarını ise altta gösteren bir tekniktir. Bu tekniğe göre APT NMR yorumunda yapıda bulunan 4 kuarterner karbon grafiğin üst bölgesinde yine $-\text{CH}_2$ 'ye ait olan pik grafiğin üst bölgesinde görülmüştür. $-\text{CH}$ pikleri ise grafiğin alt bölgesinde net olarak seçilebilmektedir.

4. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, literatürlerde kaydı olmayan 2 iminooksim ligandı ile bunlara ait 7 adet kompleks bileşik ve 1 diimin ligandı ile bu liganda ait 4 adet kompleks bileşik olmak üzere toplam 14 yeni bileşiğin sentezi yapılarak, kimyasal yapıları aydınlatılmıştır.

α -İminooksim bileşikleri bilim ve sanayide bir çok alanda aktif bir şekilde kullanılmaktadır. Bu maddelerin antimikrobiyal, antifungal aktiviteleri de bilinmekte olup sentezlenen bu maddelerin de bu özellikleri ayrıca bir proje konusu yapıp incelenecektir. Sentezlenen bazı komplekslerin kristallenme özellikleri tespit edilmiş olup bu maddelerin uygun single kristalleri elde edilerek X-Ray kristalografi analizlerinin yapılması proje konusu yapılmalıdır..

Tarımda, eczacılıkta, fotokimyasal reaksiyonlarda farklı alanlarda kullanılan bu bileşiklerden özellikle 2,3-bütandion monooksim bileşiği ve türevlerinin radyoloji alanında önemli uygulama sahaları bulunmaktadır. Bu alandaki özellikleri de incelenmelidir.

L^3 ligandının beklenen konjuge diimin yerine kinazolinil halkasının meydana gelmesi ve kompleks yapıda bu halkanın M^{n+} 'nin cinsine bağlı olarak açılması ayrıca proje konusu yapılmalıdır.

Yapılar monoimino ve monooksim ihtiva etmektedir. Bunların diimino ve dioksim türevlerinin elde edilmeleri de hedeflenecektir.

Bu yazılanlar ışığında koordinasyon kimyası alanında daha fazla çalışma yapmamız gerekmektedir. Bu yapılan çalışmaların insanlığın hizmetine sunulmasının önemi düşünüldüğünde bu tez çalışmasının önemi kendiliğinden ortaya çıkacaktır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Alves, A.W., Bagatin, A.I. and Ferreira, A.M.D.C., 2001, Equilibra and tyrosinase activity of a dinuclear and its analogous tetranuclear imidazolate-bridged copper(II) complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 321, 11-21.
- Balaban, A., Şekerci, M. And Erk, B., 2003, Synthesis, physico-chemical characterization and stability constants of metal complexes of pyridine-2-carbaldehydethiosemicarbazone, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 33, 10, 1775-1786.
- Baran, P., Boca, R., Breza, M., Elias, H., Fuess, H., Jorik, V., Klement, R. and Svoboda, I., 2002, The spectroscopic and structural properties of copper(II) complexes of novel tridentate (ONO) pyridine N-oxide ligand Hpoxap, *Polyhedron*, 21, 1561-1571.
- Barclay, G.A. and Hoskins, B.F., 1965, *J. Chem. Soc. Chem.*, 13, 854 p.
- Bekaroğlu, Ö., 1972, *İ.T.Ü. Kimya fakültesi*, 73 s.
- Bekaroğlu, Ö., ve Gül, A., 1983, Synthesis of NN'-Bis(4'-benzo[15-crown-5]diaminogliksim and its complexes with copper(II), nickel(II), cobalt(III), palladium(II), platinum(II) and uranyl(VI), *Journal. Chem. Soc. Dalton Trans*, 2537-2541.
- Bekaroğlu, Ö., ve Tan, N., 1983, Synthesis of some organometallic compounds of 1,2-acenaphtylene-dione dioxime and comparison with B₁₂ model compounds, *Synt. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 13(6), 667-682.
- Bischoff, A.C., and Nastvogel, O., 1980, Diphenyl α,γ - and α,β - Diacipiperazin, *Dtsch. Chem. Ges*, 23, 2027-2037.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam ediyor)

Boybay, M. And Şekerci, M., 2002, Synthesis and characterization of 1,2-benzylidenedioxy-7-(2-hydroxybenzylideneamino)-4-azaheptane and its complexes with transition metals, *Russian Journal of General Chemistry*, 72, 8, 1266-1270.

Busch, D.H., 1967, *Helvetica Chimica Acta*, 171 p.

Canadas, M., Torres, L.E., Arias, M.A., Mendiola, M.A. and Sevilla, T., 2000, Spectroscopic and electrochemical properties of nickel(II), iron(III) and cobalt(II) complexes with benzilbisthiosemicarbazone-importance of working conditions and the metal salt used in the final complexes, *Polyhedron*, 19, 2059-2068.

Canpolat, E., 2001, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Carruthers, W., 1986, *Some modern methods of organic synthesis*, Cambridge, 73 p.

Caton, J.E. and Banks, V.C., 1967, Hydrogen bonding in some copper(II) and nickel(II) vic-dioximes, *Journal Inorganic Chemistry*, 1670-1675.

Chandra, S. Sangeetika, X., 2004, EPR magnetic and spectral studies of copper(II) and nickel(II) complexes of Schiff base macrocyclic ligand derived from thiosemicarbazide and glyoxal, *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 147-153.

Chaviara, A.T., Cox, P.J., Repana, K.H., Pantazaki, A.A., Papazisis, K.T., Kortsaris, A.H., Kyriakidis, D.A., Nikolov G.S. and Bolos, C.A., 2005, The unexpected formation of biologically active Cu(II) Schiff mono-base complexes with 2-thiophene-carboxaldehyde and dipropylenetriamine: crystal and molecular structure of $Cu(dpta)SCl_2$, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 467-476.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Chikate, C.R. and Padhye, B.S., 2005, Transition metal quinone-thiosemicarbazone complexes 2:Magnetism, ESR and redox behaviour of iron(II), iron(III), cobalt(II) and copper(II) complexes of 2-thiosemicarbazido-1,4-naphtoquinone, Polyhedron, 24, 1689-1700.
- Costes, P.J., Dahan, F., Dupuis, A. and Laurent, J.P., 1988, Bridging ağabeylity of a novel polydentate comprising oxime function. Structures of a mononuclear precursor [NiL] and a dinuclear Cu_{II}2 complex. Magnetic properties of mononuclear (Ni^{II} and Cu^{II}), dinuclear (Cu^{II}2, Ni^{II}2, Ni^{II}Cu^{II} and Cu^{II}Cu^{II}) and trinuclear (Cu^{II}3, Cu^{II}Mn^{II}Cu^{II} and Cu^{II}Zn^{II}Cu^{II}) complexes, Journal Chemistry Society., Dalton Transactions, 1307-1314.
- Cupertino, D., McPartlin, M. and Zissimas, M.A., 2001, Synthesis of cobalt(II) complexes derivatised salicylaldoxime ligands; X-ray crystal structures of DMSO adducts of bis(3-nitro-5-methylsalicylaldoximato)cobalt(II) and bis(3-nitro-5-phenyl salicylaldoximato) cobalt(II), Polyhedron, 20,3239-3247.
- Çetinkaya, B., 1993, Kavramlarla anorganik kimya, İnönü Üniversitesi basımevi, Malatya, 65 s.
- Dalman, Ö., Tüfekçi, M., Nohut, S., Güner, S. ve Karaböcek, S., 2002, Spectrophotometric determination of copper in pharmaceutical and biological samples with 3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methyl-propylideneamino)-ethylamino]-ethyl-imino}-butan-2-one oxime, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 27, 183-189.
- Dey, K., Biswas, S. and Sarkar, S., 2004, Synthesis and characterization of some new manganese(II) complexes, manganese(III) heterochelates, and μ -dioxo-dimanganese(IV) complexes involving tetradentate Schiff Bases, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 34, 9, 1615-1633.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam ediyor)

- Djebbar-Sid, S., Baitich, B.O. and Deloume, J.P., 1997, Synthesis, characterization and electrochemical behaviour of some copper(II) complexes with linear and tripodal tetradendate ligands derived from Schiff bases, *Polyhedron*, 16,13,2175-2182.
- El-Ayaan, U., El-Reash, G.A. and Kenawy, İ., 2003, Synthesis, spectroscopic and magnetic properties of some transition metal complexes with 4-(2-pyridyl)-1-(diacetylmonoxime)-3-thiosemicarbazide, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 33, 2, 327-342.
- El-Shekeil, A., Khalid, A.M., Al Maydama, H. And Karbooly, A., 2001, DC electrical conductivity of polydithiooxamide-metal complexes, *European Polymer Journal*, 37, 575-579.
- Erdik, E., 1993, *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, Gazi büro kitabevi, Ankara, 531 s.
- Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T. Ve İhsanoğlu, E., 1997, *Denel organik kimya*, 835 s.
- Gagne, R.R., Allison, J.L., Gall, R.S. and Koval, C.A., 1977, Models for copper-containing proteins:structure and properties of novel five-coordinate copper(I) complexes, *Journal of American Chemical Society*, 99:22, 7170-7178.
- Godycki, E., and Rundle, R.E., 1953, *Acta. Cryst.*, 6, 478.
- Gök, Y. and Özcan, E., 1991, Synthesis and characterization of 2,3-Bis(Hydroxyimino)-1,2,3,4-tetrahydro-pyrido[2,3-b] pyrazine, *Transition Metal Chemistry*, 16, 393-396.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam ediyor)

- Grundmann, C., Mini, V., Dean, S.M., and Frammeld, H.D., 1965, Dicyan-di-N-Oxyd, Liebigs Annual Chemistry, 687, 191-214.
- Guillon, E., Deschamps-Olivier, I., Mohamadou, A. and Barbier, J.P., 1998, Synthesis and spectroscopic characterization of copper, nickel and cobalt complexes with N-(N¹, N¹-disubstituted-aminothiocarbonyl)-N⁷-substituted benzamidinesi Inorganica Chimica Acta, 268, 13-19.
- Gündüz, T., 1994, Koordinasyon kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara.
- İrez, G. ve Bekaroğlu, Ö., 1983, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 13(6), 781-797.
- Iskander, F.M., Sayed, E.L., Salem, M.H.N., Werner, R. and Haase, W., 2003, Metal complexes derived from hydrazoneoxime ligands: I. synthesis, characterization and manetochemical studies of (acylhydrazoneoxime) copper(II) complexes, Journal Coordination Chemistry, 56,12, 1075-1084.
- Jouad, E.M., Allain, M., Khan, A.M. and Bouet, M.G., 2005, Structural and spectral studies of nickel(II), copper(II) and cadmium(II) complexes of 3-furaldehyde thiosemicarbazone, Polyhedron, 24, 327-332.
- Kaminsky, W., Jasinski, J.P., Wodenberg, R., Goldberg, K.I. and West, D.X., 2002, Structural study of two N(4)-substitued thiosemicarbazones prepared from 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime and their binuclear nickel(II) complexes, Journal of Molecular Structure, 608, 135-141.
- Kurtoğlu, M., 1999, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü doktora tezi, Adana 85 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam ediyor)

- Lal, A.R., Kumar, A., Chakraborty, J. and Bhaumik, S., 2001, Molybdenum(VI), (V) and (IV) complexes with chiral benzoin thiosemicarbazone, *Transition Metal Chemistry*, 26, 557-562.
- Lee, F.P., Yang, C.T., Fan, D., Vittal, J.J. and Ranford, J.D., 2003, Synthesis characterization and physicochemical properties of copper(II) complexes containing salicaldehyde semicarbazone, *Polyhedron*, 22, 2781-2786.
- Levent, A., Sönmez, M. and Şekerci, M., 2004, Synthesis, characterization and thermal investigation of some metal complexes containing polydentate ONO-donor heterocyclic Schiff base ligand, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 30,9, 655-659.
- Li, Q.Z., Luo, Q.H., Li, Y.Z., Duan, C.Y. and Tu, Y.Q., 2005, A study on mono-, bis- and tris-N-functionalized 1,4,7-triazacyclononane with benzimidazolyl groups and their nickel(II) complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 358, 504-512.
- Ma, M.S. and Angelici, R.J., 1980, Novel transition metal complexes of camphorequinone dioxime ligands, *Inorganic Chem.*, 19, 363-370.
- Maekawa, M., Kitagawa, S., Nakao, Y., Sakamoto, S., Yatani, A., Mori, W., Kashino, S. and Munakata, M., 1999, Synthesis, crystal structures and autoreduction behaviour of antiferromagnetically coupled dicopper(II) oximate complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 20-29.
- Mohamed, G.G., Zayed, M.A. and El-Gamel, N.E.A., 2002, Thermal and Kinetic studies on solid complexes of 2-(2-benzimidazolylazo)-4-acetamidophenol with some transition metals, *Spectrochimica Acta Part A*, 58, 3167-3178.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam ediyor)

- Naik, D.A., Annigeri, M.S., Gangardhamath, U.B., Revankar, K.V. and Mahale, B.V., 2002, Structural diversity in dinickel(II) complexes of thiosemicarbazones, *Journal of Molecular Structure*, 616, 119-127.
- Otter, C.A., and Hartshorn, R.M., 2002, Polydentate ligands construction:preparation of oxim-imine complexes via intramolecular condensation reactions, *Journal Chemical Society Dalton Trans*, 4193-4200.
- Packard, B.A., Kronauge, J.F., Day, J.P. and Treves, T.S., 1998, Synthesis and biodistribution of ⁶⁴Cu-labeled monocationic diiminedioxime copper(II) complexes, *Nuclear Medicine and Biology*, 25, 531-537.
- Panja, K.P., Bala, S., Pal, C. and Chash, N.P., 1991, Infrared spectroscopic studies of dimethylglyoxime chelates of nickel, cobalt, copper, palladium and platinum, *Journal of Molecular Structure*, 249, 277-283.
- Pedersen, B.S., and Larsen, E., 1973, Anti-amphi and isomerism in some bis(dioksimato)nickel(II) complexes, *Acta. Chem. Scand.*, 27, 3271-3301.
- Reddy, K.H., Prasad, N.B.L. and Reddy, T.S., 2003, Analytical properties of 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone:simultaneous spectrophotometric determination of copper(II) and nickel(II) in edible oils and seeds, *Talanta*, 59,425-433.
- Reddy, S.P. and Reddy, H.K., 2000, Transition metal complexes of benzil- α -monoxime (BMO); X-ray structure determination of Co(BMO)₃, *Polyhedron*, 19, 1687-1692.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam ediyor)

- Saravanakumar, D., Sengottuvelan, N., Priyadarshni, G., Kandaswamy, M. And Okawa, H., 2004, Synthesis of unsymmetrical end-off phenoxo and oximinato di bridged copper(II) and nickel(II) complexes: spectral, electrochemical and magnetic properties, *Polyhedron*, 23, 665-672.
- Sarkar, S. and Dey, K., 2005, Synthesis and spectroscopic characterization of some transition metal complexes of a new hexadentate N₂S₂O₂ Schiff base ligand, *Spectrochimica Acta Part A*, 1-10.
- Serin, S., 1980, 1,3-Difenil-2-tio-4,5-Bis(hidroksimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol eldesi, geometrik izomerleri geçiş metalleri ile kompleks formasyonları, Doktora tezi, K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Trabzon.
- Siddalingaiah, A.H.M. and Sunil, G.N., 2001, The solvent effect and electronic spectral studies for the estimation of excited state dipole moments of di(4-ethylphenyl) carbazone and its Ni(II), Cu(II), Pd(II) complexes, *Journal of Molecular Structure(Theochem)* 571,183-189.
- Siddalingaiah, A.H.M., Naik, S.G., Sherigara, B.S. and Swamy, K.E.B., 2002, Spectral characterization and electrochemical investigation of some divalent transition metal complexes of di(4-fluorophenyl)carbazone, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 582, 69-75.
- Singh, R.B., Garg, B.S., and Singh, R.P., 1978, Oximes as a spectrophotometric reagent a review, *Talanta*, 26, 425-444.
- Smith, P.A.S., 1966, The chemistry of open-chain organic nitrogen compounds, III, Benjamin, New York.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam ediyor)

- Sönmez, M., 2004, Template synthesis of Fe(III) and Cr(III) acyclic complexes derived from diacetyl or benzil and 1-amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-one, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 34, 4, 733-741.
- Şekerci, M. Sönmez, M., 2004, The template synthesis, characterization and thermal investigation of new heterocyclic binucleating Schiff base complexes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 34, 9, 1551-1561.
- Tauzher, G., Dreos, R., Felluga, A., Marsich, N., Nardin, G. and Randaccio, L., 2004, Diorganocobalt complexes of macrocyclic ligands, *Inorganica Chimica Acta*, 357, 177-184.
- Temel, H., Taşkın, T. and Şekerci, M., 2004, Spectral and antifungal studies of transition metal complexes of N,N'-ethylenebis(salicylideneimine), *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 49, 3, 347-351.
- Turan, N., 2003, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Urena, H.F., Illan-Cabeza, A.N., Moreno-Carretero, M.N., Penas-Chamorro, L.A. and Faure, R., 2000, Ni(II) and Cu(II) complexes with the dianionic N,N,O-tridentate Schiff base 6-amino-5-formyl-1,3-dimethyluracil-benzoylhydrazone. Crystal structure of the monodimensionally hydrogen-bonded aqua-[6-amino-1,3-dimethyluracilato-benzoylhydrazone(2-)-N⁶,N⁵¹, O⁵²]-copper(II) hydrate, *Polyhedron*, 19, 689-693.
- Vasquez, M., Bermejo, R.M., Fondo, M., Garcia-Deibe, M.A., Sanmartin, J., Pedrido, R., Sorace, L. and Gatteschi, D., 2003, Monohelical complexes of a novel asymmetric N₄ Schiff base: Unfamiliar tetrahedral environments of manganese(II) and iron(II) helicates, *European Journal Inorganic Chemistry*, 1128-1135.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam ediyor)

Yılmaz, V., Topçu, V. and Yılmaz, F., 1999, Preparation and spectroscopic examination of new mixed-ligand 1,10-phenantroline phenylhydrazine and benzidine complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) saccharinates, *Synthesis Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 29, 407-417.

Zangrando, E., Trani, M., Stabon, E., Carfagna, C., Milani, B. and Mestroni, G., 2003, Synthesis and molecular structures of Nickel(II) and Cobalt(III) complexes with 2-(arylimino)-3-(hydroxyimino)butane, *European J. Inorganic Chemistry*, 2683-2692.

ÖZGEÇMİŞ

Türkiye Cumhuriyeti vatandaşı olan aday 01.01.1974 yılında K. Maraş ili Türkoğlu ilçesine bağlı Önsenhopuru köyünde doğmuştur. İlkokulu İstanbul Şükrü Yemenicioğlu İlkokulu'nda, Ortaokulu K. Maraş Merkez Ortaokulu'nda, Liseyi K. Maraş Fatih Lisesi'nde tamamladıktan sonra 1992 yılında Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Kimya Bölümünü kazanmıştır. 1996 yılında mezun olmuştur. Aynı yıl MEB'da sınıf öğretmeni olarak K. Maraş Merkez İlçe Elmalar Köyü İlköğretim Okulu'nda göreve başlamıştır. Yine aynı yıl KSÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalı Anorganik Kimya Bilim Dalında yüksek lisans kazanmıştır. Yüksek lisans eğitimini daha iyi şartlarda yapabilmek amacı ile 1998 yılı Ocak ayında MEB'dan istifa ederek KSÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak atanmıştır. 1999 yılında "Schiff Bazı Sentezinde Template Etki" adlı yüksek lisansını tamamlamıştır. 1999 yılında DPÜ Fen-Edebiyat Kimya Bölümü araştırma görevliliğini kazanmıştır. 2000 yılında Osmangazi Üniversitesi'nde doktora eğitimine başlamıştır. 2001 Yılında DPÜ'den ayrılmıştır. Bir süre özel sektörde çalıştıktan sonra 2004 yılında MEB 'da yeniden göreve başlamıştır. Evli ve 1 çocuk sahibidir.