

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

83928

**YENİ İMİN-OKSİM LİGANDLARININ VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ
AYDINLATILMASI**

Hüseyin KÖKSAL

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI
DOKÜMAN YAYIN İDARESİ

ELAZIĞ

1999

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ İMİN-OKSİM LİGANDLARININ VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ
AYDINLATILMASI

Hüseyin KÖKSAL

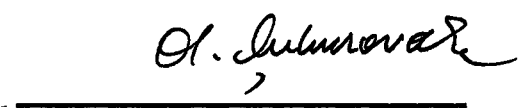
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez, 14/09/1999 Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu İle Başarılı/Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

İMZA

İMZA

İMZA

Prof.Dr. Mustafa BOYBAY

Prof.Dr. Selahattin SERİN

Prof.Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI

Danışman

Üye

Üye

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/09/1999 tarih
vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET

DOKTORA TEZİ

YENİ İMİN-OKSİM LİGANDLARININ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Hüseyin KÖKSAL

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
1999, Sayfa: 105

Bu çalışmada, hidroksi Schiff bazı içeren dört yeni imin-oksim ligandı, S,S'-Bis[4-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin] glioksim (H_4L^1), S,S'-Bis[3-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin]glioksim (H_4L^2), S,S'-Bis[5-bromsalisiliden-4-merkaptanilin] glioksim (H_4L^3), S,S'-Bis[3-metoksisalisiliden-4-merkaptanilin] glioksim (H_4L^4) sentezlenmiştir. Bu vic-dioksim ligandları, (E,E)-dikloroglioksimin, 4-merkaptanilin ve bazı salisilaldehit türevlerinden elde edilen Schiff bazları ile reaksiyonundan hazırlanmıştır. 1H -, ^{13}C -NMR ve IR verileri ile ligandların (E,E)-formunda olduğu tesbit edilmiştir.

Ligandların Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonları ile mononükleer kompleksleri metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde $[M(H_3L^x)_2]$ formunda elde edilmiştir. Bu komplekslerde, ligand sadece oksim grubunun N,N atomları üzerinden koordinasyona girmiştir. $[M(H_3L^x)_2]$ komplekslerinin magnetik süsseptibilite ölçümleri metal iyonlarının kare-düzlem ve kare-piramit bir çevrede bulunduklarını göstermektedir.

Mononükleer $[Ni(H_3L^x)_2]$ komplekslerinin Cu(II) ve Co(II) iyonları ile 1:2 oranında reaksiyonu heterotrinükleer kompleksleri oluşturmaktadır. Magnetik süsseptibilite sonuçları, kare-düzlem bir merkez atomu ve herbiri tetrahedral olarak koordine olan iki metal için spin-only formülü ile hesaplanan değerlere çok yakındır. Ni(II) iyonu oksim grupları ile kare-düzlem bir yapı oluştururken, imin grupları Cu(II) ve Co(II) iyonları çevresinde tetrahedral bir geometri oluşumu için düzenlenmiştir.

Ligandların ve komplekslerinin yapıları elementel analiz, magnetik ve iletkenlik ölçümleri, 1H - ^{13}C -NMR, infrared ve elektronik absorpsiyon spektral verileri ve termal analiz verileri (TGA ve DTA) ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İmin, Schiff bazları, oksim, vic-dioksim, oksim kompleksleri, mononükleer kompleksler, heterotrinükleer kompleksler, 4-merkaptanilin.

ABSTRACT

PhD Thesis

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF NEW IMIN-OXIME LIGANDS AND THEIR METAL COMPLEXES

Hüseyin KÖKSAL

Fırat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
1999, Page: 105

In the present work, four novel imin-oxime ligands containing hydroxy Schiff bases, S,S'-Bis[4-hydroxysalicylidene-4-mercaptoaniline]glyoxime (H_4L^1), S,S'-Bis[3-hydroxysalicylidene-4-mercaptoaniline] glyoxime (H_4L^2), S,S'-Bis[5-bromosalicylidene-4-mercaptoaniline]glyoxime (H_4L^3) and S,S'-Bis[3-methoxysalicylidene-4-mercaptoaniline]glyoxime (H_4L^4) have been synthesized. These vic-dioxime ligands have been prepared by the reaction of (E,E)-dichloroglyoxime with Schiff base ligands derived from 4-mercaptoaniline and some derivative of salicylaldehyde. The structures of the ligands have been determined as the (E,E)-forms according to 1H -, ^{13}C -NMR and IR data.

Mononuclear complexes of the ligands with a metal:ligand ratio of 1:2 have been isolated with Cu(II), Co(II) and Ni(II) ions such as $[M(H_3L^x)_2]$. In these complexes, ligand coordinates only through the N,N atoms of the oxime group. The magnetic susceptibility measurements of the $[M(H_3L^x)_2]$ complexes indicate that the metal ions have been found in a square-planar and square-pyramidal environment.

The reaction of mononuclear $[Ni(H_3L^x)_2]$ complexes with Cu(II) and Co(II) ions in a 1:2 ratio gives heterotrinnuclear complexes. The magnetic susceptibility results closely follow the spin-only formula calculated for a square-planar central metal ion and two tetrahedrally coordinated ones. While Ni(II) ion form square-planar structures with vic-dioximes moieties, the imine groups were distorted to form tetrahedral geometry around Cu(II) and Co(II) ions.

The structures of the ligands and their complexes are characterized by elemental analyses, magnetic and conductivity measurements, 1H -, ^{13}C -NMR, infrared, electronic and atomic absorption spectral data and thermal analyses data (TGA and DTA).

Key Words: Imine, Schiff bases, oxime, vic-dioxime, oxim complexes, mononuclear complexes, heterotrinnuclear complexes, 4-mercaptoaniline.

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı yürüten, çalışmalarım boyunca her türlü ilgi ve teşviklerini gördüğüm Sayın Prof. Dr. Mustafa BOYBAY hocama en içten saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince değerli bilgi ve tecrübeleri ile beni teşvik eden ve yön veren çok yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Selehattin SERİN hocama en derin saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Tezin hazırlanmasında maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan Sayın hocam Yard. Doç. Dr. Mehmet TÜMER'e teşekkür ederim.

Analizlerin yapılmasında her türlü desteği sağlayan FÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden başta Kimya Bölüm Başkanı Sayın hocam Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI, Doç.Dr. Mehmet YAMAN, Yard.Doç. Dr. Sinan SAYDAM, ve Yard. Doç. Dr. Kadir DEMİRELLİ Bey'e ve bu tezin hazırlanmasında emeği geçen tüm arkadaşlarıma şükranlarımı sunarım.

Hüseyin KÖKSAL

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET.....	II
SUMMARY.....	III
TEŞEKKÜR.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	IX
TABLolar LİSTESİ.....	XII
SİMGELER LİSTESİ.....	XIII
KISALTMALAR LİSTESİ.....	XIV
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Schiff Bazları (iminler).....	2
1.1.1. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	3
1.2. Oksimler.....	4
1.2.1. Oksimlerin İsimlendirilmesi.....	4
1.2.2. Oksimlerin Özellikleri.....	6
1.2.3. Oksimlerin Eldesi.....	6
1.2.3.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan.....	6
1.2.3.2. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan	7
1.2.3.3. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden.....	7
1.2.3.4. Nitrosolama Yöntemiyle	8
1.2.3.5. Disiyan-di-N-Oksid Katılmasıyla.....	8
1.2.4 Oksimlerin Reaksiyonları.....	9
1.2.4.1. Isı Etkisi.....	9
1.2.4.2. Nükleofillerle Reaksiyonu.....	9
1.2.4.3. Asitlerle Reaksiyon.....	10
1.2.4.4. Grignard Reaktifleriyle Reaksiyonu.....	10
1.2.4.5. Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonu.....	11
1.2.4.6. Beckman Çevrilmesi.....	12
1.2.4.7. İndirgenme Reaksiyonları.....	12
1.2.5. Oksim Kompleksleri.....	12
1.2.5.1 Vic-Dioksimlerin Kompleksleri.....	14

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	15
2.1. Schiff Bazlarının Metal Kompleks.....	15
2.2. Oksim Kompleksleri.....	19
2.3. Çalışmanın Amacı ve Önemi.....	25
3. MATERYAL ve METOD.....	27
3.1. MATERYAL.....	27
3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	27
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	28
3.2. METOD.....	30
3.2.1. Schiff Bazlarının (imin) Sentezi.....	30
3.2.1.1. 4-Hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin (H_2L^1).....	30
3.2.1.2. 3-Hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin (H_2L^2).....	30
3.2.1.3. 5-Bromsalisiliden-4-merkaptanilin (H_2L^3).....	31
3.2.1.4. 3-Metoksisalisiliden-4-merkaptanilin (H_2L^4).....	31
3.2.2. (E,E)-Diklorgliksim Sentezi.....	32
3.2.3. Yeni İminoksim Ligandlarının Sentezi.....	33
3.2.3.1. S,S'-Bis[4-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin]gliksim'in Sentezi	33
3.2.3.2. S,S'-Bis[3-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin]gliksim'in Sentezi	34
3.2.3.3. S,S'-Bis[5-bromsalisiliden-4-merkaptanilin]gliksim'in Sentezi.....	34
3.2.3.4. S,S'-Bis[3-metoksisalisiliden-4-merkaptanilin]gliksim'in Sentezi	35
3.2.4. Mononükleer Vic-Dioksim Komplekslerinin Sentezi.....	36
3.2.4.1. {Bis[S,S'-bis[4-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin]gliksimato]}	
bakır(II).....	36
3.2.4.2. {Bis[S,S'-bis[4-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin]gliksimato]}	
kobalt(II).....	37
3.2.4.3. {Bis[S,S'-bis[4-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin]gliksimato]}	
nikel(II).....	38
3.2.4.4. {Bis [S,S'-bis[3-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin]gliksimato]}	
bakır(II)	39
3.2.4.5. {Bis [S,S'-bis[3-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin]gliksimato]}	
kobalt(II).....	40
3.2.4.6. {Bis [S,S'-bis[3-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin]gliksimato]}	

nikel(II).....	41
3.2.4.7. {Bis[S,S'-bis[5-bromsalisiliden-4-merkaptanilin]glioksimato]} bakır	42
3.2.4.8. {Bis[S,S'-bis[5-bromsalisiliden-4-merkaptanilin]glioksimato]} aqua	
kobalt(II).....	43
3.2.4.9. {Bis [S,S'-bis[5-bromsalisiliden-4-merkaptanilin]glioksimato]}	
nikel(II).....	44
3.2.4.10. {Bis [S,S'-bis[3-metoksisalisiliden-4-merkaptanilin]glioksimato]}	
bakır(II).....	45
3.2.4.11. {Bis[S,S'-bis[3-metoksisalisiliden-4-merkaptanilin]glioksimato]}	
aqua kobalt(II).....	46
3.2.4.12. {Bis [S,S'-bis[3-metoksisalisiliden-4-merkaptanilin]glioksimato]}	
nikel(II).....	47
3.2.5. Heterotrinükleer Vic-Dioksim Komplekslerinin Sentezi.....	48
3.2.5.1. {Bis[S,S'-bis[4-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilinato]bakır(II)]	
glioksimato} nikel(II).....	48
3.2.5.2. {Bis[S,S'-bis[3-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilinato]bakır(II)]	49
glioksimato} nikel(II).....	
3.2.5.3. {Bis[S,S'-bis[5-bromsalisiliden-4-merkaptanilinato]bakır(II)]	
glioksimato} nikel(II).....	50
3.2.5.4. {Bis[S,S'-bis[3-metoksisalisiliden-4-merkaptanilinato]bakır(II)]	
glioksimato} nikel(II).....	51
3.2.5.5. {Bis[S,S'-bis[4-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilinato]kobalt(II)]	
glioksimato} nikel(II).....	52
3.2.5.6. {Bis[S,S'-bis[3-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilinato]kobalt(II)]	
glioksimato} nikel(II).....	53
3.2.5.7. {Bis[S,S'-bis[5-bromsalisiliden-4-merkaptanilinato]kobalt(II)]	
glioksimato} nikel(II).....	54
3.2.5.8. {Bis[S,S'-bis[3-metoksisalisiliden-4-merkaptanilinato]kobalt(II)]	
glioksimato} nikel(II).....	55
4. SONUÇLAR.....	56
4.1. 4-Hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin (H_2L^1).....	56
4.2. 3-Hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin (H_2L^2).....	56

4.3. 5-Bromsalisiliden-4-merkaptanilin (H_2L^3).....	57
4.4. 3-Metoksisalisiliden-4-merkaptanilin (H_2L^4).....	57
5. TARTIŞMA.....	67
5.1. S,S'-Bis[4-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin]glioksim (H_4L^1).....	67
5.1.1 H_4L^1 'in Mononükleer Kompleksleri.....	70
5.2. S,S'-Bis[3-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin]glioksim (H_4L^2).....	73
5.2.1 H_4L^2 'in Mononükleer Kompleksleri.....	76
5.3. S,S'-Bis[5-bromsalisiliden-4-merkaptanilin]glioksim (H_4L^3).....	80
5.3.1 H_4L^3 'ün Mononükleer Kompleksleri.....	82
5.4. S,S'-Bis[3-metoksisalisiliden-4-merkaptanilin]glioksim (H_4L^4).....	86
5.4.1 H_4L^4 'in Mononükleer Kompleksleri.....	89
5.5. Heterotrinnükleer Vic-Dioksim Kompleksleri.....	92
6. KAYNAKLAR.....	96



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Hemoglobin (a) ve Klorofil-a'nın (b) Yapısı.....	1
Şekil 1.2.	B ₁₂ Vitamininin Kimyasal Yapısı.....	2
Şekil 1.1.1.	Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması.....	3
Şekil 1.2.1.1.	<i>Syn</i> -benzaldoksim.....	5
Şekil 1.2.1.2.	<i>Anti</i> -benzaldoksim.....	5
Şekil 1.2.1.3.	<i>Cis(syn)</i> -ketoksim (<i>syn</i> -metil etil ketoksim).....	5
Şekil 1.2.1.4.	<i>Trans(anti)</i> -ketoksim (<i>anti</i> -etil metil ketoksim).....	5
Şekil 1.2.1.5.	Vic-dioksimlerde OH'ın pozisyonuna göre izomerik yapı.....	5
Şekil 1.2.3.1.	Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan Oksim Eldesi.....	6
Şekil 1.2.3.2.	Ketiminlerden Oksim Eldesi.....	7
Şekil 1.2.3.3.	Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden Oksim Eldesi.....	7
Şekil 1.2.3.4.	Nitrosolama Reaksiyonu ile Oksim Eldesi.....	8
Şekil 1.2.3.5.1.	Siyanogen-di-N-oksid'in Etilendiamine Katılması ile Oksim Eldesi..	8
Şekil 1.2.3.5.2.	Siyanogen-di-N-oksid'in o-Fenilendiamine Katılması ile Oksim Eldesi.....	9
Şekil 1.2.4.1.	Oksimlerin Isı Etkisi ile Ayrışması.....	9
Şekil 1.2.4.2.	Oksimlerin Fenilhidrazin ile Reaksiyonu.....	10
Şekil 1.2.4.3.	Aldoksimlerin HCl ile Reaksiyonu.....	10
Şekil 1.2.4.4.	Oksimlerin Grignard Reaktifleriyle Reaksiyonu.....	11
Şekil 1.2.4.5.	Oksimlerin Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonu.....	11
Şekil 1.2.4.6.	Oksimlerin Beckman Çevrilmesi Reaksiyonu.....	12
Şekil 1.2.4.7.	Oksimlerin İndirgenme Reaksiyonu	12
Şekil 1.2.5.1.	Oksimlerin Hibrid Yapısı.....	13
Şekil 1.2.5.2.	Oksim Grupları ile Metaller Arasındaki Bağlanma Şekilleri.....	13
Şekil 1.2.5.3.	Vic-dioksim Komplekslerinin Genel Yapısı.....	14
Şekil 2.1.1.	Poliaminlerin Salisilaldehit ile Oluşturdukları Schiff Bazları.....	15
Şekil 2.1.2.	Antikanser Aktivite Gösteren Schiff Bazı Kompleksleri.....	16
Şekil 2.1.3.	Schiff Bazlarının Binükleer Uranil(VI) Kompleksleri.....	16
Şekil 2.1.4.	Schiff Bazı Ligandının Binükleer Cu(II) Kompleksi.....	17

Şekil 2.1.5.	Tetradentat Schiff Bazlarının Binükleer Kompleksleri	17
Şekil 2.1.6.	Schiff Bazı Ligandlarının Mononükleer Kompleksleri.....	18
Şekil 2.1.7.	Tridentat Schiff Bazlarının Metal Komplekslerini.....	18
Şekil 2.2.1.	Vic-dioksim'in Oktahedral (a) ve Karedüzlem (b) Kobalt Kompleksleri.....	19
Şekil 2.2.2.	<i>Anti</i> -DTIH ₂ kompleksleri.....	20
Şekil 2.2.3.	<i>Amfi</i> - DTIH ₂ kompleksleri.....	20
Şekil 2.2.4.	H ₄ L ⁴ Ligandının Mononükleer (a) ve Trinükleer Kompleksleri (b)..	21
Şekil 2.2.5.	Crown Eter Grubu İçeren Vic-Dioksim Kompleksleri.....	22
Şekil 2.2.6.	H ₂ L'nin Mononükleer Kompleksleri.....	22
Şekil 2.2.7.	H ₂ L'nin Trinükleer Kompleksleri.....	23
Şekil 2.2.8.	Azo Grubu İçeren Oksim Kompleksleri.....	23
Şekil 2.2.9.	Mono- ve Heterotrinükleer Vic-Dioksim Co(III) Kompleksleri.....	24
Şekil 2.2.10.	Azo Grubu İçeren Mononükleer Vic-Dioksim Kompleksleri.....	24
Şekil 2.2.11.	<i>Anti</i> -Monoklorglioksimin Tiazol Kompleksleri.....	25
Şekil 3.2.1.1.	4-Hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin'in Sentezi.....	30
Şekil 3.2.1.2.	3-Hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin'in Sentezi.....	31
Şekil 3.2.1.3.	5-Bromsalisiliden-4-merkaptanilin'in Sentezi.....	31
Şekil 3.2.1.4.	3-Metoksisalisiliden-4-merkaptanilin'in Sentezi.....	32
Şekil 3.2.2.	(E,E)-Diklorglioksim'in sentezi.....	32
Şekil 2.2.3.1.1.	Syanogen-di-N-Oksid'in Elde Edilmesi.....	33
Şekil 3.2.3.1.2.	S,S'-Bis[4-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin]glioksim'in Sentezi	33
Şekil 3.2.3.2.	S,S'-Bis[3-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin]glioksim'in Sentezi	34
Şekil 3.2.3.3.	S,S'-Bis[5-bromsalisiliden-4-merkaptanilin]glioksim'in Sentezi....	35
Şekil 3.2.3.4.	S,S'-Bis[3-metoksisalisiliden-4-merkaptanilin]glioksim'in Sentezi	35
Şekil 3.2.4.1.	[Cu(H ₃ L ¹) ₂] Kompleksinin Sentezi.....	36
Şekil 3.2.4.2.	[Co(H ₃ L ¹) ₂] Kompleksinin Sentezi.....	37
Şekil 3.2.4.3.	[Ni(H ₃ L ¹) ₂] Kompleksinin Sentezi.....	38
Şekil 3.2.4.4.	[Cu(H ₃ L ²) ₂] Kompleksinin Sentezi.....	39
Şekil 3.2.4.5.	[Co(H ₃ L ²) ₂] Kompleksinin Sentezi.....	40
Şekil 3.2.4.6.	[Ni(H ₃ L ²) ₂] Kompleksinin Sentezi.....	41
Şekil 3.2.4.7.	[Cu(H ₃ L ³) ₂] Kompleksinin Sentezi.....	42

Şekil 3.2.4.8.	$[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^3)_2\text{H}_2\text{O}]$ Kompleksinin Sentezi.....	43
Şekil 3.2.4.9.	$[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^3)_2]$ Kompleksinin Sentezi.....	44
Şekil 3.2.4.10.	$[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^4)_2]$ Kompleksinin Sentezi.....	45
Şekil 3.2.4.11.	$[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^4)_2\text{H}_2\text{O}]$ Kompleksinin Sentezi.....	46
Şekil 3.2.4.12.	$[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^4)_2]$ Kompleksinin Sentezi.....	47
Şekil 3.2.5.1.	Trinükleer $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{HL}^1)_2]$ Kompleksinin Sentezi.....	48
Şekil 3.2.5.2.	Trinükleer $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{HL}^2)_2]$ Kompleksinin Sentezi.....	49
Şekil 3.2.5.3.	Trinükleer $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{HL}^3)_2]$ Kompleksinin Sentezi.....	50
Şekil 3.2.5.4.	Trinükleer $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{HL}^4)_2]$ Kompleksinin Sentezi.....	51
Şekil 3.2.5.5.	Trinükleer $[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{HL}^1)_2]$ Kompleksinin Sentezi.....	52
Şekil 3.2.5.6.	Trinükleer $[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{HL}^2)_2]$ Kompleksinin Sentezi.....	53
Şekil 3.2.5.7.	Trinükleer $[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{HL}^3)_2]$ Kompleksinin Sentezi.....	54
Şekil 3.2.5.8.	Trinükleer $[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{HL}^4)_2]$ Kompleksinin Sentezi.....	55



TABLolar LİSTESİ**Sayfa No**

Tablo 1. Sentezlenen İmin-Oksimlerin ve Komplekslerinin Elementel Analiz ve Fiziksel Verileri.....	58
Table 2. İmin-Oksim Ligandlarının ve Komplekslerinin Karakteristik IR Verileri (KBr, cm ⁻¹).....	60
Table 3. Sentezlenen Ligandların ve Komplekslerin Elektronik Spektrum, Manyetik Moment ve İletkenlik Değerleri.....	62
Table 4. İmin-Oksim Ligandlarının ve Diamagnetik Nikel Komplekslerinin ¹ H ve (¹³ C) NMR Spektrum Değerleri.....	64
Tablo 5. Komplekslerin Atomik Absorpsiyon Ölçümleri ile İlgili Parametreler ve Metal Değerleri.....	65



SİMGELER LİSTESİ

$^{\circ}\text{A}$	: Angstrom
μ_{eff}	: Efektiv Manyetik Moment
$^{\circ}\text{C}$	: Derece Santigrad
ν	: Frekans
g	: Gram
Ω	: İletkenlik
δ	: Kimyasal Kayma
λ_{max}	: Maksimum Dalga Boyu
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
Λ_{M}	: Molar İletkenlik
N	: Normalite
nm	: nanometre
π	: Pi
cm	: Santimetre
$\%$	: Yüzde

KISALTMALAR LİSTESİ

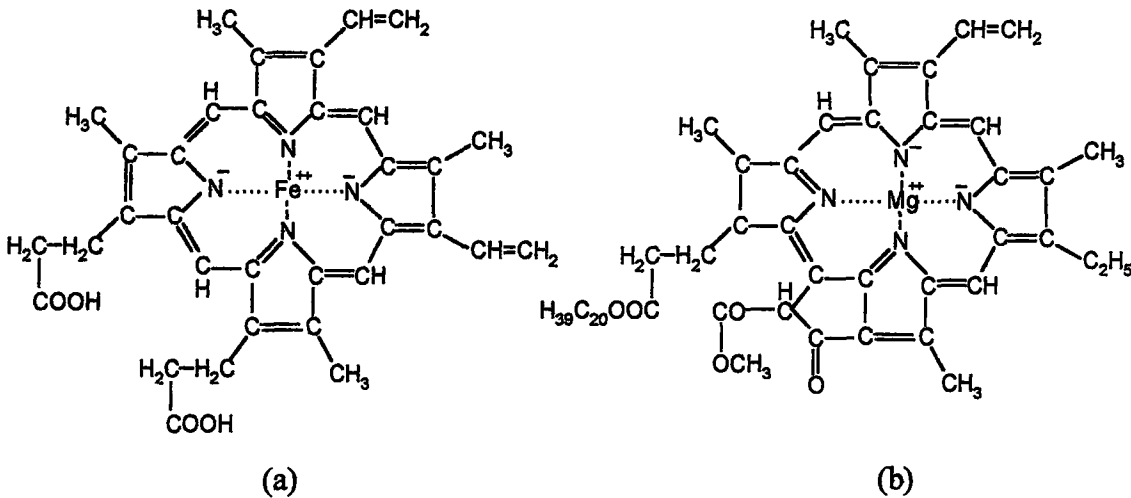
Ar-	: Aromatik
Arom.	: Aromatik
B.M.	: Bohr Magneton
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMSO-d ₆	: Dötero Dimetilsülfoksit
D ₂ O	: Döteryum Oksit
E.N.	: Erime Noktası
FTIR	: Furier Transform Infrared Spektroskopisi
IR	: Infrared Spektroskopisi
¹³ C NMR	: Karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
LMYT	: Liganddan Metale Yük Transfer Geçişi
M	: Metal
Ma	: Molekül Ağırlığı
Me	: CH ₃
MLYT	: Metalden Liganda Yük Transfer Geçişi
¹ H NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofuran
Uv-Vis.	: Ultraviole Görünür Bölge Spektroskopisi
vic-	: Visinal

1. GİRİŞ

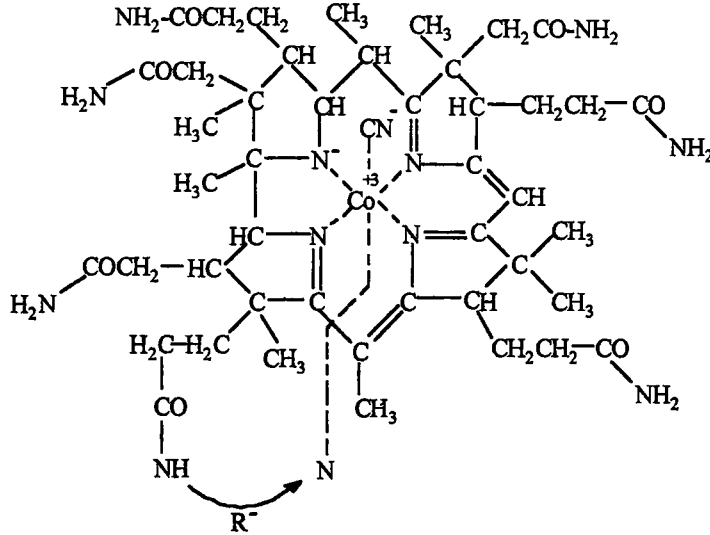
Çeşitli tipte ligandların geçiş metalleriyle oluşturdukları kompleksler konusunda ilk bilimsel çalışmalar A.Werner tarafından yapılmış ve koordinasyon kimyasının esas temelleri bu bilim adamının 1910'lu yıllardaki başarılı çalışmaları üzerine inşa edilmiştir. Bu gün koordinasyon bileşiklerinin girmediği alan yok gibidir (Bekaroğlu, 1972).

Koordinasyon bileşiklerinin endüstrideki önemi giderek artmaktadır. Boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayiinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması yönünde ki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir (Zishen ve diğ., 1987; Metzler ve Snell, 1952; Pesavento ve Soldi, 1983; Fay ve Howie, 1979; Meffin ve diğ., 1977).

Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri çok büyük öneme sahiptir. Hemoglobin ve klorofil (Şekil 1.1) bunun tipik birer örnekleridir. Bilindiği gibi hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerde oksijen üretmesindeki fonksiyonu hayati derecede önemlidir. Hemoglobin, Fe^{+2} iyonunun porfirin ile yaptığı bir komplekstir (Keskin, 1975). Miyogloblin, ftalosiyanın ve vitamin B_{12} (Şekil 1.2) de benzer öneme sahip koordinasyon bileşiklerindendir.



Şekil 1.1. Hemoglobin (a) ve Klorofil-a'nın (b) Yapısı



Şekil 1.2. B₁₂ Vitamininin Kimyasal Yapısı

Koordinasyon bileşiklerinde metal iyonu elektron veren (elektron donör) bir grup ile bağ teşkil etmiş durumdadır. Bir metal iyonu elektron çifti verebilen ligandlar ile bağ yaptığına meydana gelen bileşiğe ‘Koordinasyon Bileşiği’ veya ‘Kompleks’ adı verilir. Metalin iki veya daha fazla donör atoma sahip ligandlar ile reaksiyonu sonucunda bir veya birden çok halkalı bileşikler teşekkül eder. Bu reaksiyon sonunda oluşan koordinasyon bileşiğine ‘Metal Şelat’ denir.

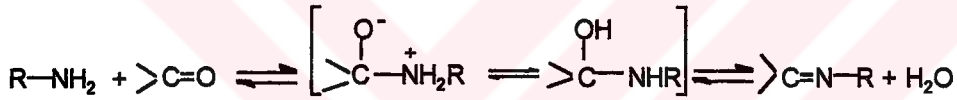
Kompleksler ve şelatlar genellikle bütün metaller tarafından oluşturulabilirler. Halen bilinen ligandların çok sayıda olmasına rağmen metal ile birleşebilen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürttür (Black ve Hartshorn, 1972). Elektron alan metalin elektron veren ligandla arasındaki elektron çiftinin oluşturacağı bağ koordine kovalent bağ olup polar kovalent özellik gösterir.

1.1. Schiff Bazları (iminler)

İlk kez 1864’de Schiff tarafından primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondenzasyonundan elde edilen ve o zamandan beri ‘Schiff Bazları’ (imin) adı ile bilinen azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve bu ligandların kompleks oluşturma özellikleri önemli ölçüde incelenmiştir (Schiff, 1869).

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($-C=N-$) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir, bu grup tercihan hidroksil grubudur. Schiff bazları $R-CH=N-R'$ genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R' alkil veya alkil sübstitüentleridir (Köksal, 1996).

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının iki ana basamaktan oluştuğu anlaşılmıştır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinolamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonunda Schiff bazı oluşur. Bu mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir. Reaksiyon mekanizması Şekil 1.1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1.1. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

1.1.1. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

$-C=N-$ bağının en karakteristik özelliklerinden birisi metallerle kompleks teşkil etmesidir. Bu bağın bir diğer özelliği de çiftleşmemiş elektron taşıyan bir metal iyonuyla stabil kompleks teşkil edecek kadar yeterli bazlığa sahip olmamasıdır. Bu nedenle kararlı kompleksler teşkil edebilmek için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir ilave grubun bulunmasına ihtiyaç vardır. Bu tercihan bir hidroksil grubu olmalıdır öyleki metal atomu ile beş veya altılı şelat halkası meydana getirsin. Metal iyonları, karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondenzasyonundan oluşan bileşiklerle etkileşerek reaktantları bir kompleks teşkil edecek şekilde biraraya getirirler.

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla bir çok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal

kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır (Serin, 1980). Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovill ve diğ., 1982, a; Scovill ve diğ., 1984, b; West ve Pannell, 1989).

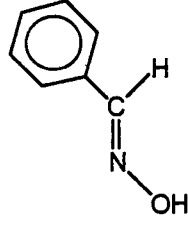
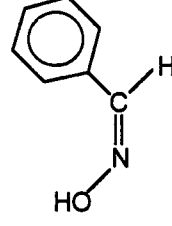
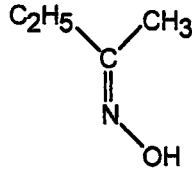
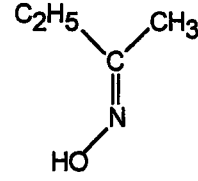
1.2. Oksimler

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve $C=N-OH$ grubu taşıyan maddelere Mayer tarafından oksi-imin kelimelerinin kısaltılmasıyla oluşan “oksim” adı verilmiştir. Zayıf bazik karakterdeki azot atomu ve asidik karakterdeki hidroksil gruplarından oluştuğundan oksimler, amfoterik maddelerdir (Panzio ve diğ., 1930).

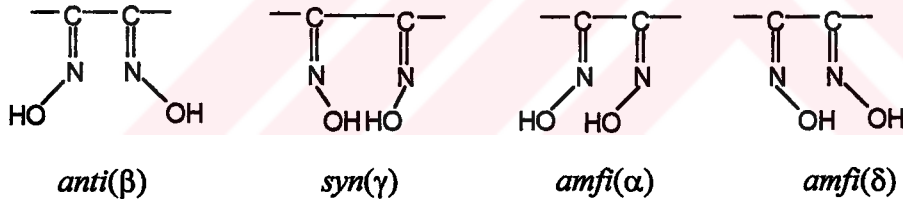
Oksimlerde $-OH$ grubunun $C=N$ etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye neden olmaktadır. $C=N$ grubu etrafında dönme zorluğu nedeniyle de bu izomerlerin ayrı ayrı izolasyonu mümkün olmaktadır (Şekil 1.2.1.1-5). *Anti-* formu en kararlı kompleksleri oluştururken, *amfi-* formu en düşük kararlılıkta kompleksler oluştururlar. Buna karşılık sterik engellerden dolayı *syn-* formu kompleks oluşumunda etkili değildir. Ayrıca *anti-* formları *amfi-* formlarından daha asidiktir ve $C=N$ grubundan dolayı da zayıf bazik özellik gösterirler. Fakat bazlıkları iminlerden çok daha az olup, derişik mineral asitlerde çözünürler.

1.2.1. Oksimlerin İsimlendirilmesi

Organik kimyada kullanılan *cis-* ve *trans-* terimleri yerine oksimlerde *syn-* ve *anti-* terimleri kullanılmaktadır. Bu durumda aldoksimlerde *syn-* formunda, H atomu ve OH grubu molekül düzleminin aynı tarafında bulunurlar. Bu iki grup, molekül düzleminin farklı tarafında bulunduğu ise *anti-* formdadır. Şekil 1.2.1.1’de *syn-* Şekil 1.2.1.2’de *anti-benzaldoksim* gösterilmektedir. *Cis-* ketoksimlerde, OH grubu ile keton isminden önce söylenilen alkil grubu molekül düzleminin aynı tarafındadır (Şekil 1.2.1.3). *Trans-* ketoksimlerde ise bu gruplar molekül düzleminin farklı tarafında bulunurlar (Şekil 1.2.1.4) (Noller, 1966).

Şekil 1.2.1.1 *Syn*-benzaldoksimŞekil 1.2.1.2. *Anti*-benzaldoksimŞekil 1.2.1.3. *Cis(syn)*-ketoksim
syn-metil etil ketoksimŞekil 1.2.1.4. *Trans(anti)*-ketoksim
(*anti*-metil etil ketoksim)

Vic-dioksimlerde -OH gruplarının birbirlerine olan pozisyonuna göre dört izomerik yapı söz konusudur (Şekil 1.2.1.5) (Nesmeyanov, 1976).



Şekil 1.2.1.5. Vic-dioksimlerde OH'ın Pozisyonuna Göre İzomerik Yapı

Geometrik izomere sahip oksimlerin yapıları uzun süre aydınlatılamamış, bu alandaki tartışmalı konular ilk kez 1921'de Meisenheimer ve Theilacker tarafından açıklığa kavuşturulmuştur. Spektroskopik yöntemlerle oksim konfigürasyonları kesin olarak aydınlatılmış ve birbirlerine dönüşüm reaksiyonları geniş ölçüde incelenmiştir. (Smith, 1966).

Genellikle *anti*- yapısındaki dioksimler, *amfi*- yapısındaki dioksimlere nazaran daha düşük enerjili yani kararlıdır. Bu nedenle dioksimlerin *anti*- formunun erime noktası, *amfi*- ve *syn*- formlarının erime noktalarından daha yüksektir.

1.2.2. Oksimlerin Özellikleri

Oksimler genellikle renksiz, orta derecelerde eriyen organik maddelerdir. Suda az çözünürler. Molekül ağırlığı düşük olan oksimler uçucudurlar (Gök, 1980). Oksimler çok kararlı olmalarına rağmen, uzun sürede ısı ve ışık etkisiyle karbonil ve azotlu organik maddelere bozunurlar.

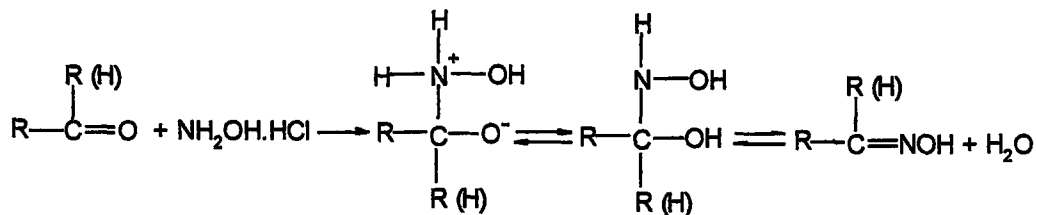
Oksimler -OH grupları nedeniyle zayıf asidik, -C=N- grubu nedeniyle de zayıf bazik karakter gösterirler. Bu nedenle amfoter özellik gösteren oksimler hem kuvvetli bazların seyreltik çözeltilerinde hem de mineral asitlerde çözünürler.

Vic-dioksimlerin asidik özelliği monooksimlerden daha kuvvetlidir. Oksimlerde O-H gerilme titreşimleri $3600-3150\text{ cm}^{-1}$ 'de, C=N gerilme titreşimleri $1665-1600\text{ cm}^{-1}$ 'de ve N-O gerilme titreşimi ise $1100-900\text{ cm}^{-1}$ ortaya çıkmaktadır.

1.2.3. Oksimlerin Eldesi

1.2.3.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

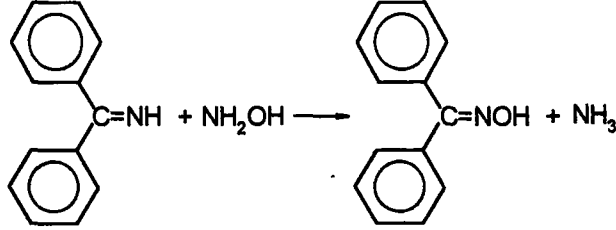
Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda gerçekleştirilir. Reaksiyon mekanizması Şekil 1.2.3.1'de gösterildiği gibidir (Kantekin, 1996; Oskay, 1990; Kumar ve Sircar 1927; Fosse ve diğ., 1935; Smith, 1966).



Şekil 1.2.3.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan Oksim Eldesi

1.2.3.2 Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

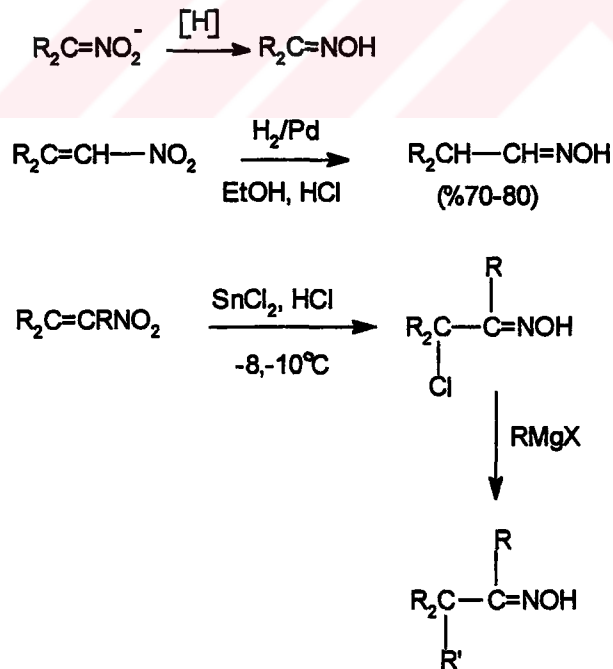
Oksimler, ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilirler (Şekil 1.2.3.2).



Şekil 1.2.3.2. Ketiminlerden Oksim Eldesi

1.2.3.3. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden

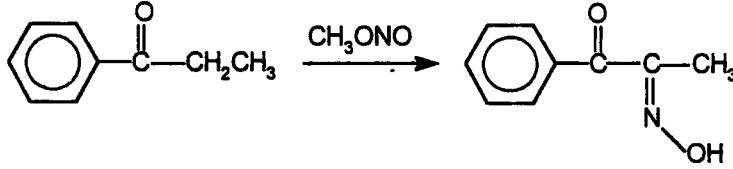
İndirgeme işleminde kalay klorür, aliminyum amalgamı, sodyum amalgamı, sodyum, alkol ve çinko indirgeme aracı olarak kullanılır. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi Şekil 1.2.3.3’de gösterilmektedir.



Şekil 1.2.3.3. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden Oksim Eldesi

1.2.3.4. Nitrosolama Yöntemiyle

Bu yöntemle ketonlardan α -ketoksimlerin hazırlanması mümkündür. Bu reaksiyonda aktif metilen gruplarına ihtiyaç duyulur (Şekil 1.2.3.4) (Bischoff ve Nastvogel, 1890).

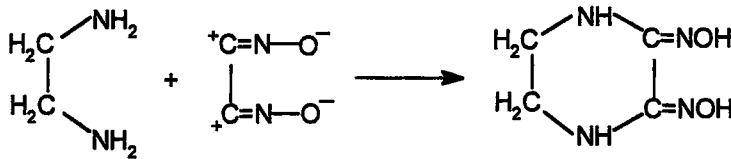


Şekil 1.2.3.4. Nitrosolama Reaksiyonu ile Oksim Eldesi

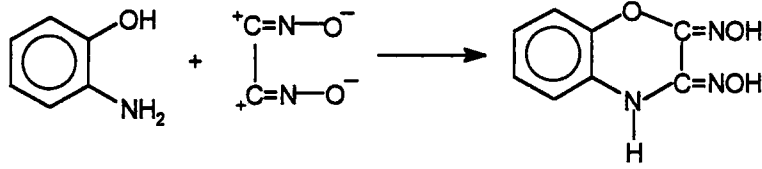
1.2.3.5. Disiyan-di-N-Oksid Katılmasıyla

Primer aminlerin bazı yükseltgen maddelerle yükseltgenmesi ve o-hidrojeni taşıyan alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi ile elde edilmesi eskiden beri bilinmektedir. Fakat α -dikarbonil grupları N, O ve S gibi elektronegatif gruplar arasında bulunuyorsa, hidroksilamin hidroklorür ile oksim elde etmek mümkün olmadığından, doğrudan doğruya NH, OH ve SH gruplarına siyanogen-di-N-oksit ($^-\text{O}-\text{N}=\text{C}^+-\text{C}^+=\text{N}-\text{O}^-$) katılma reaksiyonu tercih edilir. Bu katılma, $\text{NH} > \text{SH} > \text{OH}$ gruplarının bağıl reaktivite sırasına göre olur (Steinkopf, 1911; Grundman, 1965; Alexandrou, 1969).

Bu yöntem, dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat tehlikeli bir yöntemdir. Her ne kadar siyanogen-di-N-oksit ile ilk olarak 1911'de (Bischoff ve Nastvogel, 1890) çalışılmış ise de özellikleri ve reaksiyonları ile ilgili çalışmalar son zamanlarda yapılmıştır. Aminlere ve 1,2-diaminlere siyanogen-di-N-oksit katılmasından sübstitüe amin oksimler elde edilmiştir (Grundman, 1965). Siyanogen-di-N-oksit'in etilendiamin ve o-fenilendiamin ile arasındaki reaksiyon Şekil 1.2.3.5.1 ve 2'de gösterilmektedir.



Şekil 1.2.3.5.1. Siyanogen-di-N-oksit'in Etilendiamine Katılması ile Oksim Eldesi



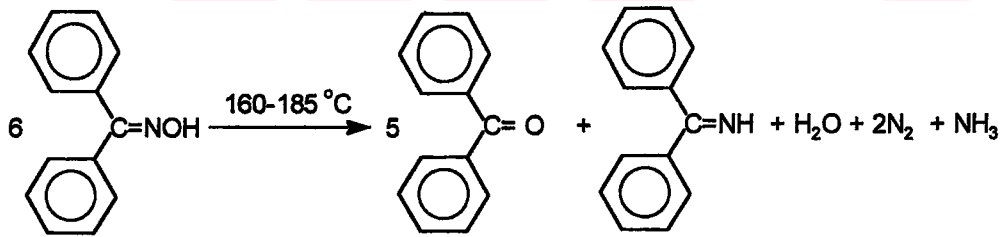
Şekil 1.2.3.5.2. Siyanogen-di-N-oksid'in o-Fenilendiamine Katılması ile Oksim Eldesi

Bu reaksiyonlar diklorgliksimin, metilen klorür, kloroform ve tolüen gibi çözücülerdeki süspansiyonunun 0°C 'nin altında $1\text{N Na}_2\text{CO}_3$ çözeltisi ile reaksiyonundan elde edilen siyanogen-di-N-oksid çözeltisinin -10°C 'de söz konusu maddelere katılması ile gerçekleştirilmektedir. Siyanogen-di-N-oksid çözeltisi 0°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda patlama özelliğine sahiptir. Bu yüzden çalışılırken dikkatli olunması gerekir.

1.2.4 Oksimlerin Reaksiyonları

1.2.4.1 Isı Etkisi

Oksimler, kararlı maddeler olmalarına rağmen ısı ve ışıktaki bekletildiklerinde bozunurlar. Işık ve havadan korunsalar bile bozunmalar sonucunda esas karbonil bileşiği ve azotlu inorganik karışım maddeleri meydana gelir. Şiddetli ısıtma sonucu oksimler bozunarak, benzofenon oksim'de olduğu gibi azot, amonyak, benzofenon ve imin'e Şekil 1.2.4.1'deki gibi ayrışır.

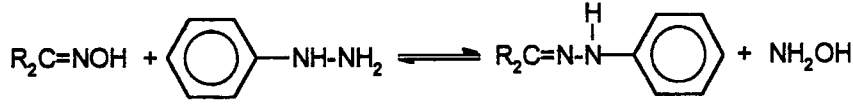


Şekil 1.2.4.1. Oksimlerin Isı Etkisi ile Ayrışması

1.2.4.2. Nükleofillerle Reaksiyonu

Oksimler çeşitli tipteki nükleofillerle reaksiyon verirler. Reaksiyonun ilk basamağında oksim grubuna nükleofilik saldırı söz konusudur. Fenilhidrazin gibi

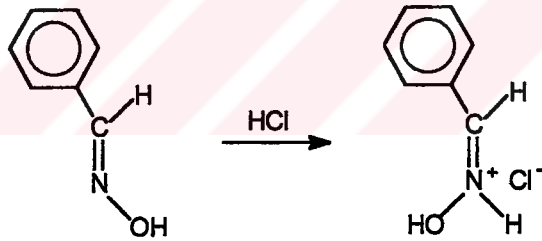
reaktiflerle oksimlerin tamamı bir dengeye girerler. Bu reaktiflerin fazlasını kullanmak suretiyle bu denge son bulur. Alifatik monooksimlerin fenilhidrazin ile reaksiyonu Şekil 1.2.4.2’de gösterilmektedir.



Şekil 1.2.4.2. Oksimlerin Fenilhidrazin ile Reaksiyonu

1.2.4.3. Asitlerle Reaksiyon

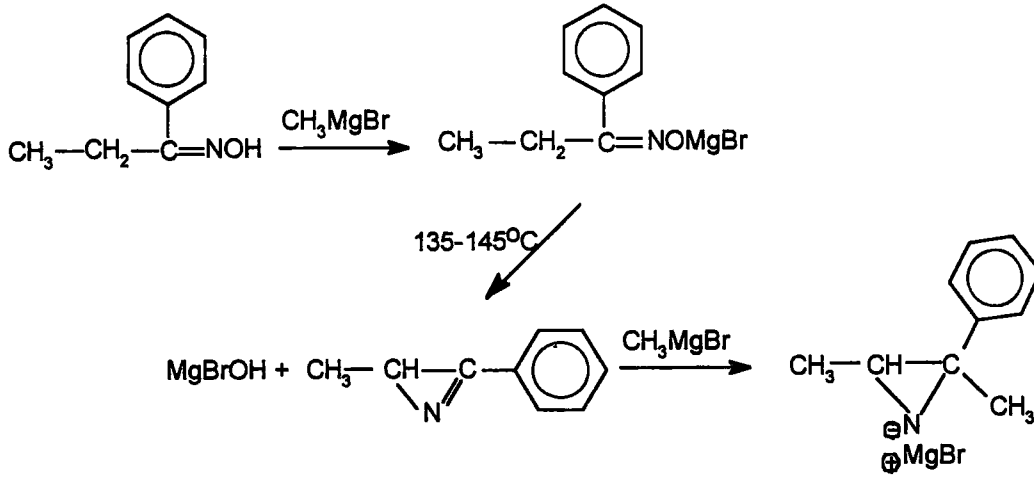
Oksimler, kuvvetli asitlerle tuzlarını oluştururlar. Bu tuzlar kolaylıkla izole edilebilirler. Oksimlerin izomer dönüşimlerinde asit etkisinden faydalanılır. Aldoksimlerin *syn*- izomerleri HCl ile reaksiyona girerek *anti*- izomerlerinin hidroklorürlerini oluşturur (Serin, 1980; Gök, 1980). Aldoksimlerin HCl ile reaksiyonu Şekil 1.2.4.3’de gösterildiği gibidir.



Şekil 1.2.4.3. Aldoksimlerin HCl ile Reaksiyonu

1.2.4.4 Grignard Reaktifleriyle Reaksiyonu

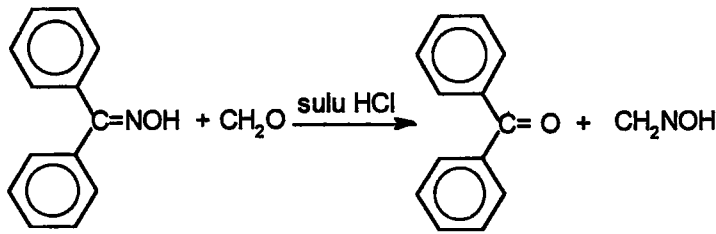
Benzaldoksimler, grignard reaktifleriyle çevrilmeyi en iyi izah edecek şekilde reaksiyona girerler. Bu yöntemle bazı oksimlerin aziridin magnezyum türevleri elde edilebilmiştir (Şekil 1.2.4.4).



Şekil 1.2.4.4. Oksimlerin Grignard Reaktifleriyle Reaksiyonu

1.2.4.5 Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonu

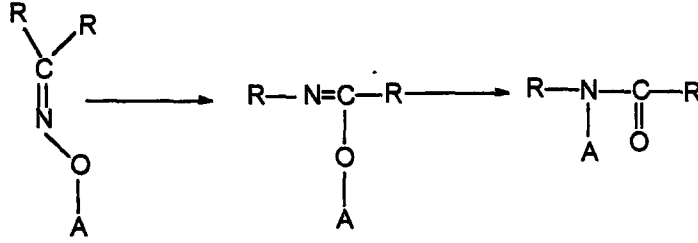
Oksimler, formaldehit ile karşılaştırıldığında formaldoksim oluşumundan dolayı, sulu hidrolizde olduğundan çok daha kolay şekilde ketona dönüşürler. Difenilmonooksimin formaldehit ile reaksiyonu Şekil 1.2.4.5’de gösterilmiştir (Smith, 1966).



Şekil 1.2.4.5. Oksimlerin Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonu

1.2.4.6 Beckman Çevrilmesi

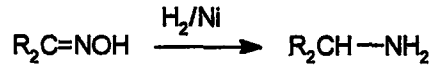
o-açıl türevlerinin Beckman çevrilmesi hakkındaki bilgiler, Kuhara'nın o-benzen sülfonil oksimler ve Chapman'ın o-pikril oksimler ile yaptıkları çalışmalardan dolayı oldukça fazladır. Beckman çevrilme reaksiyonu Şekil 1.2.4.6'da verilmiştir.



Şekil 1.2.4.6. Oksimlerin Beckman Çevrilmesi Reaksiyonu

1.2.4.7 İndirgenme Reaksiyonları

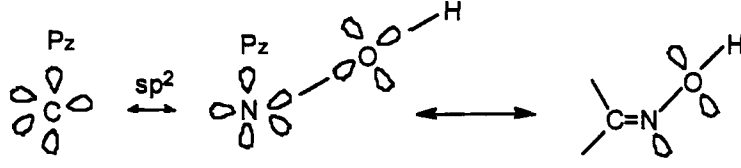
Oksimler kalay klorür ve kuru HCl, Raney Ni, Pd ve Pt katalizörlüğünde H₂ ve LiAlH₄ gibi indirgeme reaktifleri ile indirgenebilirler. İndirgeme, genellikle imin basamağından geçerek aminleri verir. Kullanılan indirgeme reaktifinin özelliğine bağlı olarak, -NOH; =NH; -NH₂ gruplarını içeren bileşikler elde etmek mümkündür (Smith, 1966). Dialkilmonooksimin H₂/Ni (Raney Ni) ile indirgenme reaksiyonu Şekil 1.2.4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 1.2.4.7. Oksimlerin İndirgenme Reaksiyonu

1.2.5. Oksim Kompleksleri

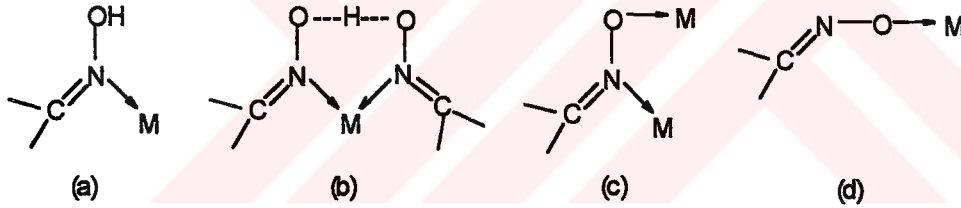
Organik ligandlardan olan ve geçiş metalleriyle kompleks bileşik verebilen oksimlerin hibrid yapısı Şekil 1.2.5.1'de görüldüğü gibidir.



Şekil 1.2.5.1. Oksimlerin Hibrid Yapısı

sp^2 hibrit orbitalinde ortaklanmamış bir çift elektrona sahip oksim azotu ve iki tane sp^3 hibrit orbitalinde iki çift ortaklanmamış elektron bulunduran oksijen atomunun donör karakterli atomlar olduğu görülmektedir. Geçiş metalleri bu donör karakterli atomlarla koordine kovalent bağ vererek kompleks bileşiklerin oluşumunu sağlarlar (Oksal, 1988).

Oksim grubu azot ve oksijen atomu gibi iki donör atom içerir. Bu atomların biri veya ikisi ile birlikte metal atomuna bağlanır (Sarıbasan, 1976). Bu tür bağlanmalarda sırasıyla tekli veya çift koordinasyonlu yapılar oluşur. Şekil 1.2.5.2'de gösterilen yapılar bir oksim grubunun metal iyonlarına dört farklı şekilde bağlanabileceğini göstermektedir (Mohan ve Kumar, 1985).



Şekil 1.2.5.2. Oksim Grupları ile Metaller Arasındaki Bağlanma Şekilleri

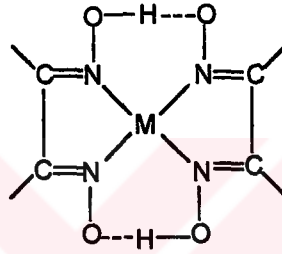
Bu yapısal tipler arasında (a) ve (b) tipleri oldukça yaygın olup, (c) yapısı daha çok polinükleer kompleks yapılarda gözlenir. Halbuki (d) tipi bağlanma yalnızca bir kaç komplekste gözlenmektedir. Oksim grubunun koordinasyon şekli büyük ölçüde ligand molekülünün içerdiği diğer gruplara bağlıdır (Schrauzer ve Kohnle, 1964).

Dimetilgliksimin B_{12} vitamini için bir model bileşik olarak kullanılabileceği anlaşıldıktan sonra α -dioksimlerle çalışmalar büyük ölçüde artmıştır. Ayrıca dimetilgliksimin $Ni(II)$ ve $Co(III)$ iyonları ile verdiği kompleksler Tschugaeff tarafından ilk kez incelenmiş ve oksimlerin geçiş metal kompleksleri konusunda bir çığır açılmıştır

(Tschugaef, 1907). Dimetilglioksim ve kompleksleri üzerinde çok sayıda çalışma yapılmakla birlikte, bir çok aldehit ve ketonların oksimleri ve metal kompleksleri sentezlenerek, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesine devam edilmektedir.

1.2.5.1. Vic-Dioksimlerin Kompleksleri

Vic-dioksimlerin metallerle vermiş oldukları komplekslerin yapısı X-ışınları Kristalografisi çalışmaları sonucunda kesin olarak açıklanmıştır. Bunların çoğunda iki dioksim molekülündeki dört azot atomu ile metal iyonu aynı düzlemindedir. Oluşan moleküller arası hidrojen köprüsü kompleksin daha kararlı olmasını sağlar (Şekil 1.2.5.3).



Şekil 1.2.5.3. Vic-dioksim Komplekslerinin Genel Yapısı

Bu yapıda C=N ve N-O uzunlukları 1.30 ve 1.40°A dolayında sabit olarak bulunur. Bu değerler serbest oksimlerle karşılaştırıldığında N-O uzunluğunun kompleks oluşumu sonunda oldukça kısalmasının yanında C=N uzunluğunun fazla değişmediği gözlenir. Bu veriler kompleks oluşumu sonunda N-O bağına ait gerilme frekansının önemli ölçüde değişmesini bunun yanında C=N bağına ait frekansın da büyük ölçüde etkilenmemesini gerektirir.

Vic-dioksim komplekslerinde H-köprüsü oluşumu nedeniyle ¹H n.m.r spektrumunda hidroksil protonu yaklaşık 16-18 ppm gibi çok zayıf alana kayar (Pedersen ve Larsen, 1973; Gül ve Bekaroğlu, 1983). Vic-dioksimin N ve O atomları üzerinden koordinasyona girdiği komplekslerde ise, koordinasyona girmeyen -OH grubu serbest ligandlarınkine yakın bir kimyasal kayma gösterir.

Vic-Dioksimlerin oluşturdukları komplekslerde O...H-O köprüsünün gerilme ve eğilme titreşimlerinin değerleri sırasıyla 2200-2400 cm⁻¹ ve 1600-1800 cm⁻¹'de gözlenir. Bu bandlar zayıf bandlardır. Ancak eğilme titreşimleri daha çok dikkate alınırlar ve daha

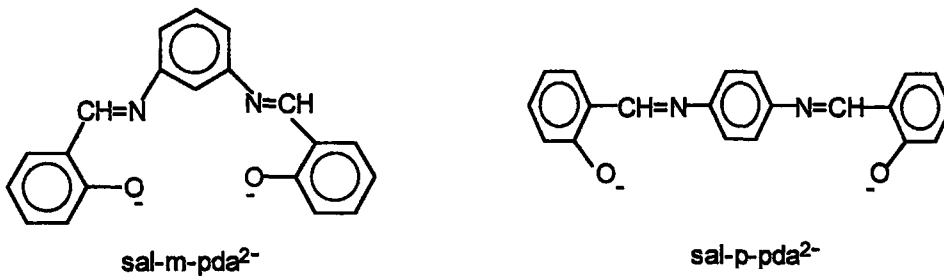
iyi gözlenirler. Vic-dioksimler geçiş metalleri ile daima metal:ligand oranı 1:2 olacak tarzda kompleks oluşturmazlar. Bazen iyon çapı büyük geçiş metalleri ile 1:1 bazen de 2:2 oranında kompleksler oluştururlar (Yıldız, 1991).

Vic-dioksimlerin *anti*- ve *amfi*- konfigürasyonunda, metallerle kompleks verdiği ve genellikle *amfi* oksim komplekslerinin *anti* oksim formuna dönüştüğü araştırmalar sonucunda ortaya konulmuştur (Smith, 1966). Önceleri *syn*- konfigürasyonundaki dioksimlerin kompleks vermediği kabul edilmekteydi. Ancak daha sonra R. J. Angelici ve arkadaşları kamfökinondioksim ligandının *syn*, *anti* ve *amfi* formlarını sentezleyerek bazı geçiş metalleri ile verdiği kompleksleri incelemişlerdir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

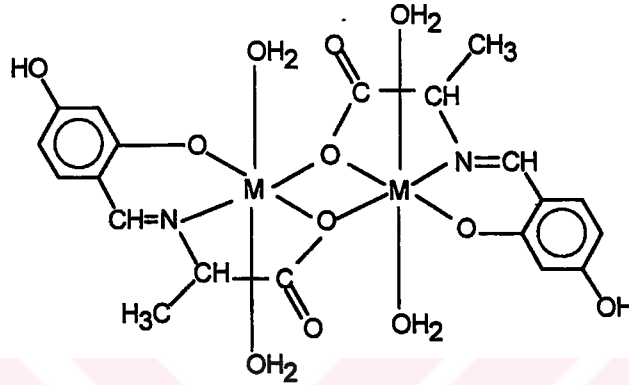
Hasty ve diğ., 1978; bu çalışmada poliaminlerin salisilaldehitlerle kondenzasyonundan elde ettikleri Schiff bazlarının binükleer Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerini sentezleyerek Cu₂(sal-m-pda)₂'nin kristal yapısının kare-düzlem ile tetrahedral arasında bir yapıya sahip olduğu göstermişlerdir. Kompleksleri sentezlenen ligandların yapıları Şekil 2.1.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1.1. Poliaminlerin Salisilaldehitlerle Oluşturdukları Schiff Bazları

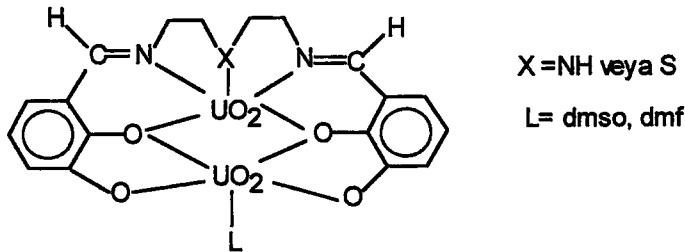
Zishen ve diğ., 1990; 4-hidroksi salisilaldehit ve L-alanin'den teşkil olunan Schiff bazının bakır(II), çinko(II), nikel(II) ve kobalt(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Schiff

bazının üç dişli ligand olarak fonksiyon gösterdiği ve metal iyonuna fenolik oksijen, azometin nitrojeni ve karboksilat oksijeni üzerinden koordine olduğu sonucuna varılmıştır. Kobalt(II) kompleksleri dışında bakır(II) ve nikel(II) komplekslerinin ‘Ehrlich Ascites Carcinoma’ virüsüne karşı antikanser aktivitesinin oldukça yüksek olduğu fareler üzerinde yapılan deneylerle gözlenmiştir. Antikanser aktiviteye sahip bu bileşiklerin genel yapısı Şekil 2.1.2’de verilmiştir.



Şekil 2.1.2. Antikanser Aktivite Gösteren Schiff Bazı Kompleksleri

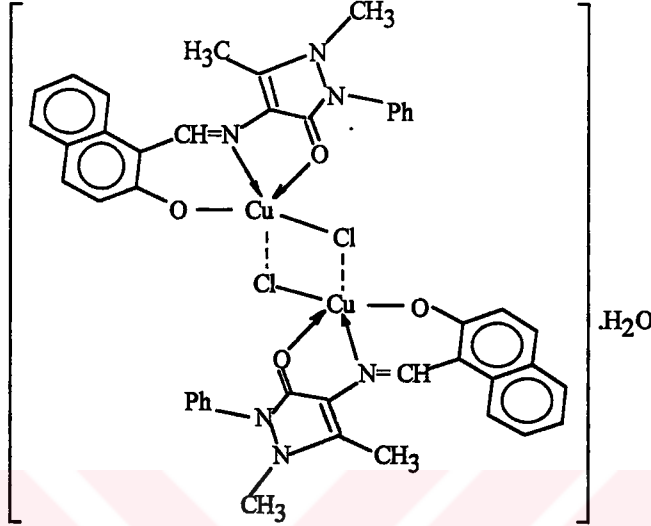
Casellato ve diğ., 1990; bu çalışmada 2,3-dihidroksi-benzaldehyt ile 1,5-diamino-3-azapentan ve 1,5-diamino-3-tiyapentan’ın kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazlarının uranil(VI) ile altı dişli binükleer komplekslerini hazırlayarak bu bileşiklerin yapısını spektroskopik, magnetik ve X-ray metodlarıyla karakterize etmişlerdir. X-ray ile desteklenen yapılardan birisi Şekil 2.1.3’ deki gibidir.



Şekil 2.1.3. Schiff Bazlarının Binükleer Uranil(VI) Kompleksleri

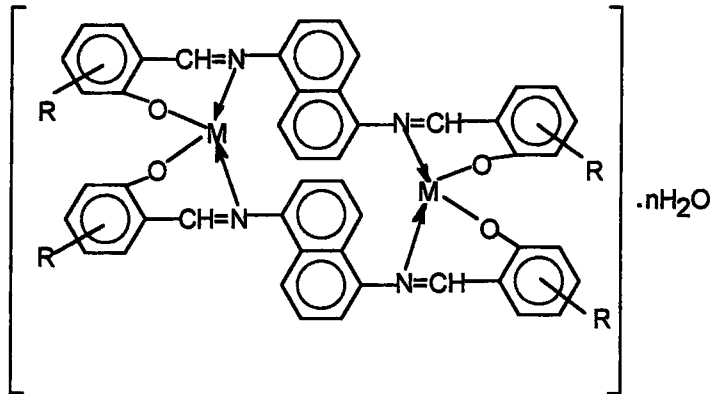
Tümer ve diğ., 1996; 1-fenil-2,3-dimetil-4-amino-5-pyrazolon ile 4-hidroksisalisil aldehyt, 3-metoksisalisilaldehyt ve 2-hidroksinaftaldehitin reaksiyonundan elde ettikleri

Schiff bazlarının mononükleer ve binükleer Cu(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin yapısı analitik ve spektroskopik metodlarla aydınlatılarak termal kararlılıkları incelenmiştir. 2-hidroksinaftaldehitten elde edilen Schiff bazının binükleer Cu(II) kompleksi Şekil 2.1.4'te verildiği gibidir.



Şekil 2.1.4. Schiff Bazı Ligandının Binükleer Cu(II) Kompleksi

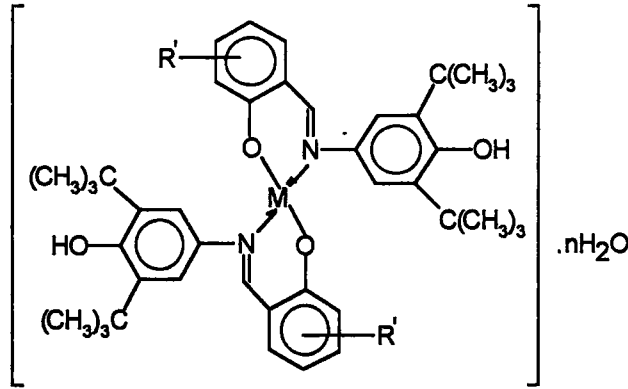
Köksal ve diğ., 1996; binükleer kompleks teşkil edici tetradentat Schiff bazı içeren yeni bir seri bakır(II), nikel(II) ve cobalt(II) şelatlarını sentezlemişlerdir (Şekil 2.1.5). Yapılan karakterizasyon, metal/ligand oranının 2:2 olduğunu ve ligandın C=N grubunun azot atomu ve fenolik oksijen atomu üzerinden koordinasyona girdiğini göstermiştir.



M = Cu(II), Ni(II); R = H, 3-OCH₃, 4-OH

Şekil 2.1.5. Tetradentat Schiff Bazlarının Binükleer Kompleksleri

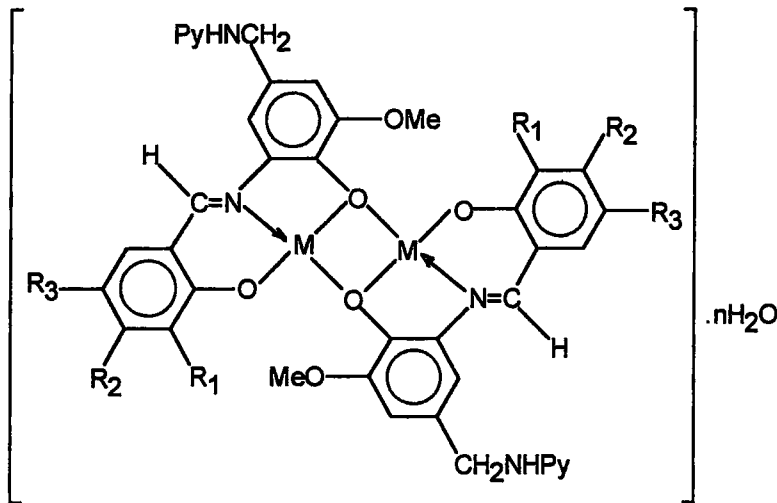
Tümer ve diğ., 1998; 3,5-di(tert-butyl)-4-hidroksianilin ile bazı salisilaldehit türevlerinin reaksiyonundan elde ettikleri yeni bazı Schiff bazı ligandlarının Cu(II), Pd(II) ve VO(IV) geçiş metal komplekslerini sentezleyerek yapılarını aydınlatmışlardır. Bu bileşiklerin termal kararlılıkları incelenmiştir.



$R' = 3\text{-OCH}_3, 3\text{-OH ve } 4\text{-OH}; M = \text{Cu(II)}, \text{Pd(II) ve VO(IV)}$

Şekil 2.1.6. Schiff Bazı Ligandlarının Mononükleer Kompleksleri

Tümer ve diğ., 1999; sentezledikleri yeni bir amin bileşiği (*N*-(piridil)-2-hidroksi-3-metoksi-5-amino-benzilamin) ile salisilaldehit türevlerinin reaksiyonundan elde ettikleri tridentat Schiff bazı ligandlarının bazı geçiş metal komplekslerini sentezleyip yapılarını aydınlatmışlardır. Sentezlenen komplekslerin genel yapıları Şekil 2.1.7'deki gibidir.



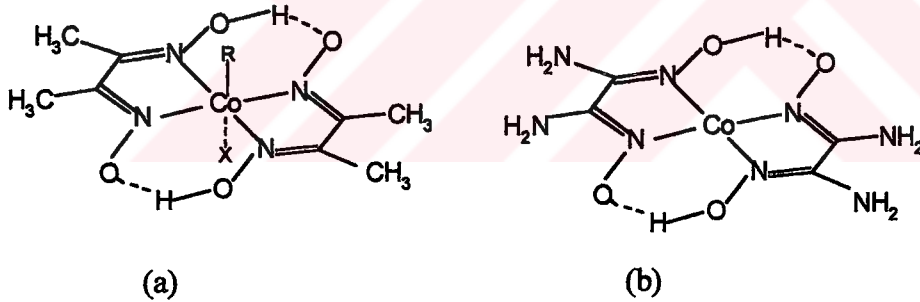
$M: \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}} \text{ ve } \text{VO}^{\text{IV}}; n: 0, 1 \text{ or } 2$

Şekil 2.1.7. Tridentat Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

2.2. Oksim Kompleksleri

Koordinasyon bileşikler içerisinde vic-dioksimlerle yapılan kompleksler ayrı önem taşır. Vic-dioksimlerin sentezi ve metallerle oluşturdukları kompleks bileşikler hakkında literatürde oldukça fazla çalışmalar görülmektedir. Bu konudaki çalışmalar, 1905 yılında L.Tschugaef tarafından nikel dimetilglioksim kompleksinin izole edilmesiyle başlamıştır. Yine 1907 yılında dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu kompleksler Tschugaef tarafından izole edilmiştir (Tschugaef, 1907). Bu bileşiğin sentezlenmesi biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından önemli bir gelişme olmuştur.

Dimetilglioksim ve diaminoglioksim ligandları, iki değerlikli kobalt iyonları ile çok değişik şekillerde reaksiyona girerler. Her iki dioksim de kobalt ile yapı ve magnetik özellikler bakımından birbirinden farklı koordinasyon bileşikler verirler. Havada dimetilglioksim ve kobalt klorürün reaksiyonundan kare piramit veya oktahedral bir kompleks bileşik meydana geldiği halde (Şekil 2.2.1.a), diaminoglioksim ile kare düzlem yapıda bir kompleks meydana gelir (Şekil 2.2.1.b) (Bekaroğlu ve diğ., 1977 ve 1978).

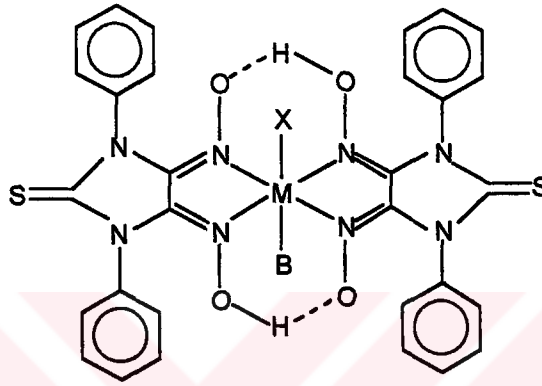


Şekil 2.2.1. Vic-dioksim'in Oktahedral (a) ve Karedüzlem (b) Kobalt Kompleksleri

Bu iki kompleks bileşik arasındaki fark, yapı bakımından olduğu kadar kararlılık bakımından da ileri gelmektedir. Kobaloksim olarak adlandırılan dimetilglioksimin kobalt kompleksi, vitamin B₁₂ ve koenzimlerinin kimyasal bir modeli olacak özellikler gösterdiğinden üzerinde geniş ölçüde araştırmalar yapılmıştır (Şekil 2.2.1) (Schrauzer ve Kohnle, 1964; Bekaroğlu, 1969). Bu şelat bileşiği NaBH₄ gibi indirgeyicilerle reaksiyona sokulduğunda, kompleks herhangi bir parçalanmaya uğramadan aynı B₁₂ vitamininde

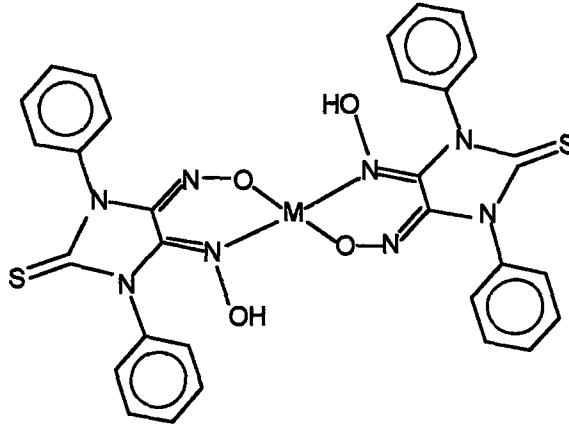
olduğu gibi Co^{+1} 'e indirgenmiştir. Ancak diaminoglioksimle yapılan böyle bir bileşik indirgenme reaksiyonuna sokulduğunda kompleksin tamamen parçalandığı gözlenmiştir.

Serin, 1983; yeni bir α -dioksim olan 1,3-difenil-2-tiyooksa-4,5-bis(hidroksiimino) -imidazolin (DTIH_2) bileşimini sentezleyerek, bu bileşiğin *anti*- ve *amfi*- formlarını birbirinden ayırmışlardır. Daha sonra *anti*- ve *amfi*- formların Cu(II) , Ni(II) , Co(II) ve Co(III) komplekslerini sentezleyerek yapılarını karakterize etmişlerdir. Ayrıca *anti*- ve *amfi*- Ni(II) komplekslerinin birbirine dönüşümlerini incelemişlerdir (Şekil 2.2.2 ve 3).



M: Ni(II) , Cu(II) , Co(II) ve Co(III) ; X: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, Cl , B: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$

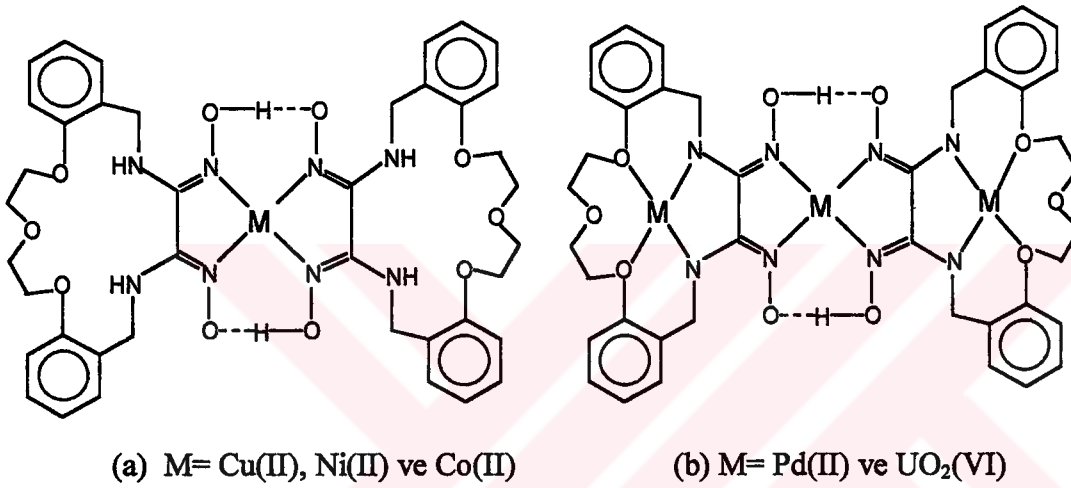
Şekil 2.2.2. *Anti*- DTIH_2 Kompleksleri



M: Ni(II) , Cu(II) ve Co(II)

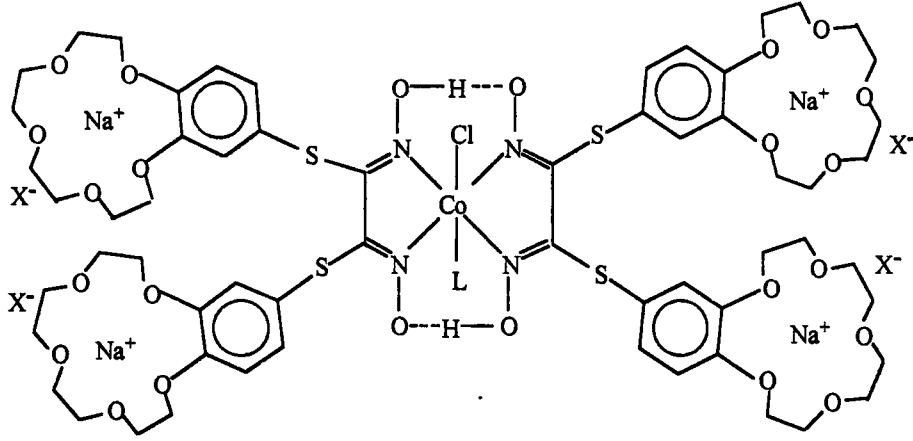
Şekil 2.2.3. *Amfi*- DTIH_2 Kompleksleri

Zongür ve Bekaroğlu, 1984; dietilenglikol-o,o'-bis(2-benzilamin) ile *anti*-diklorglioksimin reaksiyonundan elde ettikleri dibenzo[f,o]-2,3-bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-8,11,14-trioksa-2,3,9,10,12,13-hekzahidrosikloheptadesin oksim ligandının (H_4L^4) Cu(II), Ni(II) ve Co(II) geçiş metalleri ile komplekslerini sentezlemişlerdir. Yapılan karakterizasyon, metal/ligand oranının 1:2 olduğunu ve ligandın vic-dioksim grubunun N,N atomları üzerinden koordinasyona girdiğini göstermiştir. Pd(II) ve $UO_2(VI)$ komplekslerinin trinükleer olduğu, analitik ve magnetik ölçümlerle tesbit edilmiştir (Şekil 2.2.4).



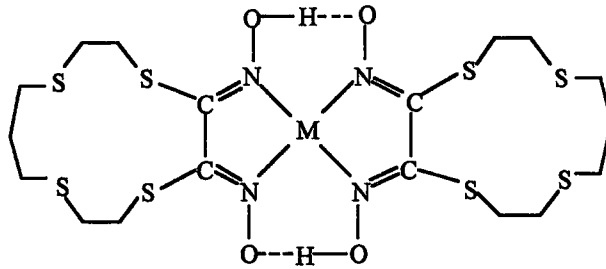
Şekil 2.2.4. H_4L^4 Ligandının Mononükleer (a) ve Trinükleer Kompleksleri (b)

Ahsen ve diğ., 1987; 4'-mercaptobenzo[15-crown-5] ile *anti*-diklorglioksimin reaksiyonundan S,S'-Bis(4'-benzo[15-crown-5])ditiyoglioksim ligandını elde etmişler. Sonra bu vic-dioksim ligandının Ni(II), Pd(II), Pt(II), Cu(II), Co(II) ve Co(III) geçiş metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Yapılan karakterizasyon sonucunda metal/ligand oranının 1:2 olduğu gözlenmiştir. Ayrıca spektroskopik verilerden ligandın vic-dioksim ligandlarında olduğu gibi iki azot atomu üzerinden metal ile koordinasyona girdiği saptanmıştır. Yalnız $[Pt(HL)_2Cl_2 \cdot 4NaClO_4]$ kompleksinin altılı şelat meydana getirdiği, yani azot ve oksijen atomu üzerinden koordinasyona girdiği gözlenmiştir. Komplekslerin yapısı Şekil 2.2.5'de önerildiği gibidir.



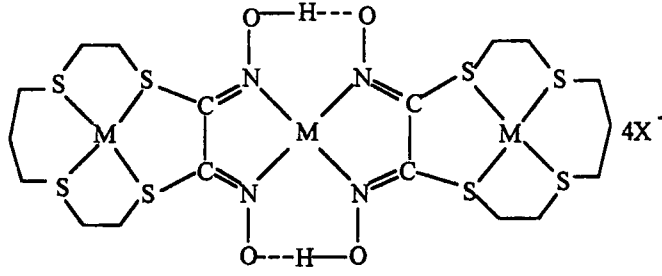
Şekil 2.2.5. Crown Eter Grubu İçeren Vic-Dioksim Kompleksleri

Ahsen ve diğ., 1990; 1,9-dimerkapto-3,7-ditianonan ile *anti*-diklorglioksimin reaksiyonundan elde ettikleri 2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4,7,11-tetratiasiklotridekan ligandının (H_2L) önce Ni(II) ve Co(II) ile 1:2 metal:ligand oranında mononükleer komplekslerini sentezleyip daha sonra bu komplekslerin Cu(II) ve Pd(II) ile trinükleer komplekslerini elde etmişlerdir. Sentezlenen komplekslerin organik solventlerde çözünürlüğü az olduğundan Şekil 2.2.6 ve 7’de önerilen yapı elementel analiz, IR ve magnetik süsseptibilite ölçümleri ile karakterize edilebilmiştir.



M= Ni(II), Co(II) veya Co(III)(py)Cl

Şekil 2.2.6. H_2L ’nin Mononükleer Kompleksleri

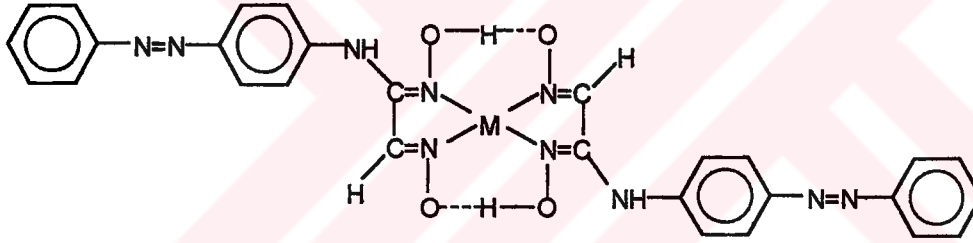


M= Ni(II), Pd(II), Cu(II), Co(II) veya Co(III) (py)Cl;

M'= Pd(II) veya Cu(II); X= Cl veya NO₃

Şekil 2.2.7. H₂L'nin Trinükleer Kompleksleri

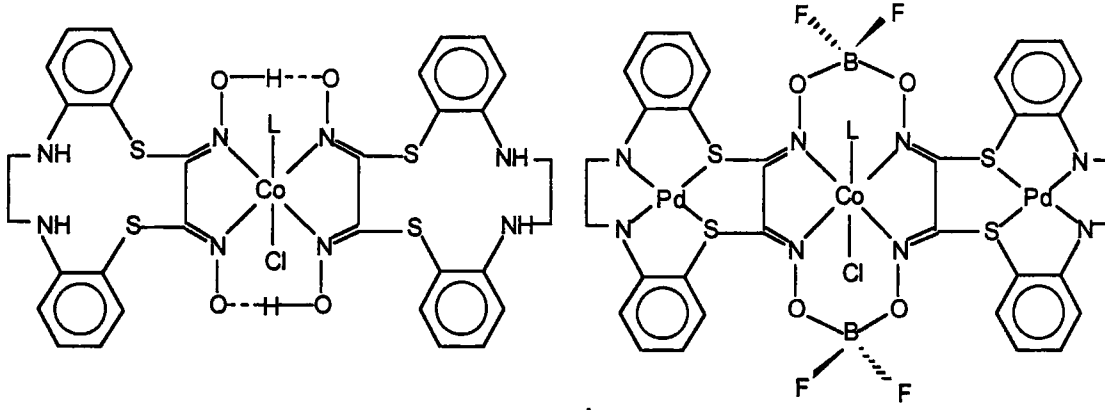
Güznel, 1993; bu çalışmada azo (N=N) grubu içeren oksim ligandları sentezlenmiş ve bu ligandların Cu(II), Ni(II) ve Fe(III) geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlenerek yapıları aydınlatılmıştır (Şekil 2.2.8).



M: Cu(II), Ni(II) ve Fe(III)

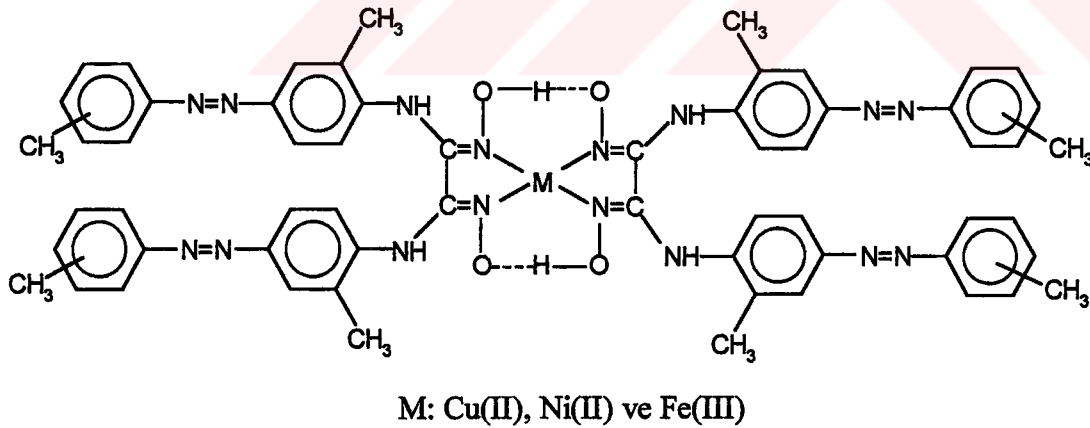
Şekil 2.2.8. Azo Grubu İçeren Oksim Kompleksleri

Gök ve Karaböcek, 1995; 1,2-bis(o-merkaptanilin)etan'ın (E,E)-diklorglioksim ile reaksiyonundan sentezledikleri oksim ligandı dibenzo[e,k]-2,3-bis(hidroksiimino)-1,4-ditia-2,3,8,9-tetrahidrosiklododesin'in mono-nükleer ve tri-nükleer Co(III) komplekslerini sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Analitik ve spektroskopik veriler, mononükleer kompleks yapıda aksiyel konumlarda 2,6-lutidin (L) ve Cl iyonu olduğunu göstermiştir. Daha sonra mono-nükleer Co(III) kompleksini BF₂⁺ ile köprülü hale getirip, Pd(II) ile hetero tri-nükleer komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.2.9).



Şekil 2.2.9. Mono- ve Hetero-trinükleer Vic-Dioksim Co(III) Kompleksleri

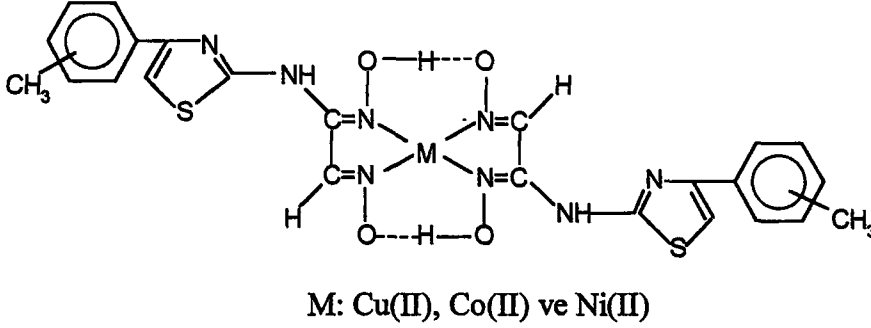
Oksal, 1993; yapısında azo ($N=N$) grubu içeren çeşitli vic-dioksim ligantlarını sentezleyerek, bu ligantların bazı geçiş metalleriyle verdikleri komplekslerin yapısını aydınlatıp pigment boyarmadde özelliklerini araştırmıştır. Bu çalışmada vic-dioksim olarak Di-[N-(azobenzen-4-amino)glioksim], Bis-[N-(2'-3-dimetil-4-aminoazobenzen)glioksim] ve Di-[N-(1,1'-azonaftil-4-amino)glioksim] ligandlarının sentezleri yapılmış ve Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Fe^{+3} komplekslerinin yapıları, analitik ve spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Komplekslerin toz pigment hasılları tayin edilerek boyarmadde özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.2.10).



Şekil 2.2.10. Azo Grubu İçeren Mononükleer Vic-Dioksim Kompleksleri

Çukurovalı ve diğ., 1997; 2-amino-4-(o,p-tolil)tiazol ile *anti*-monoklorglioksimin reaksiyonundan 2-*anti*-glioksimatoamino-4-(o,p-tolil)tiazol ligandını sentezledikten sonra

bu oksim ligandının Ni(II), Cu(II) ve Co(II) geçiş metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Yapılan karakterizasyon sonucunda metal/ligand oranının 1:2 olduğu gözlenmiştir. Ayrıca spektroskopik veriler, ligandın oksim ligandlarında olduğu gibi iki azot atomu üzerinden metal ile koordinasyona girdiğini göstermiştir (Şekil 2.2.11).



Şekil 2.2.11. *Anti*-Monoklorglioksimin Tiazol Kompleksleri

2.3. Çalışmanın Amacı ve Önemi

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

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir sınıfını teşkil eden vic-dioksimlerle yapılan kompleksler yukarıda geçen özelliklerinden dolayı ayrı bir önem taşımaktadır. Özellikle son yıllarda bu maddelere olan ilgi artmış ve yeni uygulama alanlarının açılması sağlanmıştır.

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak 4-merkaptolanilin ve salisilaldehit türevleri kullanılarak yeni Schiff bazlarının sentezlenmesi ve daha sonra bu bileşiklerden vic-dioksim yapılarına geçilmesi amaçlanmıştır. Vic-dioksimler ve Schiff bazları koordinasyon kimyasında önem taşıyan iki ligand grubudur. Bu iki grubun aynı molekülde birleştirilmesi mononükleer ve multi nükleer komplekslerin elde edilmesine imkan sağlamaktadır. Bu tür bileşiklere yenilerini ilave etmek ve yapıda azot, kükürt ve oksijen donör gruplarının her üçünü de bir araya getirmek amaçlanmıştır. Bu ligandların hem oksim grupları hem de azot ve oksijen atomları üzerinden kompleks oluşturması incelenecektir.



3. MATERYAL ve METOD

3.1. MATERYAL

3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

1. İnfrared Spektrofotometresi (FT-IR) (KBr): Shimadzu 8300 FTIR
2. Elementel Analiz Cihazı : Leco 932 CHNS Elementel Analiz Cihazı
3. Ultraviole-Visible Spektrofotometresi : Shimadzu 160-A (1100-200 nm)
4. ^1H ve ^{13}C -NMR Spektrofotometresi : Varian XL-200 NMR
5. Magnetik Süsseptibilite Cihazı : Sherwood Scientific MK1 Model
6. Termal Analiz (TGA/DTA) Cihazı : Shimadzu TGA-50 ve DTA-50
7. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi : Ati Unicam 929 Model AA Spectrometer
7. Erime Noktası Tayin Cihazı : Gallenkamp
8. İletkenlik Ölçüm Cihazı : Toa CM 405 Conductivity Metre
9. pH metre: HI 8314 Membrane pH Metre
10. Kriyostat: Lauda ETK 50
11. Evaporatör: Buchi Rotavapor R-3000
12. Magnetik karıştırıcılı ısıtıcı: Nuova Stir Plate
13. Vakum pompası: KNF Nevberger
14. Ettiv: Elektro-Mag
15. Elektronik terazi: AND HR-120
16. Vakumlu desikatör
17. Cam malzemeler
18. Azot Gazı (Habaş, %99 saflıkta)

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. 4-merkaptoanilin: Schiff bazlarının sentezinde kullanılan bu amin Fluka firmasından temin edilmiştir.
2. 4-hidroksisalisilaldehit: H_2L^1 Schiff bazının sentezinde kullanılmıştır. Fluka firmasından temin edilmiştir.
3. 2,3-Dihidroksibenzaldehit : H_2L^2 Schiff bazının sentezinde kullanılmıştır. Fluka firmasından temin edilmiştir.
4. 5-Bromsalisilaldehit : H_2L^3 Schiff bazının sentezinde kullanılmıştır Fluka firmasından temin edilmiştir.
5. 3-metoksisalisilaldehit : H_2L^4 Schiff bazının sentezinde kullanılmıştır. Fluka firmasından temin edilmiştir.
7. Gliksim: Fluka firmasından temin edilen madde (E,E)-Diklorgliksim'in sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılmıştır.
8. Bakır(II) klorür dihidrat ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$): Ligandların, mononükleer ve trinükleer komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
9. Kobalt(II) klorür heksahidrat ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$): Ligandların, mononükleer ve trinükleer komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
10. Nikel(II) klorür heksahidrat ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$): Ligandların, mononükleer ve trinükleer komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. E. Merck firmasından temin edilmiştir.
11. Hidroklorik Asit (HCl): Analitik saflıkta (%37) E. Merck firmasından sağlanan HCl (E,E)-Diklorgliksim sentezinde kullanılmıştır.

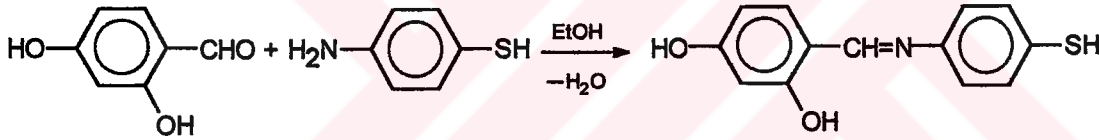
12. Sodyum karbonat (Na_2CO_3): Vic-dioksim ligandlarının sentezinde, (E,E)-diklor glioksim'den syanogen-di-N-oksid'in oluşturulmasında kullanılmıştır. Analitik saflıkta E. Merck firmasından temin edilmiştir.
13. Potasyum Hidroksit (KOH) : Komplekslerin oluşumu sırasında pH'yı ayarlamak için kullanılmıştır. E. Merck firmasından temin edilmiştir.
14. Sodyum Hidroksit (NaOH): Komplekslerin oluşumu sırasında pH'yı ayarlamak için kullanılmıştır. E. Merck firmasından temin edilmiştir.
15. Etanol ve Kloroform : Komplekslerin ve ligandların sentezinde ve kristallendirilmesinde çözücü olarak kullanılmıştır. Etanol, teknik saflıktaki etil alkolden litratürlerdeki gibi mutlak etanol elde edilerek kullanıldı (Erdik ve diğ., 1987). Kloroform ve etanol elektronik spektrumların alınmasında da kullanılmıştır. Kloroform analitik saflıkta Karlo Erba firmasından temin edilmiştir.
16. Diklormetan : Schiff bazlarından vic-dioksim ligandlarına geçiş reaksiyonlarında kullanılmıştır. Analitik saflıkta Karlo Erba firmasından temin edilmiştir.
17. Nitrik Asit (HNO_3): Atomik absorpsiyon ölçümlerinde kompleksleri parçalamada ve çözeltilerini hazırlamada kullanılmıştır.
18. Hidrojen peroksit (H_2O_2): Atomik absorpsiyon ölçümlerinde kompleksleri parçalamada HNO_3 ile birlikte kullanılmıştır.
19. Dimetilsülfoksit (DMSO): İletkenlik, elektronik ölçümlerinde ve çözücü testlerinde kullanılmıştır Karlo Erba firmasından temin edilmiştir.
20. Tetrahidrofuran (THF), Dimetilsülfoksit (DMSO), Dimetilformamid (DMF): Çözücü testlerinde kullanılmıştır. E. Merck firmasından temin edilmiştir.
21. Aseton, dioksan, metanol, CCl_4 , benzen, dietileter ve hekzan : Komplekslerin ve ligandların yıkanmasında ve çözücü testlerinde kullanılmıştır.

3.2. METOD

3.2.1. Schiff Bazlarının (imin) Sentezi

3.2.1.1. 4-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin (H_2L^1)

4-Merkaptanilin (2.5 g, 20 mmol) 30 ml mutlak etanolde çözülür. Bu çözelti üzerine 4-hidroksisalisilaldehit'in (2.76 g, 20 mmol) 20 ml mutlak etanoldeki çözeltisi su banyosu üzerinde 60-70 °C' de ilave edilir. Karıştırma işlemine bu sıcaklıkta iki saat kadar devam edilir. Çözelti karıştırma esnasında 1-2 damla seyreltik HCl ilavesi ile çok hafif asidik yapılır. Önce renksiz olan çözelti bu süre sonunda sarıya döner. Karıştırıcı üzerinden alınan çözelti oda sıcaklığında iki saat dinlendirildikten sonra süzülür. Meydana gelen imin bileşiği soğuk etil alkol ve dietileter ile yıkanarak vakumda kurutulur. Verim: % 93, E.N.: 173°C, M_a : 245g/mol (Şekil 3.2.1.1).

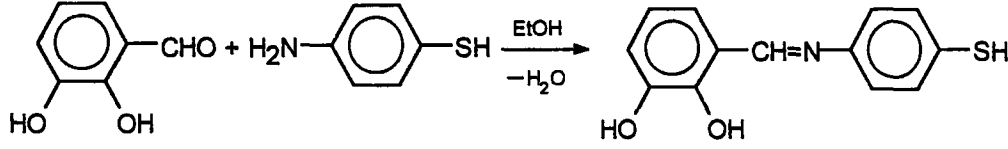


Şekil 3.2.1.1. 4-Hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin'in Sentezi

3.2.1.2. 3-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin (H_2L^2)

4-Merkaptanilin (2.5 g, 20 mmol) 30 ml mutlak etanolde çözülür. Bu çözelti üzerine 3-hidroksisalisilaldehit'in (3.08 g, 20 mmol) 20 ml mutlak etanoldeki çözeltisi su banyosu üzerinde 60-70 °C' de ilave edilir. Karıştırma işlemine bu sıcaklıkta iki saat kadar devam edilir. Çözelti karıştırma esnasında 1-2 damla seyreltik HCl ilavesi ile çok hafif asidik yapılır. Önce renksiz olan çözelti bu süre sonunda koyu kırmızıya döner. Karıştırıcı üzerinden alınan çözelti oda sıcaklığında iki saat dinlendirildikten sonra

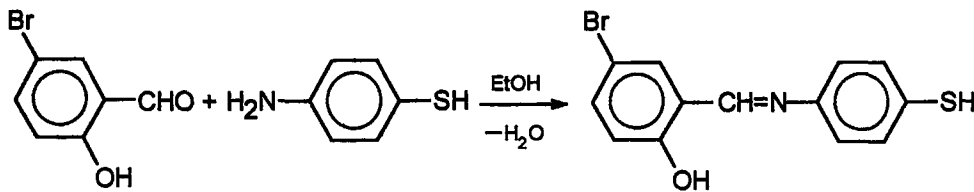
süzülür. Meydana gelen imin bileşiği soğuk etil alkol ve dietileter ile yıkanarak vakumda kurutulur. Verim: % 90, E.N.: 90 °C, M_a : 245 g/mol (Şekil 3.2.1.2).



Şekil 3.2.1.2. 3-Hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin'in Sentezi

3.2.1.3. 5-bromsalisiliden-4-merkaptanilin (H_2L^3)

4-Merkaptanilin (2.5 g, 20 mmol) 30 ml mutlak etanolde çözülür. Bu çözelti üzerine 5-bromsalisilaldehit' in (4.02 g, 20 mmol) 30 ml mutlak etanoldeki çözeltisi su banyosu üzerinde 60-70 °C' de ilave edilir. Karıştırma işlemine bu sıcaklıkta iki saat kadar devam edilir. Çözelti karıştırma esnasında 1-2 damla seyreltik HCl ilavesi ile çok hafif asidik yapılır. Önce renksiz olan çözelti bu süre sonunda açık kahverengine döner. Karıştırıcı üzerinden alınan çözelti oda sıcaklığında iki saat dinlendirildikten sonra süzülür. Meydana gelen imin bileşiği soğuk etil alkol ve dietileter ile yıkanarak vakumda kurutulur. Verim: % 87, E.N.:186 °C, M_a : 308 g/mol (Şekil 3.2.1.3).

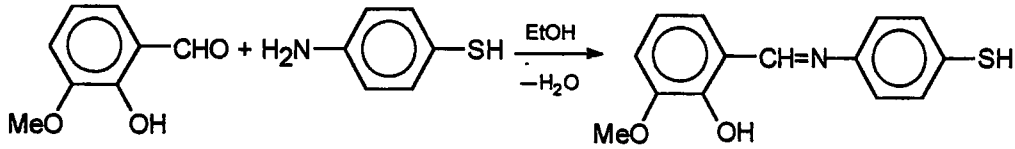


Şekil 3.2.1.3. 5-Bromsalisiliden-4-merkaptanilin'in Sentezi

3.2.1.4. 3-metoksisalisiliden-4-merkaptanilin (H_2L^4)

4-Merkaptanilin (2,5 g, 20 mmol) 30 ml mutlak etanolde çözülür. Bu çözelti üzerine 3-metoksisalisilaldehit'in (3.04 g, 20 mmol) 25 ml mutlak etanoldeki çözeltisi su

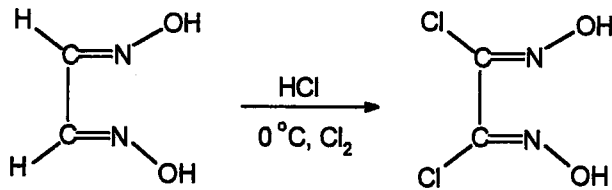
banyosu üzerinde 60-70 °C' de ilave edilir. Karıştırma işlemine bu sıcaklıkta iki saat kadar devam edilir. Önce renksiz olan çözelti bu süre sonunda turuncuya döner. Karıştırıcı üzerinden alınan çözelti oda sıcaklığında iki saat dinlendirildikten sonra süzülür. Meydana gelen imin bileşiği soğuk etil alkol ve dietileter ile yıkanarak vakumda kurutulur. Verim: % 95, E.N.:95 °C, M_a :259 g/mol (Şekil 3.2.1.4).



Şekil 3.2.1.4. 3-Metoksisalisiliden-4-merkaptanilin'in Sentezi

3.2.2. (E,E)-Diklorgliksim Sentezi

Gliksim'in (20 g, 0.23 mmol) 300 ml suda süspansiyonu oluşturulur. Bu süspansiyona karıştırılarak 1 dakika içinde 80 ml konsantre HCl ilave edilir. Bu karışım, gliksim çözününceye kadar manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde sürekli karıştırılarak ısıtılır. Çözelti buz banyosunda soğutulurken içerisinde 20 dakika süreyle yavaş yavaş klor gazı geçirilir. Bu süre sonunda 0°C'ye soğutulan karışımdan hızlı bir şekilde klor gazı geçirilir ve bu işleme iki saat süreyle devam edilir. Bu süre tamamlanınca diklorgliksim oluşmaya başlar. Oluşan beyaz renkli çökelek süzülür, 4x100 ml destile su ile yıkanır ve 120 °C'de kurutulur (Şekil 3.2.2). Verim: 23.9 g (%67), E.N.: 210 °C (boz.) (Kantekin, 1996).

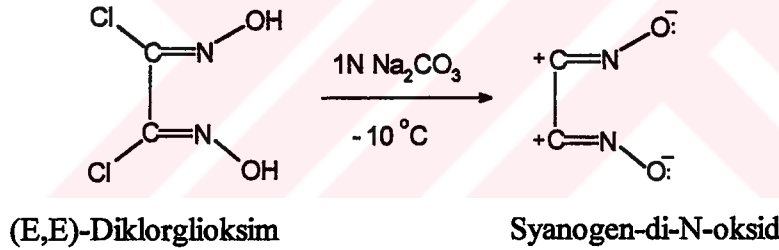


Şekil 3.2.2. (E,E)-Diklorgliksim'in Sentezi

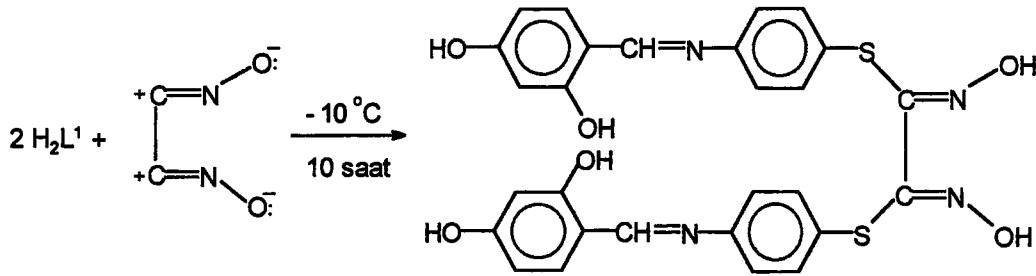
3.2.3. Yeni İminoksim Ligandlarının Sentezi

3.2.3.1. S,S'-Bis[4-hidroksisalisiliden-4-merkaptolanilin]gliksim (H_4L^1)

Sentezlenen imin bileşiği 4-hidroksisalisiliden-4-merkaptolanilin (H_2L^1) (4.9 g, 20 mmol), 60 ml diklormetan:mutlak etanol (3:1) karışımında çözüldükten sonra kriyostat ile $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutulur. Bu çözeltiye, (E,E)-diklorgliksim'in (1.57 g, 10 mmol) $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1N Na_2CO_3 (20 ml) ile reaksiyonundan elde edilen syanogen-di-N-oksit'in (Şekil 3.2.3.1.1) diklormetandaki (60 ml) çözeltisi $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de karışmakta olan çözelti üzerine ilave edilir. Karıştırma işlemine bu sıcaklıkta 10 saat süre ile devam edilir. Bu süre sonunda çökelti süzülerek alınır. Süzüntü, hacmi 15 ml kalıncaya kadar evaporatörde deriştirilerek çökmesi için bir gece buzdolabında bekletilir. Ürün süzülüp dietileter ve soğuk alkol ile yıkandıktan sonra vakumlu desikatörde kurutulur. Elde edilen turuncu bileşik alkol:kloroform üzerinden kristallendirilir. Verim: 4.5 g (%76), Ma:574 g/mol (Şekil 3.2.3.1.2).



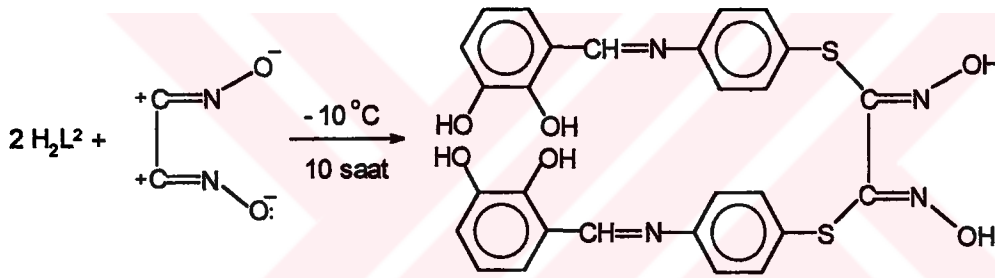
Şekil 3.2.3.1.1. Syanogen-di-N-Oksit'in Elde Edilmesi



Şekil 3.2.3.1.2. S,S'-Bis[4-hidroksisalisiliden-4-merkaptolanilin]gliksim'in Sentezi

3.2.3.2. S,S'-Bis[3-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin]glioksim (H_4L^2)

Sentezlenen imin bileşiği 3-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin (H_2L^2) (4.9 g, 20 mmol), 60 ml diklormetan:mutlak etanol (3:1) karışımında çözüldükten sonra kriyostat ile $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutulur. Bu çözeltiye, (E,E)-diklorglioksim'in (1.57 g, 10 mmol) $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1N Na_2CO_3 (20 ml) ile reaksiyonundan elde edilen syanogen-di-N-oksid'in (Şekil 3.2.3.2) diklormetandaki (60 ml) çözeltisi $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de karışmakta olan çözelti üzerine ilave edilir. Karıştırma işlemine bu sıcaklıkta 10 saat süre ile devam edildi. Bu süre sonunda çökelti süzülerek alınır. Süzüntü, hacmi 10 ml kalıncaya kadar evaporatörde değiştirilerek çökmesi için bir gece buzdolabında bekletilir. Ürün süzülüp dieterler ve soğuk alkol ile yıkandıktan sonra vakumlu desikatörde kurutulur. Elde edilen sarı renkli bileşik alkol:kloroform üzerinden kristallendirilir. Verim:4.13 g (%73), Ma:574 g/mol (Şekil 3.2.3.2).

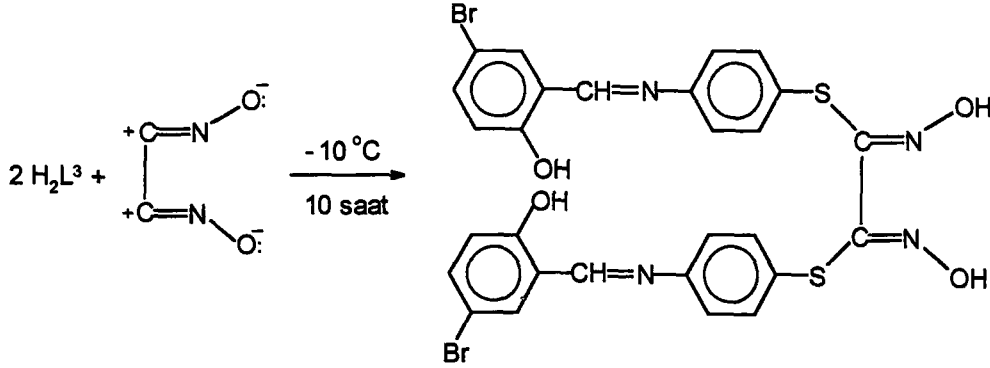


Şekil 3.2.3.2. S,S'-Bis[3-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin]glioksim'in Sentezi

3.2.3.3. S,S'-Bis[5-bromsalisiliden-4-merkaptanilin]glioksim (H_4L^3)

Sentezlenen Schiff bazı 5-bromsalisiliden-4-merkaptanilin (H_2L^3) (6.16 g, 20 mmol), 60 ml diklormetan:mutlak etanol (3:1) karışımında çözüldükten sonra kriyostat ile $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutulur. Bu çözeltiye, (E,E)-diklorglioksim'in (1.57 g, 10 mmol) $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1N Na_2CO_3 (20 ml) ile reaksiyonundan elde edilen syanogen-di-N-oksid'in (Şekil 2.2.3.1.1) diklormetandaki (60 ml) çözeltisi $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de karışmakta olan çözelti üzerine ilave edilir. Karıştırma işlemine bu sıcaklıkta 10 saat süre ile devam edilir. Bu süre sonunda çökelti süzülerek alınır. Süzüntü, hacmi 15 ml kalıncaya kadar evaporatörde değiştirilerek çökmesi için bir gece buzdolabında bekletilir. Ürün süzülüp dieterler ile yıkandıktan sonra vakumlu desikatörde kurutulur. Elde edilen açık kahve renkli bileşik

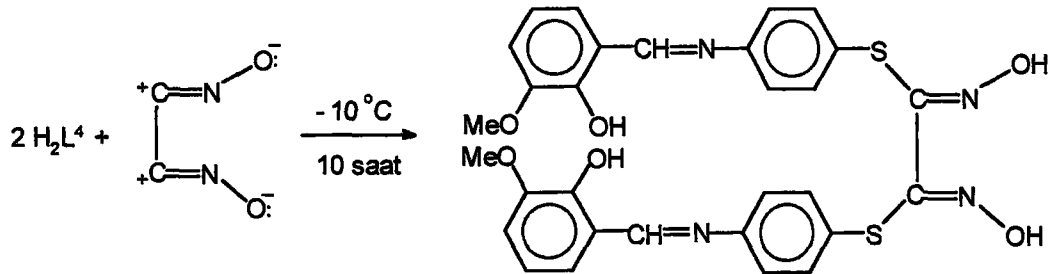
alkol:kloroform üzerinden kristallendirilir. Verim:4.62 g (%67), Ma:699.8 g/mol (Şekil 3.2.3.3).



Şekil 3.2.3.3. S,S'-Bis[5-bromosalisiliden-4-merkaptoanilin]gliksim'in Sentezi

3.2.3.4. S,S'-Bis[3-metoksisalisiliden-4-merkaptoanilin]gliksim (H_2L^4)

Sentezlenen Schiff bazı 3-metoksisalisiliden-4-merkaptoanilin (H_2L^4) (5.18 g, 20 mmol), 60 ml diklormetan:mutlak etanol (3:1) karışımında çözüldükten sonra kriyostat ile -10 °C'ye soğutulur. Bu çözeltiye, (E,E)-diklorgliksim'in (1.57 g, 10 mmol) -10 °C'de 1N Na_2CO_3 (20 ml) ile reaksiyonundan elde edilen syanogen-di-N-oksid'in diklormetandaki (60 ml) çözeltisi -10 °C'de karışmakta olan çözelti üzerine ilave edilir. Karıştırma işlemine bu sıcaklıkta 10 saat süre ile devam edilir. Bu süre sonunda çökelti süzülerek alınır. Süzüntü, hacmi 15 ml kalıncaya kadar evaporatörde deriştirilerek çökmesi için bir gece buzdolabında bekletilir. Ürün süzülüp dietileter ve soğuk alkol ile yıkandıktan sonra vakumlu disikatörde kurutulur. Elde edilen kırmızı renkli bileşik alkol:kloroform üzerinden kristallendirilir. Verim: 4.27 g (%71), Ma:602 g/mol (Şekil 3.2.3.4).

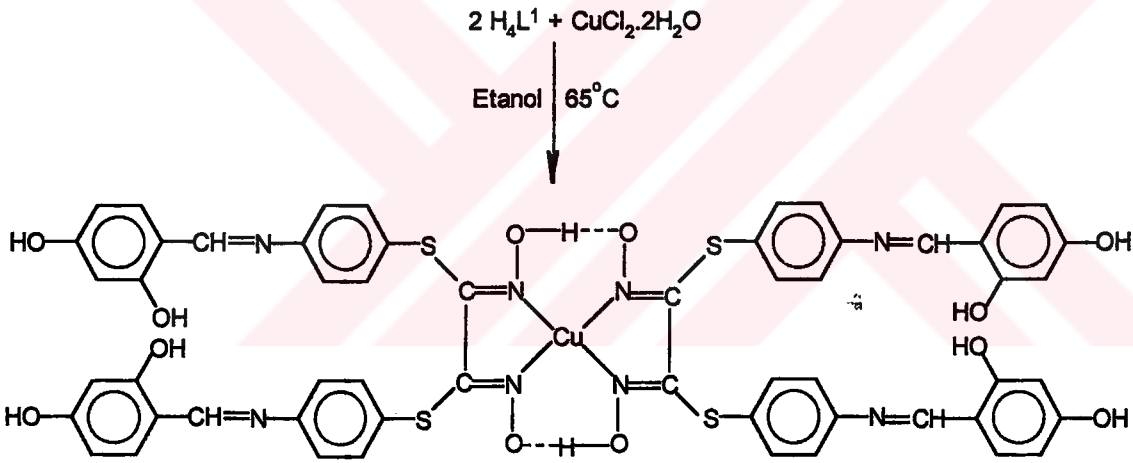


Şekil 3.2.3.4. S,S'-Bis[3-metoksisalisiliden-4-merkaptoanilin]gliksim'in Sentezi

3.2.4. Mononükleer Vic-Dioksim Komplekslerinin Sentezi

3.2.4.1. {Bis[S,S'-bis[4-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin]glioksimato]} bakır(II)

1.184 g (2 mmol) H_4L^1 ligandı $65^\circ C$ 'de su banyosu üzerinde mutlak etanolde (50 ml) karıştırılarak çözülür. Üzerine $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 'ın (0.174 g, 1 mmol) 20 ml mutlak etanoldeki çözeltisi aynı sıcaklıkta ilave edilir. İlave ile birlikte çözeltinin renginde ani bir değişme gözlenir. Çözeltinin pH'sının 2.42'ye düştüğü gözlenir. 0.1N KOH'in etanoldeki çözeltisi kullanılarak çözeltinin pH'sı 4.85'e yükseltilir. pH'nın yükseltilmesi ile birlikte kompleks oluşumu başlar ve üç saat kadar çökme tamamlanuncaya kadar su banyosu üzerinde karıştırılmaya devam edilir. Çözelti oda sıcaklığında iki saat dinlendirildikten sonra süzülür ve su, etanol ve dietiler ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında vakumda kurutulur. Verim: 51 %, Ma: 1209.5 g/mol (Şekil 3.2.4.1).

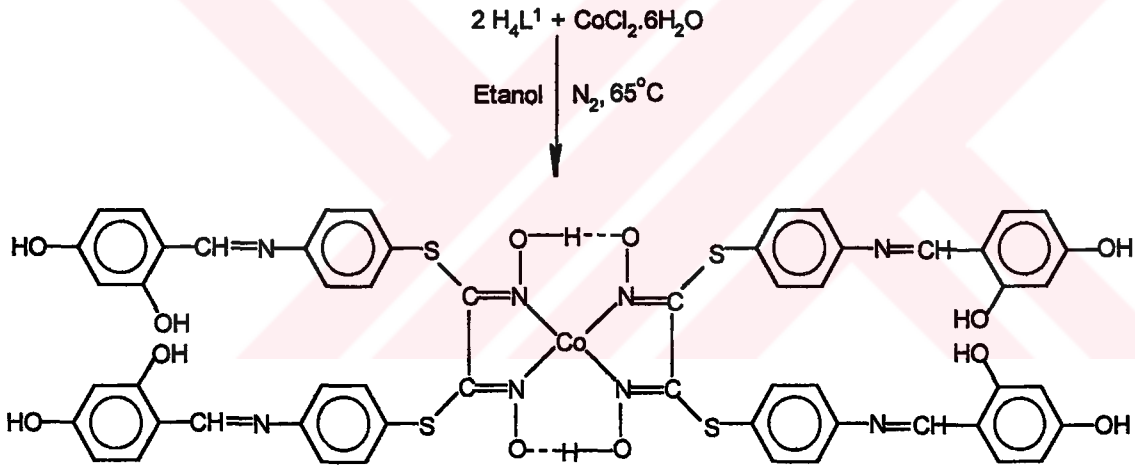


Şekil 3.2.4.1. $[Cu(H_3L^1)_2]$ Kompleksinin Sentezi

Sentezlenen vic-dioksim kompleksi dioksan, THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Bu kompleksin elementel analiz ve bazı fiziksel verileri Tablo 1'de, IR sonuçları Tablo 2'de, elektronik absorpsiyon değerleri, magnetik suseptibilite ve iletkenlik ölçümleri Tablo 3'de ve atomik absorpsiyon değerleri de Tablo 5'de verilmiştir. Analitiksel ve spektroskopik bütün bu veriler, bileşiğin yapısının Şekil 3.2.4.1'de önerilen yapıda olduğunu göstermektedir.

3.2.4.2. {Bis[S,S'-bis[4-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin]glioksimato]} kobalt(II)

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0.238 g, 1 mmol) 20 ml mutlak etanoldeki çözeltisi, 60-65°C'de su banyosu üzerinde azot atmosferi altında H_4L^1 ligandının (1.184 g, 2 mmol) mutlak etanol içindeki (50 ml) çözeltisine karıştırıcı üzerinde ilave edilir. İlave ile birlikte çözeltinin renginde ani bir değişme gözlenir. Çözeltinin pH'sı ölçülerek 1.7 olduğu tesbit edilir. 0.1 N KOH'in etanoldeki çözeltisi kullanılarak çözeltinin pH'sı yaklaşık 5.3 dolaylarına yükseltilir. Bu pH'da çökme başladıktan sonra aynı sıcaklıkta çökme tamamlanıncaya kadar üç saat süre ile su banyosu üzerinde reflaks edilir. Çözelti oda sıcaklığında iki saat dinlendirildikten sonra süzülür ve su, etanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında vakumda kurutulur. Verim: %64, Ma: 1204.6 g/mol (Şekil 3.2.4.2)

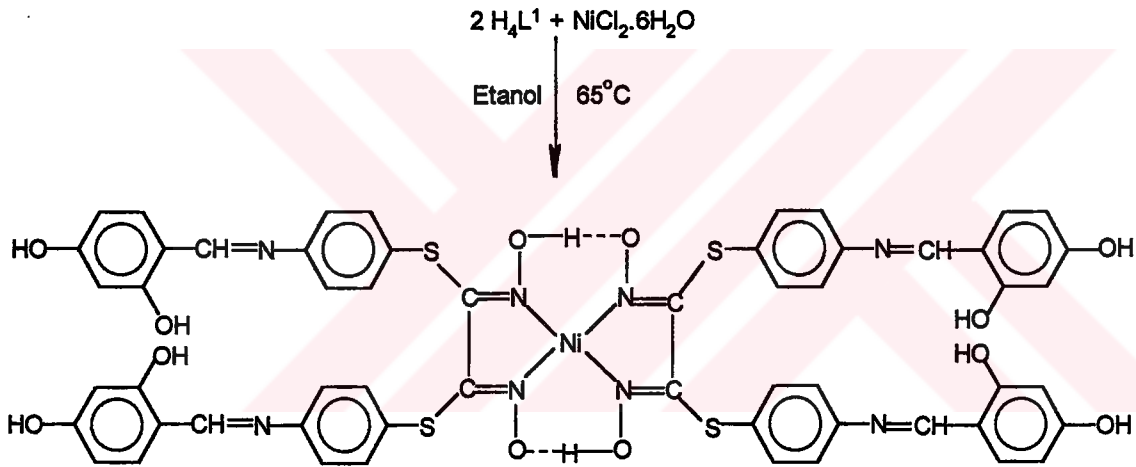


Şekil 3.2.4.2 $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^1)_2]$ Kompleksinin Sentezi

Sentezlenen hidroksi Schiff bazı içeren vic-dioksim kompleksi dioksan, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Bu kompleksin elementel analiz ve bazı fiziksel verileri Tablo 1'de, IR sonuçları Tablo 2'de, elektronik absorpsiyon değerleri, magnetik süsseptibilite ve iletkenlik ölçümleri Tablo 3'de ve atomik absorpsiyon değerleri de Tablo 5'de verilmiştir. Analitiksel ve spektroskopik bütün bu veriler, bileşiğin yapısının Şekil 3.2.4.2'de önerilen yapıda olduğunu göstermektedir.

3.2.4.3. {Bis[S,S'-bis[4-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin]glioksimato]} nikel(II)

H_4L^1 iminoksim ligandı (1.184 g, 2 mmol) üç boyunlu bir balon içerisinde 65°C 'de su banyosu üzerinde 50 ml mutlak etanolde karıştırılarak çözülür. Üzerine $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 'ın (0.236 g, 1 mmol) 25 ml mutlak etanoldeki çözeltisi aynı sıcaklıkta ilave edildi. İlave ile birlikte rengi değişen çözeltinin pH'sının ölçülerek 1.6'ya düştüğü gözlemlendi. Bu çözelti %1'lik NaOH'in etanoldeki çözeltisinin kontrollü ilavesi ile birlikte pH'sı yaklaşık 4.5 civarına ayarlanarak geri soğutucu altında aynı sıcaklıkta iki saat daha karıştırılır. Çözelti oda sıcaklığında bir saat dinlendirildikten sonra kırmızımsı kahverenginde çöken ürün süzülerek su, etanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında vakumda kurutulur. Verim: %57, Ma: 1204.8 g/mol (Şekil 3.2.4.3)

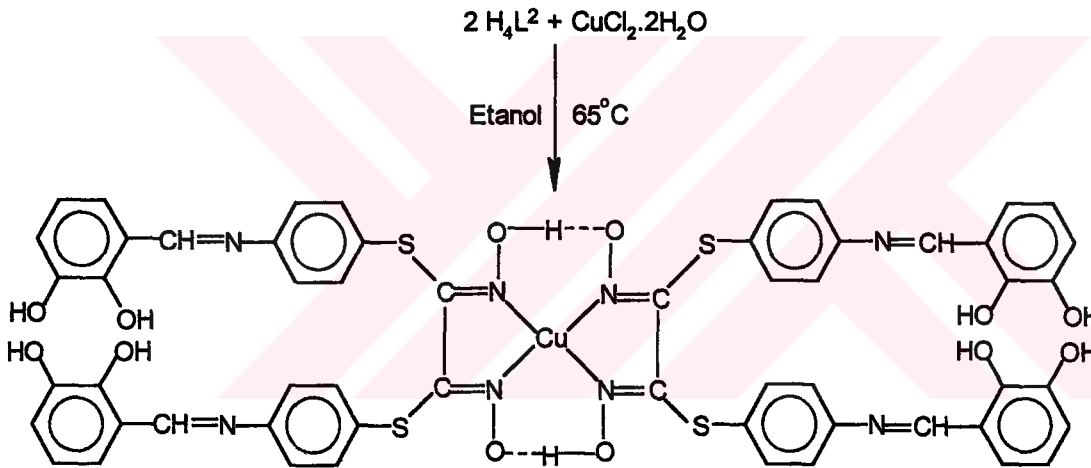


Şekil 3.2.4.3. $[Ni(H_3L^1)_2]$ Kompleksinin Sentezi

Sentezlenen kompleks THF ve DMSO'da çözünmektedir. Bu kompleksin elementel analiz ve bazı fiziksel verileri Tablo 1'de, IR sonuçları Tablo 2'de, Uv-visible spektral değerleri, magnetik süsseptibilite ve iletkenlik ölçümleri Tablo 3 'de, 1H ve ^{13}C -NMR spektral verileri Tablo 4'te ve atomik absorpsiyon değerleri de Tablo 5'de verilmiştir. Analitiksel ve spektroskopik bütün bu veriler, bileşiğin yapısının Şekil 3.2.4.3'de önerilen yapıda olduğunu göstermektedir.

3.2.4.4. {Bis [S,S'-bis[3-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin]glioksimato]} bakır(II)

1.184 g (2 mmol) H_4L^2 ligandı 65 °C'de su banyosu üzerinde mutlak etanolde (50 ml) karıştırılarak çözülür. Üzerine $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 'ın (0.174 g, 1 mmol) 20 ml mutlak etanoldeki çözeltisi aynı sıcaklıkta ilave edilir. İlave ile birlikte çözeltinin renginde ani bir değişme gözlenir. Çözeltinin pH'sı ölçülerek 2.83 olduğu gözlenir. 0.1 N KOH'in etanoldeki çözeltisi kullanılarak çözeltinin pH'sı yaklaşık 4.60 yükseltilir. pH'nın yükseltilmesi ile birlikte kompleks oluşumu başladı ve çökme tamamlanincaya kadar üç saat kadar daha su banyosu üzerinde karıştırılmaya devam edilir. Çözelti oda sıcaklığında iki saat dinlendirildikten sonra süzülerek su, etanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında vakumda kurutulur. Verim: %53, Ma: 1209.5 g/mol.

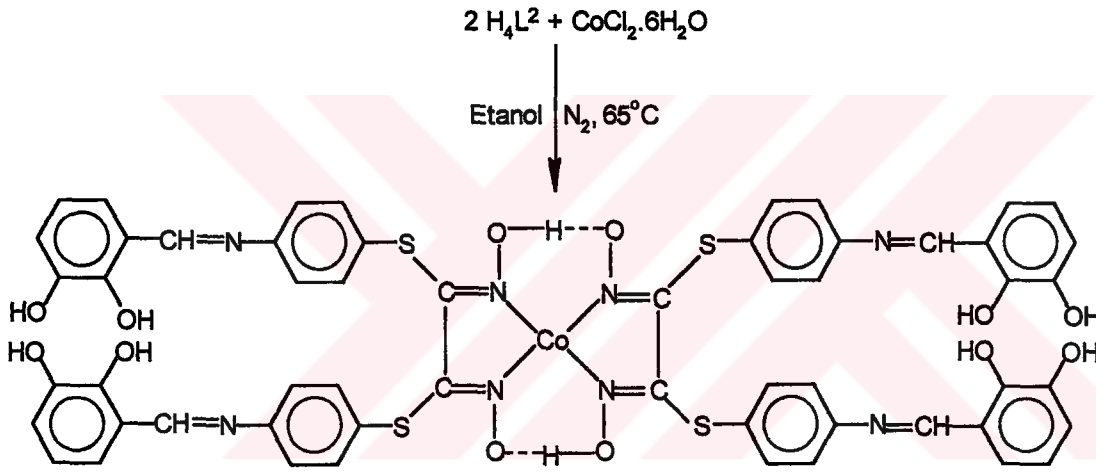


Şekil 3.2.4.4. $[Cu(H_3L^2)_2]$ Kompleksinin Sentezi

Sentezlenen hidroksi Schiff bazı içeren vic-dioksim kompleksi dioksan, DMF ve DMSO gibi polaritesi yüksek çözücülerde çözünmektedir. Bu kompleksin elementel analiz ve bazı fiziksel verileri Tablo 1'de, IR sonuçları Tablo 2'de, elektronik absorpsiyon değerleri, magnetik süsseptibilite ve iletkenlik ölçümleri Tablo 3'de ve atomik absorpsiyon değerleri de Tablo 5'de verilmiştir. Analitiksel ve spektroskopik bütün bu veriler, bileşiğin yapısının Şekil 3.2.4.4'te önerilen yapıda olduğunu göstermektedir.

3.2.4.5. {Bis [S,S'-bis[3-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin]glioksimato]} kobalt(II)

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0.238 g, 1 mmol) 20 ml mutlak etanoldeki çözeltisi, 60-65°C'de su banyosu üzerinde azot atmosferi altında H_4L^2 ligandının (1.184 g, 2 mmol) mutlak etanol içindeki (50 ml) çözeltisine karıştırıcı üzerinde ilave edilir. İlave ile birlikte çözeltinin renginde ani bir değişme gözlenir. Çözeltinin pH'sı ölçülerek 2.31 olduğu gözlenir. 0.1 N KOH'in etanoldeki çözeltisi kullanılarak çözeltinin pH'sı yaklaşık 4.9'a yükseltilir. Bu pH'da çökme başladıktan sonra aynı sıcaklıkta çökme tamamlanuncaya kadar üç saat su banyosu üzerinde reflaks edilir. Çözelti oda sıcaklığında iki saat dinlendirildikten sonra süzülür ve su, etanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında vakumda kurutulur. Verim: %68, Ma: 1204.6 g/mol.

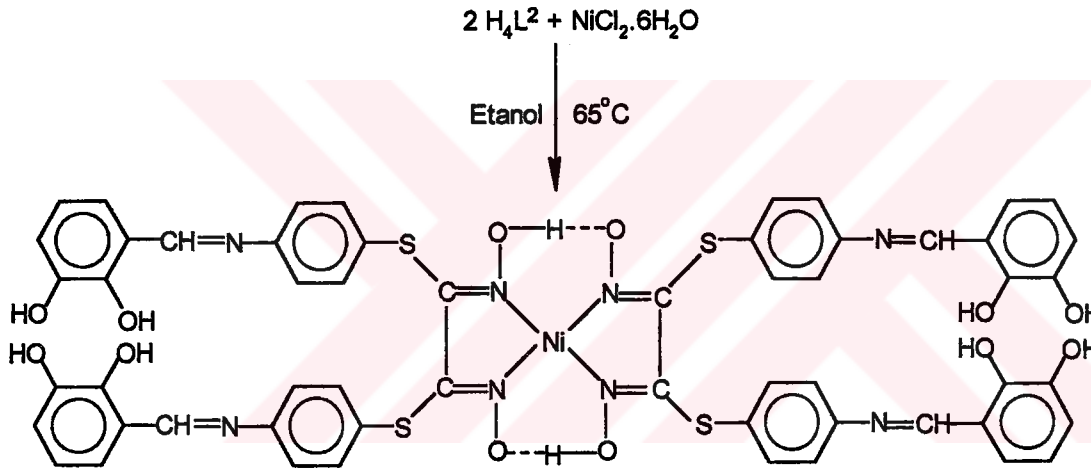


Şekil 3.2.4.5. $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^2)_2]$ Kompleksinin Sentezi

Sentezlenen vic-dioksim kompleksi dioksan, DMF, THF ve DMSO gibi polaritesi yüksek çözücülerde çözünmektedir. Bu kompleksin elementel analiz ve bazı fiziksel verileri Tablo 1'de, IR sonuçları Tablo 2'de, elektronik absorpsiyon değerleri, magnetik süsseptibilite ve iletkenlik ölçümleri Tablo 3'de ve atomik absorpsiyon değerleri de Tablo 5'de verilmiştir. Analitiksel ve spektroskopik bütün bu veriler, bileşiğin yapısının Şekil 3.2.4.5'de önerilen yapıda olduğunu göstermektedir.

3.2.4.6. {Bis [S,S'-bis[3-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin]glioksimato]} nikel(II)

H_4L^2 iminoksim ligandı (1.184 g, 2 mmol) üç boyunlu bir balon içerisinde 65°C 'de su banyosu üzerinde 50 ml mutlak etanolde karıştırılarak çözülür. Üzerine $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 'ın (0.236 g, 1 mmol) 25 ml mutlak etanoldeki çözeltisi aynı sıcaklıkta ilave edilir. İlave ile birlikte rengi değişen çözeltinin pH'sının ölçülerek 1.87'ye düştüğü gözlenir. Bu çözelti %1'lik NaOH'in etanoldeki çözeltisinin kontrollü ilavesi ile birlikte pH'sı yaklaşık 4.5 civarına ayarlanarak geri soğutucu altında aynı sıcaklıkta iki saat daha karıştırıldı. Çözelti oda sıcaklığında bir saat dinlendirildikten sonra çöken koyu kırmızı ürün süzülerek su, etanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında vakumda kurutulur. Verim: %66, Ma: 1204.8 g/mol.

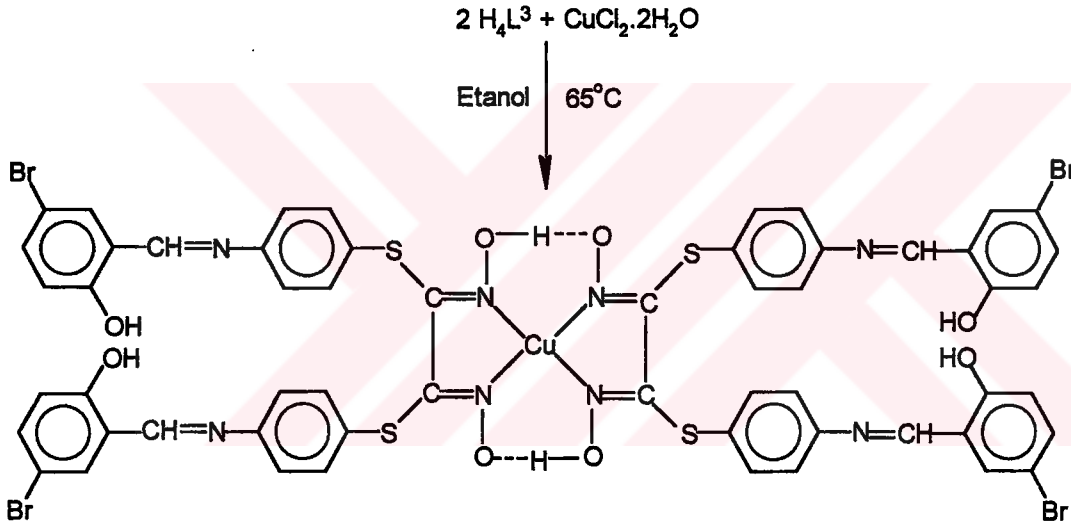


Şekil 3.2.4.6. $[Ni(H_3L^2)_2]$ Kompleksinin Sentezi

Sentezlenen vic-dioksim kompleksi DMF, THF ve DMSO'da çözünmektedir. Bu kompleksin elementel analiz ve bazı fiziksel verileri Tablo 1'de, IR sonuçları Tablo 2'de, elektronik absorpsiyon değerleri, magnetik süsseptibilite ve iletkenlik ölçümleri Tablo 3 'de, ^1H ve ^{13}C -NMR spektral verileri Tablo 4'te ve atomik absorpsiyon değerleri de Tablo 5'de verilmiştir. Analitiksel ve spektroskopik bütün bu veriler, bileşiğin yapısının Şekil 3.2.4.6'da önerilen yapıda olduğunu göstermektedir.

3.2.4.7. {Bis [S,S'-bis[5-bromsalisiliden-4-merkaptanilin]glioksimato]} bakır(II)

1.184 g (2 mmol) H_4L^3 ligandı 65 °C'de su banyosu üzerinde mutlak etanolde (50 ml) karıştırılarak çözülür. Üzerine $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 'ın (0.174 g, 1 mmol) 20 ml mutlak etanoldeki çözeltisi aynı sıcaklıkta ilave edilir. İlave ile birlikte çözeltinin renginde ani bir değişme gözlenir. Çözeltinin pH'sının 1.7'ye düştüğü gözlenir. 0.1 N KOH'in etanoldeki çözeltisi kullanılarak çözeltinin pH'sı 5.3'e ayarlanır. pH'nın yükseltilmesi ile birlikte kompleks oluşumu başlar ve çökme tamamlanıncaya kadar dört saat kadar daha su banyosu üzerinde karıştırılmaya devam edilir. Çözelti oda sıcaklığında iki saat dinlendirildikten sonra süzülerek ürün, su, etanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında vakumda kurutulur. Verim: %71, Ma: 1461.2 g/mol.

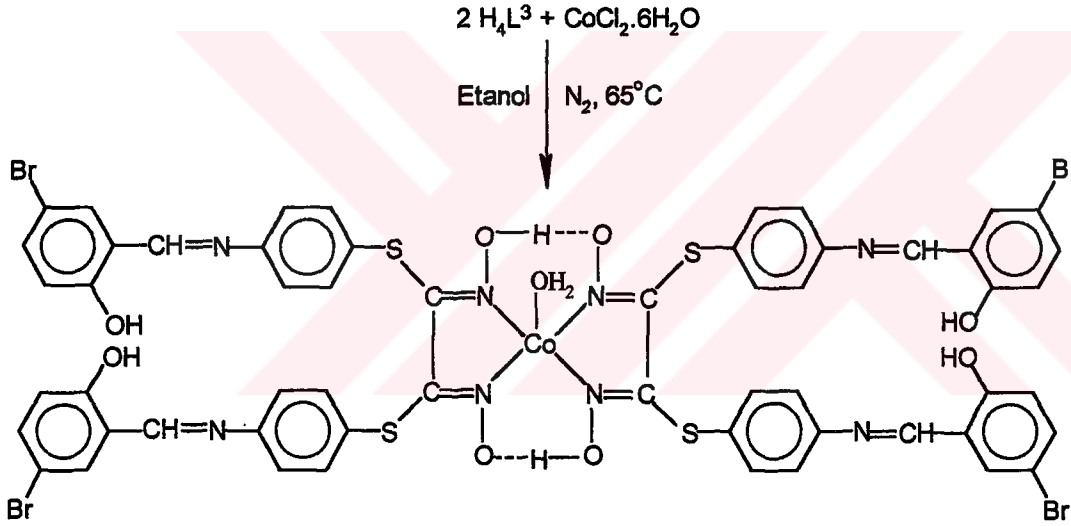


Şekil 3.2.4.7. $[Cu(H_3L^3)_2]$ Kompleksinin Sentezi

Sentezlenen vic-dioksim kompleksi THF, DMF ve DMSO gibi polaritesi yüksek çözücülerde çözünmektedir. Bu kompleksin elementel analiz ve bazı fiziksel verileri Tablo 1'de, IR sonuçları Tablo 2'de, elektronik absorpsiyon değerleri, magnetik süsseptibilite ve iletkenlik ölçümleri Tablo 3'de ve atomik absorpsiyon değerleri de Tablo 5'de verilmiştir. Analitiksel ve spektroskopik bütün bu veriler, bileşiğin yapısının Şekil 3.2.4.7'de önerilen yapıda olduğunu göstermektedir.

3.2.4.8. {Bis[S,S'-bis[5-bromsalisiliden-4-merkaptoanilin]glioksimato]}aquva kobalt(II)

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0.238 g, 1 mmol) 20 ml mutlak etanoldeki çözeltisi, 60-65°C'de su banyosu üzerinde azot atmosferi altında H_4L^3 ligandının (1.184 g, 2 mmol) mutlak etanol içindeki (50 ml) çözeltisine karıştırarak ilave edilir. İlave ile birlikte çözeltinin rengi değişir. Çözeltinin pH'sı ölçülerek 2.4 olduğu tesbit edilir. 0.1 N KOH'in etanoldeki çözeltisi kullanılarak çözeltinin pH'sı yaklaşık 4.8 dolaylarına yükseltilir. Bu pH'da çökme başladıktan sonra aynı sıcaklıkta çökme tamamlanıncaya kadar 2.5 saat süre ile su banyosu üzerinde riflaks edilir. Çözelti oda sıcaklığında iki saat dinlendirildikten sonra süzülür ve çökelti su, etanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında vakumda kurutulur. Verim: %64, Ma: 1474.2 g/mol.

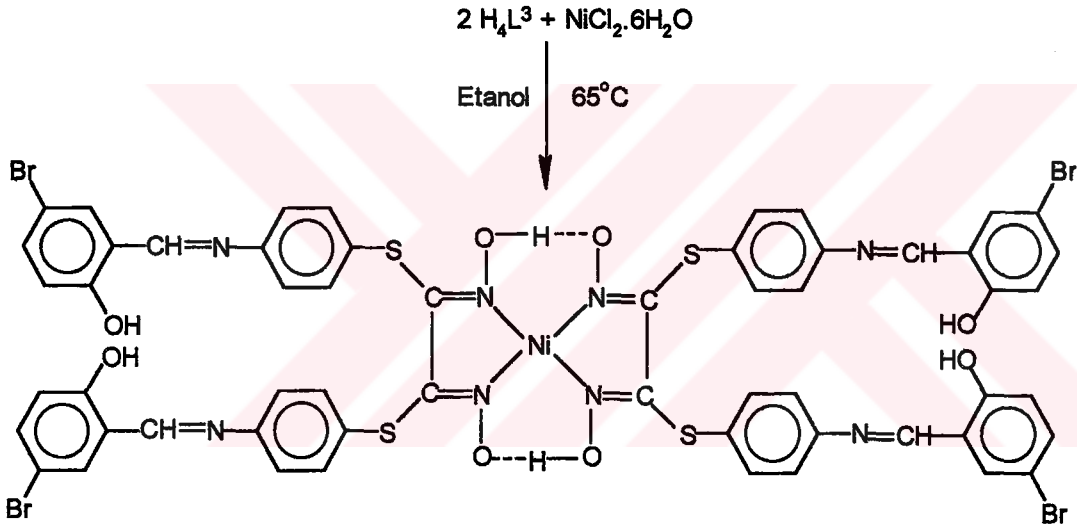


Şekil 3.2.4.8. $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^3)_2\text{H}_2\text{O}]$ Kompleksinin Sentezi

Sentezlenen vic-dioksim kompleksi dioksan, DMF, THF ve DMSO'de çözünmektedir. Bu kompleksin elementel analiz ve bazı fiziksel verileri Tablo 1'de, IR sonuçları Tablo 2'de, elektronik absorpsiyon değerleri, magnetik süsseptibilite ve iletkenlik ölçümleri Tablo 3'de ve atomik absorpsiyon değerleri de Tablo 5'de verilmiştir. Analitiksel ve spektroskopik bütün bu veriler, bileşiğin yapısının Şekil 3.2.4.8'de önerilen yapıda olduğunu göstermektedir.

3.2.4.9. {Bis [S,S'-bis[5-bromsalisiliden-4-merkaptanilin]glioksimato]} nikel(II)

H_4L^3 iminoksim ligandı (1.184 g, 2 mmol) üç boyunlu bir balon içerisinde $65^\circ C$ 'de su banyosu üzerinde 50 ml mutlak etanolde karıştırılarak çözülür. Üzerine $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 'ın (0.236 g, 1 mmol) 25 ml mutlak etanoldeki çözeltisi aynı sıcaklıkta ilave edilir. İlave ile birlikte rengi değişen çözeltinin pH'sının ölçülerek 2.1'e düştüğü gözlenir. Çözeltinin pH'sı %1'lik NaOH'in etanoldeki çözeltisinin kontrollü ilavesi ile birlikte 5.0 civarına ayarlanarak geri soğutucu altında aynı sıcaklıkta iki saat daha karıştırılır. Çözelti oda sıcaklığında bir saat dinlendirildikten sonra kırmızımsı kahverenginde çöken ürün süzülerek su, etanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında vakumda kurutulur. Verim: %46, Ma: 1456.4 g/mol.

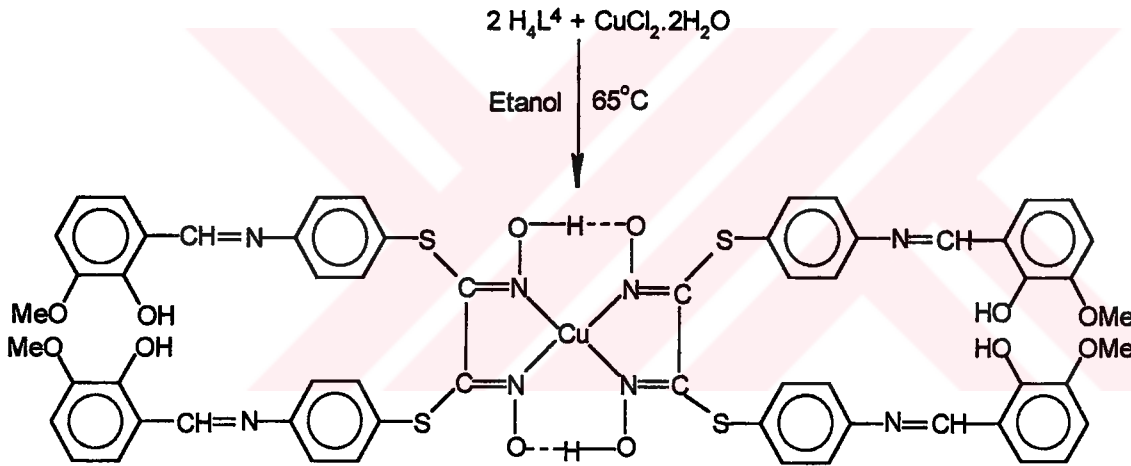


Şekil 3.2.4.9. $[Ni(H_3L^3)_2]$ Kompleksinin Sentezi

Sentezlenen vic-dioksim kompleksi THF ve DMSO'de çözünmektedir. Bu kompleksin elementel analiz ve bazı fiziksel verileri Tablo 1'de, IR sonuçları Tablo 2'de, elektronik absorpsiyon değerleri, magnetik süsseptibilite ve iletkenlik ölçümleri Tablo 3'de ve atomik absorpsiyon değerleri de Tablo 5'de verilmiştir. Analitiksel ve spektroskopik bütün bu veriler, bileşiğin yapısının Şekil 3.2.4.9'da önerilen yapıda olduğunu göstermektedir.

3.2.4.10. {Bis [S,S'-bis[3-metoksisalisiliden-4-merkaptanilin]glioksimato]} bakır(II)

1.184 g (2 mmol) H_4L^4 ligandı $65^\circ C$ 'de su banyosu üzerinde mutlak etanolde (50 ml) karıştırılarak çözülür. Üzerine $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 'ın (0.174 g, 1 mmol) 20 ml mutlak etanoldeki çözeltisi aynı sıcaklıkta ilave edilir. İlave ile birlikte çözeltinin renginde ani bir değişme gözlenir. Çözeltinin pH'sı ölçülerek 1.7 olduğu gözlenir. 0.1 N KOH'in etanoldeki çözeltisi kullanılarak çözeltinin pH'sı yaklaşık 4.8 yükseltilir. pH'nın yükseltilmesi ile birlikte kompleks oluşumu başlar ve çökme tamamlanıncaya kadar iki saat kadar daha su banyosu üzerinde karıştırılmaya devam edilir. Çözelti oda sıcaklığında iki saat dinlendirildikten sonra süzülür ve ürün su, etanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında vakumda kurutulur. Verim: %74, Ma: 1265.5 g/mol.

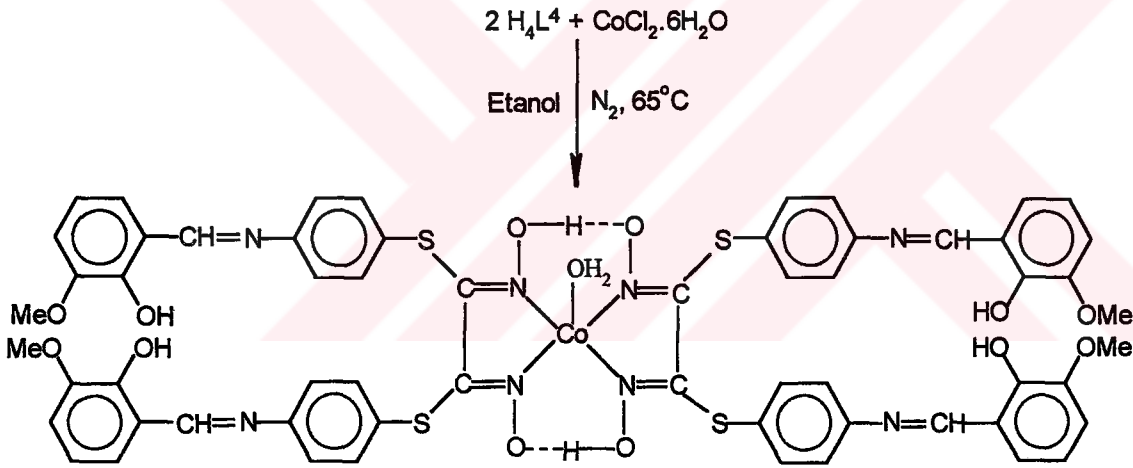


Şekil 3.2.4.10. $[Cu(H_3L^4)_2]$ Kompleksinin Sentezi

Sentezlenen kompleks dioksan, DMF, THF ve DMSO'de çözünmektedir. Bu kompleksin elementel analiz ve bazı fiziksel verileri Tablo 1'de, IR sonuçları Tablo 2'de, elektronik absorpsiyon değerleri, magnetik süsseptibilite ve iletkenlik ölçümleri Tablo 3'de ve atomik absorpsiyon değerleri de Tablo 5'de verilmiştir. Analitiksel ve spektroskopik bütün bu veriler, bileşiğin yapısının Şekil 3.2.4.10'da önerilen yapıda olduğunu göstermektedir.

3.2.4.11. {Bis[S,S'-bis[3-metoksisisiliden-4-merkaptolanilin]glioksimato]} aqua kobalt(II)

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0.238 g, 1 mmol) 20 ml mutlak etanoldeki çözeltisi, 60-65°C'de su banyosu üzerinde azot atmosferi altında H_4L^4 ligandının (1.184 g, 2 mmol) mutlak etanol içindeki (50 ml) çözeltisine karıştırarak ilave edilir. İlave ile birlikte çözeltinin rengi değişir gözlemlendi. Çözeltinin pH'sının 2.5'e düştüğü gözlenir. 0.1 N KOH'ın etanoldeki çözeltisi kullanılarak çözeltinin pH'sı yaklaşık 5.3 dolaylarına yükseltilir. Bu pH'da çökme başladıktan sonra aynı sıcaklıkta çökme tamamlanmaya kadar üç saat su banyosu üzerinde reflaks edilir. Çözelti oda sıcaklığında iki saat dinlendirildikten sonra süzülür ve ürün su, etanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında vakumda kurutulur. Verim: %61, Ma: 1278.6 g/mol.

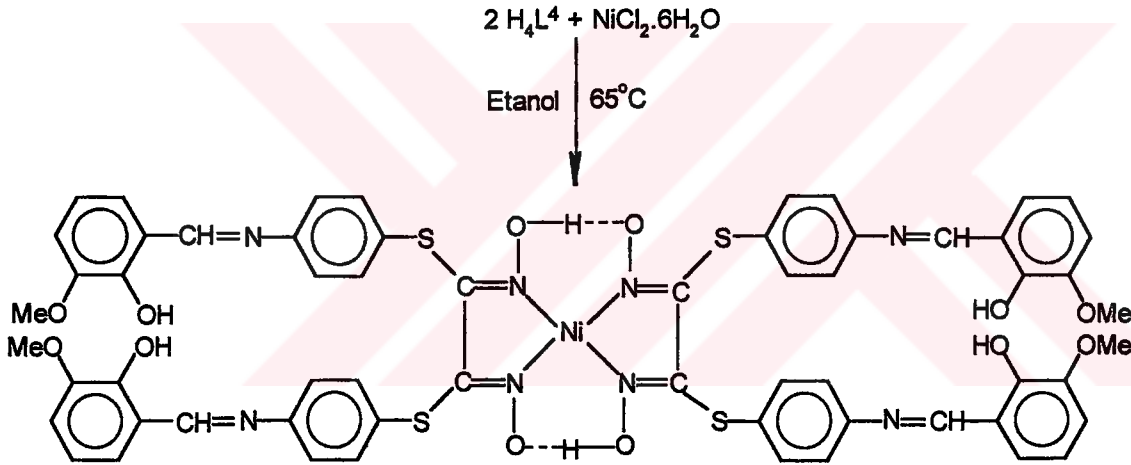


Şekil 3.2.4.11. $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^4)_2\text{H}_2\text{O}]$ Kompleksinin Sentezi

Kompleks, soğukta organik çözücülerden DMSO, DMF, THF ve dioksan'da çözünmektedir. Bu bileşiğin elementel analiz ve bazı fiziksel verileri Tablo 1'de, IR sonuçları Tablo 2'de, Uv-visible absorpsiyon değerleri, magnetik süsseptibilite ve iletkenlik ölçümleri Tablo 3 'de ve atomik absorpsiyon değerleri de Tablo 5'de verilmiştir. Analitiksel ve spektroskopik bütün bu veriler, bileşiğin yapısının Şekil 3.2.4.11'de önerilen yapıda olduğunu göstermektedir.

3.2.4.12. {Bis [S,S'-bis[3-metoksisalisiliden-4-merkaptanilin]glioksimato]} nikel(II)

H_4L^4 iminoksim ligandı (1.184 g, 2 mmol) üç boyunlu bir balon içerisinde 65°C 'de su banyosu üzerinde 50 ml mutlak etanolde karıştırılarak çözülür. Üzerine $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 'ın (0.236 g, 1 mmol) 25 ml mutlak etanoldeki çözeltisi aynı sıcaklıkta ilave edilir. İlave ile birlikte rengi değişen çözeltinin pH'sının ölçülerek 1.9'a düştüğü gözlenir. Bu çözeltinin pH'sı %1'lik NaOH'in etanoldeki çözeltisinin kontrollü ilavesi ile birlikte 4.5'e ayarlanarak geri soğutucu altında aynı sıcaklıkta iki saat daha karıştırılır. Çözelti oda sıcaklığında bir saat dinlendirildikten sonra koyu kırmızı renkli ürün süzülerek su, etanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında vakumda kurutulur. Verim: %63, Ma: 1260.8 g/mol (Şekil 3.2.4.14).



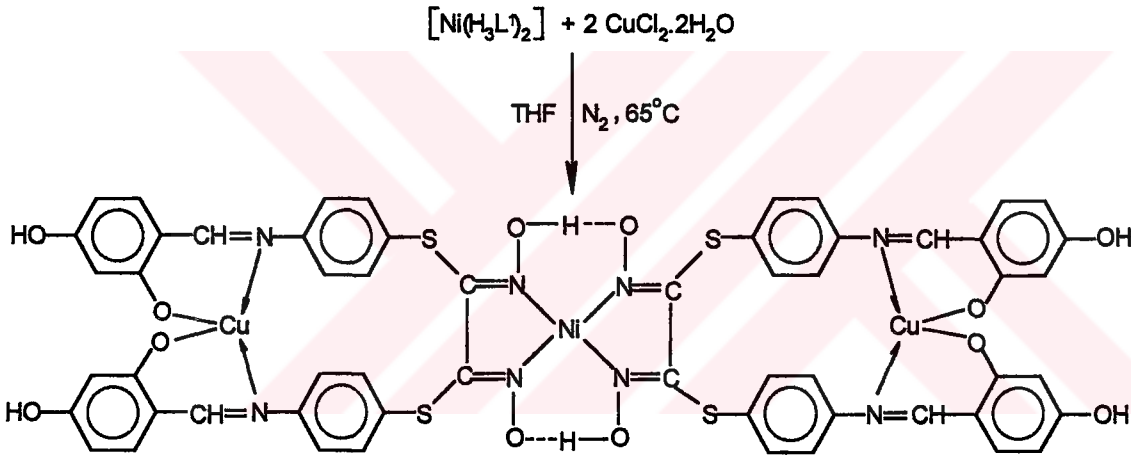
Şekil 3.2.4.12. $[Ni(H_3L^4)_2]$ Kompleksinin Sentezi

Sentezlenen vic-dioksim kompleksi DMF, THF ve DMSO'da çözünmektedir. Bu kompleksin elementel analiz ve bazı fiziksel verileri Tablo 1'de, IR sonuçları Tablo 2'de, elektronik absorpsiyon değerleri, magnetik süsseptibilite ve iletkenlik ölçümleri Tablo 3'de, ^1H ve ^{13}C -NMR spektral verileri Tablo 4'te ve atomik absorpsiyon değerleri de Tablo 5'de verilmiştir. Analitiksel ve spektroskopik bütün bu veriler, bileşiğin yapısının Şekil 3.2.4.12'de önerilen yapıda olduğunu göstermektedir.

3.2.5. Heterotrinükleer Vic-Dioksim Komplekslerinin Sentezi

3.2.5.1. {Bis[S,S'-bis[4-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilinato]bakır(II)]glioksimato} nikel(II)

Mononükleer $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^1)_2]$ bileşiğinin (0.603 g, 0.5 mmol) 30 ml THF'de çözülmesi ile hazırlanan çözeltiye $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0.174 g, 1 mmol, biraz aşırısı) 15 ml mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Reaksiyona su banyosu üzerinde, 65 °C'de ve azot atmosferinde 10 saat karıştırıcı üzerinde reflaks edilerek devam edilir. Bu süre sonunda oda sıcaklığında dinlendirilen çözelti trompta süzülür. Ürün süzme işlemi sırasında bol miktarda hafif sıcak su ile yıkandıktan sonra alkol ve dietileter ile yıkanarak vakum desikatöründe kurutulur. Verim: %48, Ma: 1327.8 g/mol.

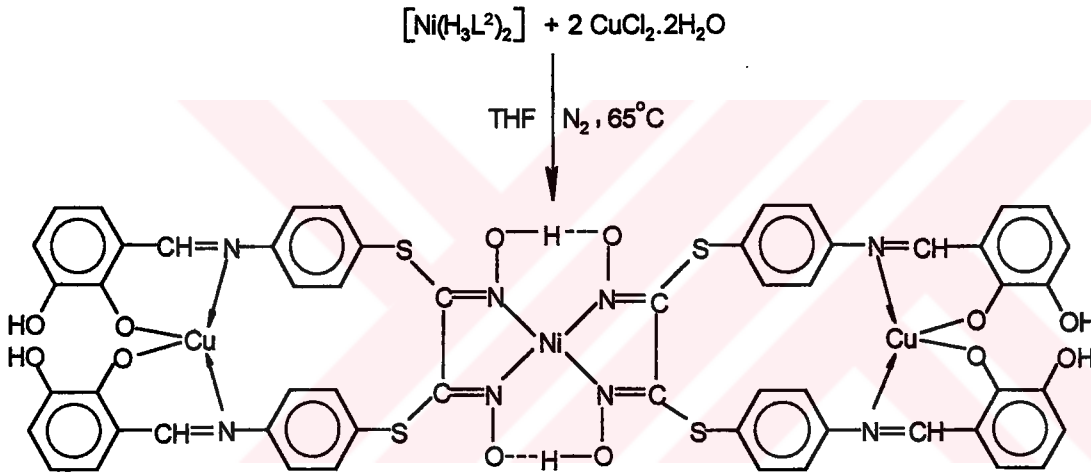


Şekil 3.2.5.1. Trinükleer $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{HL}^1)_2]$ Kompleksinin Sentezi

$[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{HL}^1)_2]$ kompleksi soğukta organik çözücülerin çoğunda çözünmemektedir. Sıcakta DMF'de çok az ve DMSO'de kısmen çözünmektedir. Bu kompleksin elementel analiz ve bazı fiziksel verileri Tablo 1'de, IR sonuçları Tablo 2'de, elektronik absorpsiyon eğrileri, magnetik süsseptibilite ve iletkenlik ölçümleri Tablo 3'de ve atomik absorpsiyon değerleri de Tablo 5'de verilmiştir. Analitiksel ve spektroskopik bütün bu veriler, bileşiğin yapısının Şekil 3.2.5.1'de verilen yapıda olduğunu göstermektedir.

3.2.5.2. {Bis[S,S'-bis[3-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilinato]bakır(II)] glioksimato} nikel(II)

Mononükleer $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^2)_2]$ bileşiğinin (0.603 g, 0.5 mmol) 30 ml THF'de çözülmesi ile hazırlanan çözeltiye $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0.174 g, 1 mmol, biraz aşırısı) 15 ml mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Reaksiyona su banyosu üzerinde, 65 °C'de ve azot atmosferinde 10 saat karıştırıcı üzerinde reflaks edilerek devam edilir. Bu süre sonunda oda sıcaklığında dinlendirilen çözelti trompta süzülür. Ürün süzme işlemi sırasında bol miktarda hafif sıcak su ile yıkandıktan sonra alkol ve dietileter ile yıkanıp vakum desikatöründe kurutulur. Verim: %57, Ma: 1327.8 g/mol.

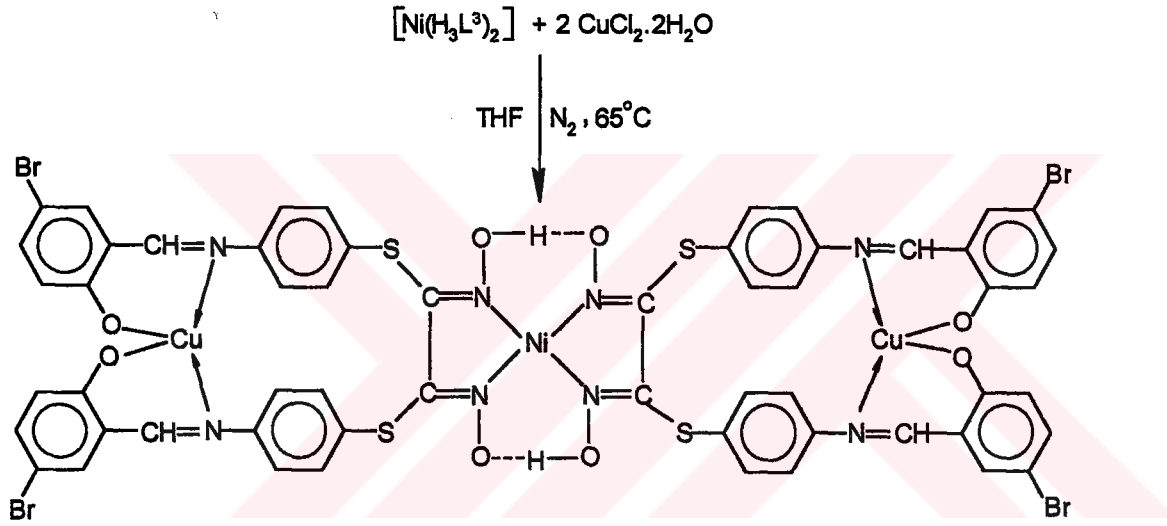


Şekil 3.2.5.2. Trinükleer $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{HL}^2)_2]$ Kompleksinin Sentezi

$[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{HL}^2)_2]$ kompleksi soğukta organik çözücülerin çoğunda çözünmemektedir. Sıcakta DMF ve DMSO'da kısmen çözünmektedir. Bu kompleksin elementel analiz ve bazı fiziksel verileri Tablo 1'de, IR sonuçları Tablo 2'de, elektronik absorpsiyon değerleri, magnetik süsseptibilite ve iletkenlik ölçümleri Tablo 3'de ve atomik absorpsiyon değerleri de Tablo 5'de verilmiştir. Analitiksel ve spektroskopik bütün bu veriler, bileşiğin yapısının Şekil 3.2.5.2'de verilen yapıda olduğunu göstermektedir.

3.2.5.3. {Bis[S,S'-bis[5-bromsalisiliden-4-merkaptanilinato]bakır(II)] glioksimato} nikel(II)

Mononükleer $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^3)_2]$ bileşiğinin (0.728 g, 0.5 mmol) 30 ml THF'de çözülmesi ile hazırlanan çözeltiye $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0.174 g, 1 mmol, biraz aşırısı) 15 ml mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Reaksiyona su banyosu üzerinde, 65 °C'de ve azot atmosferinde 8 saat karıştırıcı üzerinde reflaks edilerek devam edilir. Bu süre sonunda oda sıcaklığında dinlendirilen çözelti trompta süzülür. Ürün süzme işlemi sırasında bol miktarda hafif sıcak su ile yıkandıktan sonra alkol ve dietileter ile yıkanıp vakum desikatöründe kurutulur. Verim: %53, Ma: 1579.5 g/mol.

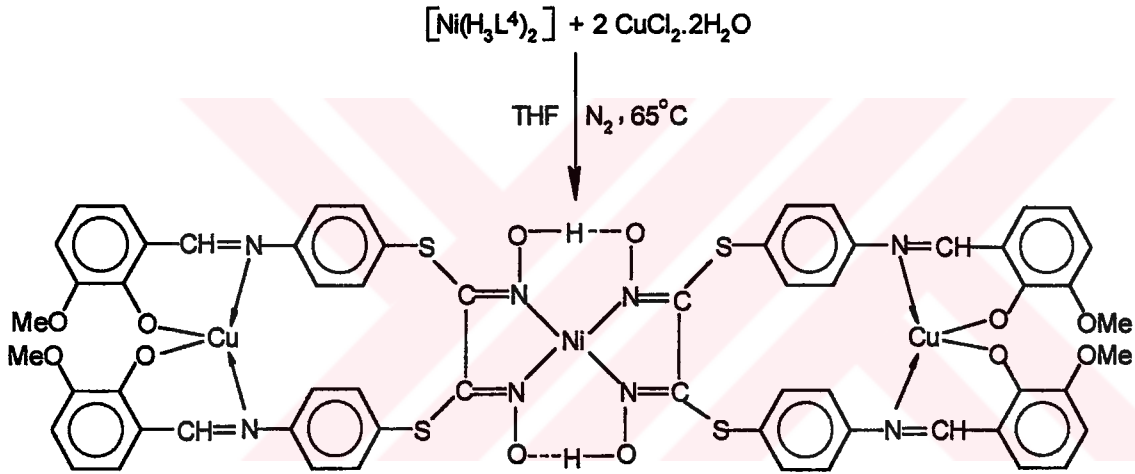


Şekil 3.2.5.3. Trinükleer $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{HL}^3)_2]$ Kompleksinin Sentezi

$[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{HL}^3)_2]$ kompleksi soğukta organik çözücülerin çoğunda çözünmemektedir. Sıcakta DMSO'da kısmen çözünmektedir. Bu kompleksin elementel analiz ve bazı fiziksel verileri Tablo 1'de, IR sonuçları Tablo 2'de, elektronik absorpsiyon değerleri, magnetik süsseptibilite ve iletkenlik ölçümleri Tablo 3'de ve atomik absorpsiyon değerleri de Tablo 5'de verilmiştir. Analitiksel ve spektroskopik bütün bu veriler, bileşiğin yapısının Şekil 3.2.5.3'de verilen yapıda olduğunu göstermektedir.

3.2.5.4. {Bis[S,S'-bis[3-metoksisalisiliden-4-merkaptanilinato]bakır(II)] glioksimato} nikel(II)

Mononükleer $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^4)_2]$ bileşiğinin (0.631 g, 0.5 mmol) 30 ml THF'de çözülmesi ile hazırlanan çözeltiye $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0.174 g, 1 mmol, biraz aşırısı) 15 ml mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Reaksiyona su banyosu üzerinde, 65 °C'de ve azot atmosferinde 10 saat karıştırıcı üzerinde reflaks edilerek devam edilir. Bu süre sonunda oda sıcaklığında dinlendirilen çözelti trompta süzülür. Ürün süzme işlemi sırasında bol miktarda hafif sıcak su ile yıkandıktan sonra alkol ve dietileter ile yıkayıp vakum desikatöründe kurutulur. Verim: %61, Ma: 1388.6 g/mol.

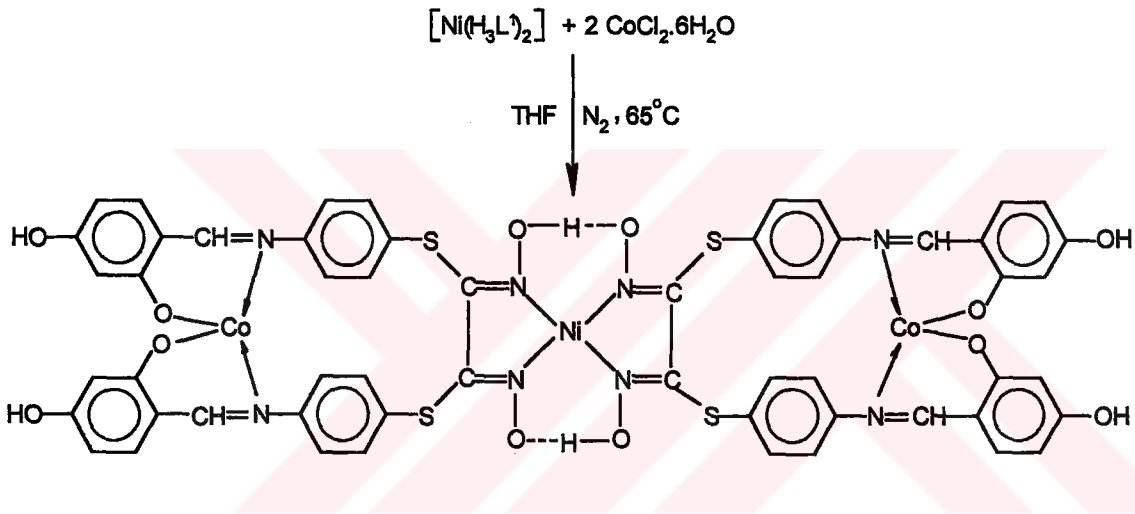


Şekil 3.2.5.4. Trinükleer $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{HL}^4)_2]$ Kompleksinin Sentezi

$[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{HL}^4)_2]$ kompleksi soğukta organik çözücülerin çoğunda çözünmemektedir. Sıcakta dioksan'da çok az DMF ve DMSO'da kısmen çözünmektedir. Bu kompleksin elementel analiz ve bazı fiziksel verileri Tablo 1'de, IR sonuçları Tablo 2'de, elektronik absorpsiyon değerleri, magnetik süsseptibilite ve iletkenlik ölçümleri Tablo 3'de ve atomik absorpsiyon değerleri de Tablo 5'de verilmiştir. Analitiksel ve spektroskopik bütün bu veriler, bileşiğin yapısının Şekil 3.2.5.4'de verilen yapıda olduğunu göstermektedir.

3.2.5.5. {Bis[S,S'-bis[4-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilinato]kobalt(II)]glioksimato} nikel(II)

Mononükleer $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^1)_2]$ bileşiğinin (0.603 g, 0.5 mmol) 30 ml THF'de çözülmesi ile hazırlanan çözeltiye $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0.238 g, 1 mmol, biraz aşırısı) 20 ml mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Reaksiyona su banyosu üzerinde, 65 °C'de ve azot atmosferinde 14 saat karıştırıcı üzerinde reflaks edilerek devam edilir. Bu süre sonunda oda sıcaklığında dinlendirilen çözelti trompta süzülür. Ürün süzme işlemi sırasında bol miktarda hafif sıcak su ile yıkandıktan sonra alkol ve dietileter ile yıkayıp vakum desikatöründe kurutulur. Verim: %39, Ma: 1318 g/mol.

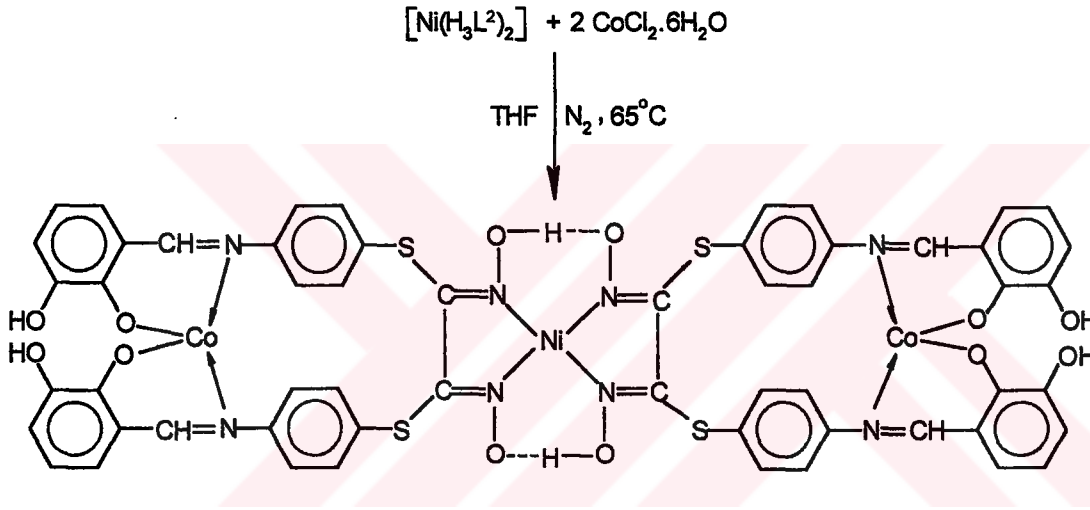


Şekil 3.2.5.5. Trinükleer $[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{HL}^1)_2]$ Kompleksinin Sentezi

$[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{HL}^1)_2]$ kompleksi soğukta organik çözücülerin çoğunda çözünmemektedir. Sıcakta DMF ve DMSO'da kısmen çözünmektedir. Bu kompleksin elementel analiz ve bazı fiziksel verileri Tablo 1'de, IR sonuçları Tablo 2'de, elektronik absorpsiyon değerleri, magnetik süsseptibilite ve iletkenlik ölçümleri Tablo 3'de ve atomik absorpsiyon değerleri de Tablo 5'de verilmiştir. Analitiksel ve spektroskopik bütün bu veriler, bileşiğin yapısının Şekil 3.2.5.5'de verilen yapıda olduğunu göstermektedir.

3.2.5.6. {Bis[S,S'-bis[3-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilinato]kobalt(II)]glioksimato} nikel(II)

Mononükleer $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^2)_2]$ bileşiğinin (0.603 g, 0.5 mmol) 30 ml THF'de çözülmesi ile hazırlanan çözeltiye $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0.238 g, 1 mmol, biraz aşırısı) 20 ml mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Reaksiyona su banyosu üzerinde, 65 °C'de ve azot atmosferinde 12 saat karıştırıcı üzerinde reflaks edilerek devam edilir. Bu süre sonunda oda sıcaklığında dinlendirilen çözelti trompta süzülür. Ürün süzme işlemi sırasında bol miktarda hafif sıcak su ile yıkandıktan sonra alkol ve dietileter ile yıkanıp vakum desikatöründe kurutulur. Verim: %48, Ma: 1318 g/mol.

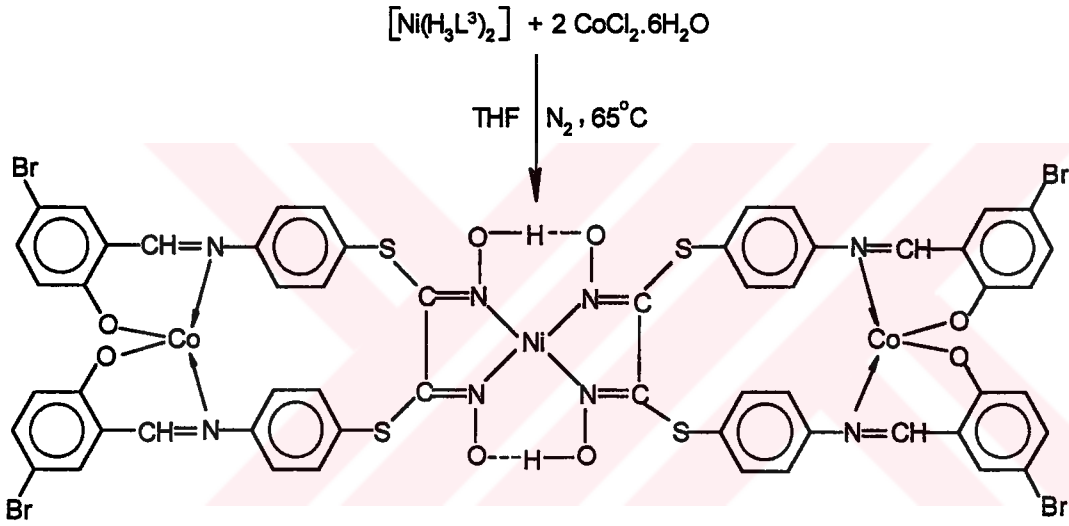


Şekil 3.2.5.6. Trinükleer $[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{HL}^2)_2]$ Kompleksinin Sentezi

$[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{HL}^2)_2]$ kompleksi soğukta organik çözücülerin çoğunda çözünmemektedir. Sıcakta DMF'de çok az ve DMSO'da tamamen çözünmektedir. Bu kompleksin elementel analiz ve bazı fiziksel verileri Tablo 1'de, IR sonuçları Tablo 2'de, elektronik absorpsiyon değerleri, magnetik süsseptibilite ve iletkenlik ölçümleri Tablo 3'de ve atomik absorpsiyon değerleri de Tablo 5'de verilmiştir. Analitiksel ve spektroskopik bütün bu veriler, bileşiğin yapısının Şekil 3.2.5.6'da verilen yapıda olduğunu göstermektedir.

3.2.5.7. {Bis[S,S'-bis[5-bromsalisiliden-4-merkaptanilinato]kobalt(II)] glioksimato} nikel(II)

Mononükleer $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^3)_2]$ bileşiğinin (0.728 g, 0.5 mmol) 30 ml THF'de çözülmesi ile hazırlanan çözeltiye $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0.238 g, 1 mmol, biraz aşırısı) 20 ml mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Reaksiyona su banyosu üzerinde, 65 °C'de ve azot atmosferinde 13 saat karıştırıcı üzerinde reflaks edilerek devam edilir. Bu süre sonunda oda sıcaklığında dinlendirilen çözelti trompta süzülür. Ürün süzme işlemi sırasında bol miktarda hafif sıcak su ile yıkandıktan sonra alkol ve dietileter ile yıkayıp vakum desikatöründe kurutulur. Verim: %42, Ma: 1569.6 g/mol.

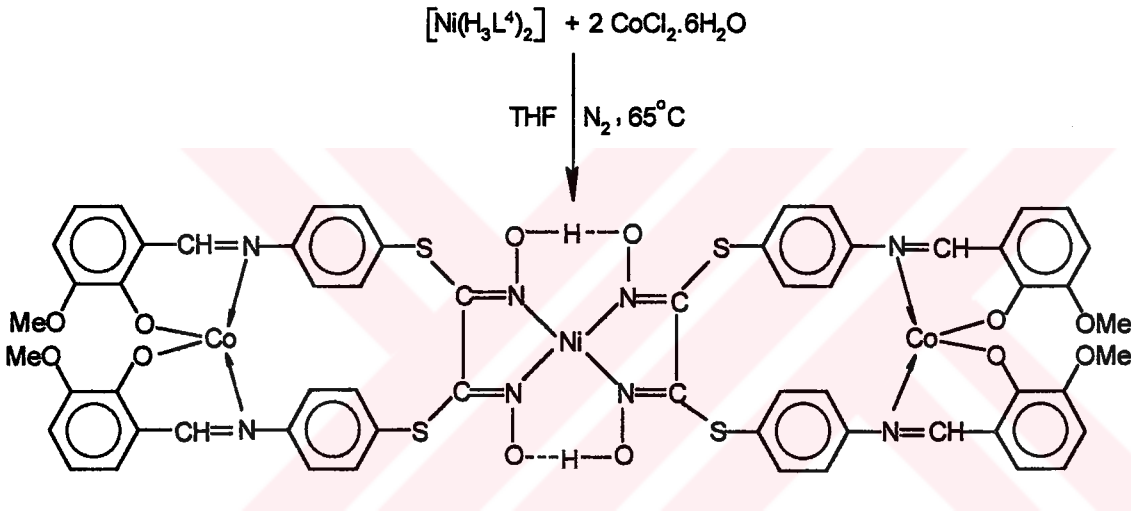


Şekil 3.2.5.7. Trinükleer $[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{HL}^3)_2]$ Kompleksinin Sentezi

$[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{HL}^3)_2]$ kompleksi soğukta organik çözücülerin çoğunda çözünmemektedir. Sıcakta DMF, dioksan ve DMSO'de kısmen çözünmektedir. Bu kompleksin elementel analiz ve bazı fiziksel verileri Tablo 1'de, IR sonuçları Tablo 2'de, elektronik absorpsiyon değerleri, magnetik süsseptibilite ve iletkenlik ölçümleri Tablo 3'de ve atomik absorpsiyon değerleri de Tablo 5'de verilmiştir. Analitiksel ve spektroskopik bütün bu veriler, bileşiğin yapısının Şekil 3.2.5.7'de verilen yapıda olduğunu göstermektedir.

3.2.5.8. {Bis[S,S'-bis[3-metoksisalisiliden-4-merkaptanilinato]kobalt(II)]glioksimato} nikel(II)

Mononükleer $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^4)_2]$ bileşiğinin (0.631 g, 0.5 mmol) 30 ml THF'de çözülmesi ile hazırlanan çözeltiye $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın (0.238 g, 1 mmol, biraz aşırısı) 20 ml mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Reaksiyona su banyosu üzerinde, 65 °C'de ve azot atmosferinde 12 saat karıştırıcı üzerinde riflaks edilerek devam edilir. Bu süre sonunda oda sıcaklığında dinlendirilen çözelti trompta süzülür. Ürün süzme işlemi sırasında bol miktarda hafif sıcak su ile yıkandıktan sonra alkol ve dietileter ile yıkanıp vakum desikatöründe kurutulur. Verim: %55, Ma: 1378.7 g/mol.



Şekil 3.2.5.8. Trinükleer $[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{HL}^4)_2]$ Kompleksinin Sentezi

$[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{HL}^4)_2]$ kompleksi soğukta organik çözücülerin çoğunda çözünmemektedir. Sıcakta DMSO'da çözünmektedir. Bu kompleksin elementel analiz ve bazı fiziksel verileri Tablo 1'de, IR sonuçları Tablo 2'de, elektronik absorpsiyon değerleri, magnetik süsseptibilite ve iletkenlik ölçümleri Tablo 3'de ve atomik absorpsiyon değerleri de Tablo 5'de verilmiştir. Analitiksel ve spektroskopik bütün bu veriler, bileşiğin yapısının Şekil 3.2.5.8'de verilen yapıda olduğunu göstermektedir.

4. SONUÇLAR

4.1. 4-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin (H_2L^1)

Elementel Analiz	: $C_{13}H_{11}NO_2S$ için;
Hesaplanan	: C: 63.67; H: 4.49; N: 5.71; S: 13.06
Bulunan	: C: 63.02; H: 3.98; N: 5.66; S: 12.84
İnfrared (KBr, cm^{-1})	: 3365 (O-H), 2952 (C-H), 2563 (S-H), 1618 (C=N), 1541 (C=C), 1346 (C-OH)
Uv-Visible (EtOH)	: λ_{max} /nm; 389, 276, 244
1H -NMR (DMSO- d_6)	: 13.06 (s, 1H, o-OH); 12.63 (s, 1H, p-OH); 8.79 (s, 1H, CH=N); 7.89-6.11 (m, 7H, Ar-H); 2.50 (s, 1H, SH)
^{13}C -NMR	: 159.9, 154.9, 143.8, 139.8, 139.2, 136.2, 119.6, 119.2, 114.6, 109.9 ppm
İletkenlik (Λ_M ($\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$))	: 3.2
Verim	: % 93

4.2. 3-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin (H_2L^2)

Elementel Analiz	: $C_{13}H_{11}NO_2S$ için;
Hesaplanan	: C: 63.67; H: 4.49; N: 5.71; S: 13.06
Bulunan	: C: 63.42; H: 4.28; N: 5.14; S: 13.00
İnfrared (KBr, cm^{-1})	: 3382 (O-H), 3031 (C-H), 2565 (S-H), 1618 (C=N), 1575 (C=C), 1363 (C-OH)
Uv-Visible (EtOH)	: λ_{max} /nm; 402, 302, 234
1H -NMR (DMSO- d_6)	: 13.05 (s, 1H, o-OH); 12.62 (s, 1H, m-OH); 8.38 (s, 1H, CH=N); 7.65-6.52 (m, 7H, Ar-H); 2.49 (s, 1H, SH)
^{13}C -NMR	: 166.2, 156.2, 142.9, 138.1, 138.4, 135.2, 118.4, 116.3, 112.6, 110.6 ppm
İletkenlik (Λ_M ($\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$))	: 1.6
Verim	: % 90

4.3. 5-bromsalisiliden-4-merkaptanilin (H_2L^3)

Elementel Analiz : $C_{13}H_{10}NOS$ için;
 Hesaplanan : C: 50.65; H: 3.25; N: 4.55; S: 10.39
 Bulunan : C: 49.86; H: 3.12; N: 3.96; S: 10.22
 İnfrared (KBr, cm^{-1}) : 3369 (O-H), 2966 (C-H), 2561 (S-H), 1617 (C=N), 1541 (C=C), 1356 (C-OH)
 Uv-Visible (EtOH) : λ_{max} /nm; 392, 256, 228
 1H -NMR (DMSO- d_6) : 13.04 (s, 1H, o-OH); 8.66 (s, 1H, CH=N); 7.74-6.08 (m, 7H, Ar-H); 2.44 (s, 1H, SH)
 ^{13}C -NMR : 167.9, 155.0, 141.2, 139.2, 138.4, 136.0, 132.4, 117.2, 112.6, 111.2 ppm
 İletkenlik (Λ_M ($\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$)) : 2.7
 Verim : % 87

4.4. 3-metoksisalisiliden-4-merkaptanilin (H_2L^4)

Elementel Analiz : $C_{14}H_{13}NO_2S$ için;
 Hesaplanan : C: 64.86; H: 5.02; N: 5.41; S: 12.36
 Bulunan : C: 64.02; H: 4.74; N: 4.86; S: 12.12
 İnfrared (KBr, cm^{-1}) : 3371 (O-H), 2935 (C-H), 2837 (OCH₃), 2557 (S-H), 1614 (C=N), 1541 (C=C), 1362 (C-OH)
 Uv-Visible (EtOH) : λ_{max} /nm; 367, 275, 238
 1H -NMR (DMSO- d_6) : 13.0 (s, 1H, o-OH); 8.90 (s, 1H, CH=N); 7.66-6.62 (m, 7H, Ar-H); 3.81 (s, 3H, OCH₃), 2.49 (s, 1H, SH)
 ^{13}C -NMR : 163.5, 157.2, 142.7, 138.5, 138.1, 136.2, 118.8, 116.9, 113.0, 111.6, 57.3 ppm
 İletkenlik (Λ_M ($\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$)) : 4.8
 Verim : % 95

Tablo 1. Sentezlenen İmin-Oksimlerin ve Komplekslerinin Elementel Analiz ve Fiziksel Verileri.

Bileşik	Formül	Renk	E.N. Verim (°C) (%)	C	H	N	S
H ₄ L ¹	C ₂₈ H ₂₂ N ₄ S ₂ O ₆	Turuncu	221	76	57.76 (58.54)	3.76 (3.83)	9.44 (9.76) 10.52 (11.15)
[Cu(H ₃ L ¹) ₂]	C ₅₆ H ₄₂ N ₈ S ₄ O ₁₂ Cu	Koyu kahve	286	51	54.98 (55.56)	3.12 (3.47)	8.99 (9.26) 10.43 (10.58)
[Co(H ₃ L ¹) ₂]	C ₅₆ H ₄₂ N ₈ S ₄ O ₁₂ Co	Siyah	269	64	54.75 (55.79)	2.94 (3.49)	8.56 (9.30) 9.84 (10.62)
[Ni(H ₃ L ¹) ₂]	C ₅₆ H ₄₂ N ₈ S ₄ O ₁₂ Ni	Kırmızımsı kahve	302	57	54.96 (55.78)	3.12 (3.49)	9.11 (9.30) 8.98 (10.62)
H ₄ L ²	C ₂₈ H ₂₂ N ₄ S ₂ O ₆	Sarı	144 ^b	73	58.00 (58.54)	3.02 (3.83)	9.21 (9.76) 10.08 (11.15)
[Cu(H ₃ L ²) ₂]	C ₅₆ H ₄₂ N ₈ S ₄ O ₁₂ Cu	Koyu yeşil	232	53	54.78 (55.56)	2.98 (3.47)	8.64 (9.26) 9.94 (10.58)
[Co(H ₃ L ²) ₂]	C ₅₆ H ₄₂ N ₈ S ₄ O ₁₂ Co	Kahve	205 ^b	68	55.32 (55.79)	3.12 (3.49)	8.75 (9.30) 10.03 (10.62)
[Ni(H ₃ L ²) ₂]	C ₅₆ H ₄₂ N ₈ S ₄ O ₁₂ Ni	Koyu kırmızı	246	66	55.44 (55.78)	3.43 (3.49)	8.91 (9.30) 9.56 (10.62)
H ₄ L ³	C ₂₈ H ₂₀ N ₄ S ₂ Br ₂ O ₄	Açık kahve	186	67	48.00 (48.01)	2.74 (2.86)	7.54 (8.02) 8.87 (9.02)
[Cu(H ₃ L ³) ₂]	C ₅₆ H ₃₈ N ₈ S ₄ O ₈ Br ₄ Cu	Koyu kahve	240 ^b	71	45.21 (45.99)	2.54 (2.60)	7.12 (7.66) 8.32 (8.76)
[Co(H ₃ L ³) ₂ H ₂ O]	C ₅₆ H ₄₀ N ₈ S ₄ O ₉ Br ₄ Co	Siyah	270	64	45.33 (45.58)	2.58 (2.71)	7.45 (7.60) 8.26 (8.68)
[Ni(H ₃ L ³) ₂]	C ₅₆ H ₃₈ N ₈ S ₄ O ₈ Br ₄ Ni	Kırmızımsı kahve	254	46	44.96 (46.14)	2.16 (2.61)	7.03 (7.69) 8.64 (8.79)
H ₄ L ⁴	C ₃₀ H ₂₆ N ₄ S ₂ O ₆	Kırmızı	135 ^b	71	58.79 (59.80)	4.21 (4.32)	8.78 (9.30) 9.88 (10.63)
[Cu(H ₃ L ⁴) ₂]	C ₆₀ H ₅₀ N ₈ S ₄ O ₁₂ Cu	Açık kahve	189	74	56.17 (56.89)	3.89 (3.95)	8.42 (8.85) 9.58 (10.11)
[Co(H ₃ L ⁴) ₂ H ₂ O]	C ₆₀ H ₅₂ N ₈ S ₄ O ₁₃ Co	Koyu kahve	214 ^b	61	56.22 (56.31)	4.04 (4.07)	8.18 (8.76) 9.34 (10.01)
[Ni(H ₃ L ⁴) ₂]	C ₆₀ H ₅₀ N ₈ S ₄ O ₁₂ Ni	Koyu kırmızı	248	63	56.37 (57.11)	3.91 (3.97)	8.11 (8.88) 9.49 (10.15)

b: bozunma

Tablo 1'in devamı

Bileşik	Formül	Renk	E.N. (°C)	Verim (%)	Bulunan (Hesaplanan) %			
					C	H	N	S
[Cu ₂ Ni(HL ¹) ₂]	C ₅₆ H ₃₈ N ₈ S ₄ O ₁₂ Cu ₂ Ni	Koyu kahve	>300 ^b	48	49.86 (50.61)	2.84 (2.86)	7.84 (8.44)	9.61 (9.64)
[Cu ₂ Ni(HL ²) ₂]	C ₅₆ H ₃₈ N ₈ S ₄ O ₁₂ Cu ₂ Ni	Siyah	>300 ^b	57	50.66 (50.61)	2.45 (2.86)	7.56 (8.44)	9.03 (9.64)
[Cu ₂ Ni(HL ³) ₂]	C ₅₆ H ₃₄ N ₈ S ₄ O ₈ Br ₄ Cu ₂ Ni	Koyu kahve	>300 ^b	53	42.18 (42.60)	2.32 (2.15)	6.66 (7.10)	7.95 (8.10)
[Cu ₂ Ni(HL ⁴) ₂]	C ₆₀ H ₄₈ N ₈ S ₄ O ₁₂ Cu ₂ Ni	Siyah	>300 ^b	61	51.37 (51.85)	3.02 (3.31)	7.48 (8.07)	9.14 (9.22)
[Co ₂ Ni(HL ¹) ₂]	C ₅₆ H ₃₈ N ₈ S ₄ O ₁₂ Co ₂ Ni	Siyah	>300 ^b	39	49.65 (50.99)	2.71 (2.88)	7.50 (8.50)	9.46 (10.30)
[Co ₂ Ni(HL ²) ₂]	C ₅₆ H ₃₈ N ₈ S ₄ O ₁₂ Co ₂ Ni	Siyah	>300 ^b	48	50.02 (50.99)	2.19 (2.88)	7.74 (8.50)	9.67 (10.30)
[Co ₂ Ni(HL ³) ₂]	C ₅₆ H ₃₄ N ₈ S ₄ O ₈ Br ₄ Co ₂ Ni	Siyah	>300 ^b	42	48.54 (48.81)	2.15 (2.17)	7.01 (7.14)	8.14 (8.16)
[Co ₂ Ni(HL ⁴) ₂]	C ₆₀ H ₄₆ N ₈ S ₄ O ₁₂ Co ₂ Ni	Koyu Siyah	>300 ^b	55	51.87 (52.22)	3.14 (3.34)	7.84 (8.12)	8.69 (9.18)

b: bozunma

Table 2. İmin-Oksim Ligandlarının ve Komplekslerinin Karakteristik IR Spektrum Verileri (KBr, cm⁻¹)

Compound	$\nu(\text{H}_2\text{O}/\text{OH})$	$\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$	$\delta(\text{O} \cdots \text{H} - \text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C-O})^d$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{arom.}}$	$\nu(\text{N-O})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-O})$
H_4L^1	3272 ^a	2953	-	1643, 1618	1346	1565	1003	-	-
$[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^1)_2]$	3450 ^b	2944	1734	1631, 1617	1347	1560	986	626	-
$[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^1)_2]$	3456 ^b	2549	1746	1634, 1618	1346	1558	978	644	-
$[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^1)_2]$	3444 ^b	2951	1710	1628, 1617	1346	1569	995	585	-
H_4L^2	3263 ^a	3072	-	1658, 1618	1363	1576	999	-	-
$[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^2)_2]$	3382 ^b	2996	1730	1635, 1618	1362	1578	978	612	-
$[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^2)_2]$	3378 ^b	2994	1718	1640, 1617	1362	1565	976	632	-
$[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^2)_2]$	3365 ^b	3016	1726	1644, 1618	1363	1545	984	594	-
H_4L^3	3274 ^a	2966	-	1659, 1617	1356	1555	998	-	-
$[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^3)_2]$	3377 ^b	2958	1741	1639, 1616	1356	1560	987	578	-
$[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	3364 ^c	2954	1735	1641, 1617	1355	1557	967	589	-
$[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^3)_2]$	3371 ^b	3016	1698	1633, 1617	1357	1544	983	554	-
H_4L^4	3286 ^a	2935	-	1660, 1614	1362	1560	1012	-	-
$[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^4)_2]$	3371 ^b	2932	1736	1638, 1614	1360	1564	995	605	-
$[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	3365 ^c	2924	1725	1640, 1614	1362	1558	989	614	-
$[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^4)_2]$	3378 ^b	2930	1712	1637, 1612	1364	1560	1001	598	-

a: -C=N-OH grubuna ait OH, b : Schiff bazı grubuna ait -OH, c: Koordinasyona giren H₂O'ya ait -OH, d: Fenolik -OH.

Tablo 2'nin devamı

Compound	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C-H})$	$\delta(\text{O} \cdots \text{H} - \text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C-O})^a$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{N-O})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-O})$
$[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{HL}^1)_2]$	3446 ^b	2953	1710	1628, 1608	1328	1567	996	585, 612 ^e	424
$[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{HL}^2)_2]$	3363 ^b	3019	1724	1644, 1596	1344	1544	986	594, 628 ^e	418
$[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{HL}^3)_2]$	-	3015	1699	1633, 1600	1331	1546	984	554, 576 ^e	436
$[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{HL}^4)_2]$	-	2930	1712	1627, 1586	1312	1563	1000	598, 618 ^e	402
$[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{HL}^1)_2]$	3446 ^b	2948	1710	1626, 1605	1322	1564	998	585, 618 ^e	441
$[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{HL}^2)_2]$	3363 ^b	3014	1727	1647, 1591	1338	1550	989	594, 622 ^e	413
$[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{HL}^3)_2]$	-	3005	1705	1633, 1604	1334	1548	984	554, 605 ^e	428
$[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{HL}^4)_2]$	-	2937	1717	1629, 1593	1298	1556	1001	598, 630 ^e	420

b : Schiff bazı grubuna ait -OH, e: Metalin $\text{CH}=\text{N}$ grubu azot'u ile yaptığı bağa ait titreşim.

Table 3. Sentezlenen Ligandların ve Komplekslerin Elektronik Spektrum, Magnetik Moment ve İletkenlik Değerleri

Compound	$\mu_{\text{eff}}(\text{B.M.})^a$	Λ_M ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (DMF)
H_4L^1	-	5.2	389, 346, 275, 242
$[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^1)_2]$	1.86	21	563, 420, 389, 338, 274, 239
$[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^1)_2]$	2.16	10	658, 430, 388, 336, 273
$[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^1)_2]$	Diamagnetik	12	484, 410, 389, 353, 275, 238
H_4L^2	-	3.1	402, 367, 293
$[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^2)_2]$	1.77	11	545, 423, 401, 352, 290
$[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^2)_2]$	2.11	8	638, 437, 402, 378, 291, 231
$[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^2)_2]$	Diamagnetik	19	496, 424, 402, 358, 292, 234
H_4L^3	-	2.9	392, 333, 254, 221
$[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^3)_2]$	1.91	9	561, 415, 390, 325, 253, 222
$[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	3.71	23	689, 435, 391, 316, 256
$[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^3)_2]$	Diamagnetik	11	505, 416, 392, 319, 258, 224
H_4L^4	-	6.1	368, 337, 273, 239, 223
$[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^4)_2]$	1.75	13	582, 428, 368, 331, 270, 220
$[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	3.66	7	670, 369, 328, 274, 223
$[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^4)_2]$	Diamagnetik	18	491, 416, 367, 322, 273, 226

a: Metal atomu başına düşen magnetik moment değeri.

Tablo 3' ün devamı

Compound	μ_{eff} (B.M.) ^a	Λ_M ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (DMSO)
$[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{H}_4\text{L}^1)_2]$	3.78	12	586, 450, 378, 352, 266, 233
$[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{H}_4\text{L}^2)_2]$	3.86	14	530, 465, 392, 284, 230
$[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{H}_4\text{L}^3)_2]$	3.74	9	568, 455, 364, 319, 254, 223
$[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{H}_4\text{L}^4)_2]$	3.68	11	577, 430, 361, 322, 268, 221
$[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{H}_4\text{L}^1)_2]$	8.48	21	743, 471, 382, 353, 271, 228
$[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{H}_4\text{L}^2)_2]$	8.32	48	698, 458, 384, 359, 226
$[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{H}_4\text{L}^3)_2]$	7.81	17	649, 449, 373, 320, 259, 218
$[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{H}_4\text{L}^4)_2]$	8.12	11	711, 463, 379, 321, 277, 216

a: Toplam metal için ölçülen magnetik moment değeri.

Table 4. İmin-Oksim Ligandlarının ve Diamagnetik Nikel Komplekslerinin ^1H (^{13}C) NMR Spektrum Değerleri.

Bileşik	O••H-O	OH ^a	OH ^b	Kimyasal Kayma (δ , ppm)				Aromatik	-C=N ^c	OCH ₃
				=N-OH	-CH=N					
H ₄ L ¹	-	13.06 (s, 2H)	12.63 (s, 2H)	9.91 (s, 2H)	8.68 (s, 2H) (163.5)	7.85-6.10 (m, 6H) (110-156)	-	(147.8)	-	
[Ni(H ₃ L ¹) ₂]	17.72 (s, 2H)	13.05 (s, 4H)	12.61 (s, 4H)	-	8.67 (s, 4H) (163)	7.88-6.07 (m, 12H) (110-158)	-	(144.8)	-	
H ₄ L ²		13.08 (s, 2H)	12.52 (s, 2H)	10.33 (s, 2H)	8.45 (s, 2H) (166.5)	7.91-6.14 (m, 6H) (113-153)	-	(146.4)	-	
[Ni(H ₃ L ²) ₂]	16.96 (s, 2H)	13.08 (s, 4H)	12.51 (s, 4H)	-	8.44 (s, 4H) (166.5)	7.94-6.11 (m, 12H) (113-155)	-	(143.7)	-	
H ₄ L ³		13.04 (s, 2H)	-	10.11 (s, 2H)	8.91 (s, 2H) (165)	7.69-6.01 (m, 6H) (112-154)	-	(148.6)	-	
[Ni(H ₃ L ³) ₂]	17.52 (s, 2H)	13.03 (s, 4H)	-	-	8.90 (s, 4H) (165)	7.74-5.98 (m, 12H) (109-157)	-	(147.1)	-	
H ₄ L ⁴		13.0 (s, 2H)	-	9.96 (s, 2H)	8.82 (s, 2H) (164)	7.71-6.60 (m, 6H) (114-157.3)	-	(145.8)	-	
[Ni(H ₃ L ⁴) ₂]	18.11 (s, 2H)	13.01 (s, 4H)	-	-	8.80 (s, 4H) (164)	7.88-6.07 (m, 12H) (110-156)	3.95 (s, 6H) (56.55)	(142.7)	-	

a: orto- konumundaki OH; b: para- konumundaki OH; c: oksim grubuna ait (-C=N); Çözücü: DMSO-d₆

Tablo 5. Komplekslerin Atomik Absorpsiyon Ölçümleri ile İlgili Parametreler ve Metal Değerleri

Bileşik	Element	Dalga Boyu (nm)	Alev Tipi	Yarık Aralığı (nm)	Akım Şiddeti (mA)	Metal (%) Bulunan (Hesaplanan)
[Cu(H ₃ L ¹) ₂]	Cu	324.8	Hava-Asetilen	0.5	4.5	5.26 (5.25)
[Co(H ₃ L ¹) ₂]	Co	240.7	Hava-Asetilen	0.2	14.5	4.83 (4.89)
[Ni(H ₃ L ¹) ₂]	Ni	232.0	Hava-Asetilen	0.2	14.5	4.78 (4.87)
[Cu(H ₃ L ²) ₂]	Cu	324.8	Hava-Asetilen	0.5	4.5	5.26 (5.25)
[Co(H ₃ L ²) ₂]	Co	240.7	Hava-Asetilen	0.2	14.5	4.84 (4.89)
[Ni(H ₃ L ²) ₂]	Ni	232.0	Hava-Asetilen	0.2	14.5	4.85 (4.87)
[Cu(H ₃ L ³) ₂]	Cu	324.8	Hava-Asetilen	0.5	4.5	4.31 (4.35)
[Co(H ₃ L ³) ₂ H ₂ O]	Co	240.7	Hava-Asetilen	0.2	14.5	3.99 (4.05)
[Ni(H ₃ L ³) ₂]	Ni	232.0	Hava-Asetilen	0.2	14.5	4.02 (4.03)
[Cu(H ₃ L ⁴) ₂]	Cu	324.8	Hava-Asetilen	0.5	4.5	4.97 (5.02)
[Co(H ₃ L ⁴) ₂ H ₂ O]	Co	240.7	Hava-Asetilen	0.2	14.5	4.60 (4.68)
[Ni(H ₃ L ⁴) ₂]	Ni	232.0	Hava-Asetilen	0.2	14.5	4.59 (4.64)

Tablo 5'in devamı

Bileşik	Element	Dalga Boyu (nm)	Yarık Aralığı (nm)	Akım Şiddeti (mA)	M (%) Bulunan (Hesaplanan) Cu veya Co Ni	
[Cu ₂ Ni(HL ¹) ₂]	Cu	324.8	0.5	4.5	9.18 (9.57)	4.76 (4.87)
[Cu ₂ Ni(HL ²) ₂]	Cu	324.8	0.5	4.5	9.44 (9.57)	4.88 (4.87)
[Cu ₂ Ni(HL ³) ₂]	Cu	324.8	0.5	4.5	7.81 (8.04)	4.01 (4.03)
[Cu ₂ Ni(HL ⁴) ₂]	Cu	324.8	0.5	4.5	9.16 (9.15)	4.57 (4.64)
[Co ₂ Ni(HL ¹) ₂]	Co	240.7	0.2	14.5	8.84 (8.94)	4.79 (4.87)
[Co ₂ Ni(HL ²) ₂]	Co	240.7	0.2	14.5	8.87 (8.94)	4.76 (4.87)
[Co ₂ Ni(HL ³) ₂]	Co	240.7	0.2	14.5	7.41 (7.51)	3.98 (4.03)
[Co ₂ Ni(HL ⁴) ₂]	Co	240.7	0.2	14.5	8.52 (8.55)	4.56 (4.64)

5. TARTIŞMA

5.1. S,S'-Bis[4-hidroksisalisiliden-4-merkaptoanilin]glioksim (H_4L^1)

Bir vic-dioksim ligandı olan H_4L^1 , iki reaksiyon basamağında sentezlenmiştir. Birinci basamakta 4-merkaptoanilin, 4-hidroksisalisilaldehit ile reaksiyona sokularak 4-hidroksisalisiliden-4-merkaptoanilin (H_2L^1) Schiff bazı sentezlenmiştir.

H_2L^1 Schiff bazı ligandının IR spektrumunda 3365 cm^{-1} 'de ortaya çıkan band fenolik O-H gerilme titreşimine (Kolawole ve Patel, 1981) ve 2563 cm^{-1} 'de gözlenen band S-H gerilme titreşimine aittir (Gök ve diğ., 1995). Yine 1618 cm^{-1} 'de gözlenen keskin band azometin grubuna ait $\nu(\text{CH}=\text{N})$ gerilme titreşimini ve 1346 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon bandı ise fenolik $\delta(\text{C-OH})$ eğilme titreşimini göstermektedir (Tümer ve diğ., 1998). Bu bandlar Schiff bazı (imin) oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir.

İmin-oksim ligandının sentezine geçişte ara ürün olarak sentezlenen H_2L^1 Schiff bazı ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 13.06 ve 12.63 ppm 'de gözlenen singletler sırası ile orto ve para konumunda bulunan fenolik OH grubu protonlarına aittir (Birader ve Kukarni, 1971). Aynı spektrumda 8.79 ppm 'de bir protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma, yapıda bulunan azometin grubu ($\text{CH}=\text{N}$) protonuna ait olup ara ürün imin bileşiğinin oluştuğunu desteklemektedir (Nelson ve diğ., 1981). 2.50 ppm 'de ortaya çıkan bir protonluk singlet tiol (SH) fonksiyonel grubunun varlığını desteklemektedir. Döteryum ilavesinden sonra SH protonunun kaybolması bu protonun D_2O ile yer değiştirdiğini göstermektedir (Gök ve diğ., 1993). $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu, Uv-visibıl ve elementel analiz verileri de ara ürün bileşiğinin Şekil 3.2.1.1'de önerilen yapısını desteklemektedir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda $\text{CH}=\text{N}$ grubunun carbon atomu 159.9 ppm 'de gözlenmiştir (Zishen ve diğ., 1993).

Reaksiyonun ikinci basamağında S,S'-Bis[4-hidroksisalisiliden-4-merkaptoanilin] glioksim (H_4L^1) sentezlenmiştir. H_4L^1 vic-dioksim ligandının sentezinde önce (E,E)-diklorglioksim, kuvvetli bir baz olan $1\text{N Na}_2\text{CO}_3$ çözeltisi ile muamele edilerek aktif bir bileşik olan syanogen-di-N-oksid oluşturulmuştur. Çok aktif olan bu bileşik derhal diklormetan fazına çekilerek doğrudan H_2L^1 Schiff bazı ligandı ile reaksiyona sokularak düşünülen vic-dioksim ligandı sentezlenmiştir. H_4L^1 imin-oksim ligandının yapısı,

elementel analiz verileri (Tablo 1), infrared (Tablo 2), Uv-visible (Tablo 3), ^1H ve ^{13}C -NMR (Tablo 4) spektral verilerinin kombinasyonu ile karakterize edilmiştir.

H_4L^1 vic-dioksim ligandı ile çıkış maddesi olan H_2L^1 'in IR spektrumları karşılaştırıldığında farklılıklar gözlenmektedir. H_2L^1 'in IR spektrumunda 2563 cm^{-1} 'de gözlenen S-H gerilme titreşimine ait band H_4L^1 'in IR spektrumunda gözlenememiştir. Bu bandın kaybolması syanogen-di-N-oksid'in H_2L^1 'in SH grubuna katıldığını ve yeni oksim ligandının oluştuğunu göstermektedir (Yıldız, 1991). Yine $1643\text{-}1618\text{ cm}^{-1}$ aralığında keskin absorpsiyon band sayısının birden ikiye çıktığının gözlenilmesi, ikinci bandın syanogen-di-N-oksid'in H_2L^1 'in SH grubuna katılmasından sonra oluşan vic-dioksim bileşiğinin oksim grubunun $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşimine ait olduğu anlaşılmaktadır. Vic-dioksimin oluştuğunu gösteren bu ikinci band azometin grubuna nazaran daha yukarı alanda 1643 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır (Ullig, 1966). H_2L^1 Schiff bazı ligandının infrared spektrumunda 3365 cm^{-1} 'de ortaya çıkan keskin O-H gerilme titreşim bandı, yeni imin-oksim ligandının infrared spektrumunda gözlenememiştir. Ancak 3272 cm^{-1} 'de ortaya çıkan geniş absorpsiyon bandı oksim grubuna ait karakteristik O-H gerilme titreşiminin varlığını göstermektedir (Avram, 1972). 1003 cm^{-1} 'de ortaya çıkan N-O grubuna ait yeni absorpsiyon bandı da oksim grubunun varlığını desteklemektedir (Brown, 1955).

H_4L^1 ligandının elektronik absorpsiyon (Uv-vis.) spektrumu incelendiğinde 389, 346, 275 ve 242 nm'de bir kısım bandlar gözlenmiştir. Bu bandlar aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlerdir. 389 nm'de gözlenen band ara ürün bileşiğinde de gözlenen $\text{CH}=\text{N}$ azometin grubuna ait $n\text{-}\pi^*$ geçişidir. 346 nm'de gözlenen band H_2L^1 bileşiğinde gözlenmemiştir. Bu geçiş oksim $\text{C}=\text{N}$ grubunun azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronların $n\text{-}\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Khan ve diğ., 1990). Bu farklılık sentezlenmek istenilen H_4L^1 imin-oksim ligandının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 275 ve 242 nm'de ortaya çıkan bandlar ise sırası ile aromatik halka üzerinde ve $\text{C}=\text{N}$ grubunda bulunan çift bağlardaki $\pi\text{-}\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Casella, 1982).

Sentezlenen H_4L^1 imin-oksim ligandının ^1H -NMR spektrum değerleri, syanogen-di-N-oksid ile H_2L^1 'in 1:2 oranında katılımı ile oluşan yeni oksim ligandının Şekil 3.2.3.1.2'de gösterilen yapıda olduğunu desteklemektedir. H_4L^1 imin-oksim ligandının

^1H -NMR spektrumunda dikkati çeken ilk şey H_2L^1 'in ^1H -NMR spektrumunda 2.5 ppm'de gözlenilen SH grubuna ait singletin kaybolmasıdır. Bu bize literatürlerle de uygunluk gösteren syanogen-di-N-oksid'in katılma esnasında H_2L^1 'in SH grubunu OH grubuna tercih ettiğini göstermektedir (Steinkopf ve diğ., 1911).

Syanogen-di-N-oksid'in ilavesinden sonra 9.91 ppm'de gözlenilen iki protonluk singlet oksim grubunun OH'larına ait kimyasal kaymadır. Bu rezonans H_2L^1 'in ^1H -NMR spektrumunda gözlenememiştir. $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ grubuna ait bu protonlar D_2O ile kolayca yer değiştirebilmektedir. Bu kimyasal kaymanın singlet olarak ortaya çıkması ise H_4L^1 imin-oksım ligandının (E,E) kofigurasyonuna yani vic-dioksımlerde genellikle gözlenen *anti* forma sahip olduğunu göstermektedir (Gök ve Kantekin, 1990). Ara ürün olan H_2L^1 Schiff bazı ligandının ^1H -NMR spektrumunda 13.06 ve 12.63 ppm'de gözlenilen fenolik OH gruplarına ait birer protonluk singletler, H_4L^1 imin-oksım ligandının ^1H -NMR spektrumunda aynı bölgelerde ikişer protonluk iki singlet şeklinde ortaya çıkmıştır. H_4L^1 'in spektrumunda 8.68 ppm'deki iki protonluk singlet $\text{CH}=\text{N}$ grubu protonlarına ait olup imin-oksım yapısının varlığını desteklemektedir. Aromatik halkalara ait protonların kimyasal kayma değerleri H_2L^1 'e göre çok az farklılık göstererek 7.85-6.10 ppm aralığında multipler olarak gözlenmiştir (Tümer ve diğ., 1997).

H_4L^1 imin-oksım ligandının ^{13}C -NMR spektrum değerleri H_4L^1 'in yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. ^{13}C -NMR spektrum değerleri Tablo 4'te verilmiştir. Bu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta=163.5$ ppm'de gözlenilen rezonans azometin grubu karbonuna aittir (Zishen ve diğ., 1993). Ara üründe 159.9 ppm'de gözlenen bu rezonans oksim oluşumundan sonra yukarı alana kaymıştır. 147.8 ppm'de ortaya çıkan yeni rezonans beklendiği gibi oksim grubu karbon atomlarına ait kimyasal kaymadır (Gök ve Kantekin, 1990, a). Bu karbon atomlarına ait piklerin düşük alanda ve tek rezonans olarak gözlenmesi yine H_4L^1 imin-oksım ligandının *anti* forma sahip olduğunu desteklemektedir. Bu değerler literatürdeki veriler ile uyum sağlamaktadır (Serin ve Bekaroğlu, 1983). Aromatik halka karbonlarına ait pikler 110-156 ppm aralığında gözlenmiştir.

5.1.1 H_4L^1 'in Mononükleer Kompleksleri

Komplekslerin elementel analiz sonuçları ve atomik absorpsiyon değerleri, H_4L^1 ligandının $Cu(II)$, $Co(II)$ ve $Ni(II)$ tuzları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ligandın kompleksleşme reaksiyonu devam etmekte iken çözeltinin pH'sının düştüğü gözlenmiştir. Bu ise vic-dioksim gruplarının N,N-şelatlaşması sırasında çözeltiye proton verdiğini göstermektedir (Kahwa ve diğ., 1986).

Mononükleer $[Cu(H_3L^1)_2]$, $[Co(H_3L^1)_2]$ ve $[Ni(H_3L^1)_2]$ komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde, serbest ligandın spektrumundan farklı olarak ligandda 3272 cm^{-1} 'de gözlenen ve oksim grubuna ait serbest OH gerilme titreşimi kaybolmakta ve $O\cdots H-O$ köprüsünün eğilme titreşiminin varlığına atfedilebilecek zayıf bir band $1710-1734\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır (Nakamoto, 1974). Bu zayıf band literatürlerde de belirtildiği gibi kare-düzlem vic-dioksim kompleksleri için karakteristik olan intramoleküler hidrojen köprüsünün varlığını göstermektedir (Chakravorty, 1974). Komplekslerin IR spektrumlarında $1634-1628\text{ cm}^{-1}$ 'deki keskin absorpsiyon bandı oksim grubuna ait $\nu(C=N)$ gerilme titreşimidir. Bu titreşimler serbest ligandda daha yüksek frekansta 1643 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Düşük frekans bölgesine olan $9-15\text{ cm}^{-1}$ lik bu kaymalar metal iyonlarının oksimin $C=N$ grubunun azot atomları üzerinden koordinasyona girdiğini ve N,N-şelatlaşmasının meydana geldiğini göstermektedir (Kahwa ve diğ., 1986). Komplekslerin spektrumlarında Schiff bazının $CH=N$ grubuna ait titreşimlerde önemsenecek nitelikte değişimler olmamıştır. Bu durum ise metal iyonlarının sadece oksimin $C=N$ grubunun azot atomları üzerinden koordinasyona girdiğini, imin grubunun azotları ile reaksiyona girmediğini göstermektedir. Ayrıca serbest ligandın spektrumunda fenolik $C-OH$ grubuna ait 1346 cm^{-1} 'de gözlenen titreşimler, komplekslerin spektrumlarında, aynı frekansta ortaya çıkması, metal:ligand oranı 1:2 olduğunda, fenolik OH grubunun metal iyonları ile koordinasyona girmediğini göstermektedir. Komplekslerde $644-585\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen yeni bandlar M-N bağına ait titreşimlerdir. Bu bandlar $\nu(Cu-N)$, $\nu(Co-N)$ ve $\nu(Ni-N)$ için sırası ile 626, 644 ve 585 cm^{-1} olarak gözlenmiştir (Lopez ve diğ., 1986).

Ligandda 1003 cm^{-1} 'de gözlenen keskin band oksim grubuna ait $\nu(N-O)$ titreşimi olup komplekslerde $8-25\text{ cm}^{-1}$ 'lik düşük frekanslara kaymalar göstermiştir. Bu

kaymaların nedeni ise kompleks oluşumu sırasında ligandın oksim grubuna ait iki hidrojenin deproton olmasıdır. Yani metal iyonu, azot atomu ile koordine-kovalent bağ oluştururken N-O bağındaki elektron yoğunluğu azalarak N-O gerilme titreşiminde düşük frekanslara kaymalar gözlenmiştir (İrez ve Bekaroğlu, 1983; Crumbliss ve Gaus, 1975).

Mononükleer $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^1)_2]$, $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^1)_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^1)_2]$ komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumları ile serbest ligandın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. Serbest ligandda 389 nm'de gözlenen imin grubunun azot atomlarının çiftleşmemiş elektronlarına ait geçiş, komplekslerde aynı bölgede gözlenmiştir. Bu geçiş aşağı veya yukarı alana herhangi bir kayma göstermemiştir. Bu durum kompleks oluşumu sırasında $\text{CH}=\text{N}$ grubu ile metal iyonları arasında herhangi bir etkileşimin olmadığını göstermektedir. Ancak serbest ligantta 346 nm'de gözlenen ve oksim grubunun varlığını gösteren geçişin, kompleks oluşumundan sonra aşağı ve yukarı alana kaydığı gözlenmiştir. Bu kaymalar oksim $\text{C}=\text{N}$ grubunun azot atomu ile metal iyonları arasındaki etkileşimi göstermektedir. Yani oksim grubunun azot atomu, metal iyonları ile koordinasyonda yer almıştır. Komplekslerde 658-410 nm aralığında ortaya çıkan yeni absorpsiyon bandları, ligandan metale (LMYT) veya metalden liganda (MLYT) yük transfer geçişleri ile metallerin d-d geçişlerinin varlığını göstermektedir. Yük transfer geçişleri yaklaşık 420 nm bölgesinde gözlenmiştir. Komplekslerin elektronik absorpsiyon spektrumlarında ortaya çıkan omuz şeklindeki bu yük transfer geçişleri ve d-d geçişleri Cu(II) , Co(II) ve Ni(II) iyonlarının kare-düzlem geometride olduklarını göstermektedir (Tümer ve diğ., 1999).

Komplekslerin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları alınmak istenmiş ancak Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin paramagnetik olmasından dolayı spektrumları alınamamıştır. Diamagnetik Ni(II) kompleksinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrum verileri, infrared spektrum sonuçlarını ve elementel analiz verilerini destekler nitelikte olduğu görülmektedir. Ligandın ^1H -NMR spektrumunda 9.91 ppm'de gözlenen ve oksim grubunun serbest OH^+ larına ait iki protonluk singlet nikel kompleksinde gözlenememiştir. Ancak kompleksin spektrumu incelendiğinde aşağı alanda 17.72 ppm'de iki protonluk yeni bir singlet ortaya çıkmıştır. Bu singlet D_2O ilavesi ile kaybolmakta olup literatürlerde de belirtilen moleküller arası hidrojen köprüsünün protonlarına aittir (Pedersen ve Larsen, 1973). Bu kimyasal kayma, IR'de 1710 cm^{-1} 'de ortaya çıkan $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ köprüsünün eğilme

titreşiminin varlığını desteklemekte ve kare-düzlem vic-dioksim kompleksinin oluştuğunu göstermektedir (Karataş ve diğ., 1991).

Yine $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^1)_2]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumunda Schiff bazının $\text{CH}=\text{N}$ grubu protonuna ait singlet serbest ligandinkine benzer şekilde 8.67 ppm'de 4 protonluk singlet olarak gözlenmiştir (Becher ve diğ., 1985). Bu değer metal:ligand oranının 1:2 olduğunu ve nikelin imin grubunun ($\text{CH}=\text{N}$) azotu ile etkileşmeye girerek koordinasyona girmediğini göstermektedir. Ayrıca spektrumda serbest ligandda fenolik OH gruplarına ait sigletler aynı yerde gözlenmiş herhangi bir kimyasal kayma olmamıştır. Aromatik halka protonlarına ait kimyasal kaymalar hemen hemen ligandinkine benzer bölgelerde ortaya çıkmıştır.

$[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^1)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, imin $\text{CH}=\text{N}$ grubunun karbon atomuna ait rezonans beklendiği gibi düşük alanda, 163 ppm'de gözlenmiştir. Oksim $\text{C}=\text{N}$ grubunun karbon atomuna ait rezonans serbest ligandın rezonansından farklılık göstererek 144.8 ppm'de gözlenmesi, nikel iyonunun oksim grubunun azot atomu üzerinden koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Gök ve Kantekin, 1990, b). $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^1)_2]$ kompleksinin, ^1H ve ^{13}C -NMR spektrum verileri Tablo 4'te verilmiştir.

Komplekslerin magnetik süsseptibilite değerleri ölçülerek çoğu anti-dioksim ligandlarında gözlemlendiği gibi H_4L^1 ligandının metal iyonları ile kare-düzlem kompleksler oluşturduğu tesbit edilmiştir. Magnetik süsseptibilite değerleri $\text{Cu}(\text{II})$ ve $\text{Co}(\text{II})$ komplekslerinin paramagnetik, $\text{Ni}(\text{II})$ kompleksinin ise diamagnetik olduğunu göstermektedir. $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^1)_2]$ kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 1.86 B.M. olup bir elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d^9 kofigurasyonuna sahip olan $\text{Cu}(\text{II})$ iyonunun kare-düzlem geometride olduğunu göstermektedir (Bank ve Bekaroğlu, 1983). Yine $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^1)_2]$ kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.16 B.M. olup bir elektrona tekabül etmektedir. Bu değer beklendiği gibi d^7 kofigurasyonuna sahip $\text{Co}(\text{II})$ iyonunun da kare-düzlem geometride olduğunu göstermektedir (Koçak ve Bekaroğlu, 1984). Mononükleer $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^1)_2]$ kompleksi diamagnetik olup beklendiği gibi d^8 sistemindeki nikel iyonları kare-düzlem geometriye sahiptir (Ertaş ve diğ., 1987).

Komplekslerin yapısında bulunan metal miktarını hesaplamak için Atomik Absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Kompleksler $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ karışımında parçalandıktan sonra 1.5 N'lik HNO_3 çözeltileri hazırlanmıştır (Yaman, 1999). Cu , Co

ve Ni metalleri için ölçülen absorpsiyon değerlerinden metallerin miktarları hesaplanmıştır. Bulunan metal miktarları sırası ile Şekil 3.2.4.1, 2 ve 3'deki yapıyı desteklemekte olup iki mol ligand ile bir mol metalin reaksiyona girdiğini yani metal:ligand oranının 1:2 olduğunu göstermektedir. Bulunan metal oranları, elementel analiz verilerini ve IR ve Uv-visible değerlerini doğrulamaktadır. Metal yüzdeleri ve ilgili parametreler Tablo 5'te verilmiştir.

Mononükleer $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^1)_2]$, $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^1)_2]$ ve $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^1)_2]$ komplekslerinin 1.10^{-6} M'lık DMSO çözeltisinde ölçülen molar iletkenlik değerleri $10-21 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Bu değerler elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerlerden çok düşük olduğundan bileşiklerin elektrolit olduğu söylenemez. Molar iletkenlik değerleri Şekil 3.2.4.1, 2 ve 3'de verilen yapıları desteklemektedir.

Termal analiz sonuçları komplekslerin simetrik parçalanmalar şeklinde bozunarak öncelikle iki molekül ligandın birini kaybettiğini göstermektedir. TGA eğrilerinde bu olay kütle kaybı ve DTA eğrilerinde ise endotermik ve ekzotermik etki olarak gözlenmektedir. Kompleksler bozunmalarını, metal iyonlarının metal oksitlerine (CuO , NiO ve Co_3O_4) dönüşümü ile tamamlamaktadır. Komplekslerin kararlılığı metal oksitlerine dönüştüğü sıcaklık dikkate alınarak kıyaslandığında $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^1)_2] < [\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^1)_2] < [\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^1)_2]$ sırası gözlenmiştir. Bu sıralama, kararlılık ile metal iyonlarının atom numaraları arasında bir ilişki olduğunu göstermektedir. Atom numarası arttıkça termal kararlılığın azaldığı gözlenmiştir (Brzyska ve Swita, 1994). Komplekslerin bu denli yüksek termal kararlılığa sahip olmasının en önemli nedenlerinden biri ise metal iyonlarının ligandlarla beş ve altı üyeli şelat halkaları meydana getirmesidir.

5.2. S,S'-Bis[3-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin]glioksim (H_4L^2)

Hidroksi Schiff bazı grubu içeren yeni bir vic-dioksim ligandı olan H_4L^2 'nin yapısı elementel analiz verileri, erime noktası tayini, iletkenlik ölçümleri (Tablo1), IR (Tablo 2), Uv-visible (Tablo 3), ^1H - ve ^{13}C -NMR (Tablo 4) spektral değerlerinin kombinasyonu ile açıklanmıştır. Ligand iki reaksiyon basamağında sentezlenmiştir. Birinci basamakta 4-merkaptanilin, 3-hidroksisalisilaldehit ile reaksiyona sokularak 3-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin (H_2L^2) Schiff bazı sentezlenmiştir.

H_4L^2 ligandının sentezine geçişte ara ürün olarak sentezlen H_2L^2 Schiff bazı ligandının 1H -NMR spektrumunda 13.05 ve 12.62 ppm'de gözlenen singletler sırası ile orto ve para konumunda bulunan fenolik OH gruplarına aittir. Aynı spektrumda 8.29 ppm'de gözlenen singlet yapıda bulunan azometin grubundaki ($CH=N$) protona ait olup ara ürün imin bileşiğinin oluştuğunu desteklemektedir. 2.49 ppm'de ortaya çıkan singlet tiol (SH) fonksiyonel grubun varlığını desteklemektedir. Bu SH protonu D_2O ile yer değiştirebildiği döteryum ilavesinden sonra kaybolmasından anlaşılmıştır (Gök ve diğ., 1993). ^{13}C -NMR spektrumunda $CH=N$ grubunun carbon atomu 166.2 ppm'de gözlenmiştir.

H_2L^2 Schiff bazı ligandının IR spektrumunda 3382 cm^{-1} 'de ortaya çıkan band O-H gerilme titreşimine ve 2565 cm^{-1} 'de gözlenen band S-H gerilme titreşimine aittir (Gök ve diğ., 1993). Yine 1618 cm^{-1} 'de gözlenen keskin band azometin grubuna ait $\nu(C=N)$ gerilme titreşimini göstermektedir. Ayrıca 1363 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon bandı fenolik $\delta(C-OH)$ eğilme titreşiminin varlığını göstermektedir. Bu bandlar Schiff bazı (imin) oluşum reaksiyonunun tamamlandığını doğrulamaktadır (Amer ve diğ., 1988).

Reaksiyonun ikinci basamağında S,S'-Bis[3-hidroksisalisiliden-4-merkaptanilin] glioksim (H_4L^2) sentezlenmiştir. H_4L^2 vic-dioksim ligandının sentezinde önce (E,E)-diklorglioksim kuvvetli bir baz olan $1N\text{ Na}_2CO_3$ çözeltisi ile muamele edilerek aktif bir bileşik olan syanogen-di-N-oksid oluşturulmuştur. Çok aktif olan bu bileşik derhal diklormetan fazına çekilerek doğrudan H_2L^2 Schiff bazı ligandı ile reaksiyona sokularak düşünülen vic-dioksim ligandı sentezlenmiştir.

H_4L^2 vic-dioksim ligandı ile çıkış maddesi olan H_2L^2 'nin IR spektrumları karşılaştırıldığında farklılıklar gözlenmektedir. H_2L^2 'nin IR spektrumunda 2565 cm^{-1} 'de gözlenen S-H gerilme titreşimine ait band H_4L^2 'nin IR spektrumunda kaybolmuştur. Bu bandın kaybolması syanogen-di-N-oksid'in H_2L^2 'nin SH grubuna katıldığını ve yeni oksim ligandının oluştuğunu göstermektedir. Yine $1658-1618\text{ cm}^{-1}$ aralığında keskin absorpsiyon band sayısının birden ikiye çıktığının gözlenilmesi, ikinci bandın syanogen-di-N-oksid'in H_2L^2 'nin SH grubuna katılmasından sonra oluşan vic-dioksimin oksim grubunun $\nu(C=N)$ gerilme titreşimine ait olduğu anlaşılmaktadır. Vic-dioksimin oluşumunu gösteren bu ikinci band azometin grubuna nazaran daha yukarı alanda 1658 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır (Sing, 1977). H_2L^2 Schiff bazı ligandının infrared spektrumunda

3382 cm^{-1} 'de ortaya çıkan keskin O-H gerilme titreşim bandı, yeni imin-oksim ligandının IR spektrumunda gözlenmemektedir. Ancak 3263 cm^{-1} 'de ortaya çıkan geniş absorpsiyon bandı oksim grubuna ait karakteristik O-H gerilme titreşiminin varlığını göstermektedir (Ahşen ve Bekaroğlu, 1985). 999 cm^{-1} 'de ortaya çıkan N-O grubuna ait yeni absorpsiyon bandı da oksim grubunun varlığını desteklemektedir (Brown, 1955).

Ligandın elektronik absorpsiyon (Uv-vis.) spektrumu incelendiğinde 402, 367, 293 ve 241 nm'de gözlenen bu bandlar, aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlerdir. 402 nm'de gözlenen band ara ürün bileşiğinde de gözlenen CH=N azometin grubunun azot atomuna ait $n-\pi^*$ geçiştir. 367 nm'de gözlenen band H_2L^2 bileşiğinde gözlenmemiştir. Bu geçiş oksim C=N grubunun azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronların $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bu farklı geçiş, sentezlenmek istenilen H_4L^2 ligandının, syanogen-di-N-oksid'in H_2L^2 'ye SH grubu üzerinden katılması ile oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 293 ve 241 nm'de ortaya çıkan bandlar ise sırası ile aromatik halka ve C=N grupları üzerinde bulunan çift bağlardaki $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Ramachandraiah ve diğ., 1989; Tümer ve diğ., 1997).

Sentezlenen H_4L^2 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerleri, syanogen-di-N-oksid ile H_2L^2 'nin 1:2 oranında katılımı ile oluşan yeni oksim ligandının Şekil 3.2.3.2'de önerilen yapıda olduğunu desteklemektedir. H_4L^2 vic-dioksim ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda dikkati çeken ilk şey H_2L^2 'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 2.49 ppm'de gözlenilen SH grubuna ait singletin kaybolmasıdır. Bu bize literatürlerle de uygunluk gösteren syanogen-di-N-oksid'in katılma esnasında H_2L^2 'nin SH grubunu OH grubuna tercih ettiğini göstermektedir (Grundman ve diğ., 1965).

Syanogen-di-N-oksid'in ilavesi ile birlikte 10.33 ppm'de gözlenilen iki protonluk singlet oksim grubunun OH'larına ait kimyasal kaymadır (Serin ve Bekaroğlu, 1983). Bu rezonans H_2L^2 'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlenmemektedir. Bu protonlar D_2O ile kolayca yer değiştirebilmektedir. Bu kimyasal kaymanın singlet olarak ortaya çıkması ise H_4L^2 vic-dioksim ligandının (E,E)- kofigurasyonuna yani *anti* forma sahip olduğunu göstermektedir (Karaböcek ve diğ., 1997). Ara ürün olan H_2L^2 Schiff bazı ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 13.08 ve 12.52 ppm'de gözlenilen iki proton değerindeki fenolik OH gruplarına ait singletler, H_4L^2 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aynı yerde ikiyeşer protonluk iki singlet şeklinde ortaya çıkmıştır. H_4L^2 'nin spektrumunda 8.45 ppm'de

gözlenen iki protonluk singlet $\text{CH}=\text{N}$ grubu protonlarına ait olup vic-dioksim yapısının varlığını desteklemektedir. Aromatik halkalara ait protonların kimyasal kayma değerlerindeki farklılık H_2L^2 'ye göre çok az olup 7.91-6.14 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmiştir.

^{13}C -NMR spektrum değerleri H_4L^2 'nin yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. Bu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta=166.5$ ppm'de gözlenen rezonans azometin grubu karbonuna aittir. Ara üründe 166.2 ppm'de gözlenen bu rezonans oksim oluşumundan sonra yukarı alana kaymıştır. 146.4 ppm'de ortaya çıkan yeni rezonans beklendiği gibi oksim grubu karbon atomlarına ait kimyasal kaymadır. Bu karbon atomlarına ait piklerin düşük alanda ve tek rezonans olarak gözlenmesi yine H_4L^2 ligandının vic-dioksimlerde olduğu gibi *anti* forma sahip olduğunu desteklemektedir (Gök ve diğ., 1990). Aromatik halka karbonlarına ait pikler 113-153 ppm aralığında gözlenmiştir.

5.2.1 H_4L^2 'nin Mononükleer Kompleksleri

Komplekslerin elementel analiz sonuçları ve atomik absorpsiyon değerleri, magnetik süsseptibilite, iletkenlik ölçümleri ve termal analiz verileri; H_4L^2 ligandı ile metal tuzlarının metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ligandın kompleksleşme reaksiyonu devam etmekte iken çözeltinin pH'sının düşmesi, N,N-şelatlaşması sırasında çözeltiye proton verildiğini göstermektedir.

Mononükleer $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^2)_2]$, $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^2)_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^2)_2]$ komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde, serbest ligandın spektrumundan farklı olarak ligandda 3263 cm^{-1} 'de gözlenen ve oksim grubuna ait serbest OH gerilme titreşimi kaybolmakta ve $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ köprüsünün eğilme titreşiminin varlığına atfedilebilecek zayıf bir band $1718-1730\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır. Bu zayıf band literatürlerde de belirtildiği gibi kare-düzlem vic-dioksim kompleksleri için karakteristik olan intramoleküler hidrojen köprüsünün varlığını göstermektedir (Murmann ve diğ., 1986). Komplekslerin IR spektrumlarında $1635-1644\text{ cm}^{-1}$ 'deki keskin absorpsiyon bandı oksim grubuna ait $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşimidir. Bu titreşimler serbest ligandda 1658 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Düşük frekans bölgesine olan $14-23\text{ cm}^{-1}$ lik bu kaymalar metal iyonlarının, oksimin $\text{C}=\text{N}$ grubunun azot atomları üzerinden koordinasyona girdiğini ve N,N-şelatlaşmasının meydana geldiğini

göstermektedir (Ablow ve diğ., 1972). Komplekslerin spektrumlarında Schiff bazının $\text{CH}=\text{N}$ grubuna ait titreşimlerde önemsenecek nitelikte değişimler gözlenmemektedir. Bu durum ise metal iyonlarının sadece oksimin $\text{C}=\text{N}$ grubunun azot atomları üzerinden koordinasyona girdiğini imin grubunun azotları ile reaksiyona girmedikini göstermektedir. Ayrıca serbest ligandın spektrumunda fenolik $\text{C}-\text{OH}$ grubuna ait 1363 cm^{-1} 'de gözlenen titreşimler, komplekslerin spektrumlarında yine aynı frekansta ortaya çıkması, metal:ligand oranı 1:2 olduğunda fenolik OH grubunun, metal iyonları ile koordinasyona girmedikini göstermektedir (Ayad ve diğ., 1991). Komplekslerde $632-594\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen yeni bandlar $\text{M}-\text{N}$ bağına ait titreşimlerdir. Bu bandlar $\nu(\text{Cu}-\text{N})$, $\nu(\text{Co}-\text{N})$ ve $\nu(\text{Ni}-\text{N})$ için sırası ile 612 , 632 ve 594 cm^{-1} olarak gözlenmiştir (Yamazaki ve Hohokabe, 1971).

Ligandda 999 cm^{-1} 'de gözlenen keskin band oksim grubuna ait $\nu(\text{N}-\text{O})$ titreşimi olup komplekslerde düşük frekanslara $15-23\text{ cm}^{-1}$ 'lik kaymalar göstermiştir. Bu kaymaların nedeni kompleks oluşumu sırasında ligandların oksim grubuna ait iki hidrojenin deproton olmasıdır. Yani metal iyonu azot atomu ile koordine-kovalent bağ oluştururken $\text{N}-\text{O}$ bağından elektron yoğunluğu azalarak $\text{N}-\text{O}$ gerilme titreşiminde düşük frekanslara kaymalar gözlenmiştir (Crumbliss ve Gaus, 1975).

Serbest ligandda 402 nm 'de gözlenen imin grubunun azot atomuna ait geçişler komplekslerde aynı bölgede gözlenmiştir. Bu geçiş aşağı veya yukarı alana herhangi bir kayma göstermemiştir. Bu durum kompleks oluşumu sırasında $\text{CH}=\text{N}$ grubu ile metal iyonları arasında herhangi bir etkileşimin olmadığını göstermektedir. Ancak serbest ligandda 367 nm 'de gözlenen ve oksim grubunun varlığını gösteren geçişin, kompleks oluşumundan sonra aşağı ve yukarı alana kaymalar gösterdiği gözlenmiştir. Bu kaymalar oksim grubunun azot atomu, metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir. Komplekslerde $638-423\text{ nm}$ aralığında ortaya çıkan yeni absorpsiyon bandları, ligandan metale (LMYT) veya metalden liganda (MLYT) yük transfer geçişleri ile metallerin d-d geçişlerinin varlığını göstermektedir. Yük transfer geçişleri yaklaşık $423-437\text{ nm}$ bölgesinde gözlenmiştir. Komplekslerin elektronik absorpsiyon spektrumlarında ortaya çıkan omuz şeklindeki bu LMYT ve d-d geçişleri, Cu(II) , Co(II) ve Ni(II) iyonlarının kare-düzlem geometride olduklarını göstermektedir (Cotton ve Wilkinson, 1988).

Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin paramagnetik olmasından dolayı ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları alınamamıştır. Diamagnetik Ni(II) kompleksinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrum değerlerinin, IR spektrum sonuçlarını ve elementel analiz verilerini desteklemekte olduğu görülmektedir. Ligandın ^1H -NMR spektrumunda 10.33 ppm'de gözlenen ve oksim grubunun serbest OH'larına ait iki protonluk singlet nikel kompleksinde gözlenememiştir. Ancak kompleksin spektrumu incelendiğinde aşağı alanda 16.96 ppm'de iki protonluk yeni bir singlet ortaya çıkmıştır. Bu singlet D_2O ilavesi ile kaybolmakta olup literatürlerde de belirtilen moleküller arası hidrojen köprüsünün protonlarına aittir (Ahsen ve diğ., 1990, a). Bu kimyasal kayma, IR'de 1726 cm^{-1} 'de ortaya çıkan $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ köprüsünün eğilme titreşiminin varlığını desteklemekte ve kare-düzlem vic-dioksim kompleksinin oluştuğunu göstermektedir.

Yine $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^2)_2]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumunda $\text{CH}=\text{N}$ imin grubu protonuna ait kimyasal kayma serbest ligandinkine benzer şekilde aynı bölgede 4 protonluk singlet olarak gözlenmiştir. Bu değer metal:ligand oranının 1:2 olduğunu ve nikelin imin grubunun azotu ile etkileşmeye girmedikini göstermektedir. Ayrıca spektrumda serbest ligandda fenolik OH gruplarına ait singletler aynı yerde gözlenmiş herhangi bir kimyasal kayma olmamıştır. Aromatik halka protonlarına ait kimyasal kaymalar hemen hemen ligandinkine benzer bölgelerde ortaya çıkmıştır.

Kompleksin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, imin grubunun ($\text{CH}=\text{N}$) karbon atomuna ait rezonans beklendiği gibi düşük alanda, 166.5 ppm'de gözlenmiştir. Oksim grubunun ($\text{C}=\text{N}$) karbon atomuna ait rezonans, serbest ligandın rezonansından farklılık göstererek 143.7 ppm'de gözlenmesi, nikel iyonunun oksim grubunun azot atomu üzerinden koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Ahsen ve diğ., 1990, b). $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^2)_2]$ kompleksinin ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrum verileri Tablo 4'te verilmiştir.

Komplekslerin magnetik süsseptibilite değerleri anti-dioksim ligandlarında gözlemlendiği gibi H_4L^2 ligandının metal iyonları ile kare-düzlem kompleksler oluşturduğunu göstermektedir. Magnetik süsseptibilite değerleri Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin paramagnetik, Ni(II) kompleksinin ise diamagnetik olduğunu göstermektedir. $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^2)_2]$ kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 1.77 B.M. olup bir elektrona tekabül etmektedir. Bu değer d^9 kofigurasyonuna sahip olan Cu(II) iyonunun kare-düzlem geometride olduğunu göstermektedir (Papafil ve diğ., 1956). Yine $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^2)_2]$ kompleksi için ölçülen μ_{eff}

değeri 2.11 B.M. olup bir elektrona tekabül etmektedir. Bu değer beklendiği gibi d^7 konfigürasyonuna sahip Co(II) iyonunun da kare-düzlem geometride olduğunu göstermektedir (Chakravorty, 1974). Mononükleer $[Ni(H_3L^2)_2]$ kompleksi diamagnetik olup beklendiği gibi d^8 sistemindeki nikel iyonları kare-düzlem geometriye sahiptir (Gök ve diğ., 1990).

Kompleklerin yapısında bulunan metal miktarını hesaplamak için Atomik Absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Kompleksler HNO_3/H_2O_2 karışımında parçalandıktan sonra 1.5 N'lik HNO_3 çözeltileri hazırlanmıştır. Cu, Co ve Ni metalleri için ölçülen absorpsiyon değerlerinden Cu, Co ve Ni'in miktarları hesaplanmıştır. Bulunan metal miktarları sırası ile Şekil 3.2.4.4, 5 ve 6'daki yapıyı desteklemekte olup iki mol ligand ile bir mol metalin reaksiyona girdiğini yani metal:ligand oranının 1:2 olduğunu göstermektedir. Bulunan metal oranları, elementel analiz verilerini ve IR ve Uv-visible değerlerini doğrulamaktadır. Metal yüzdeleri ve ilgili parametreler Tablo 5'te verilmiştir.

Termal analiz sonuçları komplekslerin simetrik parçalanmalar şeklinde bozunarak öncelikle iki molekül ligandın birini kaybettiğini göstermektedir. TGA eğrilerinde bu olay kütle kaybı ve DTA eğrilerinde ise endotermik ve ekzotermik etki olarak gözlenmektedir. Kompleksler bozunmalarını, metal iyonlarının metal oksitlerine (CuO , NiO ve Co_3O_4) dönüşümü ile tamamlamaktadır. Komplekslerin kararlılığı metal oksitlerine dönüştüğü sıcaklık dikkate alınarak kıyaslandığında $[Cu(H_3L^2)_2] < [Ni(H_3L^2)_2] < [Co(H_3L^2)_2]$ sırası gözlenmiştir. Bu sıralama, kararlılık ile metal iyonlarının atom numaraları arasında bir ilişki olduğunu göstermektedir. Atom numarası arttıkça termal kararlılığın azaldığı gözlenmiştir (Brzyska ve Swita, 1994). Komplekslerin bu denli yüksek termal kararlılığa sahip olmasının en önemli nedenlerinden biri ise metal iyonlarının ligandlarla beş ve altı üyeli şelat halkaları meydana getirmesidir.

Mononükleer $[Cu(H_3L^2)_2]$, $[Co(H_3L^2)_2]$ ve $[Ni(H_3L^2)_2]$ komplekslerinin 1.10^{-6} M'lık DMSO çözeltilisinde ölçülen molar iletkenlik değerleri $8-19 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Bu değerler elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerlerden çok düşük olduğundan komplekslerin elektrolit olduğu söylenemez. Molar iletkenlik değerleri Şekil 3.2.4.4, 5 ve 6'da verilen yapıları desteklemektedir.

5.3. S,S'-Bis[5-bromsalisiliden-4-merkaptanilin]glioksim (H_4L^3)

H_4L^3 vic-dioksim ligandı iki reaksiyon basamağında sentezlenmiştir. Birinci basamakta 4-merkaptanilin, 5-bromsalisilaldehit ile reaksiyona sokularak 5-bromsalisiliden-4-merkaptanilin (H_2L^3) Schiff bazı ligandı yüksek verimde sentezlenmiştir.

Schiff bazı ligandının infrared spektrumunda 3369 cm^{-1} ' de ortaya çıkan band $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimine ve 2561 cm^{-1} ' de gözlenen band S-H gerilme titreşimine aittir. Yine 1617 cm^{-1} ' de gözlenen keskin band azometin grubuna ait C=N gerilme titreşimini göstermektedir. Ayrıca 1356 cm^{-1} ' de gözlenen absorpsiyon bandı fenolik $\delta(\text{C-OH})$ eğilme titreşimine ait karakteristik bir banttır (Ayad ve diğ., 1991). Bu bandlar Schiff bazı (imin) oluşum reaksiyonunun tamamlandığını göstermektedir.

Yeni hidroksi Schiff bazı grubu içeren vic-dioksim ligandının sentezine geçişte ara ürün olarak sentezlen H_2L^3 Schiff bazı ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 13.04 ppm ' de gözlenen singlet orto konumunda bulunan fenolik OH grubuna aittir. Aynı spektrumda 8.66 ppm ' de gözlenen singlet yapıda bulunan azometin grubundaki (CH=N) protona ait olup ara ürün imin bileşiğinin oluştuğunu desteklemektedir (Birader ve Kulkarni, 1971). 2.44 ppm ' de ortaya çıkan singlet SH fonksiyonel grubunun varlığını desteklemektedir. Bu SH protonu D_2O ilavesinden sonra kaybolmaktadır. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu, Uv-visible ve elementel analiz verileri de ara ürün bileşiğinin Şikil 3.2.3.3'deki yapısını desteklemektedir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda CH=N grubunun carbon atomuna ait rezonans 167.9 ppm ' de ve C-S grubunun karbon atomuna ait kimyasal kayma ise 141.2 ppm ' de gözlenmiştir.

Reaksiyonun ikinci basamağında S,S'-Bis[5-bromsalisiliden-4-merkaptanilin] glioksim (H_4L^3) sentezlenmiştir. H_4L^3 vic-dioksim ligandının sentezinde önce (E,E)-diklorglioksim kuvvetli bir baz olan $1\text{N Na}_2\text{CO}_3$ çözeltisi ile muamele edilerek aktif bir bileşik olan syanogen-di-N-oksid oluşturulmuştur. Çok aktif olan bu bileşik derhal diklormetan fazına çekilerek doğrudan H_2L^3 Schiff bazı ligandı ile reaksiyona sokularak düşünülen vic-dioksim ligandı sentezlenmiştir. H_4L^3 imin-oksim ligandının yapısı, elementel analiz verileri (Tablo 1), IR (Tablo 2), Uv-visible (Tablo 3), ^1H ve $^{13}\text{C-NMR}$ (Tablo 4) spektral verilerinin kombinasyonu ile karakterize edilmiştir.

H_4L^3 imin-oksim ligandı ile H_2L^3 'ün IR spektrumları karşılaştırıldığında bazı farklılıklara rastlanmaktadır. H_2L^3 'ün IR spektrumunda 2561 cm^{-1} 'de gözlenen S-H gerilme titreşimine ait band H_4L^3 'ün IR spektrumunda kaybolmuştur. Bu bandın kaybolması syanogen-di-N-oksid'in H_2L^3 'ün SH grubuna katıldığını ve yeni bir vic-dioksim ligandının oluştuğunu göstermektedir (Ahsen ve diğ., 1990, a). Yine $1659\text{--}1617\text{ cm}^{-1}$ aralığında, keskin absorpsiyon band sayısının birden ikiye çıktığının gözlenilmesi, ikinci bandın syanogen-di-N-oksid'in H_2L^3 'ün SH grubuna katılmasından sonra oluşan vic-dioksim bileşiğinin oksim grubuna ait $\nu(C=N)$ gerilme titreşimine ait olduğu anlaşılmaktadır. Vic-dioksimin varlığını gösteren bu ikinci band azometin grubuna nazaran daha yukarı alanda 1659 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır (Cotton, 1988). H_2L^3 Schiff bazı ligandının infrared spektrumunda 3369 cm^{-1} 'de ortaya çıkan keskin O-H gerilme titreşim bandı, yeni imin-oksim ligandının infrared spektrumunda gözlenememiştir. Ancak 3274 cm^{-1} 'de ortaya çıkan geniş absorpsiyon bandı oksim grubuna ait karakteristik O-H gerilme titreşiminin varlığını göstermektedir (Ma ve Angelici, 1980). 998 cm^{-1} 'de ortaya çıkan N-O grubuna ait yeni absorpsiyon bandı da oksim grubunun varlığını desteklemektedir (Pouchert, 1981).

Uv-visible spektrumu incelendiğinde, 392 , 333 , 254 ve 221 nm 'de gözlenen bandlar, H_4L^1 ve H_4L^2 ligandlarında olduğu gibi aromatik halkalar ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlerdir. 392 nm 'de gözlenen band $CH=N$ grubunun azot atomuna ait $n\text{--}\pi^*$ geçişidir. 333 nm 'de gözlenen band H_2L^3 bileşiğinin spektrumunda gözlenmemiştir. Bu geçiş oksim $C=N$ grubunun azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronların $n\text{--}\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Tümer ve diğ., 1977). Ayrıca 254 ve 221 nm 'de ortaya çıkan bandlar ise sırası ile aromatik halka ve $C=N$ grupları üzerinde bulunan çift bağlardaki $\pi\text{--}\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Silverstein ve diğ., 1974).

Sentezlenen H_4L^3 vic-dioksim ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerleri, syanogen-di-N-oksid ile H_2L^3 'ün $1:2$ oranında katılımı ile oluşan yeni oksim ligandının Şekil 3.2.3.3'de önerilen yapıda olduğunu desteklemektedir. İmin-oksim ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda dikkati çeken ilk şey H_2L^3 'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 2.44 ppm 'de gözlenilen SH grubuna ait singletin kaybolmasıdır. Bu bize literatürlerle de uygunluk

gösteren syanogen-di-N-oksid'in katılma esnasında H_2L^3 'ün SH grubunu OH grubuna tercih ettiğini göstermektedir (Alexandrou, 1969).

Syanogen-di-N-oksid'in ilavesi ile birlikte 10.11 ppm'de gözlenilen iki protonluk siglet oksim grubunun OH'larına ait kimyasal kaymadır. Bu rezonans H_2L^3 'ün 1H -NMR spektrumunda gözlenmemiştir. $C=N-OH$ grubuna ait bu protonlar D_2O ile kolayca yer değiştirebilmektedir. Bu kimyasal kaymanın singlet olarak ortaya çıkması ise H_4L^3 ligandının (E,E) kofigurasyonuna yani çoğu vic-dioksimlerde olduğu gibi *anti* forma sahip olduğunu göstermektedir (Gül ve diğ., 1986). Ara ürün olan H_2L^3 Schiff bazı ligandının 1H -NMR spektrumunda 13.04 ppm'de gözlenilen fenolik OH gruplarına ait bir proton değerindeki singlet, H_4L^3 vic-dioksim ligandının 1H -NMR spektrumunda aynı yerde iki prtonluk singlet şeklinde ortaya çıkmıştır. 8.91 ppm'deki iki protonluk singlet $CH=N$ grubu protonlarına ait olup imin-oksim yapısının varlığını desteklemektedir. Aromatik halkalara ait protonların kimyasal kayma değerleri H_2L^3 'e göre çok az farklılık göstererek 7.69-6.01 ppm aralığında multipler olarak gözlenmiştir.

H_4L^3 vic-dioksim ligandının ^{13}C -NMR spektrum değerleri H_4L^3 'ün yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. ^{13}C -NMR spektrum değerleri Tablo 4'te verilmiştir. Bu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta=165$ ppm'de gözlenilen rezonans azometin grubu karbonuna aittir. Ara üründe 167.9 ppm'de gözlenen bu rezonans oksim oluşumundan sonra yukarı alana kaymıştır (Atkins ve diğ., 1985). Oksim grubunun karbon atomlarına ait kimyasal kayma 148.6 pm'de ortaya çıkmıştır. Bu karbon atomlarına ait piklerin düşük alanda ve tek rezonans olarak gözlenmesi yine H_4L^3 ligandının *anti* forma sahip olduğunu desteklemektedir (Karadeniz, 1977). Aromatik halka karbonlarına ait pikler 112-154 ppm aralığında gözlenmiştir.

5.3.1 H_4L^3 ün Mononükleer Kompleksleri

Komplekslerin elementel analiz sonuçları ve atomik absorpsiyon değerleri, H_4L^3 ligandı ile $Cu(II)$, $Co(II)$ ve $Ni(II)$ tuzlarının metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ligandın kompleksleşme reaksiyonu devam etmekte iken çözeltinin pH'sının düştüğü gözlenmiştir. Bu ise vic-dioksim gruplarının N,N-şelatlaşması sırasında çözeltiye proton verdiğini göstermektedir.

Mononükleer $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^3)_2]$, $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ve $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^3)_2]$ komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde, serbest ligandın spektrumundan farklı olarak ligandda 3274 cm^{-1} 'de gözlenen ve oksim grubuna ait serbest OH gerilme titreşimi kaybolmakta ve $\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$ köprüsünün eğilme titreşiminin varlığına atfedilebilecek zayıf bir band $1698-1741 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır. Bu zayıf band literatürlerde de belirtildiği gibi karedüzlem vic-dioksim kompleksleri için karakteristik olan intramoleküler hidrojen köprüsünün varlığını göstermektedir (Ertaş ve diğ., 1986). Komplekslerin IR spektrumlarında $1641-1633 \text{ cm}^{-1}$ 'deki keskin absorpsiyon bandı oksim grubuna ait $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşimidir. Bu titreşimler serbest ligandda 1659 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Düşük frekans bölgesine olan $18-26 \text{ cm}^{-1}$ lik bu kaymalar metal iyonlarının, oksimin $\text{C}=\text{N}$ grubunun azot atomları üzerinden koordinasyona girdiğini ve N,N-şelatlaşmasının meydana geldiğini göstermektedir (Belichuk ve diğ., 1973). Komplekslerin spektrumlarında Schiff bazının $\text{CH}=\text{N}$ grubuna ait titreşimlerde önemsenecek nitelikte değişimler gözlenmemektedir. Bu durum ise metal iyonlarının sadece oksimin $\text{C}=\text{N}$ grubunun azot atomları üzerinden koordinasyona girdiğini imin grubunun azotları ile reaksiyona girmediklerini göstermektedir. Ayrıca serbest ligandın spektrumunda fenolik $\text{C}-\text{OH}$ grubuna ait 1356 cm^{-1} 'de gözlenen titreşimler, komplekslerin spektrumlarında yine aynı frekansta ortaya çıkması, metal:ligand oranı 1:2 olduğunda fenolik OH grubunun, metal iyonları ile koordinasyona girmediklerini göstermektedir. Komplekslerde $589-554 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen yeni bandlar M-N bağına ait titreşimlerdir. Bu bandlar $\nu(\text{Cu}-\text{N})$, $\nu(\text{Co}-\text{N})$ ve $\nu(\text{Ni}-\text{N})$ için sırası ile 578, 589 ve 554 cm^{-1} olarak gözlenmiştir (Guofa ve diğ., 1990).

Ligandın spektrumunda 998 cm^{-1} 'de gözlenen keskin band oksim grubuna ait $\nu(\text{N}-\text{O})$ titreşimi olup komplekslerde düşük frekanslara $11-31 \text{ cm}^{-1}$ 'lik kaymalar göstermiştir. Bu kaymaların nedeni ise kompleks oluşumu sırasında ligandlardan oksim grubuna ait iki hidrojenin deproton olmasıdır. Yani metal iyonu azot atomu ile koordine kovalent bağ oluştururken N-O bağından elektron yoğunluğu azalır ve N-O gerilme titreşiminde düşük frekanslara kayma gözlenir (Crumbliss ve Gaus, 1975).

Serbest ligandda 333 nm 'de gözlenen ve oksim grubunun varlığını gösteren $n-\pi^*$ geçişinde, kompleks oluşumundan sonra aşağı ve yukarı alana $8-17 \text{ nm}$ 'lik kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymalar oksim grubunun azot atomunun, metal iyonları ile

- koordinasyona girdiğini desteklemektedir. Komplekslerde 689-415 nm aralığında ortaya çıkan yeni absorpsiyon bandları, ligandan metale (LMYT) veya metalden liganda (MLYT) yük transfer geçişleri ile metallerin d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Komplekslerin elektronik absorpsiyon spektrumlarında ortaya çıkan omuz şeklindeki bu LMYT ve d-d geçişleri, Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının kare-düzlem geometride, Co(II) iyonunun ise kare-piramit geometride olduğunu göstermektedir (Cotton ve Wilkinson, 1988). Kobalt(II) iyonunun beş koordinasyonlu olduğunu, TGA verileri ve magnetik süsseptibilite ölçümleri desteklemektedir.

Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin paramagnetik olmasından dolayı ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları alınamamıştır. Diamagnetik Ni(II) kompleksinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrum değerlerinin, IR spektrum sonuçlarını ve elementel analiz verilerini desteklemekte olduğu görülmektedir. Ligandın ^1H -NMR spektrumunda 10.11 ppm'de gözlenen ve oksim grubunun serbest OH'larına ait iki protonluk singlet nikel kompleksinde gözlenememiştir. Ancak kompleksin spektrumu incelendiğinde aşağı alanda 17.52 ppm'de iki protonluk yeni bir singlet ortaya çıkmıştır. Bu singlet D_2O ilavesi ile kaybolmakta olup literatürlerde de belirtilen moleküller arası hidrojen köprüsünün protonlarına aittir (Nakamura ve diğ., 1979). Bu kimyasal kayma, IR'de 1698 cm^{-1} 'de ortaya çıkan $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ köprüsünün eğilme titreşiminin varlığını desteklemekte ve kare-düzlem vic-dioksim kompleksinin oluştuğunu göstermektedir.

Yine $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^3)_2]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumunda $\text{CH}=\text{N}$ imin grubu protonuna ait kimyasal kayma serbest ligandinkine benzer şekilde aynı bölgede 4 protonluk singlet olarak gözlenmiştir. Bu değer metal:ligand oranının 1:2 olduğunu ve nikelin imin grubunun azotu ile etkileşmeye girmediğini göstermektedir. Ayrıca spektrumda serbest ligantta fenolik OH gruplarına ait singletler aynı yerde gözlenmiş herhangi bir kimyasal kayma olmamıştır. Aromatik halka protonlarına ait kimyasal kaymalar hemen hemen ligandinkine benzer bölgelerde ortaya çıkmıştır.

Kompleksin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, imin grubunun ($\text{CH}=\text{N}$) karbon atomuna ait rezonans beklendiği gibi düşük alanda, 165 ppm'de gözlenmiştir. Oksim grubunun ($\text{C}=\text{N}$) karbon atomuna ait rezonans, serbest ligandın rezonansından farklılık göstererek 147.1 ppm'de gözlenmesi, nikel iyonunun oksim grubunun azot atomu üzerinden koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Rosen ve Busch, 1969). $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^3)_2]$ kompleksinin ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrum verileri Tablo 4'te verilmiştir.

Komplekslerin magnetik süsseptibilite değerleri, H_4L^3 ligandının metal iyonları ile kare-düzlem ve kare-piramit geometride kompleksler oluşturduğunu göstermiştir. Magnetik süsseptibilite değerleri Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin paramagnetik, Ni(II) kompleksinin ise diamagnetik olduğunu göstermektedir. $[Cu(H_3L^3)_2]$ kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 1.91 B.M. olup bir elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d^9 kofigurasyonuna sahip olan Cu(II) iyonunun kare-düzlem geometride olduğunu göstermektedir (Chakravorty, 1974). Yine $[Co(H_3L^2)_2.H_2O]$ kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.71 B.M. olup üç elektrona tekabül etmektedir. Bu değer beklendiği gibi d^7 kofigurasyonuna sahip Co(II) iyonu Cu(II)'den farklı olarak kare-piramit geometriye sahip olduğunu göstermektedir (Nakumara ve diğ., 1978; Ahsen ve diğ., 1990, a). Bu bileşikte 1 mol H_2O , Co(II) ile koordinasyona girmiştir. Elementel analiz sonuçları koordinasyona giren su molekülünün varlığını doğrularken, TGA analizinde $164^\circ C$ 'de gözlenen kütle kaybı 1 mol H_2O molekülüne tekabül etmektedir. Bu sıcaklıkta gözlenen bu kütle kaybı koordinasyona giren su molekülüne ait olduğu literatürlerle de desteklenmektedir (Gaber ve diğ., 1991). Mononükleer $[Ni(H_3L^3)_2]$ kompleksi diamagnetik olup beklendiği gibi d^8 sistemindeki nikel iyonları kare-düzlem geometriye sahiptir (Cotton ve Wilkinson, 1988).

Kompleklerin yapısında bulunan metal miktarını hesaplamak için Atomik Absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Kompleksler HNO_3/H_2O_2 karışımında parçalandıktan sonra 1.5 N'lik HNO_3 çözeltileri hazırlanmıştır. Cu, Co ve Ni metalleri için ölçülen absorpsiyon değerlerinden Cu, Co ve Ni'in miktarları hesaplanmıştır. Bulunan metal miktarları sırası ile Şekil 3.2.4.7, 8 ve 9'da önerilen yapıyı desteklemekte olup iki mol ligand ile bir mol metalin reaksiyona girdiğini yani metal:ligand oranının 1:2 olduğunu göstermektedir. Bulunan metal oranları, elementel analiz verilerini ve IR ve Uv-visible değerlerini doğrulamaktadır. Metal yüzdeleri ve ilgili parametreler Tablo 5'te verilmiştir.

Mononükleer $[Cu(H_3L^3)_2]$, $[Co(H_3L^3)_2.H_2O]$ ve $[Ni(H_3L^3)_2]$ komplekslerinin 1.10^{-6} M'lık DMSO çözeltilisinde ölçülen molar iletkenlik değerleri $9-23 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Bu değerler elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerlerden çok düşük olduğundan bileşiklerin elektrolit olduğu söylenemez. Molar iletkenlik değerleri Şekil 3.2.4.7, 8 ve 9'da önerilen yapıları desteklemektedir.

Termal analiz sonuçları $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^3)_2\text{H}_2\text{O}]$ kompleksinin diğer komplekslerden farklı olarak, öncelikle bir mol koordinasyon suyunu kaybettikten sonra simetrik parçalanmayla bozunduğunu göstermektedir. TGA eğrilerinde bu olay kütle kaybı ve DTA eğrilerinde ise endotermik ve ekzotermik etki olarak gözlenmektedir. Kompleksler bozunmalarını, metal iyonlarının metal oksitlerine (CuO , NiO ve Co_3O_4) dönüşümü ile tamamlamaktadır. Komplekslerin kararlılığı metal oksitlerine dönüştüğü sıcaklık dikkate alınarak kıyaslandığında $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^3)_2] < [\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^3)_2] < [\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^3)_2\text{H}_2\text{O}]$ sırası gözlenmiştir. Atom numarası arttıkça termal kararlılığın azaldığı gözlenmiştir (Brzyska ve Swita, 1994).

5.4. S,S'-Bis[3-metoksisalisiliden-4-merkaptanilin]gliksim (H_4L^4)

Hidroksi Schiff bazı grubu içeren yeni bir vic-dioksim ligandı olan H_4L^4 'ün yapısı elementel analiz verileri, erime noktası tayini, iletkenlik ölçümleri (Tablo 1), IR (Tablo 2), Uv-visible (Tablo 3), ^1H - ve ^{13}C -NMR (Tablo 4) spektral değerlerinin kombinasyonu ile karakterize edilmiştir. Ligand iki reaksiyon basamağında sentezlenmiştir. Birinci basamakta 4-merkaptanilin, 3-metoksisalisilaldehit ile reaksiyona 3-metoksi-salisiliden-4-merkaptanilin (H_2L^4) Schiff bazı sentezlenmiştir.

H_2L^4 Schiff bazı ligandının infrared spektrumunda 3371 cm^{-1} 'de ortaya çıkan band O-H gerilme titreşimine, 2557 cm^{-1} 'de gözlenen band ise S-H gerilme titreşimine aittir. Yine 1614 cm^{-1} 'de gözlenen keskin band azometin grubuna ait $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşimini göstermektedir. Ayrıca 1362 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon bandı fenolik $\delta(\text{C}-\text{OH})$ eğilme titreşiminin varlığını göstermektedir. Bu bandlar Schiff bazı (imin) oluşum reaksiyonunun tamamlandığını doğrulamaktadır (Guofa ve diğ., 1990).

H_4L^4 ligandının sentezine geçişte ara ürün olarak sentezlen H_2L^4 Schiff bazı ligandının ^1H -NMR spektrumunda 13.0 ppm 'de gözlenen singlet orto konumunda bulunan fenolik OH grubuna aittir. Aynı spektrumda 8.90 ppm 'de gözlenen singlet yapıda bulunan azometin grubundaki ($\text{CH}=\text{N}$) protona ait olup ara ürün imin bileşiğinin oluştuğunu desteklemektedir. 2.49 ppm 'de ortaya çıkan bir protonluk singlet SH fonksiyonel grubunun varlığını desteklemektedir. Bu SH protonu D_2O ile yer değiştirebildiği döteryum ilavesinden sonra kaybolmasından anlaşılmıştır. ^{13}C -NMR spektrumunda $\text{CH}=\text{N}$ grubunun carbon atomu 163.5 ppm 'de gözlenmiştir (Tümer ve diğ., 1999).

Reaksiyonun ikinci basamağında S,S'-Bis[3-metoksisalisiliden-4-merkaptanilin] glioksim (H_4L^4) sentezlenmiştir. H_4L^4 vic-dioksim ligandının sentezinde önce (E,E)-diklorglioksim kuvvetli bir baz olan 1N Na_2CO_3 çözeltisi ile muamele edilerek aktif bir bileşik olan syanogen-di-N-oksid oluşturulmuştur. Çok aktif olan bu bileşik derhal diklormetan fazına çekilerek doğrudan H_2L^4 Schiff bazı ligandı ile reaksiyona sokularak düşünülen vic-dioksim ligandı sentezlenmiştir.

H_4L^4 vic-dioksim ligandı ile çıkış maddesi olan H_2L^4 'ün IR spektrumları karşılaştırıldığında farklılıklar gözlenmektedir. H_2L^4 'ün IR spektrumunda 2557 cm^{-1} 'de gözlenen S-H gerilme titreşimine ait band H_4L^4 'ün IR spektrumunda gözükmemektedir. Bu bandın kaybolması syanogen-di-N-oksid'in H_2L^4 Schiff bazının SH grubuna katıldığını ve yeni oksim ligandının oluştuğunu göstermektedir. Yine $1660\text{--}1612\text{ cm}^{-1}$ aralığında keskin absorpsiyon band sayısının birden ikiye çıktığının gözlenilmesi, ikinci bandın syanogen-di-N-oksid'in H_2L^4 ün SH grubuna katılmasından sonra oluşan ligandın oksim grubunun $\nu(C=N)$ gerilme titreşimine ait olduğu anlaşılmaktadır (Mohapatra ve Dash, 1990). Vic-dioksimin oluşumunu gösteren bu ikinci band azometin grubuna nazaran daha yukarı alanda 1660 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır (Ahsen, 1987). H_2L^4 Schiff bazı ligandının infrared spektrumunda 3371 cm^{-1} 'de ortaya çıkan keskin O-H gerilme titreşim bandı, yeni imin-oksim ligandının infrared spektrumunda gözlenmemektedir. Ancak 3286 cm^{-1} 'de ortaya çıkan geniş absorpsiyon bandı oksim grubuna ait karakteristik O-H gerilme titreşiminin varlığını göstermektedir (Andoseh ve diğ., 1982). 1012 cm^{-1} 'de ortaya çıkan N-O grubuna ait yeni absorpsiyon bandı da oksim grubunun varlığını desteklemektedir (Ungnade ve diğ., 1963).

Uv-visible spektrumu incelendiğinde, 368, 337, 273, 239, 223 nm'de gözlenen bandlar, aromatik halkalardan ve azot atomları üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlerdir. 368 nm'de gözlenen band $CH=N$ grubunun azot atomunu üzerindeki ortaklanmamış elektronlara ait $n\text{--}\pi^*$ geçişidir. 337 nm'de gözlenen band H_2L^3 bileşiğinin spektrumunda gözlenmemiştir. Bu geçiş oksim $C=N$ grubunun azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronların $n\text{--}\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca 273, 239 ve 223 nm'de ortaya çıkan bandlar ise sırası ile aromatik halka ve $C=N$ grupları üzerinde bulunan çift bağlardaki $\pi\text{--}\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Allan ve Dalrymple, 1994). Bu veriler sentezlenmek istenen vic-

dioksim ligandının sentezlendiğini göstermekte olup diğer spektroskopik ve analitiksel verileri doğrulamaktadır.

Sentezlenen H_4L^4 ligandının 1H -NMR spektrum değerleri, syanogen-di-N-oksit ile H_2L^4 'ün 1:2 oranında katılımı ile oluşan yeni oksim ligandının Şekil 3.2.3.4'de önerilen yapıda olduğunu desteklemektedir. H_4L^4 vic-dioksim ligandının 1H -NMR spektrumunda dikkati çeken ilk şey H_2L^4 'ün 1H -NMR spektrumunda 2.49 ppm'de gözlenen SH grubuna ait singletin kaybolmasıdır. Bu bize literatürlerle de uygunluk gösteren syanogen-di-N-oksit'in katılma esnasında H_2L^4 'ün SH grubunu OH grubuna tercih ettiğini göstermektedir (Gök ve diğ., 1993).

Syanogen-di-N-oksit'in ilavesi ile birlikte 9.96 ppm'de gözlenen iki protonluk singlet oksim grubunun OH'lara ait kimyasal kaymadır. Bu rezonans H_2L^4 'ün 1H -NMR spektrumunda gözlenmemektedir. Bu protonlar D_2O ile kolayca yer değiştirebilmektedir. Bu kimyasal kaymanın singlet olarak ortaya çıkması ise H_4L^4 vic-dioksim ligandının (E,E)- kofigurasyonuna yani *anti* forma sahip olduğunu göstermektedir (Rosen ve Busch, 1969). Ara ürün olan H_2L^4 Schiff bazı ligandının 1H -NMR spektrumunda 13.0 ppm'de gözlenen bir proton değerindeki fenolik OH gruplarına ait singlet, H_4L^4 vic-dioksim ligandının 1H -NMR spektrumunda aynı yerde iki protonluk singlet şeklinde ortaya çıkmıştır. H_4L^4 'ün spektrumunda 8.82 ppm'de gözlenen iki protonluk singlet $CH=N$ grubu protonlarına ait olup vic-dioksim yapısının varlığını desteklemektedir (Tümer ve diğ., 1997). Aromatik halkalara ait protonların kimyasal kayma değerlerindeki farklılık H_2L^4 'e göre çok az olup 7.71-6.60 ppm aralığında multipler olarak gözlenmiştir.

^{13}C -NMR spektrum değerleri H_4L^4 'ün yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. Bu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta=164$ ppm'de gözlenen rezonans azometin grubu karbonuna aittir (Tümer ve diğ., 1999). Ara üründe 163.5 ppm'de gözlenen bu rezonans oksim oluşumundan sonra yukarı alana kaymıştır. 145.8 ppm'de ortaya çıkan yeni rezonans beklendiği gibi oksim grubu karbon atomlarına ait kimyasal kaymadır. Bu karbon atomlarına ait piklerin düşük alanda ve tek rezonans olarak gözlenmesi yine H_4L^4 ligandının vic-dioksimlerde olduğu gibi *anti* forma sahip olduğunu desteklemektedir. Aromatik halka karbonlarına ait pikler 111.4-157.3 ppm aralığında gözlenmiştir (Gök ve Kantekin, 1990).

5.4.1 H_4L^{4-} ün Mononükleer Kompleksleri

Komplekslerin elementel analiz sonuçları ve atomik absorpsiyon değerleri, H_4L^{4-} ligandı ile metallerin, metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir. Ligandın kompleksleşme reaksiyonu devam etmekte iken çözeltinin pH'sının düştüğü gözlenmiştir. Bu ise vic-dioksim gruplarının N,N-şelatlaşması sırasında çözeltiye proton verdiğini göstermektedir.

Mononükleer $[Cu(H_3L^4)_2]$, $[Co(H_3L^4)_2 \cdot H_2O]$ ve $[Ni(H_3L^3)_2]$ komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde, serbest ligandın spektrumundan farklı olarak ligandda 3286 cm^{-1} 'de gözlenen ve oksim grubuna ait olan serbest OH gerilme titreşimi kaybolmakta ve $O \cdots H-O$ köprüsünün eğilme titreşiminin varlığına atfedilebilecek zayıf bir band $1712-1736 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır (Bigatto ve diğ., 1970). Bu zayıf band literatürlerde de belirtildiği gibi kare-düzlem vic-dioksim kompleksleri için karakteristik olan intramoleküler hidrojen köprüsünün varlığını göstermektedir (Fillard ve diğ., 1963). Komplekslerin IR spektrumlarında $1640-1637 \text{ cm}^{-1}$ 'deki keskin absorpsiyon bandı oksim grubuna ait $\nu(C=N)$ gerilme titreşimidir. Bu titreşimler serbest ligandda 1660 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Düşük frekans bölgesine olan $20-23 \text{ cm}^{-1}$ lik bu kaymalar metal iyonlarının, oksimin $C=N$ grubunun azot atomları üzerinden koordinasyona girdiğini ve N,N-şelatlaşmasının meydana geldiğini göstermektedir (Sebnur ve Bekaroğlu, 1996). Komplekslerin spektrumlarında Schiff bazının $CH=N$ grubuna ait titreşimlerde önemsenecek nitelikte değişimler gözlenmemektedir. Bu durum ise metal iyonlarının sadece oksimin $C=N$ grubunun azot atomları üzerinden koordinasyona girdiğini imin grubunun azotları ile reaksiyona girmediğini göstermektedir. Ayrıca serbest ligandın spektrumunda fenolik $C-OH$ grubuna ait 1362 cm^{-1} 'de gözlenen titreşimler, komplekslerin spektrumlarında yine aynı bölgede ortaya çıkması, metal:ligand oranı 1:2 olduğunda fenolik OH grubunun, metal iyonları ile koordinasyona girmediğini göstermektedir (Amer ve diğ., 1988). Komplekslerde $614-598 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen yeni bandlar M-N bağına ait titreşimlerdir. Bu bandlar $\nu(Cu-N)$, $\nu(Co-N)$ ve $\nu(Ni-N)$ için sırası ile 605 , 614 ve 598 cm^{-1} olarak gözlenmiştir.

Ligandın spektrumunda 1012 cm^{-1} 'de gözlenen keskin band oksim grubuna ait $\nu(N-O)$ titreşimi olup komplekslerde düşük frekanslara $11-23 \text{ cm}^{-1}$ 'lik kaymalar

göstermiştir. Bu kaymaların nedeni ise kompleks oluşumu sırasında ligandlardan oksim grubuna ait iki hidrojenin deprotone olmasıdır. Yani metal iyonu azot atomu ile koordine kovalent bağ oluştururken N-O bağından elektron yoğunluğu azalır ve N-O gerilme titreşiminde düşük frekanslara kayma gözlenir (Pouchert, 1981).

Serbest ligandda 337 nm'de gözlenen ve oksim grubunun varlığını gösteren geçişde, kompleks oluşumundan sonra aşağı alana 6-15 nm'lik kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymalar oksim grubunun azot atomunun, metal iyonları ile etkileşerek koordinasyona girdiğini desteklemektedir. Komplekslerde 670-416 nm aralığında ortaya çıkan yeni absorpsiyon bandları, yük transfer geçişleri ile metallerin d-d geçişlerinin varlığını göstermektedir. Komplekslerin elektronik absorpsiyon spektrumlarında ortaya çıkan bu LMYT ve d-d geçişleri, Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının kare-düzlem geometride, Co(II) iyonunun ise kare-piramit geometride olduğunu göstermektedir (Cotton ve Wilkinson, 1988). Co(II) iyonunun beş koordinasyonlu olduğunu, TGA verileri ve magnetik süseptibilite ölçümleri de desteklemektedir. Serbest ligandda gözlenen diğer geçişler, komplekslerde aynı dalga boylarında ortaya çıkmıştır. Bu ise yapının mononükleer olduğunu desteklemektedir.

Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin paramagnetik olmasından dolayı ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları alınamamıştır. Diamagnetik Ni(II) kompleksinin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrum değerlerinin, IR spektrum sonuçlarını ve elementel analiz verilerini desteklemekte olduğu görülmektedir. Ligandın ^1H -NMR spektrumunda 9.96 ppm'de gözlenen ve oksim grubunun serbest OH'larına ait iki protonluk singlet nikel kompleksinde gözlenememiştir. Ancak kompleksin spektrumu incelendiğinde aşağı alanda 18.11 ppm'de iki protonluk yeni bir singlet ortaya çıkmıştır. Bu singlet D_2O ilavesi ile kaybolmakta olup literatürlerde de belirtilen moleküller arası hidrojen köprüsünün protonlarına aittir (Ahsen ve diğ., 1987). Bu kimyasal kayma, IR'de 1712 cm^{-1} 'de ortaya çıkan $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ köprüsünün eğilme titreşiminin varlığını desteklemekte ve kare-düzlem vic-dioksim kompleksinin oluştuğunu göstermektedir.

Yine $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^4)_2]$ kompleksinin ^1H -NMR spektrumunda $\text{CH}=\text{N}$ imin grubu protonuna ait kimyasal kayma serbest ligandına benzer şekilde aynı bölgede 4 protonluk singlet olarak gözlenmiştir. Bu değer metal:ligand oranının 1:2 olduğunu ve nikelin imin grubunun azotu ile etkileşmeye girmediğini göstermektedir. Ayrıca spektrumda serbest ligandda fenolik OH gruplarına ait singletler aynı yerde gözlenmiş

herhangi bir kimyasal kayma olmamıştır. Aromatik halka protonlarına ait kimyasal kaymalar hemen hemen ligandinkine benzer bölgelerde ortaya çıkmıştır.

Kompleksin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, imin grubunun ($\text{CH}=\text{N}$) karbon atomuna ait rezonans beklendiği gibi düşük alanda, 164 ppm'de gözlenmiştir. Oksim grubunun ($\text{C}=\text{N}$) karbon atomuna ait rezonans, serbest ligandın rezonansından farklılık göstererek 142.7 ppm'de gözlenmesi, nikel iyonunun oksim grubunun azot atomu üzerinden koordinasyona girdiğini desteklemektedir (Rosen ve Busch, 1969). $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^4)_2]$ kompleksinin ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrum verileri Tablo 4'te verilmiştir.

Komplekslerin magnetik süsseptibilite değerleri, H_4L^4 ligandının metal iyonları ile kare-düzlem ve kare-piramit geometride kompleksler oluşturduğunu göstermektedir. Magnetik süsseptibilite değerleri, $\text{Cu}(\text{II})$ ve $\text{Co}(\text{II})$ komplekslerinin paramagnetik ve $\text{Ni}(\text{II})$ kompleksinin ise diamagnetik olduğunu göstermektedir. $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^4)_2]$ kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 1.75 B.M. olup bir elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d^9 kofigurasyonuna sahip olan $\text{Cu}(\text{II})$ iyonunun kare-düzlem geometride olduğunu göstermektedir (Chakravorty, 1974). Yine $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.66 B.M. olup üç elektrona tekabül etmektedir. Bu değer beklendiği gibi d^7 kofigurasyonuna sahip $\text{Co}(\text{II})$ iyonu $\text{Cu}(\text{II})$ 'den farklı olarak kare-piramit geometriye sahip olduğunu göstermektedir (Ahsen ve Bekaroğlu, 1985). Bu bileşikte 1 mol H_2O , $\text{Co}(\text{II})$ ile koordinasyona girmiştir. Elementel analiz sonuçları koordinasyona giren su molekülünün varlığını doğrularken, TGA analizinde 156°C 'de gözlenen kütle kaybı 1 mol H_2O molekülüne tekabül etmektedir. Bu sıcaklıkta gözlenen bu kütle kaybı koordinasyona giren su molekülüne ait olduğu literatürlerle desteklenmektedir (Erich ve Hanggi, 1994). Mononükleer $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^3)_2]$ kompleksi diamagnetik olup beklendiği gibi d^8 sistemindeki nikel iyonları kare-düzlem geometriye sahiptir (Chakravorty, 1974).

Komplekslerin yapısında bulunan metal miktarını hesaplamak için Atomik Absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Kompleksler $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ karışımında parçalandıktan sonra 1.5 N'lik HNO_3 çözeltileri hazırlanmıştır. Cu , Co ve Ni metalleri için ölçülen absorpsiyon değerlerinden Cu , Co ve Ni 'in miktarları hesaplanmıştır. Bulunan metal miktarları sırası ile Şekil 3.2.4.10, 11 ve 12'de önerilen yapıyı desteklemekte olup iki mol ligand ile bir mol metalin reaksiyona girdiğini yani metal:ligand oranının 1:2 olduğunu göstermektedir. Bulunan metal oranları, elementel

analiz verilerini ve IR ve Uv-visible değerlerini doğrulamaktadır. Metal yzdzeleri ve ilgili parametreler Tablo 5'te verilmiştir.

Termal analiz sonuçları $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^4)_2\text{H}_2\text{O}]$ kompleksinin H_4L^3 ligandının kobalt kompleksinde gözlendiği gibi bir mol koordinasyon suyunu kaybettikten sonra simetrik parçalanmayla bozunduğunu göstermektedir. TGA eğrilerinde bu olay kütle kaybı ve DTA eğrilerinde ise endotermik ve ekzotermik etki olarak gözlenmektedir. Kompleksler bozunmalarını, metal iyonlarının metal oksitlerine (CuO , NiO ve Co_3O_4) dönüştümü ile tamamlamaktadır. Komplekslerin kararlılığı metal oksitlerine dönüştüğü sıcaklık dikkate alınarak kıyaslandığında $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^4)_2] < [\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^4)_2] < [\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^4)_2\text{H}_2\text{O}]$ sırası gözlenmiştir. Atom numarası arttıka termal kararlılığın azaldığı gözlenmiştir (Brzyska ve Swita, 1994). Beşli ve altış şelat halkaları da komplekslerin kararlılığını artırmaktadır.

Mononükleer $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^4)_2]$, $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^4)_2\text{H}_2\text{O}]$ ve $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^4)_2]$ komplekslerinin 1.10^{-6} M'lık DMSO çözeltisinde ölçülen molar iletkenlik değerleri $7-18 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Bu değerler elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerlerden çok düşük olduğundan bileşiklerin elektrolit olduğu söylenemez. Molar iletkenlik değerleri şekil 3.2.4.10, 11 ve 12'de verilen yapıları desteklemektedir.

5.5. Heterotrinükleer Vic-Dioksim Kompleksleri

Heterotrinükleer kompleksler, mononükleer $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^x)_2]$ (X:1, 2, 3 ve 4) komplekslerinin $\text{CuCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ ile 1:2 oranında reaksiyona sokularak sentezlenmişlerdir. Reaksiyonlarda metal tuzlarının aşırısı kullanılmıştır. Komplekslerin yapıları elementel analiz verileri (Tablo1), IR (Tablo2) ve Uv-visible spektral verileri, magnetik süsseptibilite ve iletkenlik lmleri (Tablo3) ve atomik absorpsiyon verileri (Tablo5) ile karakterize edilmiştir.

Trinükleer $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{HL}^x)_2]$ ve $[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{HL}^x)_2]$ komplekslerinin IR spektrumları ile mononükleer $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^x)_2]$ komplekslerinin IR spektrumları karşılaştırıldığında farklılıklar gözlenmektedir. Mononükleer $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^x)_2]$ komplekslerinde $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ köprüsünün eğilme titreşiminin varlığına atfedilen zayıf bandlar trinükleer komplekslerde de $1699-1727 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır (Gök ve diğ., 1993). Bu zayıf band literatürlerde de

belirtildiği gibi trinükleer kompleksin merkezinde bulunan nikel(II) iyonunun kare-düzlem geometride olduğunu göstermektedir.

Mononükleer $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^\lambda)_2]$ komplekslerinin IR spektrumlarında $1644\text{-}1633\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen oksim grubunun $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşimine ait keskin absorpsiyon bandları trinükleer komplekslerde $1647\text{-}1626\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Bu komplekslerin spektrumlarında dikkate değer en önemli değişiklikler Schiff bazı grubuna $\nu(\text{CH}=\text{N})$ ait gerilme titreşimlerinde ve fenolik C-OH grubuna ait eğilme titreşimlerinde gözlenmiştir. Mononükleer $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^\lambda)_2]$ komplekslerinde Schiff bazı grubuna ait $\nu(\text{CH}=\text{N})$ gerilme titreşimleri $1618\text{-}1612\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenirken bu bandlar trinükleer komplekslerde aşağı frekans bölgelerine $9\text{-}26\text{ cm}^{-1}$ 'lik kaymalar göstererek $1608\text{-}1586\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Trinükleer komplekslerin spektrumlarında Schiff bazının CH=N grubuna ait titreşimlerde meydana gelen bu kaymalar, metal iyonlarının oksimin C=N grubunun azot atomlarına ilave olarak imin (CH=N) grubunun azot atomları üzerinden de koordinasyona girdiğini göstermektedir (Kolawole ve Patel, 1981; Lin, 1993).

$[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^\lambda)_2]$ komplekslerinin spektrumlarında $1346\text{-}1364\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkan fenolik C-OH grubuna ait titreşimler, trinükleer komplekslerde 1298 cm^{-1} 'lere kadar kaymalar göstermiştir. Bu titreşimlerde aşağı frekans bölgesine olan $66\text{-}19\text{ cm}^{-1}$ 'lik bu kaymalar Cu(II) ve Co(II) metal iyonlarının fenolik C-OH grubunun oksijen atomu üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir (Ayad ve diğ., 1991).

$[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^\lambda)_2]$ komplekslerinin spektrumlarında $598\text{-}554\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen M-N titreşimlerine ilave olarak trinükleer komplekslerde aynı bölgede ikinci bir bandın varlığı Cu(II) ve Co(II) metal iyonlarının CH=N grubunun azot atomları üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir (Reddy, 1990). Trinükleer komplekslerde, $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^\lambda)_2]$ komplekslerinin spektrumlarında gözlenemeyen $441\text{-}402\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkan bandlar Cu(II) ve Co(II) metal iyonlarının fenolik C-OH grubunun oksijen atomu üzerinden koordinasyona girmesiyle oluşan $\nu(\text{M-O})$ titreşiminin varlığını göstermektedir (Zishen ve diğ., 1990).

Mononükleer $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^\lambda)_2]$ komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumları ile trinükleer $[\text{M}_2\text{Ni}(\text{HL}^\lambda)_2]$ (M: Cu ve Co) komplekslerinin spektrumları karşılaştırıldığında $402\text{-}368\text{ nm}$ aralığında gözlenen ve mononükleer komplekslerin oluşumunda hiçbir değişikliğe uğramadan kalan bu geçişlerin aşağı alana kaymalar gösterdiği gözlenmiştir.

Bu geçişler Schiff bazı $\text{CH}=\text{N}$ grubunun azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronların $n-\pi^*$ geçişlerine ait olup trinükleer kompleks oluşumu sırasında azot atomunun metal iyonları ile kooordine kovalent bağ meydana getirdiğini yani 2. ve 3. metallerin azot atomu ve deproton olmuş fenolik oksijen atomu üzerinden kordinasyona girdiğini göstermektedir (Khan ve diğ., 1990).

Trinükleer komplekslerde d-d geçişlerine ve yük-transfer geçişlerine ait bandlar 743-430 nm aralığında gözlenmiştir. Cu(II) komplekslerinde 586-530 nm aralığında ve Co(II) komplekslerinde 743-649 nm aralığında gözlenen ve bu metallerin d-d geçişlerine ait olan bandlar Cu(II) ve Co(II) iyonlarının, trinükleer bu komplekslerde tetrahedral geometriye sahip olduğunu göstermektedir (Allan ve Dalrymple, 1994; Wagner ve Walker, 1993). Bu komplekslerde oksim gruplarının merkezinde bulunan Ni(II) iyonlarına ait d-d geçişleri ile yük transfer geçişleri geniş omuz şeklinde tek band olarak ortaya çıkması, trinükleer komplekslerde bu geçişlerin birbirleri ile örtüştüğünü göstermektedir. Komplekslerde aromatik halka protonlarına ait $\pi-\pi^*$ geçişlerinde de kaymalar gözlenmiştir. Ancak mononükleer komplekslerde oksim $\text{C}=\text{N}$ grubunun azot atomlarının elektronlarına ait geçişlerde bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu veriler heterotrinükleer komplekslerin oluştuğunu ve metal iyonlarının bu komplekslerde Ni(II) için kare-düzlem (Atkins ve diğ., 1985) ve Cu(II) ve Co(II) için tetrahedral geometride yerleştiklerini göstermektedir (Nakao ve diğ., 1967; Ramachandriah ve diğ., 1989).

Magnetik süsseptibilite değerleri, diamagnetik $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^{\text{A}})_2]$ komplekslerinin Cu(II) ve Co(II) tuzları ile 1:2 oranında birleştikten sonra oluşturdukları trinükleer $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{HL}^{\text{A}})_2]$ ve $[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{HL}^{\text{A}})_2]$ komplekslerinin paramagnetik olduğunu göstermektedir. $[\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{HL}^{\text{A}})_2]$ kompleksleri için μ_{eff} değerleri 3.86-3.68 B.M. aralığında bulunmuştur. Bu değerler iki Cu(II) iyonunun varlığını göstermektedir. Her bir Cu(II) için ölçülen μ_{eff} değerleri 1.93-1.84 B.M. aralığında olup bir elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d^9 konfigürasyonuna sahip olan her bir Cu(II) iyonunun tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir (Ramachandriah ve diğ., 1989). $[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{HL}^{\text{A}})_2]$ kompleksleri için μ_{eff} değerleri 8.48-7.81 B.M. aralığında bulunmuştur. Bu değerler iki Co(II) iyonunun varlığını göstermektedir. Her bir Co(II) için ölçülen μ_{eff} değerleri 4.24-3.90 B.M. aralığında olup üç elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d^7 konfigürasyonuna sahip olan her bir Co(II) iyonunun tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir (Allan ve

Dalrymple, 1994). Trinükleer komplekslerde Ni(II) iyonları diamagnetik olup kare-düzlem geometriye sahiptirler (Bank ve Bekaroğlu, 1983; Gül ve Bekaroğlu, 1983).

Trinükleer $[Cu_2Ni(HL^x)_2]$ ve $[Co_2Ni(HL^x)_2]$ komplekslerinin yapısında bulunan metal oranını hesaplamak için Atomik Absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Kompleksler HNO_3/H_2O_2 karışımında parçalandıktan sonra 1.5 N'lik HNO_3 çözeltileri hazırlanmıştır (Yaman, 1999). Cu, Co ve Ni metalleri için ölçülen absorpsiyon değerlerinden Cu, Co ve Ni miktarları hesaplanmıştır. Bulunan metal miktarları Şekil 3.2.5.1-8'de önerilen yapıları desteklemekte olup $[Ni(H_3L^x)_2]$ komplekslerinin birer molü Cu(II) ve Co(II) metallerinin ikişer molü ile reaksiyona girdiğini yani $[Ni(H_3L^x)_2]:Cu$ veya $[Ni(H_3L^x)_2]:Co$ oranının 1:2 olduğunu göstermektedir. Metal yüzdeleri ve ilgili parametreler Tablo 5'te verilmiştir. Trinükleer $[Cu_2Ni(HL^x)_2]$ ve $[Co_2Ni(HL^x)_2]$ komplekslerinin elementel analiz verileri, magnetik süsseptibilite ve IR sonuçları atomik absorpsiyon verilerini doğrulamaktadır.

Heterotrinükleer $[M_2Ni(HL^x)_2]$ (M: Cu ve Co) komplekslerinin 1.10^{-6} M'lık DMSO çözeltilisinde ölçülen molar iletkenlik değerleri $9-48 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Bu değerler elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerlerden çok düşük olduğundan komplekslerin mononükleer komplekslerde olduğu gibi elektrolit olduğu söylenemez. Molar iletkenlik değerleri Şekil 3.2.5.1-8'de verilen yapıları desteklemektedir.

6. KAYNAKLAR

- Ablow, A. V., Belichuk, N. F. and Kaftanat, N. V., 1972, Coordination compounds of cobalt(III) with Schiff base formed by diacetylmonooxime with tetraethylene tetramine, *Rus. J. Inorg. Chem.*, 17, 392-394.
- Ahsen, V. and Bekaroğlu, Ö., 1985, Synthesis of 1,3-diphenyl-4,5-bis(hydroxyimino) imidazoline and its complexes with nickel(II), cobalt(II), copper(II), palladium(II) and uranyl(VI), *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 15, 61-73.
- Ahsen, V., Gökçeli, F. and Bekaroğlu, Ö., 1987, Synthesis of S,S'-bis(4'-benzo[15-crown-5])dithioglyoxim and its complexes with copper(II), nickel(II), cobalt(II), cobalt(III), palladium(II), platinum(II) and platinum(IV), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1827-1831.
- Ahsen, V., Gürek, A., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1990, a, Synthesis of a 13-membered macrocyclic tetrathiadioxime and its mono- and tri-nuclear complexes with tetrahedrally coordinated palladium(II), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 5.
- Ahsen, V., Musluoğlu, E., Gürek, A., Gül, A., Bekaroğlu, Ö. and Zehnder, M., 1990, b, Synthesis and complexation of 1,2-bis[(monoaza[15-crown-5]-N-yl)]glyoxime. Crystal structure of (1,2-bis[(monoaza[15-crown-5]-N-yl)]glyoximate) palladium (II), *Helv. Chim. Acta*, 73, 174-179.
- Alexandrou, E. N. and Nicolaides, D. N., 1969, Addition reactions of cyanogen-di-N-oxide, *J. Chem. Soc. (C)*, 2319-2321.
- Allan, J. R. and Dalrymple, J., 1994, Preparation, structural characterization and thermal analyses studies of the cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of benzyl malonic acid, *Thermochimica Acta*, 231, 129-134.
- Amer, S. A., Gaber, M. and Issa, R. M., 1988, Synthesis and properties of the binuclear vanadium(III) and oxovanadium(IV) chelates with tetradentate Schiff bases, *Polyhedron*, 7, 2635-2640.
- Asgedom, G., Sreedhara, A., Roa, C. P. and Kolehmainen, E., 1996, Monooxovanadium (VI) mixed ligand complexes of Schiff base and catecholates: Synthesis, spectral and electrochemical characterization, *Polyhedron*, 15, 3731-3739.

- Atkins, R., Brewer, G., Kotok, E., Mockler, G. M. and Sinn, E., 1985, Copper(II) and nickel(II) complexes of unsymmetrical tetradentate Schiff base ligands, *Inorg. Chem.*, 24, 127-134.
- Avram, M. and Mateescu, G., 1972, *Infrared Spectroscopy*, Wiley-interscience, N. York.
- Ayad, M. I., Sallam, S. A. and Mabrouk, H. E., 1991. Characterization and thermal behaviour of Cu(II) chelates of Schiff bases derived from aminopyridines, *Thermochimica Acta*, 189, 65-73.
- Bank, C. and Bekaroğlu, Ö., 1983, The synthesis and complex formation of dibenzo [e.k.]-2,3-bis(hydroxyimino)-1,4,7,10-tetraaza-2,3,8,9-tetrahydrocyclo dodecine, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13, 1047-1058.
- Becher, J., Taftlund, H., Olesen, P. H. and Nissen, H., 1985, Preparation of heterocyclic thiolate ligands and their copper(II) complexes, *Inorg. Chim. Acta*, 103, 167-171.
- Bekaroğlu, Ö., 1969, İ.Ü. Fen Fakültesi Mecmuası, Seri C, Cilt 34, Sayı 1-4
- Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, Kurtuluş Matbaası, İstanbul, 1972.
- Bekaroğlu, Ö., Sarıbasan, S., Koray, A. R. and Zeigler, L. M., 1977, Molekül und kristall struktur von bis(diaminogloximato) kobalt(II)diaminoglyoxime, *Zeitschrift für Naturforschung*, 32b, 387-398.
- Bekaroğlu, Ö., Sarıbasan, S., Koray, A. R., Zeigler, L. M., Nuber, B., Weidenhammer, K., and Weiss, J., 1978, The crystal structure of tris(oxamideoxime) cobalt(III) trichloride, *Acta Crystallographica*, 34, 3591-3593.
- Belichuk, N. F., Ablow, A. V. and Kaftanat, N. V., 1973, Compounds of copper(II) with the Schiff Base formed from by diacetylmonooxime and tetraethylene tetramine, *Rus. J. Inorg. Chem.*, 18, 1207-1209.
- Bigotti, A., Galassa, V. and Dealt, G., 1970, *Spect. Chim. Acta*, 27, 1659.
- Birader, N. S. and Kulkarni, V. H., 1971. A spectroscopic study of tin(IV) complexes with bidentate Schiff bases, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 2451-2457.
- Bischoff, A.C. and Nastvogel, O., 1890, Diphenyl α,γ - and α,β -diacipiperazin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 23, 2027-2037.
- Black, D. S. C. and Hartshorn, A. J., 1972-1973, *Coord. Chem. Rev.*, 9, 219-274.
- Brown, J. F., 1955, *J.Am. Chem. Soc.*, 77, 6348.
- Brzyska, W. and Swita, E., 1994, Thermal decomposition of rare earth element complexes with 2,5-dichlorobenzoic acid, *Thermochimica Acta*, 231, 135-142.

- Casella, L., Gullotti, M. and Pacchioni, G., 1982, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 2386.
- Casellato, U., Guerrier, P. and Tamburini, S., 1990, Synthesis, properties, and crystal structures of new mono- and homo-binuclear uranyl(VI) complexes with compartmental Schiff bases, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1533-1541.
- Chakravorty, A., 1974, Structural chemistry of transition metal complexes of oximes, *Coord. Chem. Rev.*, 13, 1-46.
- Cotton, F. A. and Wilkinson, G., 1988, The elements of the first transition series, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Publishers, p. 863-893.
- Crumbliss, L.A. and Gauss, L.P., 1975, Synthesis and characterization of protonated alkyl cobaloximes and related compounds, *Inorg. Chem.*, 14, 486-490.
- Çukurovalı, A., Taş, E. and Ahmedzade, M., 1997, Synthesis and metal complexation of a new oxime derivative of 2-aminothiazole, *Synth. React. Inorg. Met -Org. Chem.*, 27(5), 639-646.
- Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T., ve İhsanoğlu, E., 1987, Denel organik kimya, A. Ü. Fen Fak. Yayını, yayın no: 145, Ankara, 835 s.
- Erich, D. and Hanggi, G., 1994, Thermal degradation and crystallographic data of metal complexes of oxopurines and thiopurines, *Thermochim. Acta*, 234, 201-219.
- Ertaş, M., Koray, A. R., Ahsen, V. and Bekaroğlu, Ö., 1986, Synthesis of diferrocenylglyoxime and some of its metal complexes, *J. Organometallic Chem.*, 317, 301-306.
- Ertaş, M., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1987, Synthesis of novel [10]ferrocenophanedioxime with bridge heteroatoms and of its nickel(II) complexes, *J. of Organometallic Chem.*, 335, 105-108.
- Ertaş, M., Koray, A. and Ahsen, V., 1987, A novel dithio ferrocenophene with a vic-dioxime moiety in the bridging chain, *J. Organomet. Chem.*, 319, 197-199.
- Fay, R. C. and Howie, J. K., 1979, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 115.
- Fillard, R. D. and Wilkinson, G., 1963, Hydrogen bonding in complexes of dimethyl glyoxime with Co(III), *J. Chem. Soc.*, 6041-6044.
- Fosse, R., Thomas, E., Grave, P., 1935. *Compt. Rend.*, 200, 126-1264.

- Gaber, M., Ayad, M. M. and Ayad, M. I., 1991, Synthesis, thermal and electrical studies on zirconyl complexes with Schiff bases derived from 2-hydroxy-1 naphthaldehyde and some aromatic diamines, *Thermochim. Acta*, 176, 21-29.
- Gök, Y., 1980, Yeni α -dioksim sentezleri, geometrik izomerleri ve bazı metallerle kompleks formasyonlarının incelenmesi, *Doktora tezi*, K.T.Ü. Fen. Bil. Enst., Trabzon.
- Gök, Y. and Serin, S., 1988, Synthesis and complex formation of of the structural isomers, 2,3- bis(hydroxyimino)-2,3-dihydro-4-benzothiozine, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*, 18, 975-988.
- Gök, Y. and Demirbaş, A., 1989, The synthesis and complex formation of dibenzo[e.k.]-2,3-bis(hydroxyimino)-1,4-diaza-7,10-dithia-2,3,8,9-tetrahydrocyclododecine, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*, 19, 681-698.
- Gök, Y., Ertepinar, H. and Yıldız, S. Z., 1990, The spectroscopic investigation of amphi-, anti-isomerism and interconversion in a novel vic-dioxime and its complexes, *Spect. Lett.*, 23, 713-725.
- Gök, Y. and Kantekin, H., 1990, Novel vic-dioxime with crown ether moieties, *Chem. Ber.*, 123, 1434-1436.
- Gök, Y. and Kantekin, H., 1990, Synthesis of 1,3-bis(benzo[15-crown-5]-2-thioxo-4,5-bis(hydroxyimino)imidazoline and its complexes with copper(II), nickel(II), cobalt(III), palladium(II), and uranyl(VI), *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*, 20, 1085-1102.
- Gök, Y. and Kantekin, H. and Değirmencioğlu, İ., 1993, Synthesis and characterization of novel-dioximes and their heteronuclear complexes containing crown ether moieties, *Polyhedron*, 12, 2097-2104.
- Gök, Y., Yıldız, S. Z. and Tüfekçi, M., 1993, The synthesis and complex formation of novel 12-membered macrocyclic (E,E)-dioximes, *J. Coord. Chem.*, 28, 237-243.
- Gök, Y. and Karaböcek, S., 1995, Synthesis and characterization of mono- and trinuclear complexes of BF_2^+ bridges macrocycles, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 621, 654-658.
- Gök, Y., Karaböcek, S., Karaböcek, N. and Atalay, Y., 1995, Synthesis and characterization of novel (E,E)-dioximes and of mono- and trinuclear complexes, *New. J. Chem.*, 19, 1275-1283.

- Grundman, C., Mini, V., Dean, S. M. und Frommheld, H. D., 1965, Dicyan-di-N-oxyd, *Liebigs Ann.Chem.*, 687, 191-214.
- Guofa, L., Changwu, N. and Bin, L., 1990, Complexes of rare earth nitrate Schiff base derived from o-vanillin and 2-naphthylamine, *Synth.React. Inorg. Met.- Org. Chem.*, 20, 1387-1394.
- Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1983. Synthesis of N,N'-bis(4'-Benzo(15-crown-5) diaminoglyoxim and its complexes with copper(II), nickel(II), cobalt(II), palladium(II) and uranyl(VI), *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 2537-2541.
- Gül, A., Okur, A.İ., Cihan, A., Tan, N. and Bekaroğlu, Ö., 1986, Synthesis of 2,3-bis(hydroxyimino-1,2,3,4-tetrahydro[15-crown-5])[g] quinoxaline and its complexes with sodium(I), uranyl(VI), nickel(II) and palladium(II), *J. Chem. Research(S)*, 90-91
- Güzel, B., 1993. Tekstilde kullanılabilir metal kompleks yapısında boyarmadde sentezi ve özelliklerinin incelenmesi, *Doktora tezi*, Ç.Ü. Fen Bil. Enst., Adana, 82 s.
- Hasty, F., Wilson, L. J. and Hendrickson, D. N., 1978, Magnetic exchange interactions in transition-metal dimers, binuclear copper(II) Schiff base compounds of salcylaldehyde with aromatic polyamines, *Inorg. Chem.*, 17, 1834-1841.
- İrez, G. and Bekaroğlu, Ö., 1983. The synthesis and complex formation of Some new substituted amino and diaminoglyoximes, *Synth. React. Inorg. Met.-Org.Chem.*, 13, 781-797.
- Karaböcek, S. Bilgin, A. and Gök, Y., 1997, A new-vicinal-dioxime and its mono and trinuclear complexes containing the monoazatetraoxa macrocyclic moiety, *Trans. Met. Chem.*, 22, 420-424.
- Karadeniz, K. and Bekaroğlu, Ö., 1983, The synthesis and complex of four new macrocyclic vic-dioximes, *Synth. React. Inorg. Met.-Org.Chem.*, 13, 1029- 1045.
- Kantekin, H., 1996, Yeni (E,E)-dioksimlerin, mono ve hetero-trinükleer komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, *Doktora tezi*, K.T.Ü. Fen Bil. Enst., Trabzon, 65 s.
- Karataş, İ., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H.İ. and Bedük, A.D., 1991, The synthesis of some new bis(1,2-dioximes) and their some polymeric metal complexes, *Synth. React. Inorg. Met.-Org.Chem.*, 21, 1031.
- Keskin, H., 1975, Gıda Kimyası, İstanbul Üniv. Yayınları, 3. Baskı, İstanbul, 1046 s.

- Kahwa, A. I., Selbin, J., Hsieh, T. Y. and Laine, R. A., 1986, Synthesis of homo-dinuclear macrocyclic complexes of lanthanides and phenolic Schiff bases, *Inorg. Chim. Acta*, 118, 179-185.
- Khan, T. M. M., Srinivas, D., Kurureshy, R. I. and Khan, N. I., 1990, Synthesis, characterization, and EPR studies of stable ruthenium(III) Schiff base chloro and carbonyl complexes, *Inorg. Chemistry*, 29, 2320-2326.
- Koçak, M. and Bekaroğlu, Ö., 1984, Synthesis of ethane-1,2-bis(thioglyoxime) and its complexes with nickel(II), copper(II), cobalt(II), cadmium(II) and uranyl(IV), *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 14, 689-701.
- Koçak, M. and Bekaroğlu, Ö., 1985, The synthesis and complex formation of N-(2-methylpyridyl)aminoglyoximes, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 15, 479-491.
- Kolawole, A. and Patel, K. S., 1981, The Stereochemistry of oxovanadium(IV) complexes derived from salicylaldehyde and polymethylenediamines, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1241-1245.
- Köksal, H., 1996, Geçiş metallerinin naftilsalisilaldiminlerle kompleks bileşiklerinin sentezi, yapı ve spektral özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, K.S.Ü., Fen Bil. Enst., K.Maraş, 86 s.
- Köksal, H., Tümer, M. and Serin, S., 1996, Synthesis and characterization of binuclear Cu(II), Ni(II) and Co(II) chelates with tetradentate Schiff base ligands derived from 1,5-diaminonaphthalene, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 26(9), 1577-1589.
- Kumar, P. and Sircar, A. C., 1927, *Quart. J. Indian Chem. Soc.*, 4, p. 531-534.
- Lin, C., 1993, Synthesis and characterization of some indium(III) complexes of Schiff bases, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 23, 1097-1106.
- Lopez, C., Alvarez, S., Solons, X. and Mtaba, M. F., 1986, *Inorg. Chem.*, 25, 2962.
- Ma, S. M. and Angelici, R. J., 1980, Novel transition-metal complexes of camphorquinone dioxime ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 363-370.
- Meffin, P. J., Williams, R. L., Blaschke, R. F. and Rowland, M., 1977, *J. Pharm. Sci.*, 66, 135.
- Metzler, D. E. and Snell, E. E., 1952, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 979.

- Mohan, M. and Kumar, M., 1985, Transition metal chemistry of oxime containing ligands, XXVII. Five- and six-coordinate complexes of iron(II) and iron(III) with 2,6-diacetylpyridine dioxime, *Polyhedron*, 4, 1929-1939.
- Mohapatra, M. and Dash, K. C., 1990, Interaction of imidazol and 1-vinyl imidazole with non-alkyl cobalt(III) complexes of tetradentate dioxime Schiff base ligands-vitamin B₁₂ model complexes, *Indian J. Chem.*, 29, 482.
- Murmann, R. K., Schlemper, E. O., Kayfair, C. and Hussain, M. S., 1986, Intramolecular hydrogen bonding: Synthesis and crystal structure of nickel(II) and copper(II) complexes of a tetradentate amine oxime, 115, 153-161.
- Nakamoto, K., 1970, Infrared spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley-interscience, New York, p. 231.
- Nakamura, A., Konishi, A. and Otsuka, S., 1978, Chiral metal complexes. Part 5. cobalt(II) and some other transition metal complexes of chiral vic-dioximate ligands from D-campher and L- β -piene, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 488-495.
- Nakao, Y., Sakurai, K. and Nakahara, A., 1967, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 40, 1536.
- Nelson, S., Knox, V. C. and McCann, M., 1981, Metal-ion-controlled transamination in the synthesis of macrocyclic Schiff base ligands. Part 1. Reactions of 2,6-diacetyl pyridine and di-carbonyl compounds with 3,6-dioxaoctane-1,8-diamine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1669-1677.
- Nesmeyanov, A.N., 1976, Fundamentals of organic chemistry, Moskov mir published, 2, 166.
- Noller, C. R., 1966, The chemistry of organic compounds, 3rd ed. W.B. Saunders company Philedelphia and London Reprinted.
- Oksal, B. Ş., 1993, Yapısında azo grubu içeren yeni vic-dioksim ve geçiş metal komplekslerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve pigment boyarmadde olarak kullanılmalarının incelenmesi, *Doktora tezi*, Ç. Ü. Fen Bil. Enst., Adana, 89 s.
- Oksal, B. Ş., 1988, Yeni vic-dioksim ve monooksimlerin sentezi, metal kompleks formasyonlarının incelenmesi, *Yüksek lis. tezi*, Ç.Ü., Fen Bil. Enst., Adana, 50 s.
- Oskay, E., 1990, Organik Kimya, Hacettepe Üniversitesi Yay., A-62, Ankara, 478 s.
- Özcan, E. and Mirzaoglu, R., 1988, Synthesis of four new substituted arylamino glyoxime and their complexes with copper(II), nickel(II), cobalt(II) and palladium(II), *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*, 18, 559-574.

- Papafil, M. A., Kleinstein, A. and Mocovei, 1956, The colorimetric determination of copper with diphenyl-di-o-tolyl-oxamidine, *Analele Stiint Univ. Al. I. Cuza Iasi. Sect., I(N. S.)*, 2, 241-250.
- Panzio, G. and Baldrocco, F., 1930, Ricerche Sulle Diossime, *Gazzetto Chimica Italiana*, 60, 415-429.
- Pedersen, B. S. and Larsen, E., 1973, Anti-amphi and cis-trans isomerisms in some bis(dioximato)nickel(II) complexes, *Acta Chem. Scand.*, 27, 3291-3301.
- Pesavento, M. and Soldi, T., 1983, *Analyst*, 108, 1128-1134.
- Pouchert, J. C., 1981, The aldrich library of infrared spectra, Cat. No: Z10, 750. 6, p:1425-1433.
- Ramachandraiah, A., Nageswara, P. and Ramaiah, M., 1989, Synthesis and characterization of copper (II), nickel(II), dioxouranium(VI), cobalt(II) and complexes of a new series of tetradentate binucleating Schiff base ligands, *Indian J. Chem.*, 28A, 309-313.
- Ramanujam, V. V. and Alexander, V., 1987, *Inorg. Chim. Acta*, 26, 3124.
- Reddy, H. K., 1990, Synthesis and characterization of model compounds: Part II- complexes of iron(II), iron(III), cobalt(II), cobalt(III), nickel(II) and copper(II) with o-vanillin oxime, *Indian Journal of Chemistry*, 29A, 497-499.
- Rosen, V. and Busch, D. H., 1969, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 4694.
- Saribas, 1976, *Doktora tezi*, İ.T.Ü. Fen Bil. Enst., İstanbul.
- Schiff, H., 1869, Untersuchungen über salicinderivate, *Ann. Chem.*, 150, 193-200.
- Schrauzer, G. N. and Kohnle, E. J., 1964, Coenzym B₁₂-modelle, *Chem. Ber.*, 97, 3056-3064.
- Scovill, J. P., Klayman, D.L., Franchino, F., 1982, *J. Med. Chem.* 25, 1261.
- Scovill, J. P., Klayman, D.L. and Lambors, C., 1984, *J. Med. Chem.*, 27, 87.
- Serin, S., 1980, 1,3-difenil-2-to-,5-bis(hidroksimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol eldesi, geometrik izomerleri ve geçiş metalleri ile kompleks formasyonları, *Doktora tezi*, K.T.Ü. Fen Bil. Enst., Trabzon.
- Serin, S. and Bekaroğlu, Ö., 1983, Synthesis and complex formation of stereoisomers of 1,3-diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hydroxyimino)-imidazoline, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 496, 197-204.

- Silverstein, R. M., Bassler, G. C. and Morrill, T. C., 1974, Spectrometric identification of organic compounds, Wiley-interscience, New York.
- Sing, A. N., Sing, R. P., Mohanty, J. G. and Chakravorty, A., 1977, Chemistry of tetravalent nickel and related species-3. Characterization and cyclic voltammetry of new NiN_6 species based on tridentate ligands, *Inorg. Chem.*, 16, 2597.
- Smith, P. A. S., 1966, The chemistry of open chain organic nitrogen compounds, Benjamin, Vol III, p.29-68, Newyork.
- Steinkopf, W. und Jügens, B., 1911, Zur kenntnis aliphatischer nitrokörper, über hydroxam-saurechloride, *J. Prac. Chemie*, 83, 453.
- Tschugaeft, L., 1907, Oxime, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 40, 1498.
- Tümer, M., Köksal, H. and Serin, S., 1996, Synthesis, characterization and thermal studies of mononuclear and binuclear complexes of copper(II) with Schiff bases derived from 1-phenyl-2,3-dimethyl- 4-Amino-5-pyrazolone, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 26, 1589-1598.
- Tümer, M., Köksal, H. and Serin, S., 1997, Synthesis and characterization of mononuclear copper(II), cobalt(II) and nickel(II) chelates with new bidentate aromatic Schiff bases, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 27, 775-786.
- Tümer, M., Köksal, H., Serin, S. and Patat Ş., 1997, Synthesis and characterization of some cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) complexes with Schiff bases derived from the reaction of 4-hydroxysalicylaldehyde and o-vanillin with 3,5-d(tert-butyl)-4-hydroxyaniline, , *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 27, 59-68.
- Tümer, M., Erdoğan, B., Köksal, H., Serin, S., and Nutku Y., 1998, Preparation spectroscopic characterization and thermal analysis studies of the Cu(II), Pd(II) and VO(IV) complexes of some Schiff base ligands, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 28(4), 529-542.
- Tümer, M., Köksal, H., Serin, S. and Dığrak, M., 1999, Antimicrobial activity studies of the mononuclear and binuclear mixed ligand copper(II) complexes derived from Schiff base ligands and 1,10-phenanthroline, *Trans. Metal Chem.*, 24, 13-17.
- Tümer, M., Köksal, H., Şener, K. and Serin, S., 1999, Antimicrobial activity studies of the binuclear metal complexes derived from tridentate Schiff base ligands, *Trans. Metal Chem.*, 24, 414-420.

- Ungnade, H. E., Fritz, G. and Kissenger, L. W., 1963, *Tetrahedron*, 19, 239.
- Ullrich, E. und Friedrich, M., 1966, Nickelchelat des bis(diacetylmonoxim-imino) propans-1,3 und des bis(diacetylmonoxim-imino)ethans-1,2, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 343, 299.
- Wagner, R. M. and Walker, A. F., 1983, *Inorg. Chem.*, 22, 3021.
- West, D. X. and Pannell, K., 1989, *Trans. Metal Chem.*, 14, 457.
- Yaman, M., 1999, Determination of cadmium and lead in human urine by STAT-FAAS after enrichment on activated carbon, *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 275-278.
- Yamazaki, N. and Hohokabe, Y., 1971, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44, 63.
- Yıldız, S. Z., 1991, Yeni metal şelat bileşikler sentezi ve yapılarının aydınlatılması, *Yüksek lisans tezi*, K.T.Ü. Fen Bil. Enst., Trabzon, 40 s.
- Zongür, E. A. and Bekaroğlu, Ö., 1984, Synthesis of dibenzo[f,o]-2,3-bis(hydroxy imino)-1,4-diaza-8,11,14-trioxa-2,3,9,10,12,13-hexahydrocycloheptadecine and its complexes with copper(II), nickel(II), cobalt(II), palladium(II) and uranyl(VI), *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 14(6), 881-893.
- Zishen, W., Zigi, G. and Zhenhuan, Y., 1990, Synthesis, characterization and anticancer activity of L-alanine Schiff base complexes of copper(II), zinc(II), nickel(II) and cobalt(II), *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 20(3), 335-344.
- Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y. and Changhai, H., 1987, XXV. International conference on coordination chemistry, Book of Abstracts, p. 663.
- Zishen, W., Zhiping, L. and Zhenhuan, Y., 1993, Synthesis, characterization and antifungal activity of glycyglycine Schiff base complexes of 3d transition metal ions, 18, 291-294.