

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

1,3-DİKLOROPROPAN-2-OL'ÜN TERSİYER AMİN
TÜREVLERİNDEN KSANTATLARIN SENTEZİ VE GEÇİŞ
METAL KOMPLEKSLERİ

A. ORHAN GÖRGÜLÜ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez FÜNAF tarafından FÜNAF-487 No'lu proje ile desteklenmiştir.

ELAZIĞ

2002

116611

A. ORHAN GÖRGÜLÜ

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oy Birliği / Oy Çokluğu
İle Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

(İmza)
Danışman
Prof. Dr. Mustafa ARSLAN

(İmza)
Üye

(İmza)
Üye

(İmza)
Üye

(İmza)
Üye

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET**DOKTORA TEZİ****1,3-DİKLOROPROPAN-2-OL'ÜN TERSİYER AMİN TÜREVLERİNDEN KSANTATLARIN
SENTEZİ VE GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİ****A. Orhan GÖRGÜLÜ**

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
2002, Sayfa : 76

Bu çalışmada altı yeni ksantat ligandı ve bu ligandların bazı geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlendi. Bu amaçla literatüre göre sentezlenen 1,3-dikloro-2-propanol, sekonder amin olan piperidin, pirolidin, morfolin, 2-metilpiperidin, 4-metilpiperidin ve N-metilpiperazin ile reaksiyonuna sokuldu ve 1,3-diamino-2-propanol bileşikleri elde edildi. 1,3-diamino-2-propanoller metalik potasyum ve karbon disülfür ile reaksiyonlarından ksantat tuzları sentezlendi. Co(II), Ni(II) ve Cu(II) klorürleri ile potasyum ksantatlar reaksiyona sokularak kompleksleri elde edildi. Elde edilen komplekslerin $[Co(L^1)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, $[Ni(L^1)_2(H_2O)_2]$, $CuL^1 \cdot 2H_2O$, $(L^1:1,3-Bis(piperidino)-2-propilksantato)$, $[Co(L^2)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, $[Ni(L^2)_2(H_2O)_2]$, $CuL^2 \cdot 2H_2O$, $(L^2:1,3-Bis(pirolidino)-2-propilksantato)$, $[Co(L^3)_2(H_2O)_2]$, $[Ni(L^3)_2(H_2O)_2]$, $CuL^3 \cdot 2H_2O$, $(L^3:1,3-Bis(morfolino)-2-propilksantato)$, $[Co(L^4)_2(H_2O)_2]$, $[Ni(L^4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, $CuL^4 \cdot 2H_2O$, $(L^4:1,3-Bis(2-metilpiperidino)-2-propilksantato)$, $[Co(L^5)_2(H_2O)_2]$, $[Ni(L^5)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, $CuL^5 \cdot 2H_2O$, $(L^5:1,3-Bis(4-metilpiperidino)-2-propilksantato)$, $[Co(L^6)_2(H_2O)_2]$, $[Ni(L^6)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, $CuL^6 \cdot 2H_2O$, $(L^6:1,3-Bis(N-metilpiperazino)-2-propilksantato)$ şeklinde olduğu bulundu.

Sentezlenen çıkış maddeleri, ara bileşikler, ligandlar ve komplekslerin yapıları IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, Magnetik susseptibilite ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Ksantatlar, Geçiş Metal Kompleksleri. Tert-Amino Alkoller.

SUMMARY

PhD Thesis

THE SYNTHESIS OF XHANTATES FROM TERTIARY AMINE DERIVATIVES OF 1,3-DICHLOROPROPAN-2-OL AND TRANSITION METALS COMPLEXES

A. Orhan GÖRGÜLÜ

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

2002, Page : 76

In this study six new ligands of xanthate and their transition metal complexes were synthesized. For this purpose, 1,3-dichloro-2-propanol, which are performed according to literature, were reacted with secondary amine such as piperidine, pyrrolidine, morpholine, 2-methylpiperidine, 4-methylpiperidine, N-methylpiperazine and 1,3-diamino-2-propanol were obtained. Xanthates of 1,3-diamino-2-propanol were synthesized by reacting metallic potassium and carbon disulfide. The complexes were prepared by the reaction of xanthate with Ni(II), Co(II) and Cu(II), chloride. These complexes are $[\text{Co}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (L^1 : 1,3-Bis(piperidino)-2-propylxanthato), $[\text{Co}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (L^2 : 1,3-Bis(pyrrolidino)-2-propylxanthato), $[\text{Co}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (L^3 : 1,3-Bis(morpholino)-2-propylxanthato), $[\text{Co}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (L^4 : 1,3-Bis(2-methylpiperidino)-2-propylxanthato), $[\text{Co}(\text{L}^5)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{L}^5)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{L}^5)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (L^5 : 1,3-Bis(4-methylpiperidino)-2-propylxanthato), $[\text{Co}(\text{L}^6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{L}^6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{L}^6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (L^6 : 1,3-Bis(N-methylpiperazino)-2-propylxanthato).

The structures of the intermediate products, ligands and complexes were defined by IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopy, magnetic susceptibility and elemental analysis techniques.

Key words: Xanthates, Transition metal complexes, Tert-amino alcohol.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Mustafa ARSLAN'ın yönetiminde yapılarak Fen Bilimleri Enstitüsüne Doktora tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışmaya FÜNAF-487 No'lu proje ile destek veren FÜNAF'a teşekkür ederim.

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgilerini esirgemeyen bilgi ve hoş görülerinden yararlandığım, kendisi ile çalışma fırsatına sahip olduğum için kendimi şanslı hissettiğim, bilim adamı sıfatı ve kişiliği ile her zaman kendime örnek alacağım değerli hocam sayın Prof. Dr. Mustafa ARSLAN'a hayat boyu saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım süresince yakın ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI' ya, Prof. Dr. Misir AHMETZADE' ye ve Kimya Bölümündeki hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim. Laboratuarda kullandığım cam malzemelerin yapımında üstün gayretleri olan cam atölyesi teknisyeni Bekir ÇINAR'a, benden yardımını hiç esirgemeyen laboratuvar teknisyeni Abdurrahman ÖKSÜZ'e ve gece gündüz demeden laboratuarda beni yalnız bırakmayan Arş. Gör. Erdal CANPOLAT'a teşekkürü bir borç bilirim.

Beni büyük fedakarlıklarla büyütüp bugünlere getiren Anneme Babama, çalışmalarım boyunca kendisine fazla zaman ayıramama rağmen benden desteğini ve ilgisini hiç esirgemeyen sevgili eşime, sevecenliği ve afacanlığıyla bana yorgunluklarımı hiç hissettirmeyen canım kızım Vildan'a ve tezimin yazımı esnasında dünyaya gelen ve gelişi ile hayatıma renk katan kızım Reyhan'a ne kadar teşekkür etsem azdır.

A. Orhan GÖRGÜLÜ

İÇİNDEKİLER

ÖZET	III
SUMMARY	IV
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER	VI
TABLoların LİSTESİ.....	VIII
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	IX
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Alkoller.....	4
2.1.1. Alkollerin Fiziksel Özellikleri.....	5
2.1.2. Alkollerin Asitliği ve Bazlığı.....	5
2.1.3. Alkollerin Adlandırılması.....	6
2.1.4. Alkollerin Elde Ediliş Yöntemleri	7
2.1.5. Alkollerin Spektroskopik Özellikleri.....	7
2.2. Ksantatlar.....	10
2.2.1. Ksantatların Elde Edilmeleri	10
2.2.2. Ksantatların Saflaştırılması	13
2.2.3. Ksantat Kompleksleri	15
2.3. Çalışma İle İlgili Literatürde Yapılan Kompleksler	17
2.4. Çalışmanın Amacı ve Önemi	21
3. MATERYAL ve METOD.....	23
3.1. Kullanılan Araç, Gereçler ve Kimyasal Maddeler.....	23
3.2. Spektroskopik Çalışmalar.....	23
3.3. Saflaştırma.....	24
3.3.1. Dietil Eter	24
3.3.2. Metanol.....	24
3.3.3. Etanol.....	24
3.3.4. Toluen.....	24
3.3.5. Tetrahidrofuran (THF).....	25
3.4. Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	25

VII

3.4.1.	1,3-Dikloropropan-2-ol'ün Sentezi.....	25
3.4.2.	1,3-Dikloropropan-2-ol'ün Sekonder Aminler ile Reaksiyonları.....	25
3.5.	Ksantat Ligantlarının Sentezi.....	28
3.5.1.	Potasyum 1,3-Bispiperidino-2-Propil Ksantat (L^1K)'nın Sentezi	28
3.5.2.	Potasyum 1,3-Bispirolidino-2-Propil Ksantat (L^2K)'nın Sentezi	29
3.5.3.	Potasyum 1,3-Bismorfolino-2-Propil Ksantat (L^3K)'nın Sentezi.....	29
3.5.4.	Potasyum 1,3-Bis(2-metilpiperidino)-2-Propil Ksantat (L^4K)'nın Sentezi.....	30
3.5.5.	Potasyum 1,3-Bis(4-metilpiperidino)-2-Propil Ksantat (L^5K)'nın Sentezi.....	31
3.5.6.	Potasyum 1,3-Bis(N-metilpiperazino)-2-Propil Ksantat (L^6K)'nın Sentezi	31
3.6.	Ligandların Metal Komplekslerinin Sentezi	32
3.6.1.	L^1K Ligandının Co(II), Ni(II), Cu(I) Komplekslerinin Hazırlanması.....	32
3.6.2.	L^2K Ligandının Co(II), Ni(II), Cu(I) Komplekslerinin Hazırlanması.....	32
3.6.3.	L^3K Ligandının Co(II), Ni(II), Cu(I) Komplekslerinin Hazırlanması.....	32
3.6.4.	L^4K Ligandının Co(II), Ni(II), Cu(I) Komplekslerinin Hazırlanması.....	33
3.6.5.	L^5K Ligandının Co(II), Ni(II), Cu(I) Komplekslerinin Hazırlanması.....	33
3.6.6.	L^6K Ligandının Co(II), Ni(II), Cu(I) Komplekslerinin Hazırlanması.....	34
4.	BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	36
4.1.	1,3-Bispiperidino-2-propanol (1)'un Karakterizasyonu.....	36
4.2.	1,3-Bispirolidino-2-propanol (2)'un Karakterizasyonu.....	38
4.3.	1,3-Bismorfolino-2-propanol (3)'un Karakterizasyonu	40
4.4.	1,3-Bis(2-metilpiperidino)-2-propanol (4)'un Karakterizasyonu	42
4.5.	1,3-Bis(4-metilpiperidino)-2-propanol (5)'un Karakterizasyonu	44
4.6.	1,3-Bis(N-metilpiperazino)-2-propanol (6)'un Karakterizasyonu.....	46
4.7.	Potasyum 1,3-Bispiperidino-2-propil Ksantat (L^1K)'ın Karakterizasyonu.....	48
4.8.	Potasyum 1,3-Bispirolidino-2-propil Ksantat (L^2K)'ın Karakterizasyonu	52
4.9.	Potasyum 1,3-Bismorfolino-2-propil Ksantat (L^3K)'ın Karakterizasyonu	56
4.10.	Potasyum 1,3-Bis(2-metilpiperidino)-2-propil Ksantat (L^4K)'ın Karakterizasyonu..	60
4.11.	Potasyum 1,3-Bis(4-metilpiperidino)-2-propil Ksantat (L^5K)'ın Karakterizasyonu..	64
4.12.	Potasyum 1,3-Bis(N-metilpiperazino)-2-propil Ksantat (L^6K)'ın Karakterizasyonu	69
	KAYNAKLAR	74

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 4.1. (1) Bileşiği'nin IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumu sonuçları	36
Tablo 4.2. (2) Bileşiği'nin IR, ^1H -NMR, ve ^{13}C -NMR spektrumu sonuçları	38
Tablo 4.3. (3) Bileşiği'nin IR, ^1H -NMR, ve ^{13}C -NMR spektrumu sonuçları	40
Tablo 4.4. (4) Bileşiği'nin IR, ^1H -NMR, ve ^{13}C -NMR spektrumu sonuçları	42
Tablo 4.5. (5) Bileşiği'nin IR, ^1H -NMR, ve ^{13}C -NMR spektrumu sonuçları	44
Tablo 4.6. (6) Bileşiği'nin IR, ^1H -NMR, ve ^{13}C -NMR spektrumu sonuçları	46
Tablo 4.7. (L^1K)'nın IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve elementel analiz sonuçları	48
Tablo 4.8. L^1K ligandının ve Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin IR pikleri.....	50
Tablo 4.9. L^1K ve Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri.....	51
Tablo 4.10. (L^2K)'nın IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve elementel analiz sonuçları	52
Tablo 4.11. L^2K ligandının ve Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin IR pikleri.....	54
Tablo 4.12. L^2K ve Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri.....	55
Tablo 4.13. (L^3K)'nın IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve elementel analiz sonuçları	56
Tablo 4.14. L^3K ligandının ve Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin IR pikleri.....	58
Tablo 4.15. L^3K ve Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri.....	59
Tablo 4.16. (L^4K) 'nın IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve elementel analiz sonuçları	60
Tablo 4.17. L^4K ligandının ve Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin IR pikleri.....	62
Tablo 4.18. L^4K ve Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri.....	63
Tablo 4.19. (L^5K)'nın IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve elementel analiz sonuçları	65
Tablo 4.20. L^5K ligandının ve Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin IR pikleri.....	67
Tablo 4.21. L^5K ve Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri.....	68
Tablo 4.22. (L^6K)'nın IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve elementel analiz sonuçları	69
Tablo 4.23. L^6K ligandının ve Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin IR pikleri.....	71
Tablo 4.24. L^6K ve Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri.....	72

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 3.6.1. Ligandların metal komplekslerinin gösterim şekli.....	35
Şekil 4.1. 1,3-Diklorhidrin bileşiğinin IR spektrumu	36
Şekil 4.2. 1,3-Bispiperidino-2-propanol'un IR spektrumu.....	37
Şekil 4.3. 1,3-Bispiperidino-2-propanol'un ^1H -NMR spektrumu.....	37
Şekil 4.4. 1,3-Bispiperidino-2-propanol'un ^{13}C -NMR spektrumu.....	37
Şekil 4.5. 1,3-Bispirolidino-2-propanol'un IR spektrumu.....	39
Şekil 4.6. 1,3-Bispirolidino-2-propanol'un ^1H -NMR spektrumu.....	39
Şekil 4.7. 1,3-Bispirolidino-2-propanol'un ^{13}C -NMR spektrumu	39
Şekil 4.8. 1,3-Bismorfolino-2-propanol'un IR spektrumu	41
Şekil 4.9. 1,3-Bismorfolino-2-propanol'un ^1H -NMR spektrumu	41
Şekil 4.10. 1,3-Bismorfolino-2-propanol'un ^{13}C -NMR spektrumu	41
Şekil 4.11. 1,3-Bis(2-metilpiperidino)-2-propanol'un IR spektrumu.....	43
Şekil 4.12. 1,3-Bis(2-metilpiperidino)-2-propanol'un NMR spektrumu.....	43
Şekil 4.13. 1,3-Bis(2-metilpiperidino)-2-propanol'un NMR spektrumu.....	43
Şekil 4.14. 1,3-Bis(4-metilpiperidino)-2-propanol'un IR spektrumu	45
Şekil 4.15. 1,3-Bis(4-metilpiperidino)-2-propanol'un ^1H -NMR spektrumu	45
Şekil 4.16. 1,3-Bis(4-metilpiperidino)-2-propanol'un ^{13}C -NMR spektrumu.....	45
Şekil 4.17. 1,3-Bis(N-metilpiperazino)-2-propanol'un IR spektrumu.....	47
Şekil 4.18. 1,3-Bis(N-metilpiperazino)-2-propanol'un ^1H -NMR spektrumu.....	47
Şekil 4.19. 1,3-Bis(N-metilpiperazino)-2-propanol'un ^{13}C -NMR spektrumu	47
Şekil 4.20. (L^1K)'nin IR spektrumu	49
Şekil 4.21. (L^1K)'nin ^1H -NMR spektrumu.....	49
Şekil 4.22. (L^1K)'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	49
Şekil 4.23. $[\text{Co}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun IR spektrumu.....	51
Şekil 4.24. $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun IR spektrumu.....	51
Şekil 4.25. $\text{CuL}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun IR spektrumu	51
Şekil 4.26. (L^2K)'nin IR spektrumu.....	53
Şekil 4.27. (L^2K)'nin ^1H -NMR spektrumu.....	53
Şekil 4.28. (L^2K)'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	53
Şekil 4.29. $[\text{Co}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun IR spektrumu.....	55

Şekil 4.30. $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun IR spektrumu.....	55
Şekil 4.31. $\text{CuL}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun IR spektrumu	55
Şekil 4.32. (L^3K) 'nin IR spektrumu.....	57
Şekil 4.33. (L^3K) 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.34. (L^3K) 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.35. $\text{Co}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 'nun IR spektrumu	59
Şekil 4.36. $\text{Ni}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 'nun IR spektrumu.....	59
Şekil 4.37. $\text{CuL}^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun IR spektrumu	60
Şekil 4.38. (L^4K) 'nin IR spektrumu	61
Şekil 4.39. (L^4K) 'nin ^1H -NMR spektrumu	61
Şekil 4.40. (L^4K) 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	62
Şekil 4.41. $\text{Co}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 'nun IR spektrumu	63
Şekil 4.42. $[\text{Ni}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun IR spektrumu.....	64
Şekil 4.43. $\text{CuL}^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun IR spektrumu	64
Şekil 4.44. (L^5K) 'nin IR spektrumu.....	66
Şekil 4.45. (L^5K) 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	66
Şekil 4.46. (L^5K) 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	66
Şekil 4.47. $\text{Co}(\text{L}^5)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 'nun IR spektrumu	68
Şekil 4.48. $[\text{Ni}(\text{L}^5)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun IR spektrumu.....	68
Şekil 4.49. $\text{CuL}^5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun IR spektrumu	69
Şekil 4.50. (L^6K) 'nin IR spektrumu.....	70
Şekil 4.51. (L^6K) 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	70
Şekil 4.52. (L^6K) 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	71
Şekil 4.53. $\text{Co}(\text{L}^6)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 'nun IR spektrumu.....	72
Şekil 4.54. $[\text{Ni}(\text{L}^6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun IR spektrumu.....	73
Şekil 4.55. $\text{CuL}^6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun IR spektrumu	73

1. GİRİŞ

Ksantatlar esasen karbonik asitteki iki oksijen atomunun kükürt atomuyla ve bir hidrojen atomunun da alkil grubuyla yer değiştirmesiyle oluşan, alkil ditiyokarbonik asitlerin metal tuzlarıdır.

Ksantatların yapıları, alkil ditiyokarbonik asit veya alkil ditiyokarbonat tuzlarının yerini tutan ksantik asitlere dayanır. Ksantatlar, 19. yüzyıl literatürlerinde ksantogen olarak adlandırılır. Ksantik asidin oksijen atomuna bağlı olan hidrojen atomu bir metal atomu ile yer değiştirebilir. Ayrıca hidrojen atomu, ksantik asit esterleri veya dialkil ksantat türevlerinde olduğu gibi, ikinci bir alkil grubu ile de yer değiştirebilir. Metalik ksantatların mineral flütasyonunda reaktif olarak ve analitik kimyada geniş bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir. Alkali ve toprak alkali metalli ksantatları suda oldukça iyi çözünürler ve kuvvetli elektrolitlerdir. Ksantatların geçiş metal kompleksleri suda oldukça az çözünür. Selüloz ksantatları tekstil endüstrisinde viskoz rayon üzerinde yaygın olarak kullanılır.

Ksantatlar ilk olarak 1822'de Zeise tarafından elde edilmiştir. Fakat 19. yüzyılda reaksiyonları ve özellikleri üzerine çalışmalara rastlanılmamış olmasına rağmen havadaki ve su içindeki kararsızlığı gibi birkaç genel özelliği tanımlanabilmiştir. Ksantatların fizikokimyasal ölçümler içeren çalışmaları, geçen yüzyılın başlarında başladı. Ksantik asidin kararlılığı üzerine çalışmalar sistematik olarak 1913'de yapıldı ve ksantik asidin dissosiyasyon sabiti tanımlandı. Ksantatların kimyasal reaksiyonları ve bu reaksiyonların kinetiği değişik zamanlarda 1920-1960 yılları arasında çalışıldı. 1920'de mineral kolektöre ksantatların girişi bu bileşiklerin detaylı çalışılmasına hız kazandı. Sentez, saflaştırma ve analiz metotları yapılan çalışmalarla standart hale getirildi. Ksantatların kolektör etki teorileri, çözünürlük, oksidasyon basamağı, değişik şartlar altında metal iyonları ile etkileşimleri gibi fizikokimyasal sabitlerin tayini, ksantatlar üzerinde yüzey kimyası çalışmalarının artmasına neden olmuştur. Ksantatların kolektör etkisinin araştırılması daha çok, adsorplanmış filmin niteliği, ağır metal ksantatların bağlı çözünürlüğü ve flütasyonda ksantat komplekslerin çözünürlüğü üzerinedir. Elektron difraksiyonu, infrared spektroskopisi, X-ışınları gibi modern enstrümantal tekniklerin gelişmesiyle ksantatların fizikokimyasal çalışmaları önemli ölçüde artmıştır.

Ksantatlar üzerine değişik alanlarda çalışmalar mevcuttur. Bunlardan bir kaç, mineral flütasyon etkileri, analitik kimyada karbon disülfür ve alkollerin tayininde

kullanımları, katyonların çoğunun ayrılmasında ve kantitatif tayininde reaktif olarak kullanılması sayılabilir. Bu yöntemler, karakteristik renkler, ağır metal ksantatların çoğunun düşük çözünürlüğü ve farklı pH'larda farklı çözünürlük temeline dayanır. Ksantatlar, aynı zamanda hidrojen sülfür kullanılan kalitatif tayinlerde reaktif olarak kullanılır. Geniş dalga boyu aralığında meydana gelen renk değişimi temeli üzerine kurulu olan enstrümantal kolorimetrik metotların gelişmesiyle metalik ksantatların analitik reaktif olarak kullanımları artmıştır.

Ksantatların yükseltgenmiş şekli olan diksantojenler, ksantat türevleri arasında en önemli olanıdır. Mineral sülfürlerin flutasyonda, ksantatlar ile birleşmesinde diksantojenlerin rolü dikkat çekmektedir. Bunun yanında diksantojenlerin oluşumu ile ilgili çalışmalar değişik şartlar altında incelenmiştir.

Selüloz ksantatlar, ksantat türevlerinin diğer bir sınıfını teşkil etmektedir. Selüloz ksantatlar rayon üretiminde ara ürün olarak kullanılmaktadır. 1970'li yıllarda viskoz özündeki reaksiyonları, araştırmaların büyük bir kısmını oluşturmuştur. Geçen yüzyılda bazı geçiş metal ksantatların yapısının tayini amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda konduktometrik ve potansiyometrik metotlarla çözünür ürünlerin tayini yapıldı. Bakır, çinko, kobalt ve nikel gibi geçiş metal minerallerinin flutasyonda, ksantatların kolektör mekanizmalarının açıklanmasında, faydalı bilgiler sağlamıştır. Bugün, hala geçiş metal ksantatların kimyasal reaktiviteleri ve kararlılıklarıyla ilgili çalışmalar yapılmaktadır.

Ksantatlara ve türevi olan diksantojenlere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Bu alandaki çalışmalar daha çok, mineral flutasyonu, analitik kimya uygulamaları, yapı analizi kimyasıdır. Literatürde ksantatlarla ilgili çalışmaların çoğunu bu konularla ilgilidir. Son zamanlarda ise flutasyon ve yapı analizi kimyasındaki uygulamaları analitik uygulamalarından daha çok artmaktadır. Bununla birlikte geçiş ve ağır metaller ile kompleksleri sıkça incelenmektedir. Ayrıca komplekslerin antifungal ve antibakteriyel özelliklerini inceleyen bir çok çalışmaya literatürde rastlanılmıştır. Ksantatların eczacılık ve tıp kimyasında kullanımı giderek hız kazanmıştır. Ksantatlar kauçuk teknolojisinde vulkanizasyonda hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Ksantatların kullanıldığı bir başka alan da organik kimyada Tschugayeff reaksiyonu olarak bilinen alken sentezidir (Ramachandra, 1971). Ayrıca izosiyanat sentezlerinde de ksantatlar kullanılmaktadır (Kristian ve diğ., 1996).

Bu çalışma ile yapısında azot atomu içeren ksantat bileşiklerinin ve geçiş metalleri ile komplekslerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla önce 1,3-dikloropropan-2-ol'ün sentezi gerçekleştirilmiştir. 1,3-dikloropropan-2-ol'ün piperidin, pirolidin, morfolin, 2-metilpiperidin, 4-metilpiperidin ve N-metilpiperazin gibi sekonder aminler ile reaksiyonlarından dtersiyer amin ihtiva eden sekonder alkoller sentezlenmiştir. Sentezlenen tersiyer amin türevlerinin ksantatları hazırlanmış ve Co(II), Ni(II) ve Cu(II) klorür tuzlarından kompleksleri yapılmıştır.

Elde edilen ara bileşikler, ligandlar ve komplekslerin yapıları, elementel analiz, IR, ^1H ve ^{13}C -NMR ve magnetik susseptibilite kullanılarak yapılmıştır.

4,5 yıl sürede tamamlanan bu çalışma, FÜNAF-487 nolu proje ile desteklenmiştir.



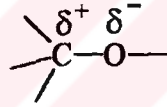
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Alkoller

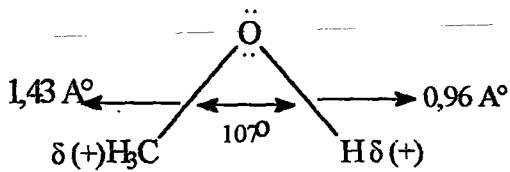
Alkoller (ROH), sp^3 hibridleşmesi yapmış bir karbona hidroksil grubunun bağlanmasıyla oluşmuş bileşiklerdir (Solomons, 1992).

Günlük hayatta, pek çok kez alkolle karşılaşılır. İzopropil alkol $[(CH_3)_2CHOH]$, antibakteriyel özellik gösterir. Metil alkol (CH_3OH) otomobillerde antifriz olarak kullanılır. Etil alkol (CH_3CH_2OH) içkilerde kullanılırlar. Bütün bu bileşikler laboratuvarı, sanayide çözücü ve çıkış maddesi olarak kullanılırlar (Fessenden & Fessenden, 1992).

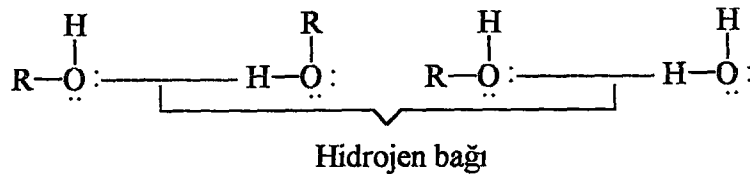
Alkoller yapı bakımından suya benzerler. Alkollerin karakteristik özelliklerini -OH fonksiyonel grubu belirler. Alkollerdeki -OH grubu da tıpkı sudaki gibi polardır. Oksijenin daha elektronegatif olması nedeniyle alkollerdeki C atomu ile O atomu arasındaki bağda belirgin bir polarlık ortaya çıkar



Alkollerdeki oksijen atomu sp^3 hibridleşmesi yapmıştır ve ortaklanmamış iki değerlik elektron çiftine sahiptir. Oksijen, bağlı olduğu C ve H atomları ile yaklaşık $109,5^\circ$ lik tetrahedral açılar oluşturur (İkizler, 1993). Örneğin, metil alkoldeki C—O bağ uzunluğu $1,43 \text{ Å}$, bağ enerjisi ise 86 kcal/mol 'dür.



Alkoller saf halde ve sulu çözeltilerinde hidrojen bağı yaparlar.



Alkoller, buhar halinde monomer, sıvı ve katı halde ise dimerdir (Oskay, 1983).

2.1.1. Alkollerin Fiziksel Özellikleri

Alkoller polar -OH grubu ihtiva ettikleri için hidrokarbonlardan oldukça farklı fiziksel özellikler gösterirler.

Yapı bakımından suya benzeyen alkoller assosye sıvılardır ve kaynama noktaları beklenenden çok daha yüksektir. Alkoller, diğer alkol molekülleri ile hidrojen bağı yaptıkları için, yakın büyüklükteki alkil halojenürlerden daha yüksek sıcaklıkta kaynarlar. Alkollerde molekül ağırlığı arttıkça kaynama noktaları giderek yükselir ve izomer alkollerde kaynama noktaları dallanma ile azalır.

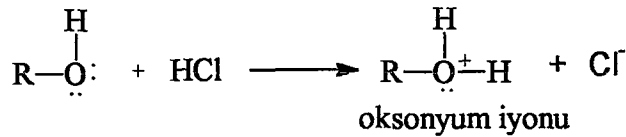
Düşük molekül ağırlıklı alkoller suda çözündükleri halde, eşdeğer büyüklükteki alkil halojenürler suda çözünmezler. Alkollerin sudaki çözünürlüğü su ve alkol molekülleri arasında H-bağları oluşmasına bağlıdır.

Alkolün hidrokarbon (hidrofobik = su sevmeyen) kısmı su moleküllerini iter. Hidrokarbon kısmının uzunluğu arttıkça alkolün çözünürlüğü azalır. Hidrokarbon zinciri yeteri kadar uzunsa, hidroksil grubunun (hidrofilik) su seven özelliğine baskın gelir. Üç karbonlu alkoller olan 1 ve 2-propanol suda çözündükleri halde 1-bütanol'ün sudaki çözünürlüğü çok azdır (8.3 g / 1000 ml).

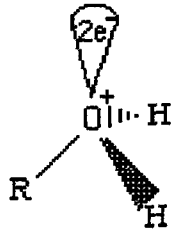
Alkollerdeki dallanma sudaki çözünürlüğü artırır. Örneğin, aynı karbon sayısı içeren 1-bütanol suda az çözünürken, t-bütıl alkol suda tam çözünür. Bunun nedeni, t-bütıl grubunun n-bütıl grubundan daha yuvarlak ve daha az hidrofobik olmasıdır. OH gruplarının sayısının artması hidrofilik özelliği ve çözünürlüğü artırır.

2.1.2. Alkollerin Asitliği ve Bazlığı

Asitli çözeltilerde alkoller protonlanır. Bu tepkime alkolün baz olarak etki ettiği bir asit-baz tepkimesidir.



H^+ nun boş 1s orbitali oksijenin dolu değerlik orbitalerinden biriyle örtüşmekte ve bir O-H sigma bağı oluşturmaktadır.



Bir alkol kuvvetli bir baza proton vererek de bir alkoksit, RO^- iyonu oluşturabilir. Alkoksitler kuvvetli bazlardır ve e hidroksitlerden daha kuvvetlidir.

Bir alkolden alkoksit elde etmek için, alkali metal hidrürü (NaH , KH) gibi alkoksitin kendisinden daha güçlü bir baza ihtiyaç vardır.

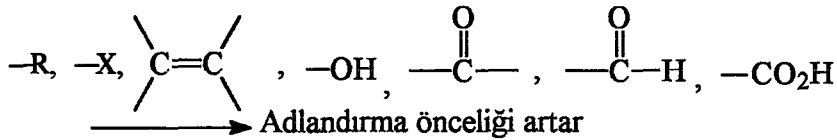
Saf alkol, suda olduğu gibi iyonlaşabilir. Ancak saf alkolün iyonlaşması suya oranla daha zayıftır. Bunun nedenlerinden birisi alkollerin dielektrik sabitlerinin düşük olmasıdır.



2.1.3. Alkollerin Adlandırılması

Alkollerin IUPAC adları türetildikleri alkanın sonuna -ol eki getirilerek yapılır. Gerektiren durumlarda en düşük olacak şekilde bir öncü sayı kullanılır.

Çoğunlukla hidroksil grubu molekülde diğer fonksiyonel gruplarla birlikte bulunabilir. Çok fonksiyonlu bileşiklerin adlandırılmasında numaralama ve son ek takılması IUPAC sisteminde adlandırma önceliği ile belirlenmektedir.



-OH grubundan daha öncelikli gruplar taşıyan moleküller ve karmaşık moleküllerde hidroksi ön eki kullanılabilir.

Bir bileşikte -OH grubu yanında çift bağ veya önekle anılan bir grup bulunuyorsa hidroksil grubunun adlandırmada önceliği vardır. Böyle bir durumda -OH en düşük sayıyı alır ve isim -ol ekiyle sonlanır.

2.1.4. Alkollerin Elde Ediliş Yöntemleri

En fazla uygulanan ve yararlı alkol sentezleri, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarına dayanır. Alkil ve aril halojenürler ve diazonyum bileşikleri iyi bir verimle alkollere hidroliz olurlar. Karbonil bileşiklerinin ve epoksitlerin metal hidrürlerle ve metal-organik hidrürlerle indirgemeyle yüksek verimde alkoller elde edilir. LiAlH_4 , aldehit ve ketonları 0°C 'de, esterleri ve asitleri geri soğutucu altında birkaç saat kaynatma ile alkollere indirger. NaBH_4 ise suda çözünme üstünlüğü olduğundan indirgeme, su veya metanollü ortamda da yapılabilir. Grignard bileşikleri alkollere yükseltgenebilir. Aldehitler, ketonlar, esterler ve epoksitler, Grignard reaktifleri veya organolityum bileşikleriyle etkileşerek alkoller verirlir. Bu labaratuvarında çok uygulanan ve geniş kapsamlı bir reaksiyondur (Erdik, 1987).

2.1.5. Alkollerin Spektroskopik Özellikleri

2.1.5.1. Alkollerin IR spektrumu

IR spektrumlarında bandların yerinin kaymasına neden olan faktörler spektrum alma tekniğine bağlı olan dış faktörler ve molekül yapısına bağlı olan yapısal faktörler olmak üzere iki bölümde toplanabilir.

Alkoller, yalnız moleküller arası (inter moleküler) hidrojen bağının bulunduğu mono fonksiyonlu bileşiklerdir. Hidrojen bağı oluşması ile A-H (A: N, O gibi bir element) bağına ait IR gerilme bandı düşük frekansa kayar ve genişler. Çünkü hidrojen bağı oluşması bağı uzunluğunu artırarak kuvvet sabitinin değerini azaltır ve çözelti -A-H...A açılarna karşılık gelen bir seri pik ortaya çıkar. Fakat hidrojen bağı -A-H bağına ait eğilme titreşimleri yüksek frekansa kayar.

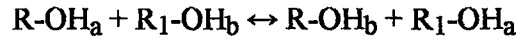
IR spektrumunda serbest O-H gerilmesi $3650\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ 'de keskin bir pik, hidrojen bağı O-H gerilmesi ise $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş bir band olarak gözlenir.

Alkollerin spektrumları çok seyreltik çözeltileri halinde alındığı zaman serbest ve hidrojen bağı O-H absorpsiyonları ayrı ayrı gözlenebilir ve temel pik O-H absorpsiyonudur. Derişim artırılırsa hidrojen bağı O-H absorpsiyonunun şiddeti artarken serbest O-H absorpsiyonunun şiddeti azalır. Spektrum saf sıvı halinde alınırsa serbest O-H absorpsiyonu kaybolur.

2.1.5.2. Alkollerin ^1H -NMR Spektrumları

O, N ve S atomları üzerindeki protonların, C atomları üzerindeki protonlardan (i) değişebilir olmaları, (ii) hidrojen bağı yapmaları nedeniyle farklıdır

(i) Moleküller arası proton değişmesinin hızlı olması nedeniyle O, N ve S üzerindeki protonlar, değişme yavaşlatılmadıkça α -C üzerindeki protonlarla eşleşmezler. Değişme hızı, sıcaklığa, örneğin saflığına ve kullanılan çözücüye bağlı olarak değişir.



Değişme hızı, sıcaklığı düşürerek, örneğin saflığını artırarak ve çözücüyü değiştirerek azaltılabilir.

Değişebilir protonları içeren bileşiklerin döteryumlanması ile spektrumda bunlara ait soğurmalar kaybolur (HOD piki ortaya çıkar, apolar çözücüler δ 4.5'da, DMSO, d_6 'da δ 3.3'de). Döteryumlama, NMR tüpüne 1-2 damla D_2O katılarak şiddetle çalkalamakla yapılır.

(ii) Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı nedeniyle asidik protonların kimyasal kaymaları, sıcaklığa, derişime ve çözücüye bağlı olarak değişir. Molekül içi hidrojen bağının gücü, apolar bir çözücüyle seyreltmekle değişmediği halde, moleküller arası hidrojen bağının gücü azalır ve soğurmayı yüksek alan şiddetine kaydırır. Polar bir çözücü kullanılırsa O-H protonuyla çözücü molekülleri arasında da hidrojen bağı oluşabilir.

Alkoller O-H soğurmasını δ 0.5-5'de biraz geniş bir pik olarak verirler. CCl_4 veya CDCl_3 'de % 5-20'lik çözeltide O-H soğurması δ 2-4'de gözlenir. Moleküller arası hızlı değişmenin keskin ve dar bir pik vermesi beklenir. Fakat değişme sırasında -OH piki genişliğini artırarak yüksekliğini azaltır.

O-H protonlarının değişme hızı aşağıda belirtilen yollarla yavaşlatılabilir.

(i) Alkolün saflığının artırılması veya çözücünün değiştirilmesi normal şartlarda çözücüde veya saf sıvı alkolde asidik safsızlıklar bulunduğu için değişme hızı yüksektir. Çok saf DMSO- d_6 çözücü olarak kullanılırsa (güçlü hidrojen bağı yapan çözücüler) veya alkol çok saf olarak hazırlanırsa değişme hızı azalacağı için O-H protonları α -C-H protonlarıyla eşleşir ve O-H soğurması düşük alan şiddetine kayar.

	CH _{3a}	OH _b		CH _{3a}	CH _{2b}	OH _c
	↓	↘		↙	↓	↘
Çok Saf:	ikili pik	dörtlü pik	CDCl ₃ :	Üçlü pik	dörtlü pik	tek pik
Saf değil:	tek pik	tek pik	DMSO-d ₆ :	Üçlü pik	dörtlü pikin ikili piki	üçlü pik

Alkollerin DMSO-d₆'da alınmış ¹H-NMR spektrumlarında -OH pik çokluğu alkolün primer, sekonder veya tersiyer olduğunu belirtmek için iyi bir delildir. O-H protonu, bu durumda sırasıyla üçlü, ikili ve tek pik verecektir. DMSO-d₆ alkollerin değişme hızını sadece azaltmakla kalmaz. -OH soğurmasını hidrojen bağı oluşturarak seyreltik çözeltilerde düşük alan şiddetine kaydırır.

-OH piki tek pikler arasında şekliyle tanınabildiği gibi tüpteki örnek biraz çözücüyle seyreltilirse, kimyasal kaymasının değişmesi beklenir.

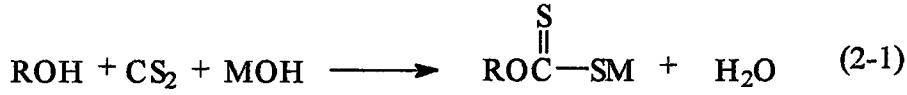
(ii) Sıcaklığın düşürülmesi: Değişme hızı, sıcaklığın düşürülmesiyle azaltılarak O-H protonlarının α -C-H protonlarıyla eşleşmesi sağlanabilir (Acar, 2000).

2.2. Ksantatlar

2.2.1. Ksantatların Elde Edilmeleri

Ksantatlar, karbon disülfür, alkol ve alkalilerin reaksiyon ürünüdür. Üç reaktantın stokiometrik olarak 1:1:1 oranında birleşmesiyle ve su ayrılmasıyla oluşur.

Genel reaksiyon aşağıdaki gibidir.

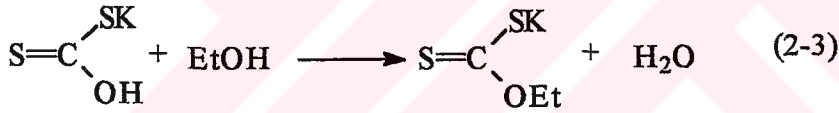
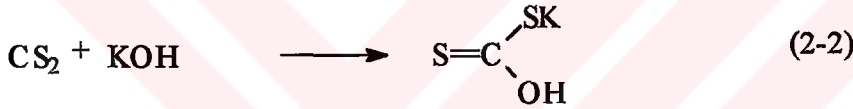


Burada R alkil grubunu, M ise sodyum ve potasyum gibi tek değerlikli metali göstermektedir.

Potasyum etil ksantatın sentezi Foster tarafından yapılmıştır. Bu metotla laboratuvarda primer ve sekonder alkollerin potasyum ve sodyum ksantatları hazırlanabilmektedir. Belirli bir miktarda alınan alkol bir cam balona konur. Sonra potasyum hidroksit (2-1) denkleminde göre hesaplanan miktardan biraz fazlası doygun çözelti içine konur. Balon buz banyosuyla sıcaklık 20°C altında ininceye kadar soğutulur. Karbon disülfür ile potasyum hidroksit arasında hızlı bir ekzotermik reaksiyon olması dolayısı ile bu soğutma işlemi mutlaka yapılmalıdır. Aynı zamanda ksantatlar ısıya karşı duyarlıdır ve termal bozunmaya uğrarlar. Reaksiyon ortamının akışkanlığını sağlamak için karbon disülfürün hesaplanan miktardan biraz fazlası ilave edilir. Karıştırmaya 15 dakika daha devam edilir. Reaksiyon karışımının rengi açık kırmızımsı kahverengi olur. Kırmızımsı renk, alkali metal hidroksit ile karbon disülfürün arasında bir yan reaksiyon olan alkali polisülfürlerin oluştuğunu gösterir. Oluşan katı süzülür. Katı kısım polisülfür safsızlığı içeren kırmızımsı süzüntüden, bir porselen spatül yardımı ile preslenerek iyice ayrılır. Daha sonra hala kırmızımsı safsızlık içeren katı minimum miktarda mutlak asetonda çözülür. Polisülfürler kırmızımsı tabaka şeklinde ayrılırlar, ksantat ise çözünür. Çözünmüş ksantat ihtiva eden çözeltinin rengi koyu sarıdır. Kırmızı ve sarı olan iki faz ayırma hunisi kullanılarak ayrılır. Çöktürücü olarak kullanılan petrol eteri ksantat çözeltisine ilave edilir. Ksantat açık sarı renkli olarak çöker. Süzülür ve petrol eteri ile yıkanır. Bu ürün yine asetonda çözülür ve petrol eterinde çöktürülür. Bu işlem birkaç defa

tekrarlanarak oldukça saf olarak ksantat elde edilir. Çözücü olarak aseton yerine etil alkol, çöktürücü olarak da yine apolar olan dietil eter veya petrol eteri kullanılabilir. Alkali metal ksantatlar elektrolittirler ve bütün polar çözücülerde çözünürler ve apolar çözücülerde ise çökerler. Alkol ve aseton içinde tam olarak karışabilen dietil eter gibi apolar çözücüler, ksantatların oksidasyonu ile oluşan diksantojenleri uzaklaştırmak için kullanılır. Apolar ve nötral moleküler yapıda olan diksantojenler apolar çözücülerde çözünürler (Foster, 1929).

Gomez, yukarıda tanımlanan metoda benzer bir metodu daha önce potasyum izoamil ksantatın sentezinde kullanmıştır. Gomez'in çalışmasının ilginç tarafı ilk olarak ksantat reaksiyonunun kinetiğini çalışmış olmasıdır. Reaksiyon hız sabitlerinin değerleri zannedildiği gibi üç molekülden biri değil, iki moleküllü reaksiyon hızı olduğu tespit edildi. Ksantat oluşumunun iki basamaklı bir reaksiyonla gerçekleştiği Gomez'in yaptığı çalışma ile aydınlatılmış oldu (Gomez, 1916).



Bu adımlardan ilkinin çok hızlı bir reaksiyon olduğu belirlendi. Fakat ikinci adımın toplam reaksiyon hızına etkisinin nasıl olduğu belirlenemedi.

Primer ve sekonder alkollerin ksantatlarının hazırlanmasında Foster'in yukarıda anlatılan metodu kullanılabilir. Bununla birlikte düşük reaktiviteli alkollerin ksantatları aynı metotla hazırlanamazlar. Örneğin tersiyer alkol olması durumunda düşük reaktiviteden dolayı Foster'in metoduyla ksantatlar elde edilemezler.

Rosenstein, tribütil karbinol gibi bir tersiyer alkol, toz haline getirilmiş potasyum hidroksit ve karbon disülfürün stokiometrik oranlardaki karışımı, kaynama noktası civarında geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Reaksiyon ilerlerken önce beyaz renkli alkolat, alkol ve potasyum hidroksitin etkileşmesiyle oluşur. Daha sonra sarı renkli ksantata dönüşerek çöker. Süzme işlemi ile katı ksantat ayrılır. Rosenstein, aynı zamanda sodyum tert-bütil ksantatı hazırlamak için tert-bütil alkol üzerine küçük parçalara bölünmüş metalik

sodyum ilavesiyle sodyum alkolatı hazırlamış ve bunun üzerine karbon disülfür ilave ederek sodyum tert-bütıl ksantatı elde etmiştir (Rosenstein, 1931).

Değişik alkollerin alkali metal ksantatlarının sentezi olan bir başka çalışma Keskyula tarafından yapılmıştır. Bu çalışmanın genel metodu ise, alkol ve potasyum hidroksit üzerine karbon disülfür ilavesidir. Reaksiyon 30-35 °C arasında devam edilir. Oluşan ürün süzülerek ayrılır. İlk olarak ayrılan ksantat birinci fraksiyon olarak adlandırılır. Süzüntü soğutulur ve bir miktar daha ksantat çöker. Bu da ikinci fraksiyon olarak adlandırılır. Çözücünün uzaklaştırılması ile meydana gelen ksantat ise üçüncü fraksiyon olarak adlandırılır. Değişik türdeki alkollerin ksantatlarının sentezinde ilk çöken birinci fraksiyonun en temiz ksantat olduğu anlaşılmıştır. Isıtılarak çözücünün uzaklaştırılmasıyla oluşan ksantat ise termal bazunmalardan dolayı daha çok safsızlık içerir. Ksantatlar flutasyon maddeleri olarak kullanıldıkları zaman safsızlık oranlarının az alması gerekmektedir.

Bu özellikler sıcaklık ve ana çözücünün buharlaşma derecesine bağlıdır. Fraksiyon I in verimi alkol, potasyum hidroksit ve su miktarına bağlıdır. Verim su miktarının düşük olması, alkolün mol oranından biraz fazlasının alınmasıyla daha yüksek olur. En yüksek verim (% 95) bir birim potasyum hidroksit, bir buçuk birim damıtılmış alkolden elde edilmiştir. Toplam verim fraksiyon I, II, III dikkate alındığında % 95-100 arasındadır. Genellikle I. ve II. fraksiyonların buharlaşmasıyla elde edilen ana çözeltide su miktarı fazla olduğu zaman kararlı değildir. Reaksiyon hem cam hem de demir kap içinde yapılabilir. Alkollü potasyum hidroksit yerine sulu potasyum hidroksit kullanılabilir ve ksantat % 75-78 verimle elde edilebilir. Ürünün saflığı %94-99 arasındadır. Bununla birlikte ana çözelti muhtemelen hidrolizden dolayı kararlı değildir. Çözelti içerisinde ksantatın izolasyonu hidrolizden dolayı zordur. Genellikle fraksiyon I'in verimi ve ürünün saflığı diğer fraksiyonlardan daha iyidir. Bu fraksiyon santrifüjle çok iyi ayrılır ve 50-60 °C de kurutulur (Keskyula, 1963).

Sodyum etil ksantat, potasyum etil ksantat gibi hazırlanabilir. Reaksiyon alkol ve karbon disülfürün, bir mol sodyum hidroksite karşılık biraz fazlası alınarak yapılır. Alkol içinde homojen sodyum hidroksit çözeltisi ilk önce hazırlanır. Karbon disülfür sıcaklık 30-35 °C'yi geçmeyecek şekilde damlatılır. Karbon disülfürün ilavesinden sonra karışımda katılar oluşuncaya kadar karıştırılır. Sonra katı kısım süzülür ve açık havada 24 saat 15-20 °C'yi geçmeyecek şekilde ince bir tabaka şekline getirilerek kurutulur. İki üç gün de 70

$^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulur. Bu yolla %80-90 sodyum ksantat içeren ürün, %90-95 verimle elde edilir. Benzen ve karbontetraklorür gibi seyreltici maddelerin yanında 10-20 $^{\circ}\text{C}$ arasında daha iyi verimle elde edilebilir. Fakat çözelti kaybı göz önünde bulundurulmalıdır.

Keskyula, yüksek karbonlu alkollerin çoğunun ksantatların yüzde verimlerini hesapladı. Toz alkali ve karbon disülfür ile alkollerin aynı aynı etkileştirilmesiyle bazı alkollerin ksantatlarını hazırladı. Primer alkoller, özellikle yan zincir içerenlerin hemen hemen tamamı reaksiyona girerken, sekonder alkoller ise kolayca reaksiyona girmezler. Eğer alkol, su veya parçalanma ürünü olarak alkol türevleri gibi doymamış bileşikler içeriyorsa reaksiyon ksantat oluşumuyla bitmez. Bu nedenle alkoller kullanılmadan önce iyice saflaştırılması gerekir. Tersiyer alkoller yalnız yukarıda anlatıldığı gibi Rosenstein'ın metoduyla yüksek sıcaklıklarda reaksiyon verir. Verim, polisülfürlerin ve tiyokarbonatların oluşması dolayısı ile düşüktür. Alkolatlar, potasyum hidroksit ve sodyum hidroksitten daha iyi reaksiyon verirler. Potasyum ksantatlar 2-3 gün açık havada 30-70 $^{\circ}\text{C}$ de bozunmaksızın kurutulabilir. Fakat sodyum ksantatlar ana çözeltiyi kuvvetli absorbe ederler ve ısı ile kurutulmaya başlandığı zaman kolayca bozunurlar. Sodyum ksantatlar 60 $^{\circ}\text{C}$ de 7-15 günde sıcaklığın dikkatli bir şekilde artırılmasıyla kurutulabilirler. Bu sıcaklığın üzerine çıkılırsa kendiliğinden termal bozunma başlar. Alkolün veya suyun fazlasının ilavesiyle reaksiyon kolaylaşır. Daha fazla ürün meydana gelir. Fakat suyun fazlasının ilavesi ksantatların hidroliz olmalarına neden olur. Ayrıca ana çözeltiden alkolün geri kazanımı çok zordur. Aynı alkol tekrar ksantat eldesinde kullanılamaz. Çünkü içerisinde safsızlıklar mevcuttur ve bu safsızlıklardan alkolü arandırmak oldukça zordur. Genellikle, bu sebepten dolayı potasyum hidroksit, alkol ve karbon disülfürün mol oranları birebir alınır.

2.2.2. Ksantatların Saflaştırılması

Genellikle ksantatlar mineral flutasyon ve fungusid gibi teknik kullanımları için Foster'ın metoduyla sentezlenir. Ticari ksantatlar %90-96 ıktır ve içinde az miktarda yan reaksiyonlar sonucu oluşan polisülfürler, ksantatların oksidasyonu sonucu oluşan diksantojenler ve diğer sülfür bileşikleri vardır. Bu safsızlıkların giderilmesi ve %99-100 safsızlık elde edilmesi ksantatlar üzerindeki standart çalışmaların ve ileri çalışmaların temelini teşkil eder. Ksantatların labaratuvarında analitik reaktif olarak kullanılabilmesi için oldukça saf olması gerekir. Bütün yan reaksiyon ürünlerinden ksantatların temizlenmesi ve

elde edilen ksantatların %99-100 safsızlıkta olabilmesi için uygun olan saflaştırma metodu Dewitt ve Roper tarafından geliştirilmiştir (Dewitt ve Roper, 1932). Bu metot alkali metal ksantatlarının laboratuvarında saflaştırılması için oldukça uygun bir metottur. Bu işlem şu şekildedir.

100 g saf olmayan ksantat bir su banyosunda 1000 ml sıcak asetonda (40 °C) çözülür ve birkaç dakika karıştırılır. Katının çoğu çözünür, ve çok az bir kısmı da çözünmeyebilir. Ticari ksantatlar safsızlıktan dolayı süspansiyon oluşturabilir. Katı kısım sıcak su hunisi vasıtasıyla süzülür ve atılır. Soğuk süzüntü 4000 ml benzenle yavaş yavaş ilave edilir ve karıştırılır. Çökelek trompta Buchner hunisiyle süzülür. Bu çökelek 500 ml asetonda çözülür ve 5000 ml petrol eterinde karıştırılmaksızın hızlı bir şekilde ilave edilir. Çökelek böylece geri kazanılır. Buchner hunisinden tekrar süzülür ve 50 ml petrol eteri ile yıkanır. Bu çökelek daha sonra içerisinde kurutucu olarak konsantre sülfürik asit ve petrol eterini absorplaması için, az miktarda 15-20 g civarında saat camı üzerinde ısıtılmış aktif odun kömürü içeren desikatöre konur. 1 mm Hg basınçta en az 12 saat kurutulur. Bu zaman sonunda asit ve odun kömürü değiştirilir ve ksantat vakumda saklanır. Saf ürün, kokusuz açık krem rengi veya açık sarı renkli, suda çözünen seyreltik çözeltisi renksiz bir maddedir. Dewitt ve Roper ksantatın saflığını incelediler ve ksantat içindeki kükürt yüzdesini teorik olarak % 39,98 deneysel olarak %40,01 olarak buldular. $200 \pm 0,3$ °C'de de bozunmaya başladıklarını tespit ettiler.

Saf ksantat dietil eterde saklanabilir. Laboratuvarında kullanılacağı zaman ihtiyaç kadının eteri vakumda veya azot atmosferinde uzaklaştırılarak kullanılabilir.

Ksantatlar kısa zaman aralığında açık havada bulundurulabilir. Bununla birlikte karbon disülfüre benzeyen kötü naohş koku ve renkte bir koyulaşma meydana gelirse bu ksantatın bazunmaya başladığının bir işaretidir. Genellikle ksantatların bazunması organosülfür bileşiklerine dönüşmesi şeklinde olur. Bu maddeler de oldukça kötü kokulu maddelerdir. Benzer durum sulu çözeltisi içindeki ksantatlar için de geçerlidir. Sulu çözeltilerinde ise hidroliz ve oksidasyonu söz konusudur. Katı ksantatların bazunmaları genellikle ısı etkisiyle olur. Ksantatların termal bozunmaları ilk olarak 1911 de Hebert tarafından çalışılmıştır. Fakat ksantatların kalitatif analizi, ürünlerin bazı bazunma ürünleri içermesinden dolayı daha karmaşıktır (Hebert, 1911). Ayrıca atmosferdeki oksijenden dolayı çeşitli bozunma ürünleri meydana gelebilir. Bunlar genellikle diksantojenler,

alkoller, elementel kükürt, dialkil ksantatlar, merkaptanlar, merkaptitler ve metalik sülfürlerdir.

Potasyum ksantatların termal bozunmaları detaylı olarak gaz kromatografisi ve termal analiz (DTA) ile Tyden tarafından çalışılmıştır. Bozunma ürünleri iki cam kolon üzerinde 7,15 g embacel ve 16,5 g silikajel üzerine %15 dinonilftalat ilavesiyle kromatografik analizi yapılarak tayin edildi. Silikajel kolonu üzerindeki hidrokarbon ise etilen, asetilen ve propandır (Tyden,1966).

2.2.3. Ksantat Kompleksleri

Geçiş metal ksantatlarının özellikleri ile ilgili literatür oldukça az olmasına rağmen bu alandaki çalışmalar son 20 yılda artmıştır. Demir, nikel ve kobalt ksantatların spektroskopik çalışmaları yapılmıştır (Isvoranu-Panait,1964; Sheka, 1956; Korenman, 1957). Fe^{3+} : ksantat; Co^{3+} : ksantat oranı 1:3 iken Ni^{2+} : ksantat oranı 1:2 dir. Cu^{2+} , Cu^{+} indirgenirken Fe^{3+} ve Co^{3+} bir alt oksidasyon basamağına indirgenmemesi şaşırtıcı bir sonuçtur. Ortalama kararlılık sabitleri anılan sıraya göre demir ve nikel ksantatlar için $4,36.10^{-9}$ ve $2,08.10^{-9}$ dur.

Bakır ksantatlar bakır atomunun değişken ve kararsız oksidasyonu nedeniyle büyük dikkat çekmektedir. Bir ksantat çözeltisi bakır tuzuyla reaksiyona sokulduğu zaman ilk olarak koyu kahverenkli kuprik ksantat oluşur. Fakat bu ürün kararlı değildir ve hemen koyu sarı renkli kupro bileşiğine dönüşür. Aynı zamanda da yan ürün olarak diksantojen oluşur. Ürünün tamamı kolloidal haldedir. Kolloidal kısım santrifüj yapılarak ayrılır. De Plaza kupro ksantatın iki şeklini tanımlamıştır. Bunlardan biri kırmızı, diğeri sarı renklidir. De Plaza kupro ksantatı, potasyum izobutil ksantat ile bakır sülfat çözeltisinin reaksiyonundan elde etmiştir. Çökelek ardarda su, alkol, benzen ve karbontetraklorür gibi apolar çözücüler ile yıkanır. Sarı kupro ksantat soğukta tüm organik çözücülerde az çözünür. Sıcak organik çözücülerde ise, özellikle kloroform, karbon disülfür ve benzende çok çözünür. Soğukta sarı renkli olan çözeltiden ayrılır, sıcakta yeniden orijinal rengi ortaya çıkar. Piridin, kırmızı renkli bileşiği sarı renkli bileşiğe dönüştürür. Kısa zaman sonra sarı kristallerden kırmızı bir çözelti oluşur. Kırmızı yapı amorf özelliktedir ve suda çözünmez.

Geçiş metal ksantatlarının çoğu piridinle kompleks verirler. Piridinle olan kompleksleri Dubsky ve Delepine yaptıkları çalışmalarda açıklamışlardır. Ferrik ksantat

3:1 oranında kompleks verirken, kurutuldukları zaman kristaller piridini kaybederler ve eski haline ferrik ksantata dönerler. Kobalt ve krom kompleksleri piridinde kolayca çözünürler. Fakat piridinle kompleks vermezler. Nikel ve çinko ksantatlar iki mol piridinle kompleks oluşturmalarına rağmen demirinki kadar kararlı değildirler. Bakır(I) ksantatla birebir 1:1 kompleks verirler.

Civa ve kurşun ksantatlar şelatlaşmış kompleks yapısında değildirler. Son yıllarda ksantat komplekslerinin yapı aydınlatma çalışmaları artmıştır. Molibdenyum ksantatların çalışmaları Pilipenko tarafından yapılmıştır. III ve IV değerlikli molibdenyum tuzları ksantatlarla kompleks vermezler. Ancak V ve VI değerlikli molibdenyum tuzları ksantatlarla kompleks verirler. V değerlikli molibdenyum ile 1:3, VI değerlikli molibdenyum ile de 1:2 oranında kompleks verirler. Yalnız VI değerlikli molibdenyum ile oluşan kompleks asit çözeltisi içerisinde olduğundan kararlı değildir. Buradan anlaşıldığı gibi ksantatlar sadece V değerlikli molibdenyumla kararlı kompleksler oluştururlar (Pilipenko,1951).

Etil ve izopropil ksantatların uranyum ile kompleksleri $KUC_nH_{2n-3}O_5S_6$ şeklindedir (Zinaro,1956). Bu kompleksler $35^\circ C$ nin üzerinde bozunurlar. Alkol ve asetonda kolayca çözünürler. Fakat apolar çözücülerde çözünmezler. Bundan dolayı katı kompleksin yapısını aydınlatmak ve spektral verilerini almak zordur. Xan: ksantat olmak üzere $UO_2(Xan)_2$ kompleksin yapısı etil alkol çözeltisi içerisinde önerilmiştir.

Ksantatlarla kadmiyum iyonu arasındaki kompleksleri Yumasaki ve Nanjo tarafından çalışılmıştır. Kadmiyum etil ksantat üzerine potasyum etil ksantatın aşırısının ilavesiyle yapılan polarografik çalışmalar dört koordineli kompleks anyon $[Cd(EtX)_4]^{2-}$ yapısını ortaya çıkarmıştır. Potasyum etil ksantat kadmiyum iyonunun aşırısı ile muamele edildiği zaman 1:1 kompleksi oluşur ve yapı $[Cd(EtX)]^+$ şeklindedir. Spektrometrik metotla kararlılık sabiti $1,8.10^{-4}$ bulunmuştur. Kadmiyum kompleksi asidik ortamda bozunmaktadır (Yumasaki, 1966; Nanjo, 1967).



Kalsiyum, stronsiyum ve baryum gibi toprak alkali ksantatların çözünürlükleri potasyum ve sodyum ksantatlarinkinden daha azdır. Fakat kuvvetli elektrolittirler. Potasyum ve sodyum ksantatların sentez yöntemi ile sentezlenebilirler. Talyum, indiyum

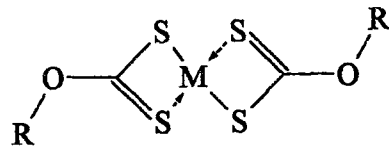
galyum gibi III. Grup elementlerin ksantatları da çalışılmıştır. III. Grup bu elementlerin nitrat tuzlarının eşdeğer miktarıyla potasyum ksantatların reaksiyonundan çözünürlükleri az olan kompleksler elde edilmiştir. Alüminyum ksantatlar kararlı değildirler ve hızlı bir şekilde hidroliz olurlar (Anderson, 1950; Sutton, 1950, 1951; Delepine, 1951).

Ağır metaller de ksantatlar ile kompleksler vermektedirler. Fakat geçiş metal ksantatların kararlılıkları ve sudaki çözünmezlikleri daha fazladır. Ağır metal tuzlarının sudaki çözeltileri ve sodyum veya potasyum ksantatların çözeltilerinin iki basamaklı bozunmasıyla çökelek oluşur. Çok iyi derecede saf ağır metal ksantatları elde etmek için çökelek azot atmosferinde süzülmalıdır. Nemli ortamda ağır metal ksantatları oluştuktan sonra bozunmaya karşı oldukça dayanıksızdırlar. Özellikle oksijen ve karbondioksitli ortamda bozunma hızlanmaktadır. Çökelek, soğuk ve oksijeni uzaklaştırılmış su ile yıkanmalıdır. Polar olmayan benzen ve petrol eteri gibi çözücülerle yıkayarak diksantojenler ortamdaki uzaklaştırılır.

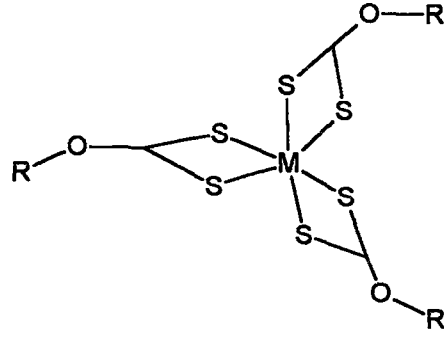
2.3. Çalışma İle İlgili Literatürde Yapılan Kompleksler

Ksantat bileşiklerinin metal kompleksleri ile ilgili literatürde çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Burada, yapılan çalışmalardan bazı örnekler üzerinde durulmuştur.

Watt ve McCormic, 1965 yılında yapmış oldukları çalışmada metil ve etil ksantatların Pt(II), Pd(II), Ni(II), Cr(III) ve Co(III) komplekslerini sentezleyip, yapılarını karakterize etmişlerdir. Elde edilen 2 değerlikli Pt(II), Pd(II) ve Ni(II)'nin komplekslerinde metal:ligand oranının 1:2, 3 değerlikli olan Cr(III) ve Co(III)'ün komplekslerinde metal:ligand oranı 1:3 olduğu bulunmuştur. Kompleksler sulu ortamda yapılmış ve vakumda kurutulmuştur (Watt ve McCormic, 1965; Vogel, 1956). Komplekslerin yapıları ise aşağıda gösterilmiştir.



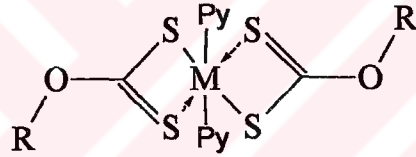
R: CH₃, C₂H₅ M: Pt(II), Pd(II), Ni(II),



R: CH₃, C₂H₅

M: Co(III) ve Cr(III)

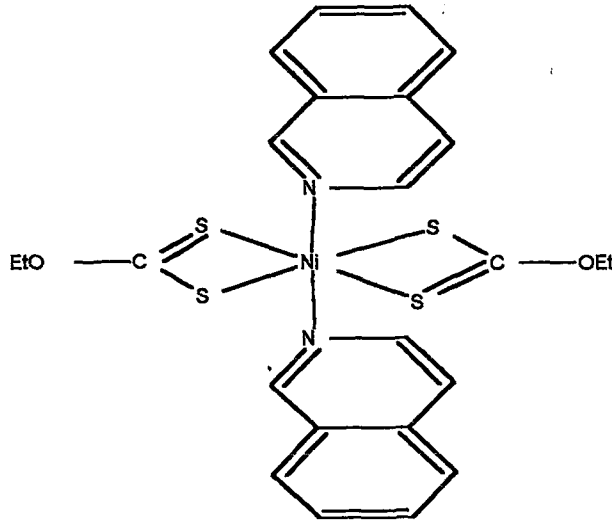
Coucovanis ve Fackler, 1967 yılında yapmış oldukları çalışmada önce diyamanyetik olan kara düzlem nikel(II)etilksantatı literatüre göre sentezlemişler daha sonra piridin ile muamele ederek paramanyetik bis(etilksantato)bis(piridin)nikel(II) oktehdral kompleksini sentezlemişlerdir (Coucovanis ve Fackler, 1967).



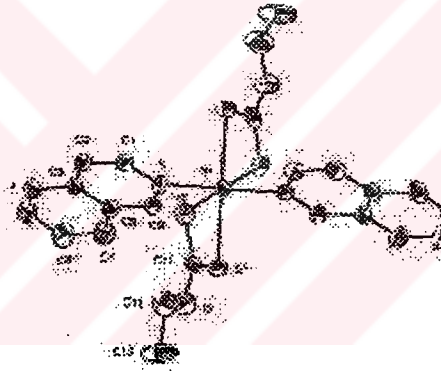
Oktehdral nikel(II) komplekslerini metoksi etilksantat ve etoksietilksantat ile piridine ilaveten β -pikolin, γ -pikolin, 3,5-lutidin, 3,5-dikoloropiridin, izokinolin, 1,10-fenantrolin 2,2'-iminodipiridin ve 2,2'-dipridil ile Mohammed ve arkadaşları da çalışmışlardır (Mohammed ve diğ., 1985).

Xiong ve arkadaşları bis(etilksantato)bis(1,10-fenantrolin)nikel(II) kompleksinin tek kristalini elde ederek kristal yapısını çalışmışlardır (Xiong ve diğ., 1996).

Kompleksin yapısı ve ORTEP diyagramı aşağıda verilmiştir.



Bis(etilksantato)bis(1,10-fenantrolin)nikel(II) kompleksinin molekül yapısı

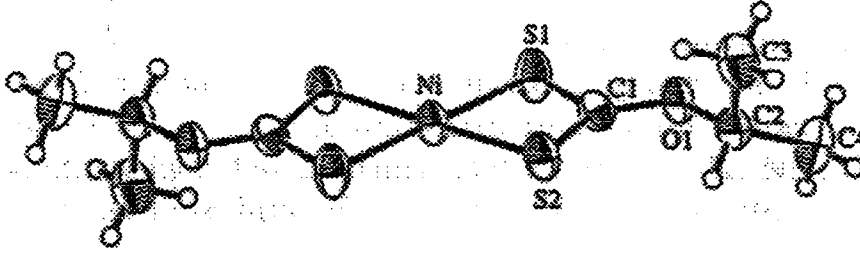


Bis(etilksantato)bis(1,10-fenantrolin)nikel(II) kompleksinin ORTEP diyagramı

Tiekink de son yıllarda ksantat komplekslerinin kristalografisi konusunda yoğun olarak çalışmıştır. Yapmış olduğu bir çalışmada bis(O-*n*-propilksantato)nikel(II) ve bis(O-*i*-propilksantato)nikel(II) komplekslerinin tek kristallerini elde ederek kristal yapısını belirlemiştir. (Cox ve Tiekink, 1996).

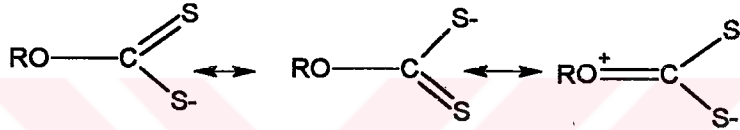


Bis(O-*n*-propilksantato)nikel(II)'nin ORTEP diyagramı

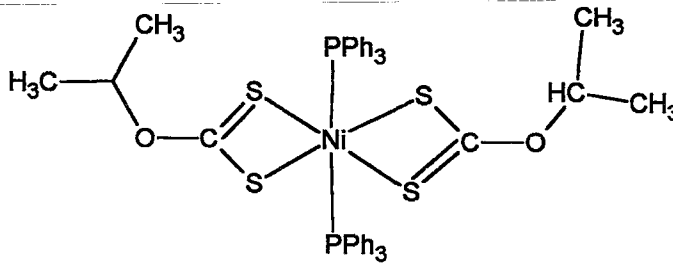


Bis(O-i-propilksantato)nikel(II)'nin ORTEP diyagramı

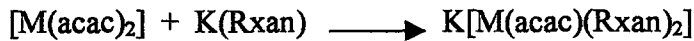
X -Işınları çalışmaları ve diğer spektroskopik çalışmalar, gerek potasyum ve sodyum ksantatların gerekse, komplekslerinin 3 farklı rezonans yapısında olduğunu göstermektedir.



Trávniček ve arkadaşları Ni(II) izopropil ksantata fosfor donor atomlu ligandlar bağlamışlar ve yapılarını X-ışınları ile tayin etmişlerdir. Fosfor ligandları olarak trifenilfosfin, tris(2-siyanoetil)fosfin ve 1,1,1-tris(difenilfosfino-metil)etan kullanmıştır. Ayrıca Trávniček son yıllarda kompleks senteziyle ilgili çalışmalar da yapmıştır (Trávniček ve diğ., 1997).

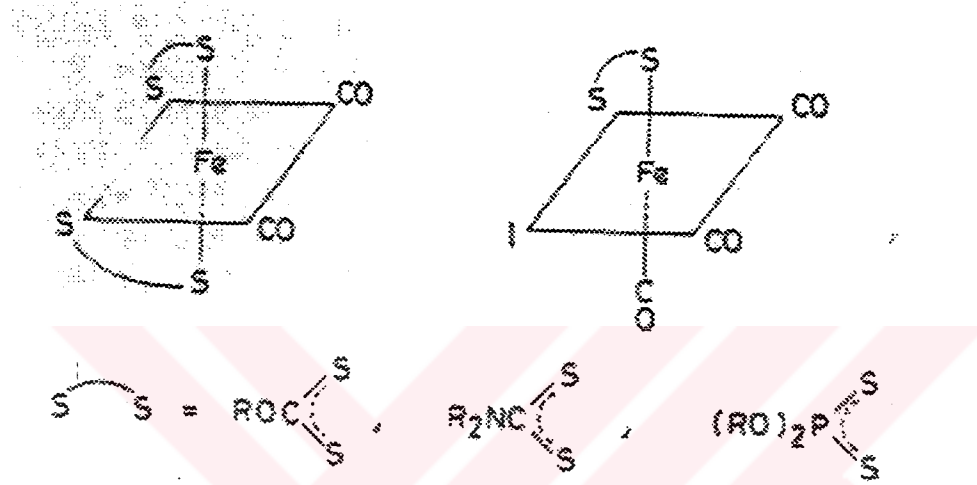


Bu yapıdaki kompleksleri Zn(II)ksantatlar da vermektedir. Fakat Co ve Cu ksantatlar vermemektedir. Ksantatların Co(II) kompleksleri de Co(III) de olduğu gibidir. Fakat metal ligand oranı 1:2 alınır. Co(II) ile yapılan bir çalışmada ksantatlarla asetilasetonatin karışık kompleksleri yapılmıştır(Aly ve diğ., 1989).

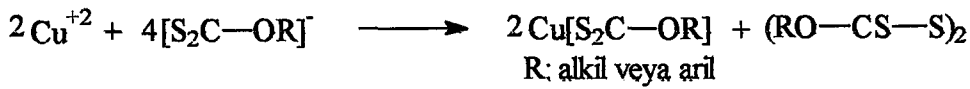


acac: asetilasetonat; Rxan; ksantat

Takács ve Markó demir(II)karbonil içeren ksantat komplekslerini sentezlemişlerdir. Argon atmosferinde gerçekleştirilen bu çalışmada önce $\text{Fe}(\text{CO})_5$, iyotla etkileştirilerek $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ elde edilmiş, sonra ksantat ilavesi ile kompleks oluşturulmuştur (Takács ve Markó, 1984).



Bakır ile yapılan kompleksler ise diğerlerinden farklılık arz etmektedir. Gerek CuCl veya CuBr ile yapılan kompleksler olsun gerekse CuSO_4 ile yapılan kompleksler olsun, her ikisinde de Cu(I) ksantatlar oluşmaktadır. Cu(II) ile yapılan komplekste Cu(I) 'e indirgenirken ligandın iki mol'ü de diksantojene dönüşmektedir. Reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir. Yapı genellikle $\text{Cu(I)(ksantat)CuCl}$ şeklinde olmaktadır. Bununla birlikte başka yapılar da oluşabilmektedir (Victoriano ve diğ., 1996).



2.4. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Ksantatlar ve ksantat kompleksleri gerek teknolojiye gerekse sağlık alanında ve tarımda geniş uygulama alanlarına sahiptir. Teknolojik alanda özellikle maden mühendisliği dalında flotasyon işlemlerinde sıkça kullanılmaktadır. Kauçuğun

vulkanizasyonunda hızlandırıcı (aselator) olarak kullanılmaktadır. Ayrıca selüloz ksantatlar vizkon rayon üretiminde kullanılmaktadır. Biyolojik aktif özellik taşımalarından dolayı kanser araştırmalarından hiv virüsü ne kadar bir çok çalışma yapılmaktadır. Özellikle antifungal ve antibakteriyel özellik göstermektedirler. Ayrıca ksantat türevlerinden olan esterleri antiwaer, antikrosif ve yağlayıcı (lubrikant) özellik göstermektedirler. Ayrıca organik kimya da alken ve izosiyanat sentezlerinde de kullanılmaktadırlar.

LⁿK olarak kısaltılan ksantat temelinde dayalı ligandların sentezi dört basamakta gerçekleştirilmiştir. Birinci basamakta, 1,3-dikloro-2-propanol, epiklorhidrin hidroklorik asitle, etkileştirilerek sentezlenmiştir.

İkinci basamakta, 1,3-dikloro-2-propanol ile heterosiklik sekonder aminler olan, piperidin, pirolidin, morfolin, 2-metilpiperidin, 4-metilpiperidin, N-metilpiperazin reaksiyona sokularak, yerdeğiştirme reaksiyonu neticesinde dtersiyer aminli alkoller sentezlenmiştir. Bunlar 1,3-dipiperidino-2-propanol, 1,3-dipirolidino-2-propanol, 1,3-dimorfolino-2-propanol, 1,3-di(2-metilpiperidino)-2-propanol, 1,3-di(4-etilpiperidino)-2-propanol, 1,3-di(N-metilpiperazino)-2-propanol bileşikleridir. Uygun çözücülerde potasyum metali ile etkileştirilerek potasyum tuzları elde edilip üzerine de karbon disülfür ilavesiyle ksantat tuzları elde edilmiştir. Elde edilen ksantat tuzları uygun çözücülerde kristallendirilmiştir. Oldukça saf olarak elde edilen ksantat tuzları sulu ortamda Co(II), Ni(II) ve Cu(II) tuzları ile kompleksleri yapılmıştır. Kompleksler vakumda kurutularak desikatörde saklanmıştır.

Çalışma esnasında elde edilen ara ürünler, ksantatlar ve komplekslerin yapıları, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopisi, magnetik susseptibilite ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Araç, Gereçler ve Kimyasal Maddeler

Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, soğutucular, damlatma hunileri, huniler, erlenmayerler, beherler, pipetler, sinterli süzgeçler ve kılcal borular

Magnetik ve mekanik karıştırıcılar

Vakum pompası ve su trompu

Soğutucu olarak; su-buz banyoları, -85 °C'ye kadar soğutulmuş etil alkol, sıvı azot, Juloho F T 401 model kriyostat

Argon gazı (Habaş,%99,99 saflıkta)

Erime noktası tayin cihazı (Gallenkamp)

Vakum pompası kullanıldı.

Reaktif olarak Merck Marka; Epiklorhidrin, trietilamin, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HCl, piperidin, pirolidin, morfolin, 2-metilpiperidin, 4-metilpiperidin, N-metilpiperazin, metalik potasyum, metalik sodyum, benzofenon, NaCl, karbon disülfür.

Çözücü olarak: Dietil eter, DMSO, THF, DMF, asetonitril, (Merck), kloroform, diklorometan, metanol, etanol, toluen, petrol eteri, n-hekzan (Birpa),

Kurutma için, P_2O_5 , susuz MgSO_4 , susuz CaCl_2 (Merck) kullanıldı.

3.2. Spektroskopik Çalışmalar

Sentezlenen bileşiklerin yapıların aydınlatılabilmesi için IR, NMR, magnetik susseptibilite, AAS ve elementel analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır. Bileşiklerin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları 90 MHz JEOL FX 90 ve 400 MHz BRUKER DPX-400, High Performance Digital FT-NMR (TÜBİTAK ATAL'da) cihazlarıyla $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ iç standart maddeleri kullanılarak başlangıç ve ara maddeler CDCl_3 'de ligand ve kompleksler DMSO- d_6 'da alınmıştır. IR spektrumları MATTSON 1000 FT-IR Spektrometresi ile sıvılar NaCl penceresinde, katılar ise KBr ile disk haline getirilerek alındı. Elementel analizleri Leco 932 CHNSO Mikroelementel analiz cihazıyla yapıldı. Komplekslerin magnetik özelliklerini belirlemek için Sherwood marka magnetik susseptibilite (Model MK1) cihazı kullanıldı. Kompleksteki metal oranını bulmak için AAS ile analizleri yapıldı. Cihazlarla ilgili çalışmalar Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde gerçekleştirildi.

3.3. Saflaştırma

Deneylerde kullanılan bütün çözücüler ve diğer kimyasal maddeler literatürde belirtildiği şekilde saflaştırıldı (Erdik, 1997).

3.3.1. Dietil Eter

Eterdeki başlıca safsızlıklar su, etanol ve peroksit olabilir. Bir miktar eteri aynı hacimde %2 KI ve birkaç damla seyreltik HCl ile çalkalamakla ele geçen karışım nişasta çözeltisi ile bir renk verirse eterde peroksit olduğu anlaşılır. Peroksitleri eterden uzaklaştırmak için 60 g FeSO_4 , 6 cm^3 derişik H_2SO_4 ve 110 cm^3 su ile elde edilen çözeltinin 20 cm^3 'ü 1 L eter ile çalkalandı. Daha sonra karışım süzülerek süzüntünün herbir litresine 3 g Na preslendi. Atmosfer basıncında destillenip mutlak eter olarak reaksiyonlarda kullanıldı.

3.3.2. Metanol

Metanol, CaO ile birlikte geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra destile edildi. Çok saf metanol elde etmek için geri soğutucu takılı, 2 litrelik dibi yuvarlak bir balona, 5 g Mg, 0.5 g I_2 ve 70 g CaO üzerinde destillenmiş metanol konuldu. İyodun rengi gidene kadar kaynatıldı. Sonra CaO üzerinde destillenmiş 900 cm^3 metanol katılarak yarım saat daha kaynatıldı. Atmosfer basıncında destile edildi.

3.3.3. Etanol

Ticari alkolden mutlak alkol hazırlamak için saf CaO bir elektrik fırnında 6 saat 900 °C 'de ısıtıldı. 1 L ticari alkole 250 g CaO ilave edildi. Geri soğutucu altında 6 saat kaynatılarak bir gece dinlenmeye bırakılarak damıtıldı.

3.3.4. Toluen

1 L'lik balona bırakılan tolue, adi destilasyon ile saflaştırıldı. Daha sonra metalik Na üzerinden tekrar damıtılarak saklandı.

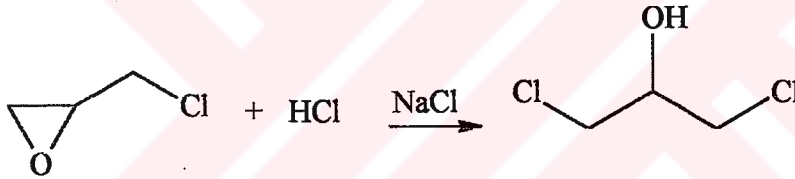
3.3.5. Tetrahidrofuran (THF)

Tetrahidrofuran dibi yuvarlak bir cam balona konuldu. Balona küçük parçalar halinde Na ve az miktarda benzofenon katıldı. Geri soğutucu altında argon atmosferinde mavi renk oluşana kadar kaynatıldı. Mavi renk oluşuktan sonra destile edildi.

3.4. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

3.4.1. 1,3-Dikloropropan-2-ol'ün Sentezi

2 L'lik 3 ağızlı bir reaksiyon balonuna bir mekanik karıştırıcı, bir damlatma hunisi, diğer ucuna da termometre takıldı. Balona 300 ml saf su, 500 ml %35 'lik HCl ve 39 g NaCl ilave edildi ve karıştırılmaya başlandı. Bu karışıma (276 ml, 325 g, 3,52 mol) epiklorhidrin 1-2 saatte damla damla sıcaklık 35 °C yi geçmeyecek şekilde ilave edildi. Daha sonra 30 °C'de 24 saat karıştırıldı. Madde ayırma hunisine alınarak diklormetan ile ekstrakte edildi. 1,3-dikloropropan-2-ol 175 °C damıtıldı. Verim 259 g % 57.

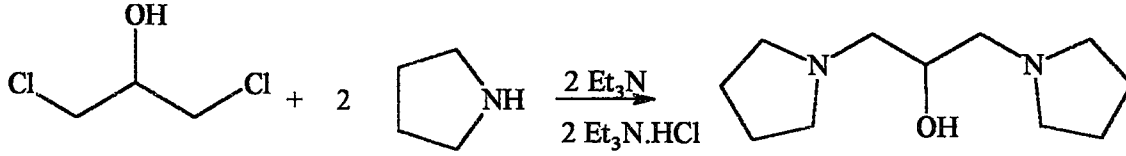


3.4.2. 1,3-Dikloropropan-2-ol'ün Sekonder Aminler ile Reaksiyonları

3.4.2.1. 1,3-Dipiperidinopropan-2-ol'ün Sentezi (1)

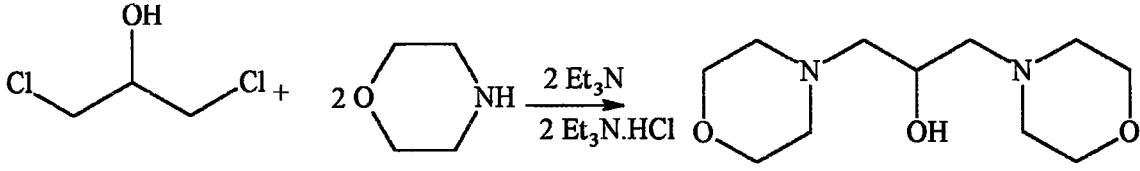
250 ml'lik bir reaksiyon balonuna bir geri soğutucu, bir termometre ve bir de damlatma hunisi takıldı. Balona 0,2 mol (17,03 g) piperidinin 100 ml toluendeki çözeltisi ile 0,2 mol (20,238 g) trietilamin konuldu. Balon ısıtıcılı magnetik karıştırıcı ile hem ısıtılıp hem de karıştırılmaya başlandı. Çözelti ortamı kaynamaya başlayınca damlatma hunisine konan 0,1 mol (12,9 g) 1,3-dikloropropan-2-ol'ün 10 ml toluendeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyona 8 saat daha devam edildi. Daha sonra bir gece soğumaya bırakıldı. Oluşan trietilamin tuzu süzüldü. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan 1,3-dipiperidinopropan-2-ol vakum destilasyonu ile 2 mm Hg'de 135 °C'de saflaştırıldı. Verim 16 g % 70,67.

ısıtılıp hem de karıştırılmaya başlandı. Çözelti ortamı kaynamaya başlayınca damlatma hunisine konan 0,1 mol (12,9 g) 1,3-dikloropropan-2-ol'ün 10 ml toluendeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyona 6 saat daha devam edildi. Daha sonra bir gece soğumaya bırakıldı. Oluşan trietilamin tuzu süzüldü. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan 1,3-dipirrolidinopropan-2-ol vakum destilasyonu ile 2 mm Hg'de 122 °C'de saflaştırıldı. Verim 15,5 g % 78,14.



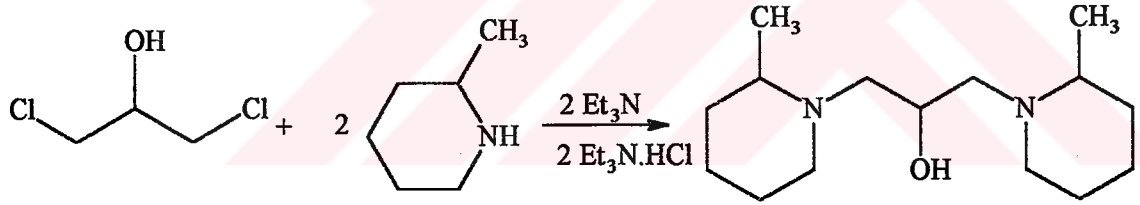
3.4.2.3. 1,3-Dimorfolinopropan-2-ol'ün Sentezi (3)

250 ml'lik bir reaksiyon balonuna bir geri soğutucu, bir termometre ve bir de damlatma hunisi takıldı. Balona 0,2 mol (17,424 g) morfolinin 100 ml toluendeki çözeltisi ile 0,2 mol (20,238 g) trietilamin konuldu. Balon ısıtıcılı magnetik karıştırıcı ile hem ısıtılıp hem de karıştırılmaya başlandı. Çözelti ortamı kaynamaya başlayınca damlatma hunisine konan 0,1 mol (12,9 g) 1,3-dikloropropan-2-ol'ün 10 ml toluendeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyona 8 saat daha devam edildi. Daha sonra bir gece soğumaya bırakıldı. Oluşan trietilamin tuzu süzüldü. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan 1,3-dimorfolinopropan-2-ol vakum destilasyonu ile 2 mm Hg'de 132 °C'de saflaştırıldı. Verim 19 g % 82,50.



3.4.2.4. 1,3-Di(2-metilpiperidino)propan-2-ol'ün Sentezi (4)

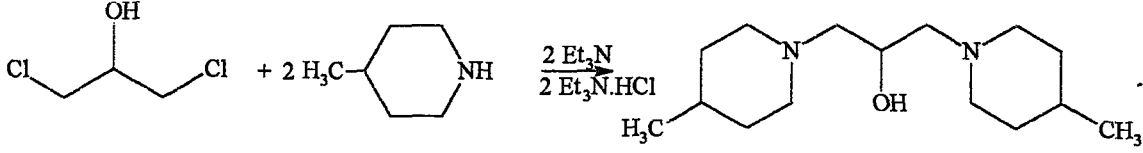
250 ml'lik bir reaksiyon balonuna bir geri soğutucu, bir termometre ve bir de damlatma hunisi takıldı. Balona 0,2 mol (19,836 g) 2-metilpiperidin 100 ml toluendeki çözeltisi ile 0,2 mol (20,238 g) trietilamin konuldu. Balon ısıtıcılı magnetik karıştırıcı ile hem ısıtılıp hem de karıştırılmaya başlandı. Çözelti ortamı kaynamaya başlayınca damlatma hunisine konan 0,1 mol (12,9 g) 1,3-dikloropropan-2-ol'ün 10 ml toluendeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyona 24 saat daha devam edildi. Daha sonra bir gece soğumaya bırakıldı. Oluşan trietilamin tuzu süzüldü. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan 1,3-di(2-metilpiperidino)propan-2-ol vakum destilasyonu ile 2 mm Hg'de 154 °C'de saflaştırıldı. Verim 12,75 g % 50,11.



3.4.2.5. 1,3-Di(4-metilpiperidino)propan-2-ol'ün Sentezi (5)

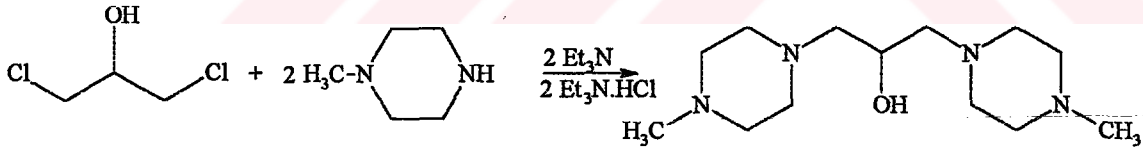
250 ml'lik bir reaksiyon balonuna bir geri soğutucu, bir termometre ve bir de damlatma hunisi takıldı. Balona 0,2 mol (19,836 g) 4-metilpiperidin 100 ml toluendeki çözeltisi ile 0,2 mol (20,238 g) trietilamin konuldu. Balon ısıtıcılı magnetik karıştırıcı ile hem ısıtılıp hem de karıştırılmaya başlandı. Çözelti ortamı kaynamaya başlayınca damlatma hunisine konan 0,1 mol (12,9 g) 1,3-dikloropropan-2-ol'ün 10 ml toluendeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyona 24 saat daha devam edildi. Daha sonra bir gece soğumaya bırakıldı. Oluşan trietilamin tuzu süzüldü. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan 1,3-di(4-

metilpiperidino)propan-2-ol vakum destilasyonuyl 2 mm Hg'de 158 °C'de saflaştırıldı. Verim 15 g % 58,96.



3.4.2.6. 1,3-Di(N-metilpiperazino))propan-2-ol'ün Sentezi (6)

250 ml'lik bir reaksiyon balonuna bir geri soğutucu, bir termometre ve bir de damlatma hunisi takıldı. Balona 0,2 mol (20,034 g) N-metilpiperazin 100 ml toluendeki çözeltisi ile 0.2 mol (20,238 g) trietilamin konuldu. Balon ısıtıcılı magnetik karıştırıcı ile hem ısıtılıp hem de karıştırılmaya başlandı. Çözelti ortamı kaynamaya başlayınca damlatma hunisine konan 0,1 mol (12,9 g) 1,3-dikloropropan-2-ol'ün 10 ml toluendeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyona 16 saat daha devam edildi. Daha sonra bir gece soğumaya bırakıldı. Oluşan trietilamin tuzu süzöldü. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan 1,3-di(N-metilpiperazino)propan-2-ol vakum destilasyonuyl 2 mm Hg'de 158 °C'de saflaştırıldı. Verim 16 g % 62,40.

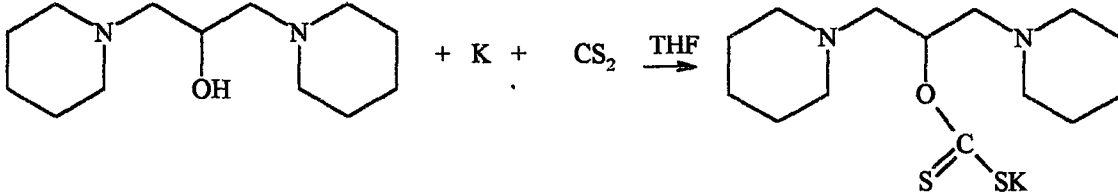


3.5. Ksantat Ligantlarının Sentezi

3.5.1. Potasyum 1,3-Bispiperidino-2-Propil Ksantat (L¹K)'nın Sentezi

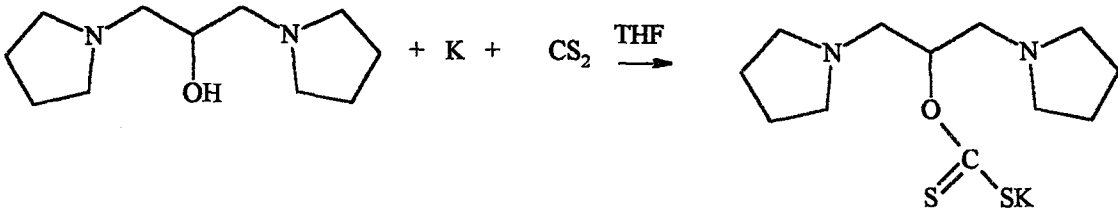
Üç ağızlı 250 ml'lik bir reaksiyon balonuna 150 ml mutlak THF ve 0,02 mol (4,53 g) 1,3-dipiperidinopropan-2-ol konuldu. Reaksiyon balonundan argon gazı geçirildi. Küçük parçalara ayrılmış 0,02 mol (0,782 g) metalik potasyum azar azar ilave edildi. Reaksiyona metalik potasyum bitinceye kadar, 50-60 °C'de devam edildi. Etıl alkol sıvı azot karışımında reaksiyon ortamı -20 °C'ye soğutuldu ve 0,02 mol (1,52 g) CS₂'nin 10 ml THF deki çözeltisi damla damla ilave edildi. Damlatma esnasında beyaz ksantat tuzunun

oluşumu gözlemlendi. Damlatma bittikten sonra, aynı sıcaklıkta reaksiyona dört saat devam edildi. Daha sonra oluşan ksantat tuzu su trompu vasıtasıyla süzüldü. THF, petrol eteri ve dietil eter ile yıkandı. Oda şartlarında kurutulup mutlak asetonitrilde kristallendirildi. Verim, 6,67 g % 98.



3.5.2. Potasyum 1,3-Bispirolidino-2-Propil Ksantat (L²K)'nin Sentezi

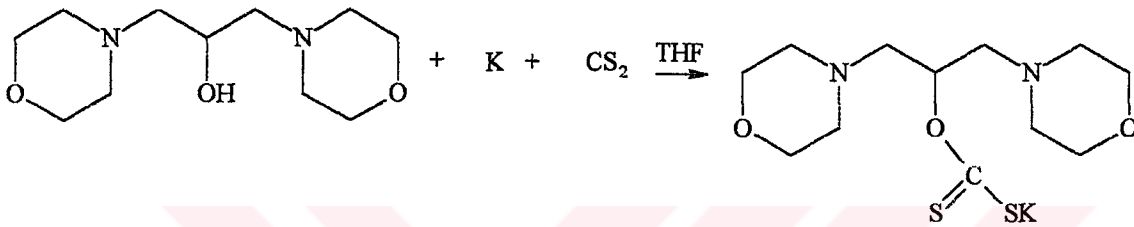
Üç ağızlı 250 ml'lik bir reaksiyon balonuna 150 ml mutlak THF ve 0,02 mol (3,967 g) 1,3-dipirrolidinopropan-2-ol konuldu. Reaksiyon balonundan argon gazı geçirildi. Küçük parçalara ayrılmış 0,02 mol (0,782 g) metalik potasyum azar azar ilave edildi. Reaksiyona metalik potasyum bitinceye kadar, 50-60 °C'de devam edildi. Etil alkol sıvı azot karışımında reaksiyon ortamı -20 °C'ye soğutuldu ve 0,02 mol (1,52 g) CS₂'nin 10 ml THF deki çözeltisi damla damla ilave edildi. Damlatma esnasında beyaz ksantat tuzunun oluşumu gözlemlendi. Damlatma bittikten sonra, aynı sıcaklıkta reaksiyona dört saat devam edildi. Daha sonra oluşan ksantat tuzu su trompu vasıtasıyla süzüldü. THF, petrol eteri ve dietil eter ile yıkandı. Oda şartlarında kurutulup mutlak asetonitrilde kristallendirildi. Verim, 5,8 g % 92,67.



3.5.3. Potasyum 1,3-Bismorfolino-2-Propil Ksantat (L³K)'nin Sentezi

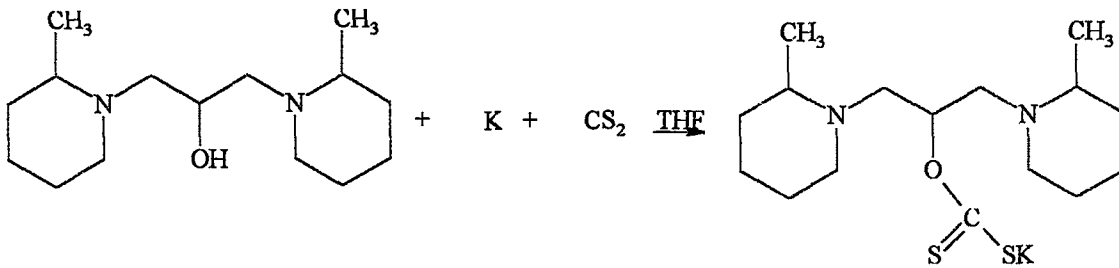
Üç ağızlı 250 ml'lik bir reaksiyon balonuna 150 ml mutlak THF ve 0,02 mol (4,60 g) 1,3-dimorfolinopropan-2-ol konuldu. Reaksiyon balonundan argon gazı geçirildi. Küçük parçalara ayrılmış 0,02 mol (0,782 g) metalik potasyum azar azar ilave edildi. Reaksiyona metalik potasyum bitinceye kadar, 50-60 °C'de devam edildi. Etil alkol sıvı azot

karışımında reaksiyon ortamı -20°C 'ye soğutuldu ve 0,02 mol (1,52 g) CS_2 'nin 10 ml THF deki çözeltisi damla damla ilave edildi. Damlatma esnasında beyaz ksantat tuzunun oluşumu gözlemlenmedi. Reaksiyon ortamı sarı renkli oldu. Damlatma bittikten sonra, aynı sıcaklıkta reaksiyona dört saat devam edildi. Daha sonra THF dönerli buharlaştıncıyla uzaklaştırıldı. THF azalınca beyaz ksantat tuzu gözlemlendi. Oluşan ksantat tuzu su trompu vasıtasıyla süzülde. Petrol eteri ve dietil eter ile yıkandı. Oda şartlarında kurutulup mutlak asetonitrilde kristallendirildi. Verim, 6,68 g % 96,93.



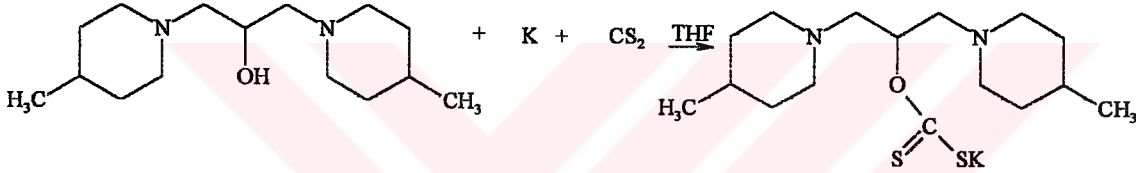
3.5.4. Potasyum 1,3-Bis(2-metilpiperidino)-2-Propil Ksantat (L^4K)'nın Sentezi

Üç ağızlı 250 ml'lik bir reaksiyon balonuna 150 ml mutlak petrol eteri ve 0,02 mol (5,09 g) 1,3-di(2-metilpiperidino)propan-2-ol konuldu. Reaksiyon balonundan argon gazı geçirildi. Küçük parçalara ayrılmış 0,02 mol (0,782 g) metalik potasyum azar azar ilave edildi. Reaksiyona metalik potasyum bitinceye kadar, $40-50^{\circ}\text{C}$ 'de devam edildi. Etıl alkol sıvı azot karışımında reaksiyon ortamı -20°C 'ye soğutuldu ve 0,02 mol (1,52 g) CS_2 'nin 20 ml petrol eterindeki deki çözeltisi damla damla ilave edildi. Damlatma esnasında ksantat tuzunun oluşumu gözlemlendi. Damlatma bittikten sonra, aynı sıcaklıkta reaksiyona iki saat devam edildi. Daha sonra oluşan ksantat tuzu su trompu vasıtasıyla süzülde. Petrol eteri ve dietil eter ile yıkandı. Oda şartlarında kurutuldu. Sonra vakum desikatöründe dört saat kurutuldu. Verim, 5,91 g % 80,16.



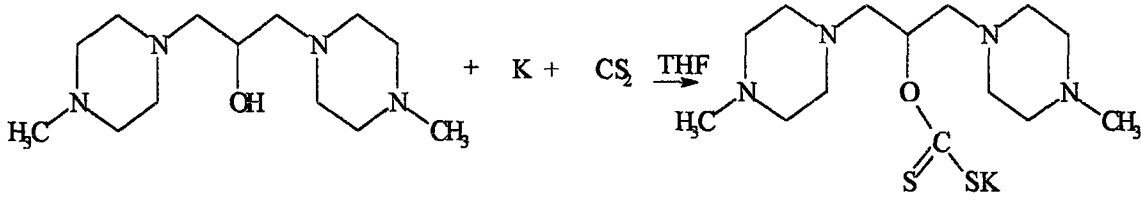
3.5.5. Potasyum 1,3-Bis(4-metilpiperidino)-2-Propil Ksantat (L⁵K)'nin Sentezi

Üç ağızlı 250 ml'lik bir reaksiyon balonuna 150 ml mutlak THF ve 0,02 mol (5,09 g) 1,3-di(4-metilpiperidino)propan-2-ol konuldu. Reaksiyon balonundan argon gazı geçirildi. Küçük parçalara ayrılmış 0,02 mol (0,782 g) metalik potasyum azar azar ilave edildi. Reaksiyona metalik potasyum bitinceye kadar, 50-60 °C'de devam edildi. Etil alkol sıvı azot karışımında reaksiyon ortamı -20 °C'ye soğutuldu ve 0,02 mol (1,52 g) CS₂'nin 20 ml THF deki çözeltisi damla damla ilave edildi. Damlatma esnasında beyaz ksantat tuzunun oluşumu gözlemlendi. Damlatma bittikten sonra, aynı sıcaklıkta reaksiyona iki saat devam edildi. Daha sonra oluşan ksantat tuzu su trompu vasıtasıyla süzüldü. Petrol eteri ve dietil eter ile yıkandı. Oda şartlarında kurutuldu. Sonra vakum desikatöründe dört saat kurutuldu. Verim, 5,73 g % 77,72.



3.5.6. Potasyum 1,3-Bis(N-metilpiperazino)-2-Propil Ksantat (L⁶K)'nin Sentezi

Üç ağızlı 250 ml'lik bir reaksiyon balonuna 150 ml mutlak THF ve 0,02 mol (5,278 g) 1,3-di(N-metilpiperazino)propan-2-ol konuldu. Reaksiyon balonundan argon gazı geçirildi. Küçük parçalara ayrılmış 0,02 mol (0,782 g) metalik potasyum azar azar ilave edildi. Reaksiyona metalik potasyum bitinceye kadar oda şartlarında devam edildi. Etil alkol sıvı azot karışımında reaksiyon ortamı -20 °C'ye soğutuldu ve 0,02 mol (1,52 g) CS₂'nin 10 ml THF deki çözeltisi damla damla ilave edildi. Damlatma esnasında beyaz ksantat tuzunun oluşumu gözlemlendi. Damlatma bittikten sonra, aynı sıcaklıkta reaksiyona dört saat devam edildi. Daha sonra oluşan ksantat tuzu su trompu vasıtasıyla süzüldü. THF, petrol eteri ve dietil eter ile yıkandı. Oda şartlarında kurutuldu. Sonra vakum desikatöründe dört saat kurutuldu. Mutlak asetonitrilde kristallendirildi. Verim, 6,5 g % 87,67.



3.6. Ligandların Metal Komplekslerinin Sentezi

3.6.1. L¹K Ligandının Co(II), Ni(II), Cu(I) Komplekslerinin Hazırlanması

0,200 g (0,587 mmol) L¹K ligandı 50 ml suda tamamen çözüldü. Bu çözelti üzerine, 0,294 mmol metal tuzu [NiCl₂.6H₂O (0,0698 g), CoCl₂.6H₂O (0,0699 g) ve CuCl₂.2H₂O (0,0501 g)]'nın 10 ml sudaki çözeltisi sabit bir karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. Karışım, 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan kompleks trompta sinterli süzgeç ile süzüldü. Suyu birkaç kez yıkandı. Daha sonra sinterli süzgecin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda 2 mm Hg'da vakumda 4 saat P₂O₅ üzerinden kurutuldu. Petrol eteri ve eter ile yıkanarak 2 mm Hg'da 2 saat daha kurutuldu. Vakum desikatöründe P₂O₅ yanında saklandı. Verim, Ni(II) kompleksi için 0,175 g % 85; Co(II) kompleksi için 0,162 g % 75; Cu (I) kompleksi için 0,090 g % 76.

3.6.2. L²K Ligandının Co(II), Ni(II), Cu(I) Komplekslerinin Hazırlanması

0,200 g (0,640 mmol) L²K ligandı 50 ml suda tamamen çözüldü. Bu çözelti üzerine, 0,320 mmol metal tuzu [NiCl₂.6H₂O (0,0760 g), CoCl₂.6H₂O (0,0761 g) ve CuCl₂.2H₂O (0,0545 g)]'nın 10 ml sudaki çözeltisi sabit bir karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. Karışım, 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan kompleks trompta sinterli süzgeç ile süzüldü. Suyu birkaç kez yıkandı. Daha sonra sinterli süzgecin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda 2 mm Hg'da vakumda 4 saat P₂O₅ üzerinden kurutuldu. Petrol eteri ve eter ile yıkanarak 2 mm Hg'da 2 saat daha kurutuldu. Vakum desikatöründe P₂O₅ yanında saklandı. Verim, Ni(II) kompleksi için 0,165 g % 80; Co(II) kompleksi için 0,172 g % 79; Cu (I) kompleksi için 0,082 g % 69.

3.6.3. L³K Ligandının Co(II), Ni(II), Cu(I) Komplekslerinin Hazırlanması

0,200 g (0,580 mmol) L³K ligandı 50 ml suda tamamen çözüldü. Bu çözelti üzerine, 0,290 mmol metal tuzu CoCl₂.6H₂O (0,0690 g)'ın 10 ml sudaki çözeltisi sabit bir

karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. Karışım, 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan kompleks trompta sinterli süzgeç ile süzüldü. Suyla birkaç kez yıkandı. Daha sonra sinterli süzgecin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda 2 mm Hg'da vakumda 4 saat P_2O_5 üzerinden kurutuldu. Petrol eteri ve eter ile yıkanarak 2 mm Hg'da 2 saat daha kurutuldu. Vakum desikatöründe P_2O_5 yanında saklandı. Verim, 0,152 g % 77.

L^3K ligandının $Ni(II)$ kompleksi hazırlanırken bu kompleksin suda çözünmesinden dolayı farklı bir yol izlenmiştir. 0,200 g (0,580 mmol) L^3K ligandı minimum suda çözülür. Bunun üzerine 0,290 mmol $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,0690 g) da minimum suda çözülerek ilave edildi. Kompleks çökmediğinden yaklaşık 10 ml civarındaki çözücünün uçması için 40 °C'de 48 saat etüvde bekletildi. Oluşan katı kompleks, petrol eteri ve eter ile yıkandı. Vakum desikatöründe P_2O_5 yanında saklandı. Verim, 0,145 g % 71.

L^3K ligandının $Cu(I)$ kompleksi hazırlanırken bu kompleksin de suda çözünmesinden dolayı farklı bir yol izlenmiştir. 0,200 g (0,580 mmol) L^3K ligandı minimum suda çözülür. Bunun üzerine 0,290 mmol $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,0494 g) da minimum suda çözülür. Kompleks çökmediğinden yaklaşık 10 ml civarındaki çözücünün uçması için 40 °C'de 48 saat etüvde bekletildi. Oluşan katı kompleks, petrol eteri ve eter ile yıkandı. Vakum desikatöründe P_2O_5 yanında saklandı. Verim, 0,080 g % 68.

3.6.4. L^4K Ligandının $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(I)$ Komplekslerinin Hazırlanması

0,200 g (0,542 mmol) L^4K ligandı 50 ml suda tamamen çözülür. Bu çözelti üzerine, 0,271 mmol metal tuzu [$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,0642 g), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,0645 g) ve $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,0462 g)]'nın 10 ml sudaki çözeltisi sabit bir karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. Karışım, 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan kompleks trompta sinterli süzgeç ile süzüldü. Suyla birkaç kez yıkandı. Daha sonra sinterli süzgecin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda 2 mm Hg'da vakumda 4 saat P_2O_5 üzerinden kurutuldu. Petrol eteri ve eter ile yıkanarak 2 mm Hg'da 2 saat daha kurutuldu. Vakum desikatöründe P_2O_5 yanında saklandı. Verim, $Ni(II)$ kompleksi için 0,168 g % 78; $Co(II)$ kompleksi için 0,156 g % 76; $Cu(I)$ kompleksi için 0,093 g % 80.

3.6.5. L^5K Ligandının $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(I)$ Komplekslerinin Hazırlanması

0,200 g (0,542 mmol) L^5K ligandı 50 ml suda tamamen çözülür. Bu çözelti üzerine, 0,271 mmol metal tuzu [$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,0642 g), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,0645 g) ve

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,0462 g)]'nın 10 ml sudaki çözeltisi sabit bir karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. Karışım, 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan kompleks trompta sinterli süzgeç ile süzüldü. Suyla birkaç kez yıkandı. Daha sonra sinterli süzgecin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda 2 mm Hg'da vakumda 4 saat P_2O_5 üzerinden kurutuldu. Petrol eteri ve eter ile yıkanarak 2 mm Hg'da 2 saat daha kurutuldu. Vakum desikatöründe P_2O_5 yanında saklandı. Verim, Ni(II) kompleksi için 0,165 g % 77; Co(II) kompleksi için 0,163 g % 80; Cu (I) kompleksi için 0,080 g % 69.

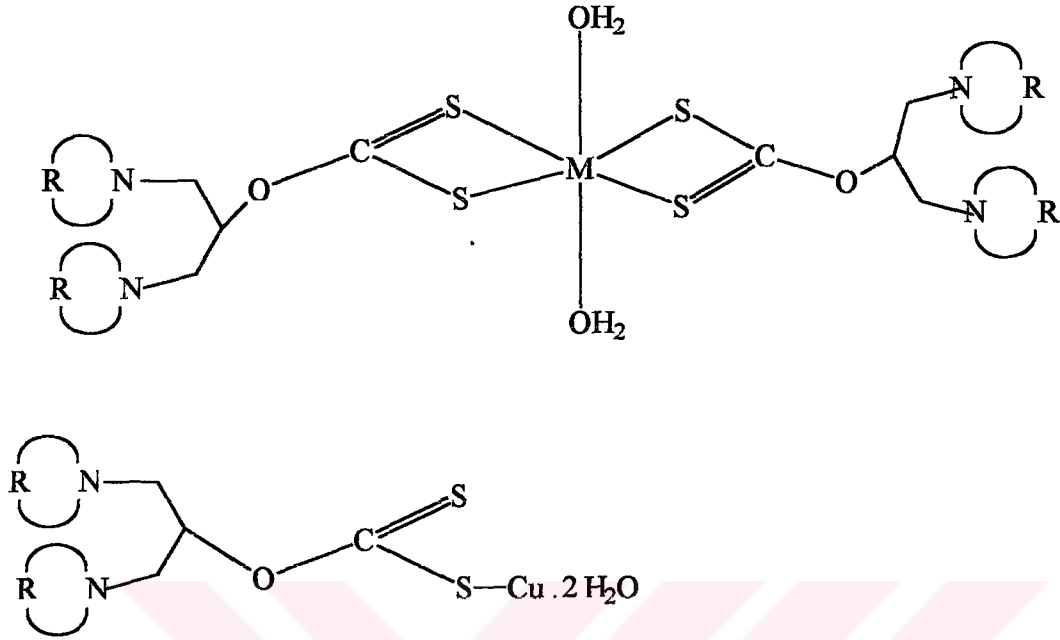
3.6.6. L^6K Ligandının Co(II), Ni(II), Cu(I) Komplekslerinin Hazırlanması

0,200 g (0,540 mmol) L^6K ligandı 50 ml suda tamamen çözüldü. Bu çözelti üzerine, 0,270 mmol metal tuzu $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0642 g)'nın 10 ml sudaki çözeltisi sabit bir karıştırıcı üzerinde yavaş yavaş ilave edildi. Karışım, 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra oluşan kompleks trompta sinterli süzgeç ile süzüldü. Suyla birkaç kez yıkandı. Daha sonra sinterli süzgecin üst kısmı kapatılarak havasız ortamda 2 mm Hg de vakumda 4 saat P_2O_5 üzerinden kurutuldu. Petrol eteri ve eter ile yıkanarak 2 mm Hg de 2 saat daha kurutuldu. Vakum desikatöründe P_2O_5 yanında saklandı. Verim, 0,154 g % 75.

L^6K ligandının Ni(II) kompleksi hazırlanırken bu kompleksin suda çözünmesinden dolayı farklı bir yol izlenmiştir. 0,200 g (0,540 mmol) L^6K ligandı minimum suda çözüldü. Bunun üzerine 0,270 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0642 g) da minimum suda çözülerek ilave edildi. Kompleks çökmediğinden yaklaşık 10 ml civarındaki çözücünün uçması için 40 °C'de 48 saat etüvde bekletildi. Oluşan katı kompleks, petrol eteri ve eter ile yıkandı. Vakum desikatöründe P_2O_5 yanında saklandı. Verim, 0,162 g % 75.

L^6K ligandının Cu(I) kompleksi hazırlanırken bu kompleksin de suda çözünmesinden dolayı farklı bir yol izlenmiştir. 0,200 g (0,540 mmol) L^6K ligandı minimum suda çözüldü. Bunun üzerine 0,270 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,0460 g) da minimum suda çözüldü. Kompleks çökmediğinden yaklaşık 10 ml civarındaki çözücünün uçması için 40 °C'de 48 saat etüvde bekletildi. Oluşan katı kompleks, petrol eteri ve eter ile yıkandı. Vakum desikatöründe P_2O_5 yanında saklandı. Verim, 0,081 g % 70.

Sentezlenen komplekslerin yapıları Şekil 3.6.1’de şematik olarak gösterilmiştir.

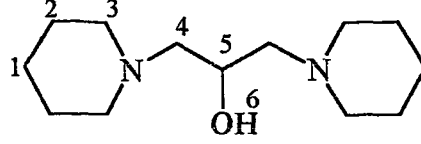


HNR_2 : Piperidin, pirolidin, morfolin, 2-metilpiperidin, 4-metilpiperidin, N-metilpiperazin

Şekil 3.6.1. Ligandların metal komplekslerinin gösterim şekli

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1. 1,3-Bispiperidino-2-propanol (1)'un Karakterizasyonu

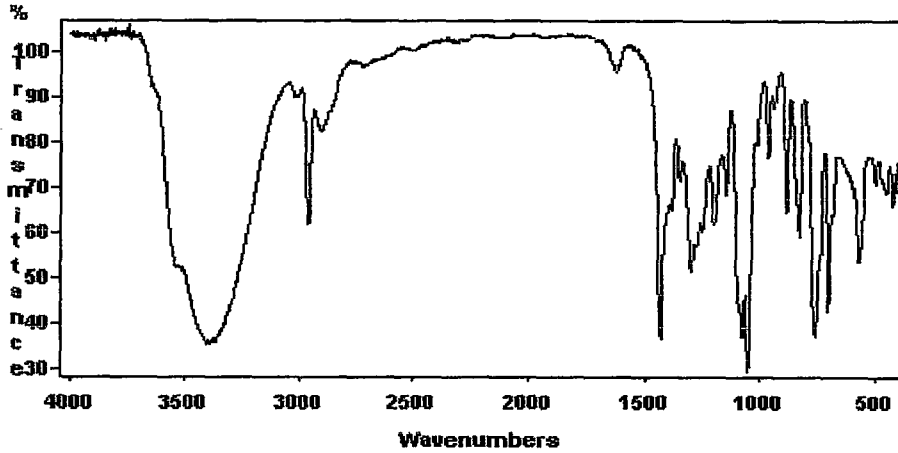


(1) Bileşiğinin karakteristik IR bandları ile ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrum sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir..

Tablo 4.1. (1) Bileşiği'nin IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumu sonuçları

(C ₁₃ H ₂₆ ON ₂) 226,41 g.mol ⁻¹		NMR (ppm)			
IR Sonuçları (cm ⁻¹)					
v(-OH)	3434	^1H		^{13}C	
v(C-H)	2968-2670	1,42	H ₁	24,52	C ₁
v(C-N)	1468-1441	1,56	H ₂	26,25	C ₂
v(C-O)	1076	2,21-2,49	H ₃ ve H ₄	55,13	C ₃
		3,85	H ₅ ve H ₆	63,87	C ₄
				64,50	C ₅

1,3-diklorohidrin'in IR spektrumunda gözlenen 708 ve 761 cm⁻¹ deki C-Cl piklerinin kaybolması piperidinin yapısında bulunan C-N'nun titreşimlerine ilave olarak C-N gerilme titreşimlerinin gözlemlenmesi (1468-1441 cm⁻¹) (1) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca ^1H ve ^{13}C -NMR verileri de bileşiğin yapısı ile uyum içindedir.

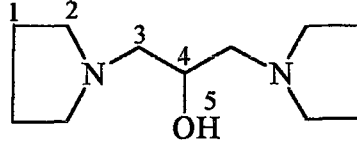


Şekil 4.1. 1,3-Diklorohidrin bileşiğinin IR spektrumu

¹³C NMR spectrum of compound 10. The x-axis represents chemical shift in ppm, ranging from 0 to 120. The spectrum shows several sharp peaks. A triplet of peaks is observed at approximately 760 ppm, with labeled values of 761.11, 753.59, and 753.59. Another triplet of peaks is observed at approximately 58 ppm, with labeled values of 58.61, 58.39, and 58.29. A single sharp peak is present at 35.95 ppm. A doublet of peaks is observed at approximately 28 ppm, with labeled values of 28.41 and 26.71 ppm.

Şekil 4.4. 1,3-Bispiperidino-2-propanol'un ^{13}C -NMR spektrumu

4.2. 1,3-Bispirolidino-2-propanol (2)'un Karakterizasyonu

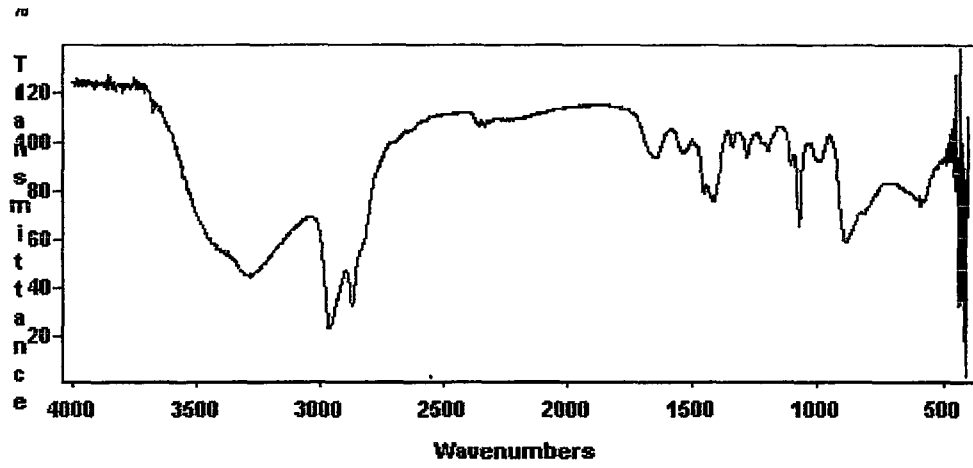


(2) Bileşiğinin karakteristik IR bandları ile ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrum sonuçları Tablo 4.2'de verilmiştir.

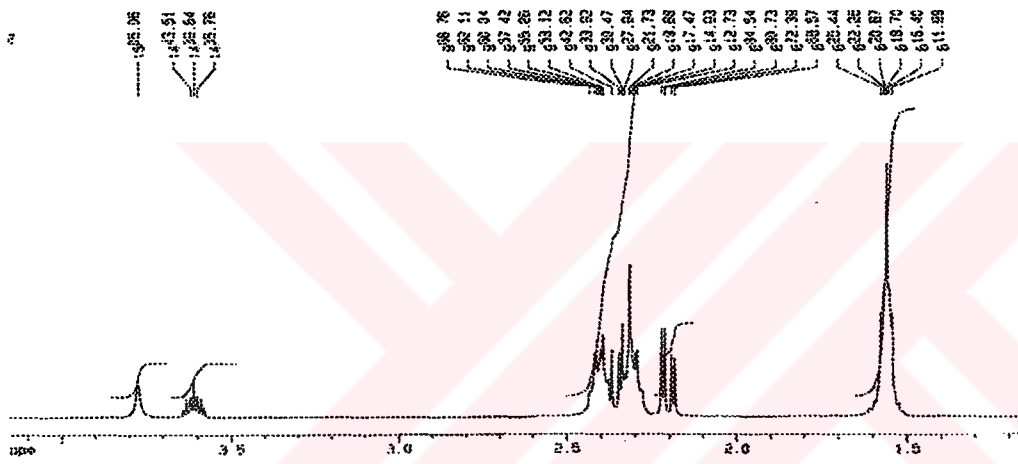
Tablo 4.2. (2) Bileşiği'nin IR, ^1H -NMR, ve ^{13}C -NMR spektrumu sonuçları

(C ₁₁ H ₂₂ ON ₂) 198,35 g.mol ⁻¹		NMR (ppm)			
IR Sonuçları (cm ⁻¹)		^1H		^{13}C	
$\nu(\text{-OH})$	3404				
$\nu(\text{C-H})$	2972-2638	1,58	H ₁	23,73	C ₁
$\nu(\text{C-N})$	1479-1420	2,20	H ₂	54,65	C ₂
$\nu(\text{C-O})$	1076	2,42	H ₃	61,01	C ₃
		3,60	H ₄	67,58	C ₄
		3,76	H ₅		

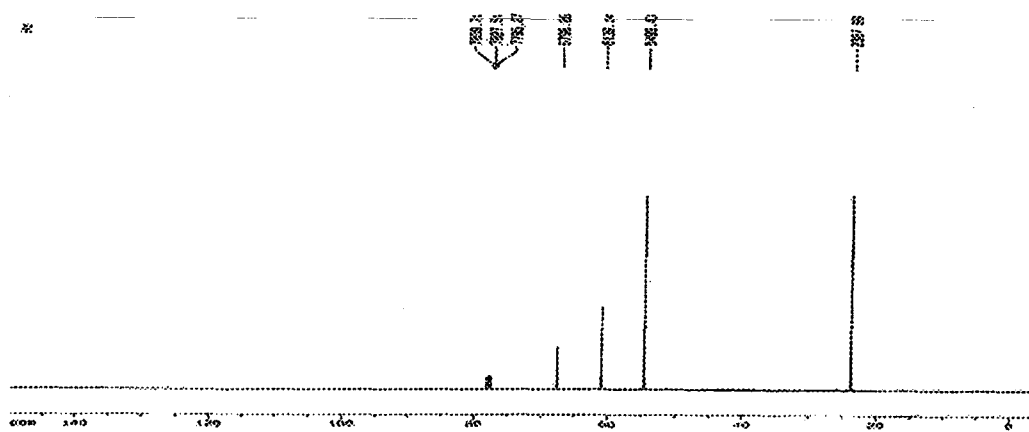
1,3-diklorohidrin'in IR spektrumunda gözlenen 708 ve 761 cm⁻¹ deki C-Cl piklerinin kaybolması pirolidinin yapısında bulunan C-N'nun titreşimlerine ilave olarak C-N gerilme titreşimlerinin gözlemlenmesi (1479-1420 cm⁻¹) (2) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca ^1H ve ^{13}C -NMR verileri de bileşiğin yapısı ile uyum içindedir



Şekil 4.5. 1,3-Bispirolidino-2-propanol'un IR spektrumu

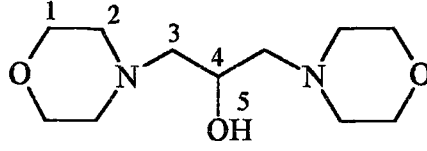


Şekil 4.6. 1,3-Bispirolidino-2-propanol'un ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.7. 1,3-Bispirolidino-2-propanol'un ¹³C-NMR spektrumu

4.3. 1,3-Bismorfolino-2-propanol (3)'un Karakterizasyonu

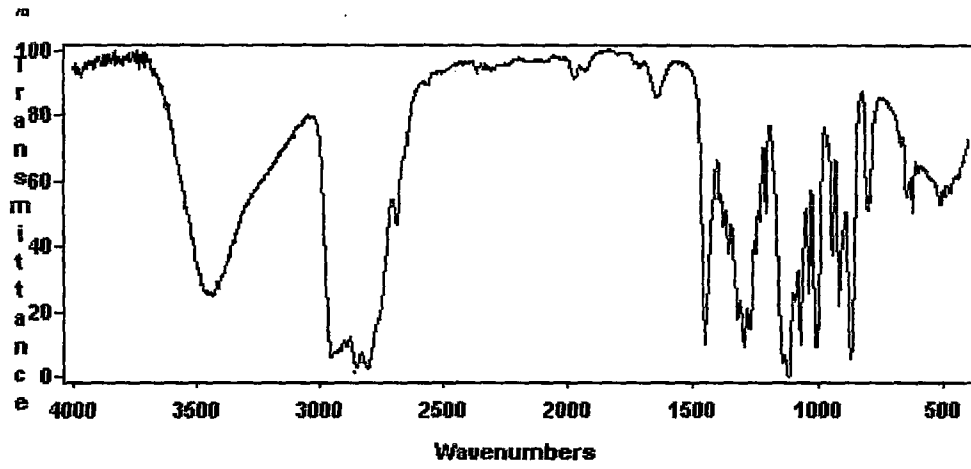


(3) Bileşiğinin karakteristik IR 'bandları ile ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrum sonuçları Tablo4.3'de verilmiştir.

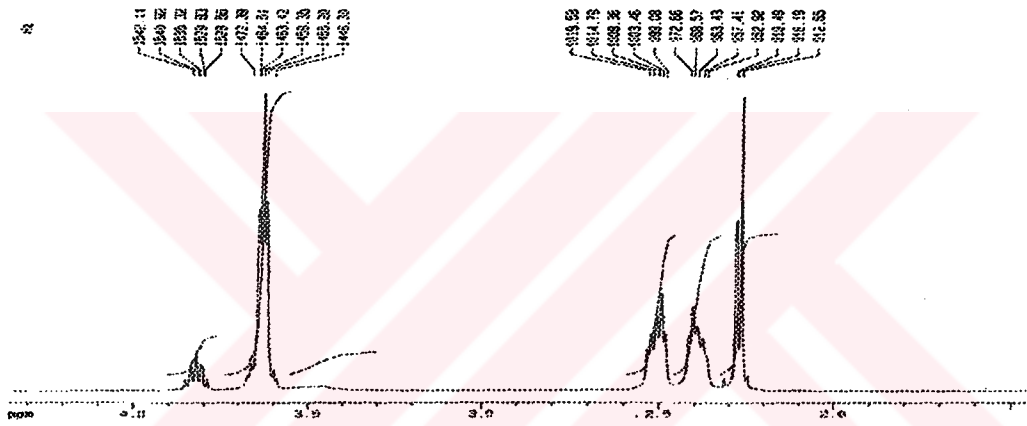
Tablo 4.3. (3) Bileşiği'nin IR, ^1H -NMR, ve ^{13}C -NMR spektrumu sonuçları

(C ₁₁ H ₂₂ O ₃ N ₂) 230,3 g.mol ⁻¹		NMR (ppm)			
IR Sonuçları (cm ⁻¹)					
v(-OH)	3447	^1H		^{13}C	
v(C-H)	2967-2692	3,64	H ₁	64,23	C ₁
v(C-N)	1460-1420	2,50	H ₂	54,35	C ₂
v(C-O)	1071	2,28	H ₃	63,37	C ₃
v(C-O)morf.	1116	3,83	H ₄	67,27	C ₄
		3,50	H ₅		

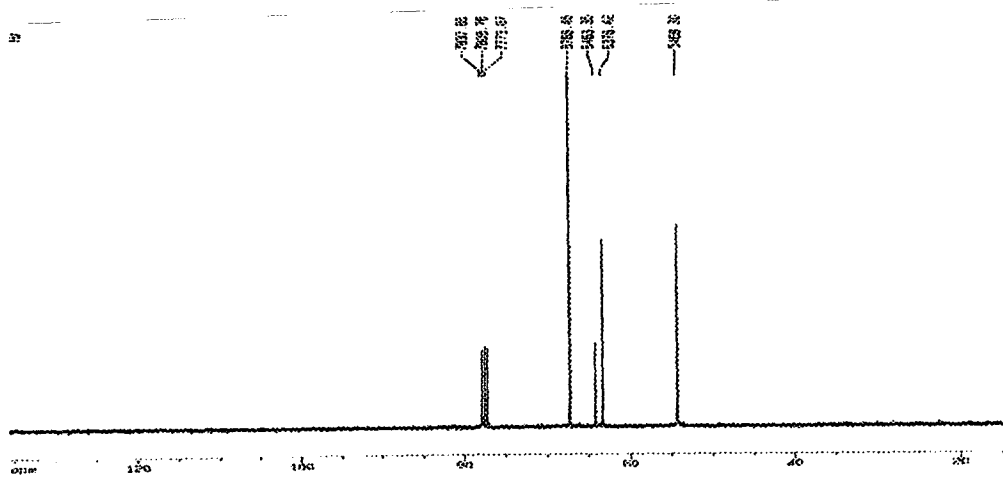
1,3-diklorohidrin'in IR spektrumunda gözlenen 708 ve 761 cm⁻¹ deki C-Cl piklerinin kaybolması morfolinin yapısında bulunan C-N'nun titreşimlerine ilave olarak C-N gerilme titreşimlerinin gözlemlenmesi (1460-1420 cm⁻¹) (3) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca ^1H ve ^{13}C -NMR verileri de bileşiğin yapısı ile uyum içindedir



Şekil 4.8. 1,3-Bismorfolino-2-propanol'un IR spektrumu

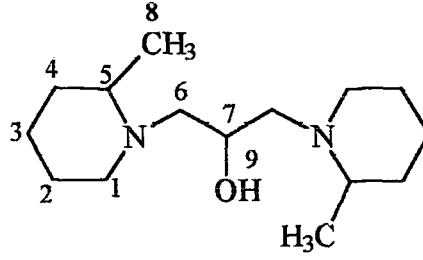


Şekil 4.9. 1,3-Bismorfolino-2-propanol'un ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.10. 1,3-Bismorfolino-2-propanol'un ¹³C-NMR spektrumu

4.4. 1,3-Bis(2-metilpiperidino)-2-propanol (4)'un Karakterizasyonu

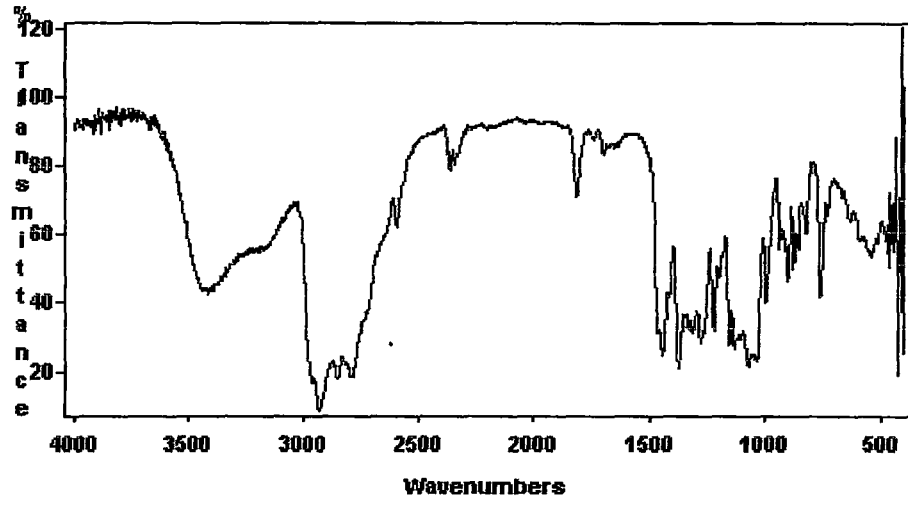


(4) Bileşiğinin karakteristik IR bandları ile ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrum sonuçları Tablo 4.4'de verilmiştir.

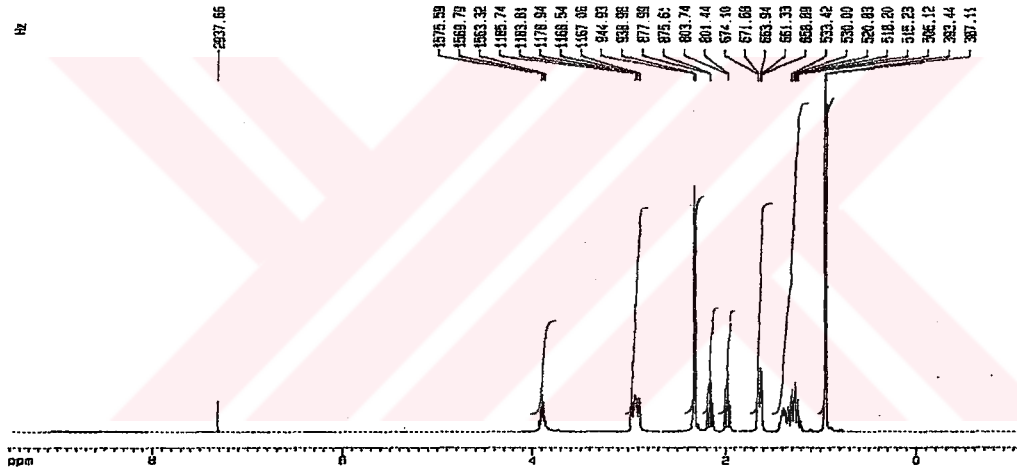
Tablo 4.4. (4) Bileşiği'nin IR, ^1H -NMR, ve ^{13}C -NMR spektrumu sonuçları

(C ₁₅ H ₃₀ ON ₂) 254,42 g.mol ⁻¹		NMR (ppm)			
IR Sonuçları (cm ⁻¹)		^1H		^{13}C	
$\nu(\text{-OH})$	3428				
$\nu(\text{C-H})$	2961-2590	2,57	H ₁	55,34	C ₁
$\nu(\text{C-N})$	1470-1415	1,46	H ₂	25,92	C ₂
$\nu(\text{C-O})$	1076	1,55	H ₃	20,88	C ₃
		1,90	H ₄	34,43	C ₄
		2,60	H ₅	53,05	C ₅
		2,00	H ₆	56,52	C ₆
		3,68	H ₇	64,87	C ₇
		1,08	H ₈	19,54	C ₈
		-	H ₉		

1,3-diklorohidrin'in IR spektrumunda gözlenen 708 ve 761 cm⁻¹ deki C-Cl piklerinin kaybolması 2-metilpiperidinin yapısında bulunan C-N'nun titreşimlerine ilave olarak C-N gerilme titreşimlerinin gözlemlenmesi (1470-1441 cm⁻¹) (4) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca ^1H ve ^{13}C -NMR verileri de bileşiğin yapısı ile uyum içindedir. ^1H -NMR spektrumunda OH protonuna ait pik gözlemlenememiştir. Bunun hidrojen bağları ve çözücünün etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. OH protonunu diğer pikler içerisinde olabileceği düşünülerek D₂O spektrumu da alınmıştır. Ancak herhangi bir değişim gözlenmemiştir



Şekil 4.11. 1,3-Bis(2-metilpiperidino)-2-propanol'un IR spektrumu

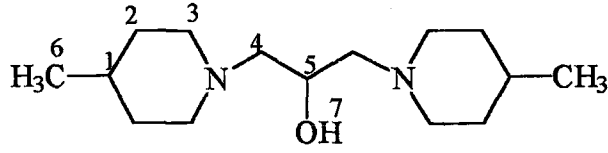


Şekil 4.12. 1,3-Bis(2-metilpiperidino)-2-propanol'un NMR spektrumu



Şekil 4.13. 1,3-Bis(2-metilpiperidino)-2-propanol'un NMR spektrumu

4.5. 1,3-Bis(4-metilpiperidino)-2-propanol (5)'un Karakterizasyonu

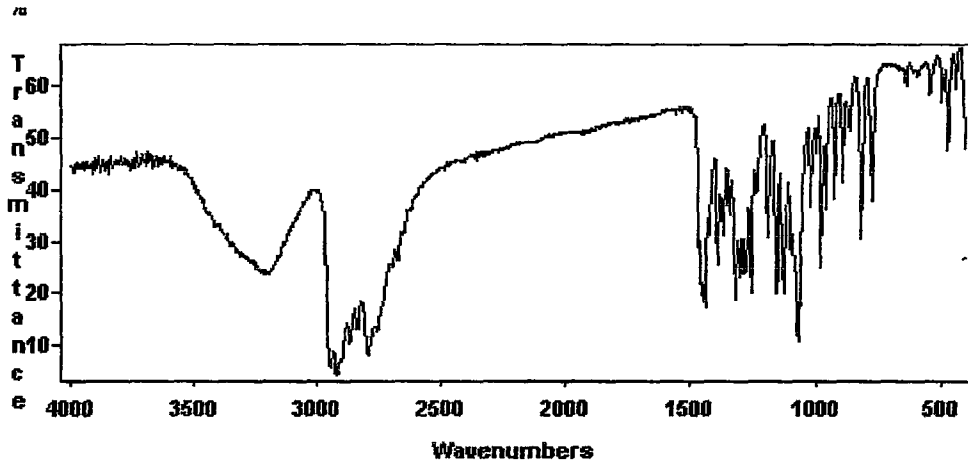


(5) Bileşiğinin karakteristik IR bandları ile ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrum sonuçları Tablo 4.5'de verilmiştir.

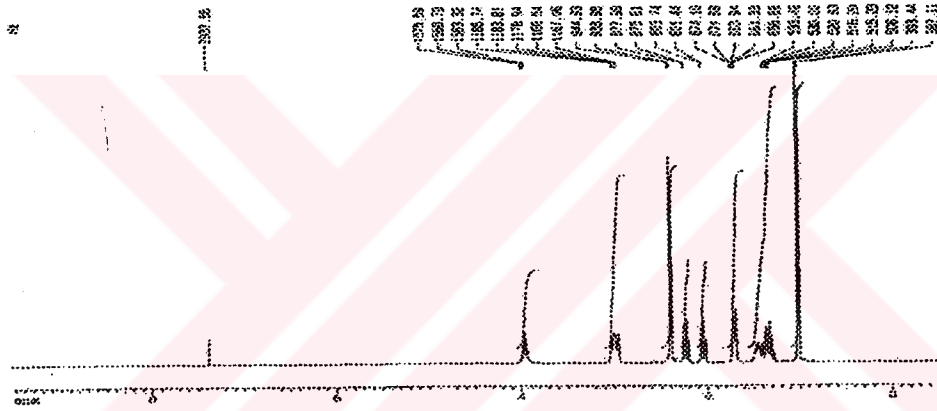
Tablo 4.5. (5) Bileşiği'nin IR, ^1H -NMR, ve ^{13}C -NMR spektrumu sonuçları

(C ₁₅ H ₃₀ ON ₂) 254,42 g.mol ⁻¹		NMR (ppm)			
IR Sonuçları (cm ⁻¹)		^1H		^{13}C	
$\nu(\text{-OH})$	3204				
$\nu(\text{C-H})$	2961-2650	1,25-1,42	H ₁ ve H ₂	30,80	C ₁
$\nu(\text{C-N})$	1475-1425	2,03	H ₃	34,64	C ₂
$\nu(\text{C-O})$	1073	2,19	H ₄	53,71	C ₃
		3,93	H ₅	63,45	C ₄
		0,98	H ₆	64,60	C ₅
		-	H ₇	22,12	C ₆

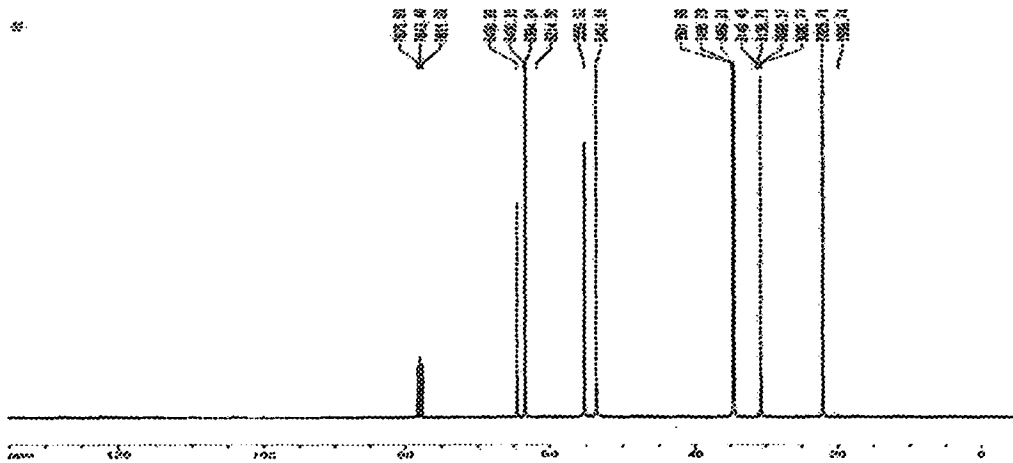
1,3-diklorohidrin'in IR spektrumunda gözlenen 708 ve 761 cm⁻¹ deki C-Cl piklerinin kaybolması 4-metilpiperidinin yapısında bulunan C-N'nun titreşimlerine ilave olarak C-N gerilme titreşimlerinin gözlemlenmesi (1475-1425 cm⁻¹) (5) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca ^1H ve ^{13}C -NMR verileri de bileşiğin yapısı ile uyum içindedir. ^1H -NMR spektrumunda OH protonuna ait pik gözlemlenememiştir. Bunun hidrojen bağları ve çözücünün etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. OH protonunu diğer pikler içerisinde olabileceği düşünülerek D₂O spektrumu da alınmıştır. Ancak herhangi bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.14. 1,3-Bis(4-metilpiperidino)-2-propanol'un IR spektrumu

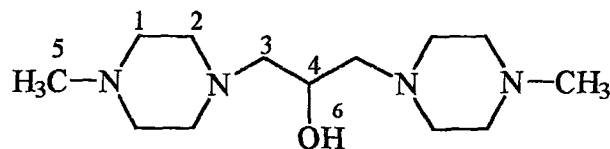


Şekil 4.15. 1,3-Bis(4-metilpiperidino)-2-propanol'un ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.16. 1,3-Bis(4-metilpiperidino)-2-propanol'un ¹³C-NMR spektrumu

4.6. 1,3-Bis(N-metilpiperazino)-2-propanol (6)'un Karakterizasyonu

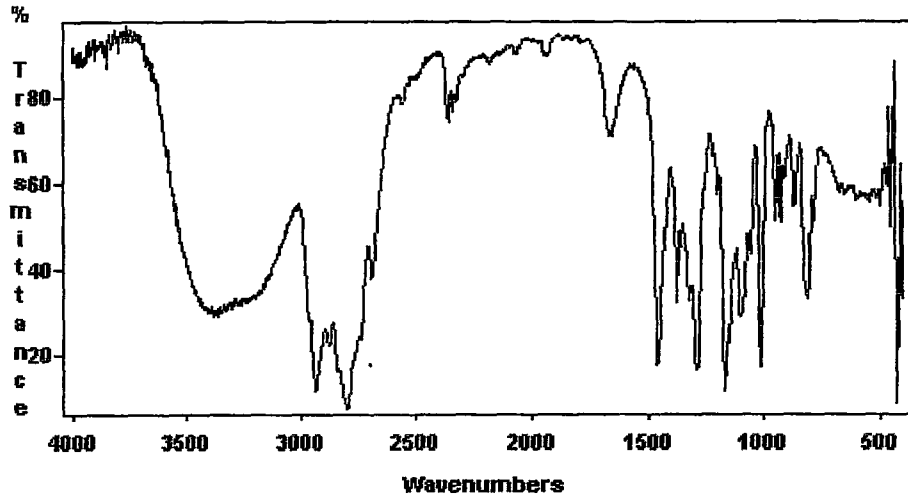


(6) Bileşiğinin karakteristik IR bandları ile ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrum sonuçları Tablo 4.6'da verilmiştir.

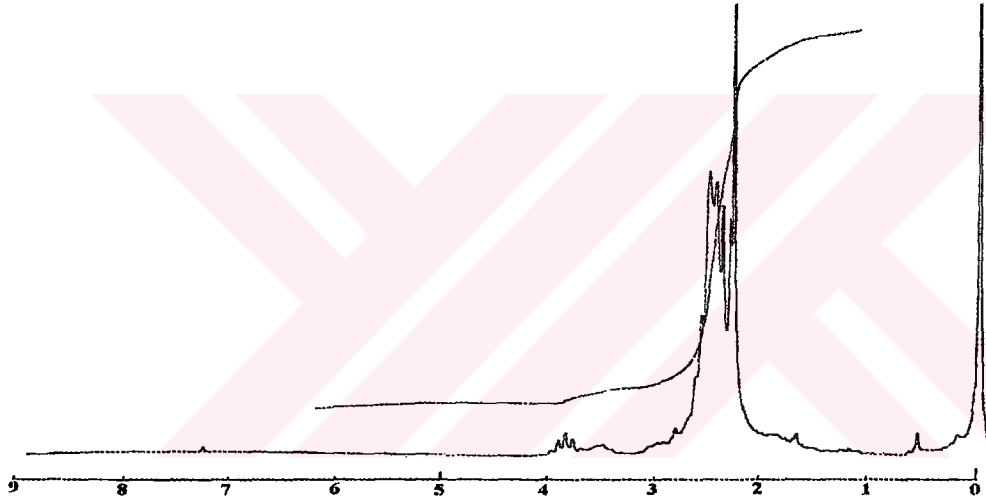
Tablo 4.6. (6) Bileşiği'nin IR, ^1H -NMR, ve ^{13}C -NMR spektrumu sonuçları

(C ₁₃ H ₂₈ ON ₄) 256,39 g.mol ⁻¹		NMR (ppm)			
IR Sonuçları (cm ⁻¹)		^1H		^{13}C	
v(-OH)	3384				
v(C-H)	2942-2681	2,51	H ₁	54,25	C ₁
v(C-N)	1475-1420	2,39	H ₂	52,50	C ₂
v(C-O)	1085	2,60	H ₃	61,68	C ₃
		3,93	H ₄	63,90	C ₄
		2,27	H ₅	45,50	C ₅
		-	H ₆		

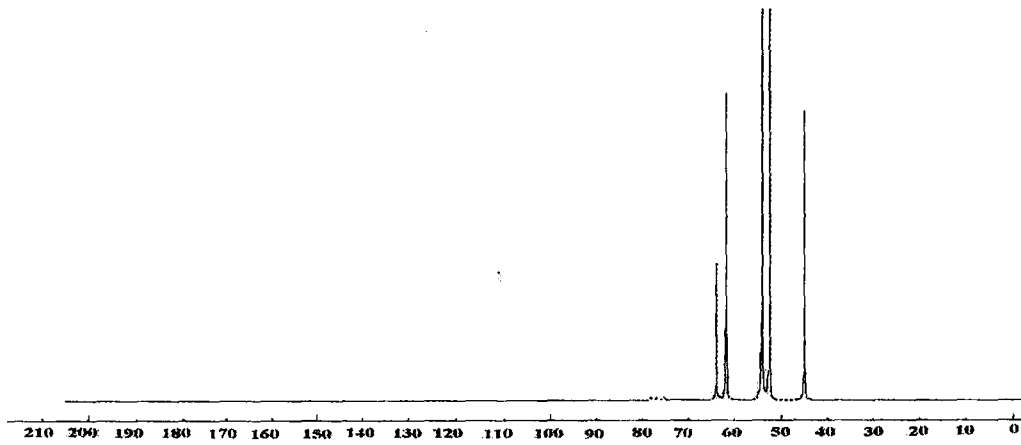
1,3-diklorohidrin'in IR spektrumunda gözlenen 708 ve 761 cm⁻¹ deki C-Cl piklerinin kaybolması N-metilpiperazinin yapısında bulunan C-N'nun titreşimlerine ilave olarak C-N gerilme titreşimlerinin gözlemlenmesi (1470-1420 cm⁻¹) (6) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca ^1H ve ^{13}C -NMR verileri de bileşiğin yapısı ile uyum içindedir. ^1H -NMR spektrumunda OH protonuna ait pik gözlemlenememiştir. Bunun hidrojen bağları ve çözücünün etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. OH protonunu diğer pikler içerisinde olabileceği düşünülerek D₂O spektrumu da alınmıştır. Ancak herhangi bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.17. 1,3-Bis(N-metilpiperazino)-2-propanol'un IR spektrumu

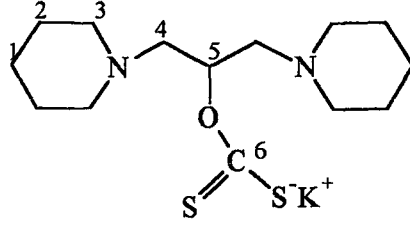


Şekil 4.18. 1,3-Bis(N-metilpiperazino)-2-propanol'un ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.19. 1,3-Bis(N-metilpiperazino)-2-propanol'un ¹³C-NMR spektrumu

4.7. Potasyum 1,3-Bispiperidino-2-propil Ksantat (L^1K)'ın Karakterizasyonu



L^1K bileşiğinin karakteristik IR pikleri, 1H ve ^{13}C -NMR değerleri ve elementel analiz sonuçları Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7. (L^1K)'nın IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve elementel analiz sonuçları

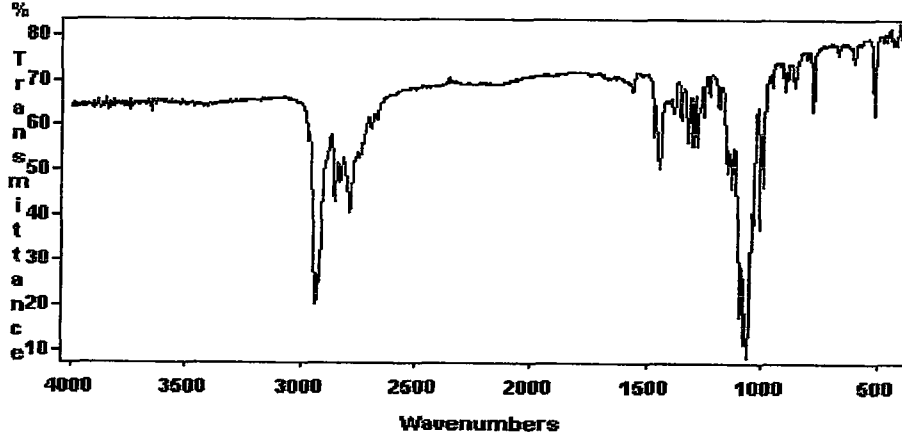
(C ₁₄ H ₂₅ OS ₂ N ₂ K) 340,65 g.mol ⁻¹					NMR (ppm)	
IR Sonuçları (cm ⁻¹)						
$\nu(C-H)$	2972-2670	1H		^{13}C		
$\nu(C-N)$	1470-1436	1,3	H ₁	24,92	C ₁	
$\nu(C=S)$	1153-1062	1,45	H ₂	26,60	C ₂	
$\nu(C-O)$	1043	2,4	H ₃ ve H ₄	55,45	C ₃	
$\nu(C-S)$	1010	5,75	H ₅	61,27	C ₄	
Elementel analiz sonuçları					76,60	C ₅
	%C	%H	%N	%S	230,15	C ₆
Hesp	49,35	7,42	8,22	18,83		
Bul.	48,54	7,26	8,14	18,65		

L^1K 'nın oluştuğu, (1)'deki 3434 cm⁻¹'deki -OH pikinin kaybolması, 1153-1062 cm⁻¹ de -C=S ve 1016 cm⁻¹'de -C-S gerilme titreşimlerinin gözlenmesi O atomuna -CS₂K grubunun bağlandığını göstermektedir. Ayrıca (1)'de 1076 cm⁻¹'de görülen -C-O piki 1043 cm⁻¹'e kaymıştır.

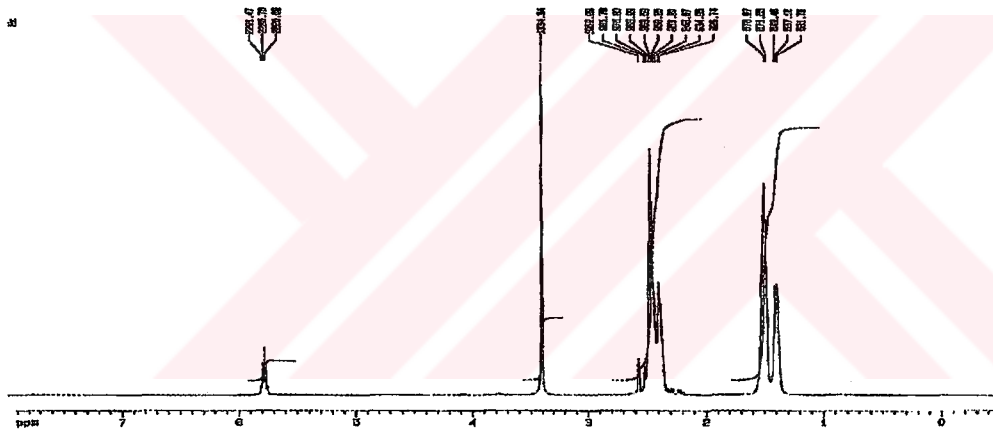
1H -NMR'daki en önemli değişiklik (1)'de gözlenen -OH protonuna ait piki tamamen kaybolmasıdır. En belirgin kayma ise, (1) bileşiğindeki H₅ protonunda gözlenmiştir. Bu değer (1)'de 3,85 ppm iken L^1K 'da 5,75 ppm'dir.

Bir ksantat bileşiği olan L^1K 'nın oluştuğunun en önemli belirtilerinden birisi ^{13}C -NMR spektrumunda 230,15 ppm'de gözlenen kükürt atomlarının bağlı olduğu karbona (C₆) ait piktir. Diğer önemli bir bulgu da (1) bileşiğindeki C₅ karbon pikinin 64,50

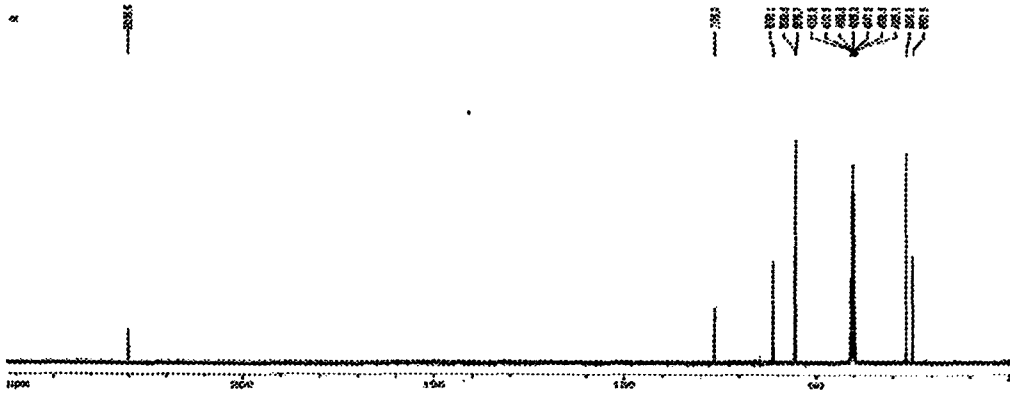
ppm'den L^1K 'nın aynı karbonu için 76,60 ppm'e kaymasıdır. Bileşiğin hesaplanan/bulunan elementel analiz verileri birbirleri ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.20. (L^1K)'nin IR spektrumu



Şekil 4.21. (L^1K)'nin 1H -NMR spektrumu



Şekil 4.22. (L^1K)'nin ^{13}C -NMR spektrumu

L^1K 'nın Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin karakteristik IR pikleri ile fiziksel ve analitik verileri Tablo 4.8 ve 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.8. L^1K ligandının ve Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin IR pikleri

Bileşikler	Karakteristik IR Pikleri (cm^{-1})					
	$\nu(H_2O)$	$\nu(C-H)$	$\nu(C-N)$	$\nu(C=S)$	$\nu(C-O)$	$\nu(C-S)$
L^1K $C_{14}H_{25}OS_2N_2K$	-	2972-2670	1470-1436	1153-1062	1043	1010
$[Co(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O$ $C_{28}H_{58}O_6S_4N_4Co$	3445	2972-2664	1472-1440	1177-1107	1043	1025
$[Ni(L^1)_2(H_2O)_2]$ $C_{28}H_{54}O_4S_4N_4Ni$	3445	2972-2680	1470-1438	1165-1096	1043	1023
$CuL^1.2H_2O$ $C_{14}H_{29}O_3S_2N_2Cu$	-	2972-2690	1520-1441	1164-1095	1043	1021

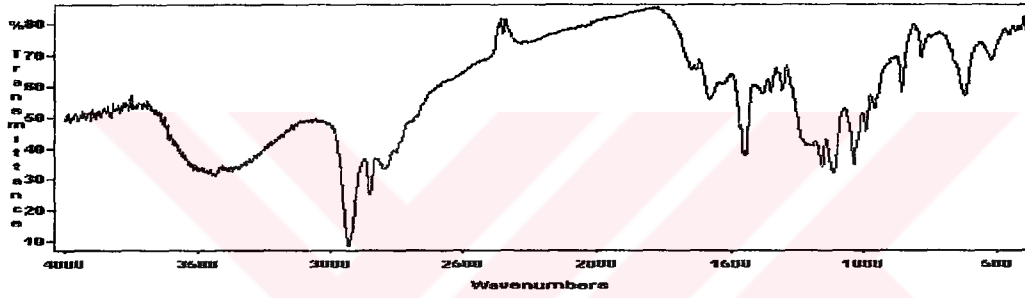
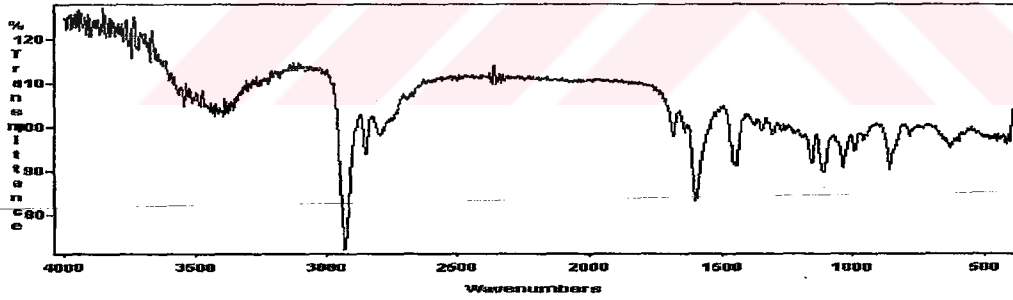
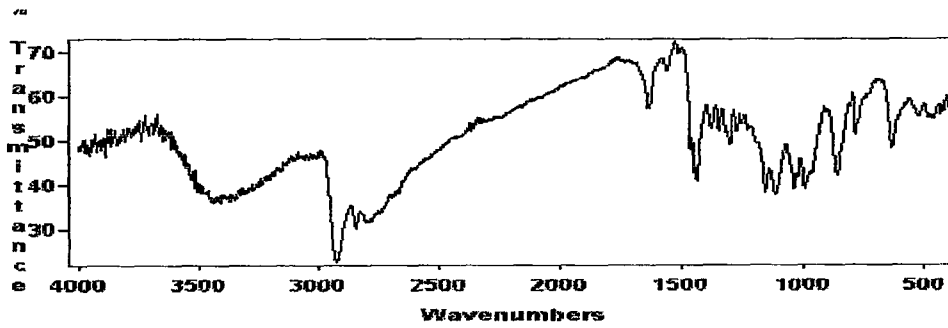
L^1K ligandı ile Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin IR spektrumları karşılaştırıldığında komplekslerin oluştuğunu gösteren en önemli bulgulardan biri ksantatlar için karakteristik olan $-C-S$ gerilme titreşiminin frekansındaki kaymadır. L^1K 'da 1010 cm^{-1} 'de gözlenen pik $[Co(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O$ 'da 1025 cm^{-1} 'e $[Ni(L^1)_2(H_2O)_2]$ 'de 1023 cm^{-1} 'e ve $CuL^1.2H_2O$ 'da 1021 cm^{-1} 'e kaydığı gözlemlendi. Bu yüksek frekansa kayma kompleks oluşumu ile $-C-S$ bağındaki π -karakterinin artması ile açıklanabilir (Mohammed ve diğ., 1985).

Dikkate alınması gereken bir pik de kompleksin yapısında H_2O mevcudiyetini gösteren $-OH$ gerilme titreşimidir. $[Co(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O$ ve $[Ni(L^1)_2(H_2O)_2]$ komplekslerinde 3445 cm^{-1} 'de yayvan pik olarak görülmektedir. $[Co(L^1)_2(H_2O)_2].2H_2O$ ve $CuL^1.2H_2O$ komplekslerinde 2 mol suyun $200^\circ C$ 'den önce uzaklaştığı gözlemlendi.

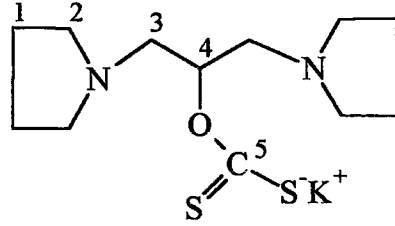
L^1K 'nın bakır komplekslerinin hazırlanması için Cu(II) klorür tuzları kullanıldı. Elde edilen kompleksin diamagnetik olması yapının d^{10} olduğunu Cu(II)'nin Cu(I)'e indirgendiğini göstermektedir. Bu bulgu literatür verileriyle de uyum içindedir (Ramachandra, 1971, Gottow ve Müller, 1987). C, H, N, S'ün hesaplanan ve bulunan değerleri birbirleriyle uyum içerisindedir. Komplekslerdeki metal oranları Atomik Absorpsiyon analiz sonuçları ile de desteklendi.

Tablo 4.9. L¹K ligandının ve Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşikler	Mol. Ağ g.mol ⁻¹	Renk	E.N. °C (Boz.)	μ_{eff} B.M.	Elementel analiz% Hesp./(Bul)			
					C	H	N	S
L ¹ K C ₁₄ H ₂₅ OS ₂ N ₂ K	340,65	Beyaz	204	-	49,36 (48,54)	7,42 (7,26)	8,22 (8,15)	18,83 (18,65)
[Co(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O C ₂₈ H ₅₈ O ₆ S ₄ N ₄ Co	733,87	Yeşil	278	3,86	45,81 (45,43)	7,98 (7,66)	7,64 (7,97)	17,47 (17,19)
[Ni(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂] C ₂₈ H ₅₄ O ₄ S ₄ N ₄ Ni	697,83	Yeşil	242	2,87	48,19 (48,25)	7,81 (7,34)	8,03 (8,44)	18,38 (18,38)
CuL ¹ .2H ₂ O C ₁₄ H ₂₉ O ₃ S ₂ N ₂ Cu	401,13	K.kırmızı	257	Dia	41,92 (42,33)	7,30 (6,39)	6,98 (7,25)	15,99 (15,67)

Şekil 4.23. [Co(L¹)₂(H₂O)₂].2H₂O'nun IR spektrumuŞekil 4.24. [Ni(L¹)₂(H₂O)₂]'nin IR spektrumuŞekil 4.25. CuL¹.2H₂O'nun IR spektrumu

4.8. Potasyum 1,3-Bispirolidino-2-propil Ksantat (L^2K)'ın Karakterizasyonu



L^2K bileşiğinin karakteristik IR pikleri, 1H ve ^{13}C -NMR değerleri ve elementel analiz sonuçları Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10. (L^2K)'nın IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve elementel analiz sonuçları

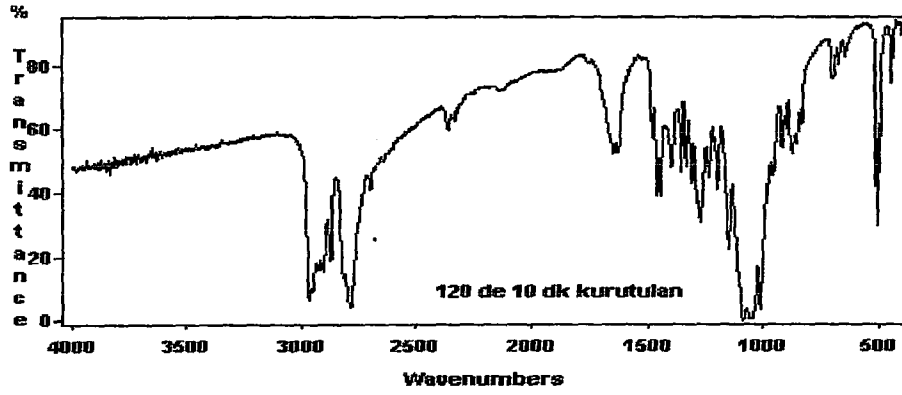
(C ₁₂ H ₂₁ OS ₂ N ₂ K) 312,59 g.mol ⁻¹		NMR (ppm)			
IR Sonuçları (cm ⁻¹)		1H		^{13}C	
$\nu(C-H)$	2968-2638				
$\nu(C-N)$	1481-1400	1,7	H ₁	24,03	C ₁
$\nu(C=S)$	1151-1080	2,55	H ₂	55,02	C ₂
$\nu(C-O)$	1059	2,65	H ₃	58,25	C ₃
$\nu(C-S)$	1013	5,75	H ₄	78,65	C ₄
Elementel analiz sonuçları				230,26	C ₅
	%C	%H	%N	%S	
Hesp	46,15	6,78	8,96	20,51	
Bul.	45,750	6,21	8,57	19,85	

L^2K 'nın oluştuğu, (2)'deki 3404 cm⁻¹'deki -OH pikinin kaybolması, 1151-1080 cm⁻¹ de -C=S ve 1013 cm⁻¹'de -C-S gerilme titreşimlerinin gözlenmesi O atomuna -CS₂K grubunun bağlandığını göstermektedir. Ayrıca (2)'de 1076 cm⁻¹'de görülen -C-O piki 1059 cm⁻¹'e kaymıştır.

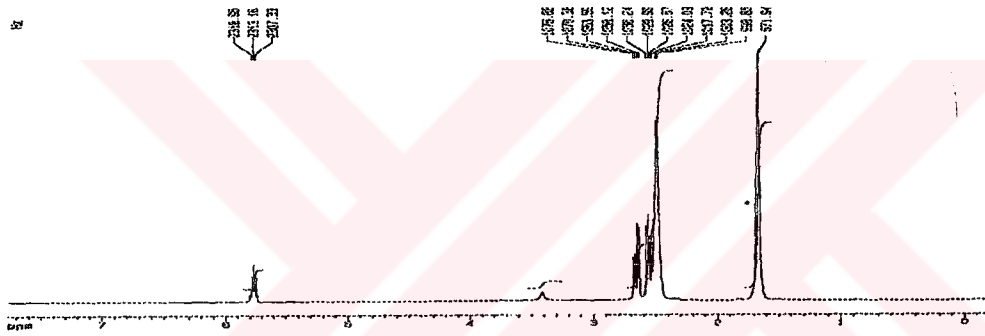
1H -NMR'daki en önemli değişiklik (2)'de gözlenen -OH protonuna ait pikin tamamen kaybolmasıdır. En belirgin kayma ise, (2) bileşiğindeki H₄ protonunda gözlenmiştir. Bu değer (2)'de 3,60 ppm iken L^2K 'da 5,78 ppm'dir.

Bir ksantat bileşiği olan L^2K 'nın oluştuğunun en önemli belirtilerinden birisi ^{13}C -NMR spektrumunda 230,26 ppm'de gözlenen kükürt atomlarının bağlı olduğu karbona (C₅) ait piktir. Diğer önemli bir bulgu da (2) bileşiğindeki C₄ karbon pikinin 67,58 ppm'den L^2K 'nın aynı karbonu için 78,65 ppm'e kaymasıdır.

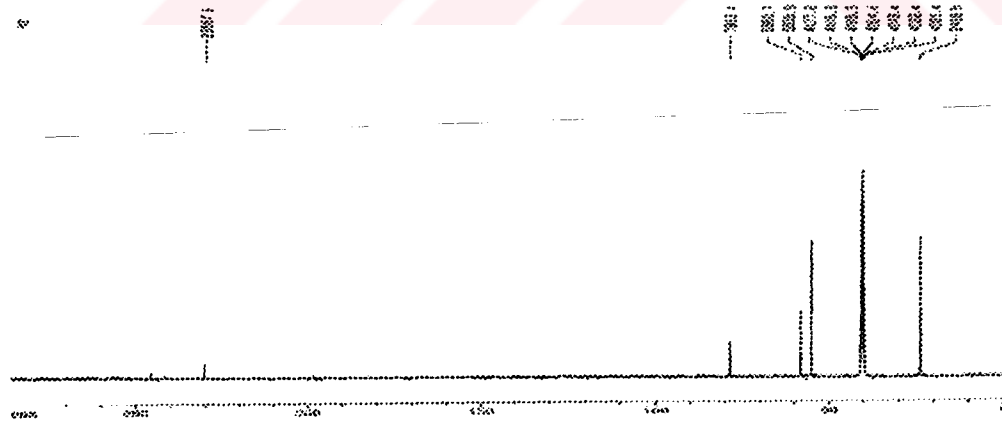
Bileşiğin hesaplanan/bulunan elementel analiz verileri birbirleri ile uyum içerisindedir.



Şekil.4.26. (L^2K)'nin IR spektrumu



Şekil 4.27. (L^2K)'nin 1H -NMR spektrumu



Şekil 4.28. (L^2K)'nin ^{13}C -NMR spektrumu

L^2K 'nin Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin karakteristik IR pikleri ile fiziksel ve analitik verileri Tablo 4.11 ve 4.12'de verilmiştir.

Tablo 4.11.. L²K ligandının ve Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin IR pikleri

Bileşikler	Karakteristik IR Pikleri (cm ⁻¹)					
	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C=S})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-S})$
L ² K C ₁₂ H ₂₁ OS ₂ N ₂ K	-	2968-2638	1481-1400	1151-1080	1059	1013
[Co(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O C ₂₄ H ₅₀ O ₆ S ₄ N ₄ Co	3402	2968-2638	1483-1395	1167-1111	1059	1022
[Ni(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂] C ₂₄ H ₄₆ O ₄ S ₄ N ₄ Ni	3353	2968-2638	1482-1438	1196-1109	1059	1023
CuL ² .2H ₂ O C ₁₂ H ₂₅ O ₃ S ₂ N ₂ Cu	-	2968-2638	1482-1438	1163-1103	1059	1023

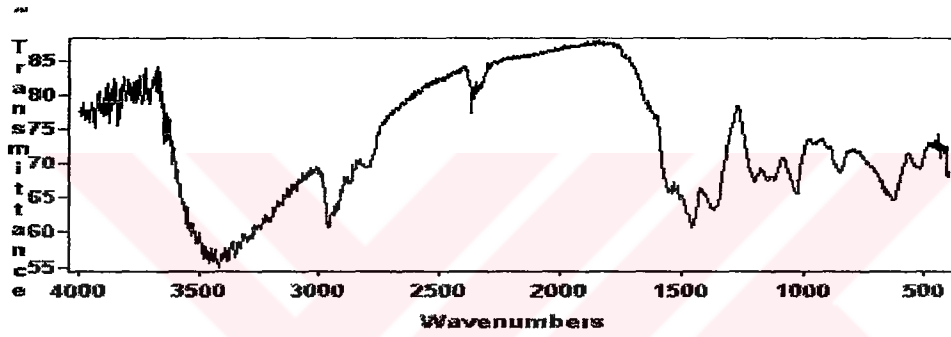
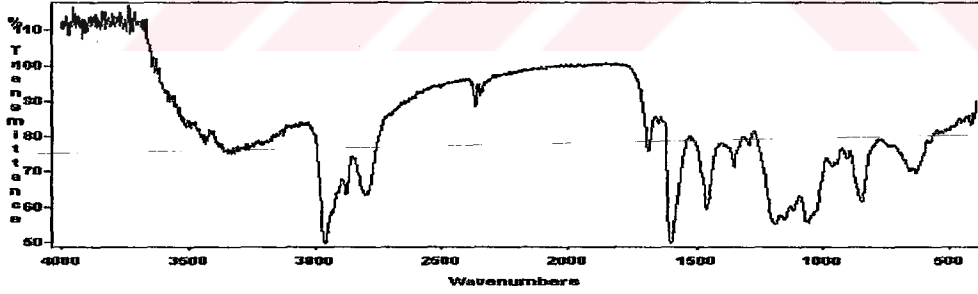
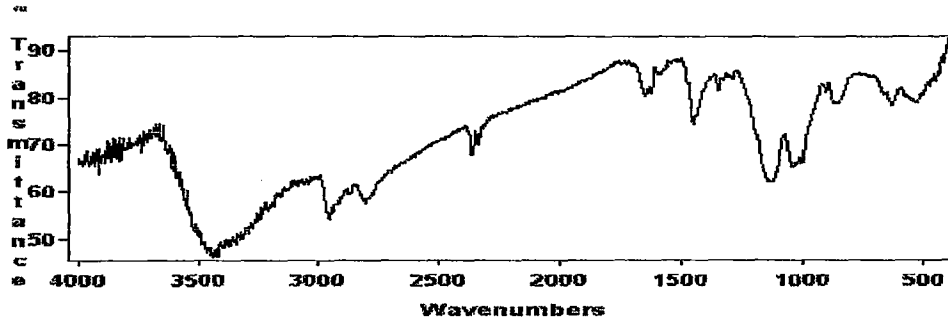
L²K ligandı ile Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin IR spektrumları karşılaştırıldığında komplekslerin oluştuğunu gösteren en önemli bulgulardan biri ksantatlar için karakteristik olan –C-S gerilme titreşiminin frekansındaki kaymadır. L²K’da 1013 cm⁻¹’de gözlenen pik [Co(L²)₂(H₂O)₂].2H₂O’da 1022 cm⁻¹’e [Ni(L²)₂(H₂O)₂]’de 1023 cm⁻¹’e ve CuL².2H₂O’da 1023 cm⁻¹’e kaydığı gözlemlendi. Bu yüksek frekansa kayma kompleks oluşumu ile –C-S bağındaki π -karakterinin artması ile açıklanabilir (Mohammed ve diğ., 1985).

Dikkate alınması gereken bir pik de kompleksin yapısında H₂O mevcudiyetini gösteren –OH gerilme titreşimidir. [Co(L²)₂(H₂O)₂].2H₂O ve Ni(L²)₂(H₂O)₂ komplekslerinde 3402 ve 3353 cm⁻¹’de yayvan pik olarak görülmektedir. [Co(L²)₂(H₂O)₂].2H₂O ve CuL².2H₂O komplekslerinde 2 mol suyun 200 °C’den önce uzaklaştığı gözlemlendi.

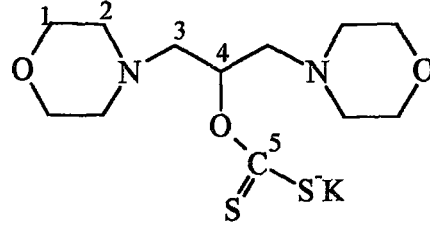
L²K’nın bakır komplekslerinin hazırlanması için Cu(II) klorür tuzları kullanıldı. Elde edilen kompleksin diamagnetik olması yapının d¹⁰ olduğunu Cu(II)’nin Cu(I)’e indirgendiyini göstermektedir. Bu bulgu literatür verileriyle de uyum içindedir (Ramachandra, 1971, Gottow ve Müller, 1987). C, H, N, S’ün hesaplanan ve bulunan değerleri birbirleriyle uyum içerisindedir. Komplekslerdeki metal oranları Atomik Absorpsiyon analiz sonuçları ile de desteklendi.

Tablo 4.12. L^2K ligandının ve Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşikler	Mol. Ağ g.mol ⁻¹	Renk	E.N. °C (Boz.)	μ_{eff} B.M.	Elementel analiz% Hesp./ (Bul)			
					C	H	N	S
L^2K $C_{11}H_{21}OS_2N_2K$	312,59	Beyaz	209	-	46,10 (45,75)	6,,78 (7,22)	8,96 (8,57)	20,52 (19,85)
$[Co(L^2)_2(H_2O)_2].2H_2O$ $C_{24}H_{50}O_6S_4N_4Co$	677,99	Yeşil	321	3,88	42,51 (41,46)	7,44 (7,26)	8,23 (7,98)	18,92 (18,29)
$[Ni(L^2)_2(H_2O)_2]$ $C_{24}H_{46}O_4S_4N_4Ni$	641,71	Yeşil	331	2,81	44,92 (44,45)	7,24 (7,15)	8,73 (8,13)	19,99 (18,66)
$CuL^2.2H_2O$ $C_{12}H_{25}O_3S_2N_2Cu$	373,07	K.kırmızı	295	Dia	38,63 (39,54)	6,76 (6,64)	7,51 (8,16)	17,19 (16,98)

Şekil 4.29. $[Co(L^2)_2(H_2O)_2].2H_2O$ 'nun IR spektrumuŞekil 4.30. $[Ni(L^2)_2(H_2O)_2]$ 'nin IR spektrumuŞekil 4.31. $CuL^2.2H_2O$ 'nin IR spektrumu

4.9. Potasyum 1,3-Bismorfolino-2-propil Ksantat (L^3K)'ın Karakterizasyonu



L^3K bileşiğinin karakteristik IR pikleri, 1H ve ^{13}C -NMR değerleri ve elementel analiz sonuçları Tablo 4.13'de verilmiştir.

Tablo 4.13. (L^3K)'nın IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve elementel analiz sonuçları

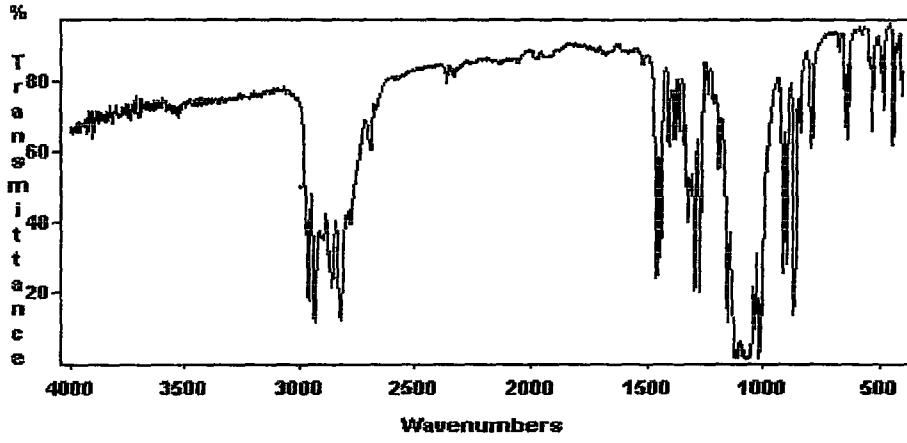
(C ₁₂ H ₂₁ O ₃ S ₂ N ₂ K) 344,59 g.mol ⁻¹		NMR (ppm)			
IR Sonuçları (cm ⁻¹)		1H		^{13}C	
$\nu(C-H)$	2968-2681				
$\nu(C-N)$	1457-1441	3,59	H ₁	67,15	C ₁
$\nu(C=S)$	1135-1081	2,56	H ₂	54,78	C ₂
$\nu(C-O)$	1056	2,52	H ₃	60,88	C ₃
$\nu(C-S)$	1021	5,83	H ₄	76,00	C ₄
Elementel analiz sonuçları				229,80	C ₅
	%C	%H	%N	%S	
Hesp	41,82	6,15	8,13	18,61	
Bul.	41,89	5,98	8,02	18,43	

L^3K 'nın oluştuğu, (3)'deki 3447 cm⁻¹'deki -OH pikinin kaybolması, 1135-1081 cm⁻¹ de -C=S ve 1021 cm⁻¹ de -C-S gerilme titreşimlerinin gözlenmesi O atomuna -CS₂K grubunun bağlandığını göstermektedir. Ayrıca (3)'de 1076 cm⁻¹'de görülen -C-O piki 1056 cm⁻¹'e kaymıştır.

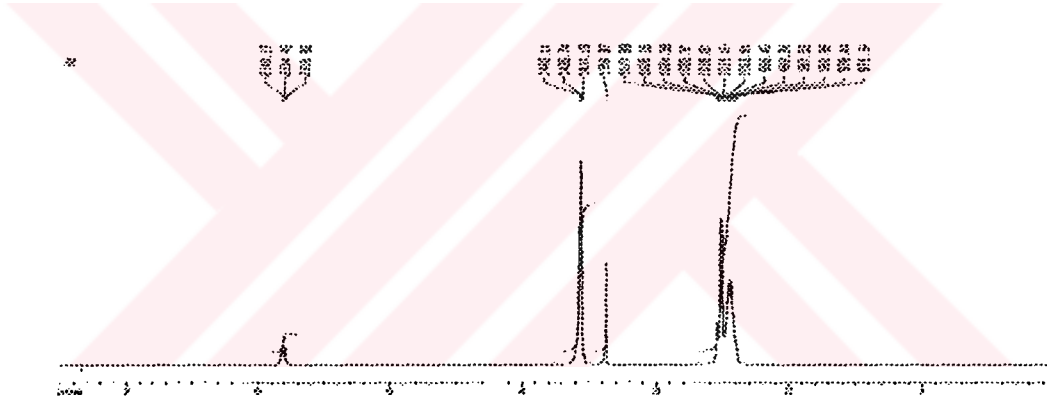
1H -NMR'daki en önemli değişiklik (3)'de gözlenen -OH protonuna ait piki tamamen kaybolmasıdır. En belirgin kayma ise, (3) bileşiğindeki H₄ protonunda gözlenmiştir. Bu değer (3)'de 3,83 ppm iken L^3K 'da 5,83 ppm'dir.

Bir ksantat bileşiği olan L^3K 'nın oluştuğunun en önemli belirtilerinden birisi ^{13}C -NMR spektrumunda 229,80 ppm'de gözlenen kükürt atomlarının bağlı olduğu karbona (C₅) ait piktir. Diğer önemli bir bulgu da (3) bileşiğindeki C₄ karbon pikinin 67,27

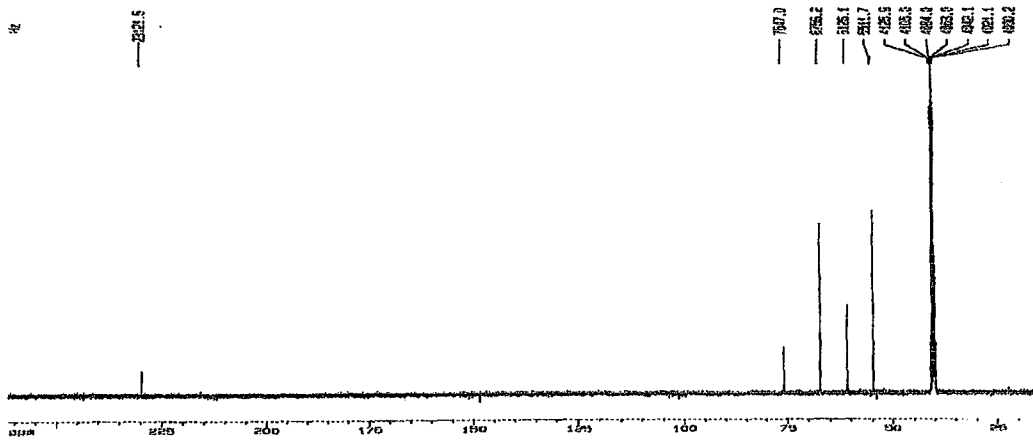
ppm'den L^3K 'nın aynı karbonu için 76,00 ppm'e kaymasıdır. Bileşiğin hesaplanan/bulunan elementel analiz verileri birbirleri ile uyum içerisindedir.



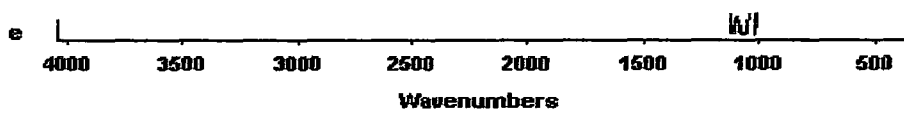
Şekil 4.32. (L^3K)'nin IR spektrumu



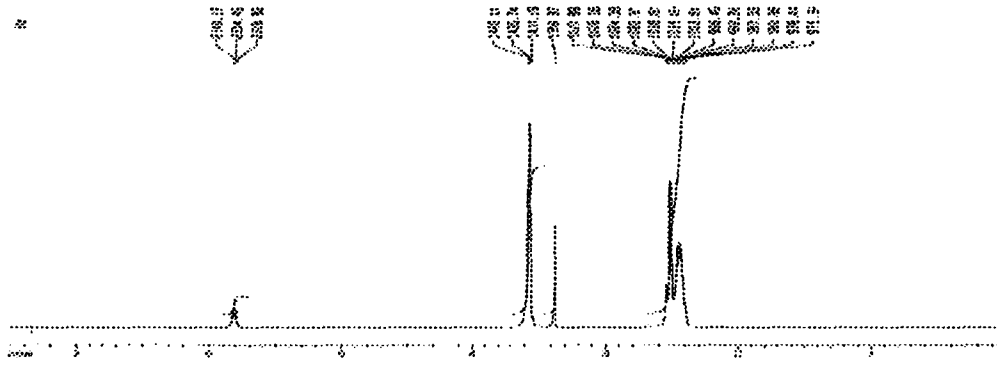
Şekil 4.33. (L^3K)'nin 1H -NMR spektrumu



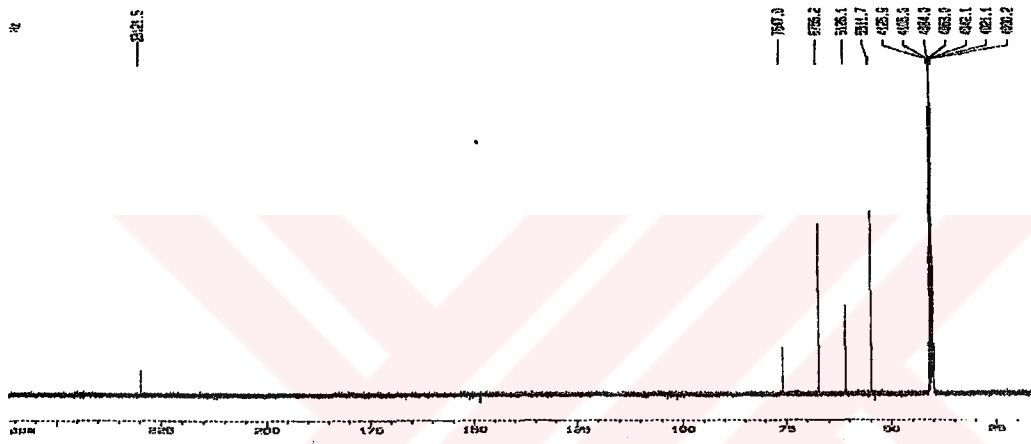
Şekil 4.34. (L^3K)'nin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.32. (L^3K)'nin IR spektrumu



Şekil 4.33. (L^3K)'nin 1H -NMR spektrumu



Şekil 4.34. (L^3K)'nin ^{13}C -NMR spektrumu

L^3K 'nın Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin karakteristik IR pikleri ile fiziksel ve analitik verileri Tablo 4.14 ve 4.15'de verilmiştir.

Tablo 4.14.. L^3K ligandının ve Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin IR pikleri

Bileşikler	Karakteristik IR Pikleri (cm ⁻¹)					
	$\nu(H_2O)$	$\nu(C-H)$	$\nu(C-N)$	$\nu(C=S)$	$\nu(C-O)$	$\nu(C-S)$
L^3K $C_{12}H_{21}O_3S_2N_2K$	-	2990-2662	1457-1441	1145-1081	1056	1018
$[Co(L^3)_2(H_2O)_2]$ $C_{24}H_{46}O_8S_4N_4Co$	3443	2990-2662	1459-1440	1144-1070	1055	1034
$[Ni(L^3)_2(H_2O)_2]$ $C_{24}H_{46}O_8S_4N_4Ni$	3424	2990-2662	1455-1429	1153-1071	1055	1035
$CuL^3.2H_2O$ $C_{12}H_{25}O_3S_2N_2Cu$	-	2990-2662	1457-1441	1133-1071	1055	1035

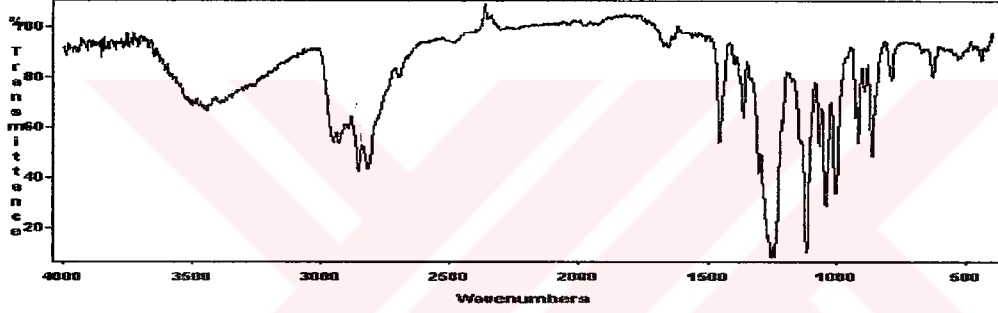
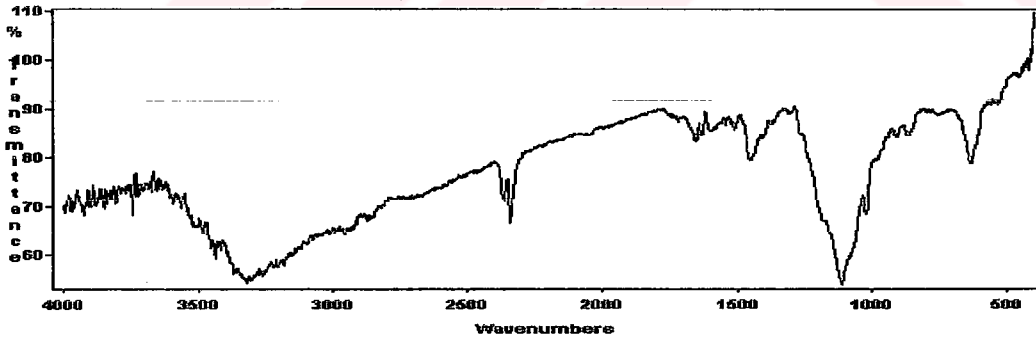
L^3K ligandı ile Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin IR spektrumları karşılaştırıldığında komplekslerin oluştuğunu gösteren en önemli bulgulardan biri ksantatlar için karakteristik olan -C-S gerilme titreşiminin frekansındaki kaymadır. L^3K 'da 1018 cm⁻¹'de gözlenen pik $[Co(L^3)_2(H_2O)_2]$ 'da 1034 cm⁻¹'e $[Ni(L^3)_2(H_2O)_2]$ 'de 1035 cm⁻¹'e ve $CuL^3.2H_2O$ 'da 1035 cm⁻¹'e kaydığı gözlemlendi. Bu yüksek frekansa kayma kompleks oluşumu ile -C-S bağındaki π -karakterinin artması ile açıklanabilir (Mohammed ve diğ., 1985).

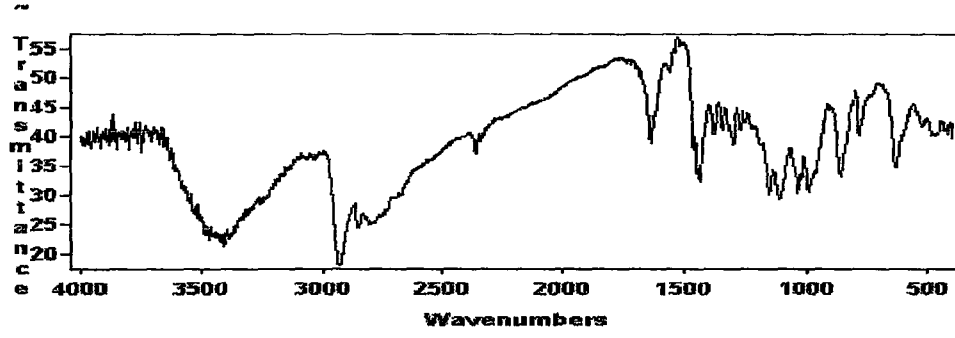
Dikkate alınması gereken bir pik de kompleksin yapısında H_2O mevcudiyetini gösteren -OH gerilme titreşimidir. $[Co(L^3)_2(H_2O)_2]$ ve $[Ni(L^3)_2(H_2O)_2]$ komplekslerinde 3443 ve 3423 cm⁻¹'de yayvan pik olarak görülmektedir. $CuL^3.2H_2O$ kompleksinde 2 mol suyun 200 °C'den önce uzaklaştığı gözlemlendi.

L^3K 'nın bakır komplekslerinin hazırlanması için Cu(II) klorür tuzları kullanıldı. Elde edilen kompleksin diamagnetik olması yapının d¹⁰ olduğunu Cu(II)'nin Cu(I)'e indirgendiğini göstermektedir. Bu bulgu literatür verileriyle de uyum içindedir (Ramachandra, 1971, Gottow ve Müller, 1987). C, H, N, S'ün hesaplanan ve bulunan değerleri birbirleriyle uyum içerisindedir. Komplekslerdeki metal oranları Atomik Absorpsiyon analiz sonuçları ile de desteklendi.

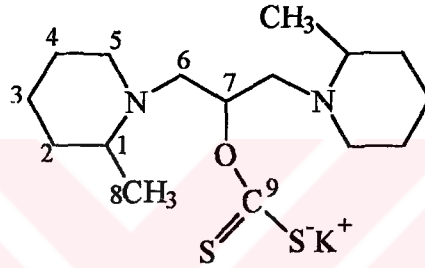
Tablo 4.15. L^3K ligandının ve Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşikler	Mol. Ağ g.mol ⁻¹	Renk	E.N. °C (Boz.)	μ_{eff} B.M.	Elementel analiz% Hesp./(Bul)			
					C	H	N	S
L^3K $C_{12}H_{21}O_3S_2N_2K$	344,59	Beyaz	236	-	41,83 (41,89)	6,55 (5,99)	8,13 (8,01)	18,61 (18,43)
$[Co(L^3)_2(H_2O)_2]$ $C_{24}H_{46}O_8S_4N_4Co$	705,95	Yeşil	284	3,95	40,83 (40,76)	6,58 (5,73)	7,93 (8,00)	18,17 (17,45)
$[Ni(L^3)_2(H_2O)_2]$ $C_{24}H_{46}O_8S_4N_4Ni$	705,73	Açık yeşil	198	2,81	40,84 (40,13)	6,58 (6,25)	7,94 (7,86)	18,77 (17,76)
$CuL^3 \cdot 2H_2O$ $C_{12}H_{25}O_3S_2N_2Cu$	405,07	K.kırmızı	207	Dia	35,58 (35,26)	6,23 (5,97)	6,92 (6,65)	15,84 (15,26)

Şekil 4.35. $Co(L^3)_2(H_2O)_2$ 'nin IR spektrumuŞekil 4.36. $Ni(L^3)_2(H_2O)_2$ 'nin IR spektrumu

Şekil 4.37. $\text{CuL}^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun IR spektrumu

4.10. Potasyum 1,3-Bis(2-metilpiperidino)-2-propil Ksantat (L^4K)'ın Karakterizasyonu



L^4K bileşiğinin karakteristik IR pikleri, ^1H ve ^{13}C -NMR değerleri ve elementel analiz sonuçları Tablo 4.16'da verilmiştir.

Tablo 4.16. (L^4K) 'nın IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve elementel analiz sonuçları

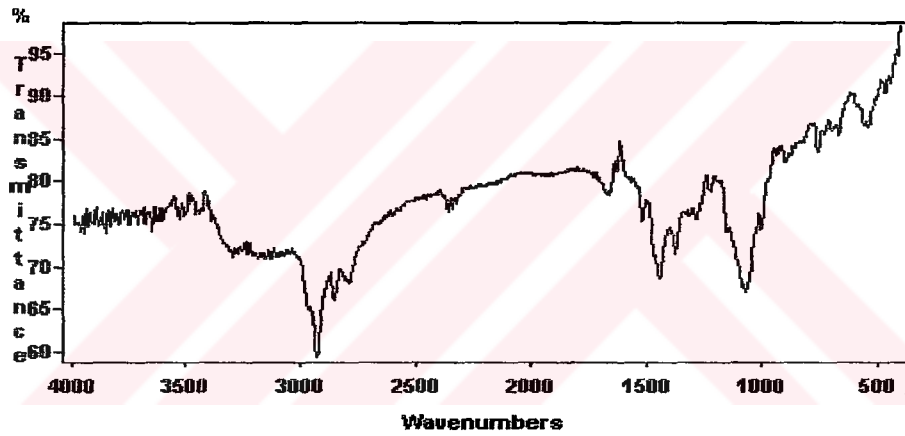
(C ₁₆ H ₂₉ OS ₂ N ₂ K) 368,65 g.mol ⁻¹					NMR (ppm)			
IR Sonuçları (cm ⁻¹)								
ν(C-H)		2962-2594			¹ H		¹³ C	
ν(C-N)		1466-1413			1,73	H ₁	55,85	C ₁
ν(C=S)		1161-1072			1,53	H ₂	26,88	C ₂
ν(C-O)		1043			1,38	H ₃	20,15	C ₃
ν(C-S)		998			1,46	H ₄	34,68	C ₄
Elementel analiz sonuçları					2,4	H ₅	53,71	C ₅
	%C	%H	%N	%S	2,66	H ₆	56,32	C ₆
Hesp	51,83	8,44	7,56	17,30	5,70	H ₇	76,29	C ₇
Bul.	51,55	8,28	7,43	16,89	0,99	H ₈	20,14	C ₈
							229,37	C ₉

L^4K 'nın oluştuğu, (4)'deki 3428 cm^{-1} 'deki $-OH$ pikinin kaybolması, $1163-1072\text{ cm}^{-1}$ de $-C=S$ ve 1021 cm^{-1} de $-C-S$ gerilme titreşimlerinin gözlenmesi O atomuna $-CS_2K$ grubunun bağlandığını göstermektedir. Ayrıca (4)'de 1076 cm^{-1} 'de görülen $-C-O$ piki 1043 cm^{-1} 'e kaymıştır.

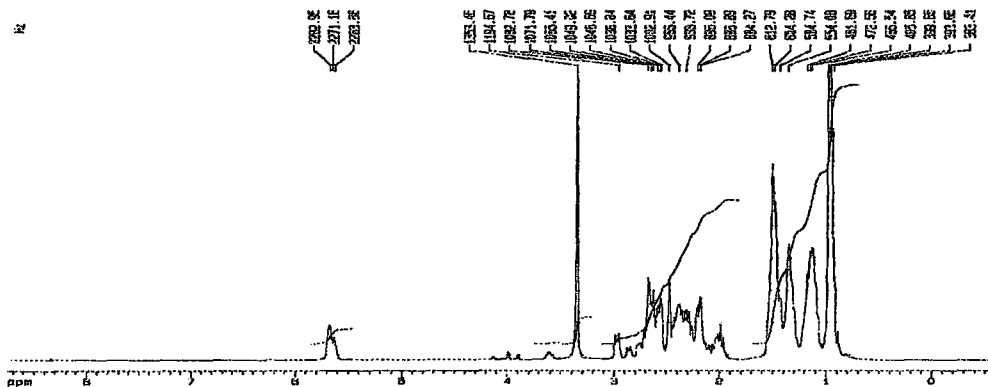
1H -NMR'daki en belirgin kayma ise, (4) bileşiğindeki H_7 protonunda gözlenmiştir. Bu değer (4)'de $3,68\text{ ppm}$ iken L^4K 'da $5,70\text{ ppm}$ 'dir.

Bir ksantat bileşiği olan L^4K 'nın oluştuğunun en önemli belirtilerinden birisi ^{13}C -NMR spektrumunda $229,37\text{ ppm}$ 'de gözlenen kükürt atomlarının bağlı olduğu karbona (C_9) ait piktir. Diğer önemli bir bulgu da (4) bileşiğindeki C_7 karbon pikinin $64,87\text{ ppm}$ 'den L^4K 'nın aynı karbonu için $76,29\text{ ppm}$ 'e kaymasıdır.

Bileşiğin hesaplanan/bulunan elementel analiz verileri birbirleri ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.38. (L^4K)'nin IR spektrumu



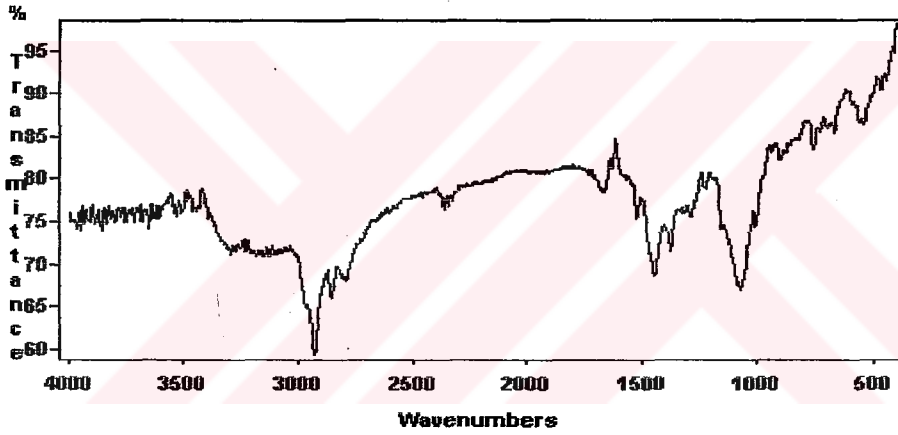
Şekil 4.39. (L^4K)'nin 1H -NMR spektrumu

L^4K 'nın oluştuğu, (4)'deki 3428 cm^{-1} 'deki $-OH$ pikinin kaybolması, $1163-1072\text{ cm}^{-1}$ de $-C=S$ ve 1021 cm^{-1} de $-C-S$ gerilme titreşimlerinin gözlenmesi O atomuna $-CS_2K$ grubunun bağlandığını göstermektedir. Ayrıca (4)'de 1076 cm^{-1} de görülen $-C-O$ piki 1043 cm^{-1} 'e kaymıştır.

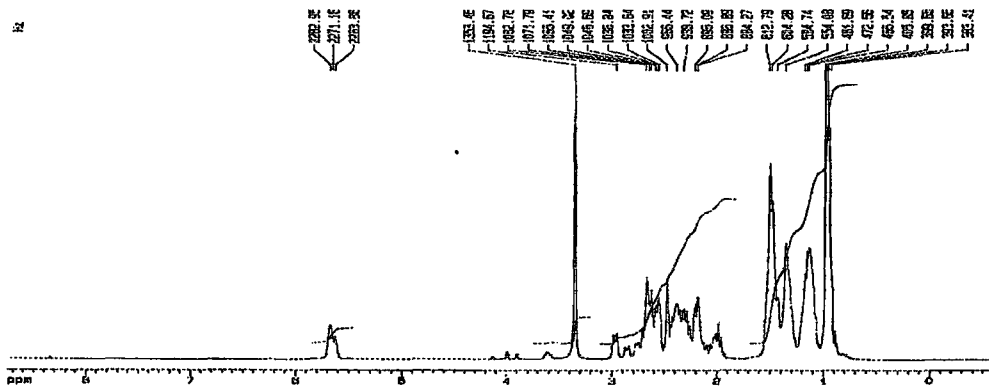
1H -NMR'daki en belirgin kayma ise, (4) bileşiğindeki H_7 protonunda gözlenmiştir. Bu değer (4)'de $3,68\text{ ppm}$ iken L^4K 'da $5,70\text{ ppm}$ 'dir.

Bir ksantat bileşiği olan L^4K 'nın oluştuğunun en önemli belirtilerinden birisi ^{13}C -NMR spektrumunda $229,37\text{ ppm}$ 'de gözlenen kükürt atomlarının bağlı olduğu karbona (C_9) ait piktir. Diğer önemli bir bulgu da (4) bileşiğindeki C_7 karbon pikinin $64,87\text{ ppm}$ 'den L^4K 'nın aynı karbonu için $76,29\text{ ppm}$ 'e kaymasıdır.

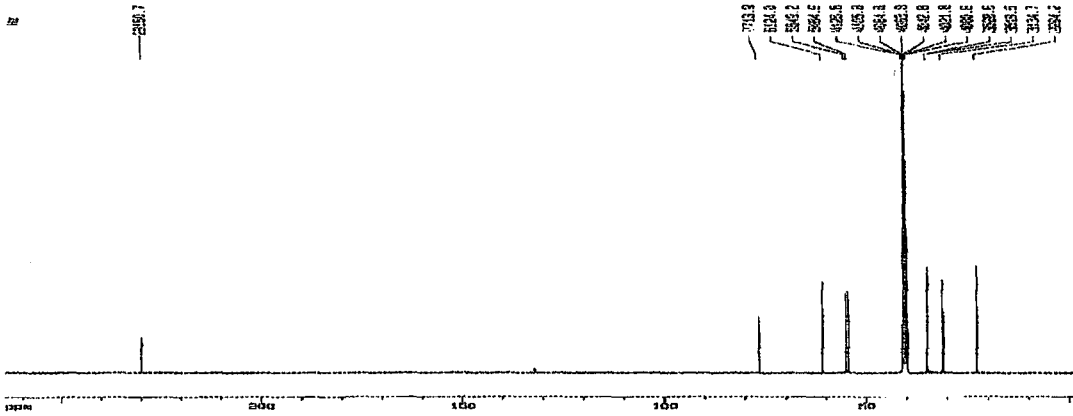
Bileşiğin hesaplanan/bulunan elementel analiz verileri birbirleri ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.38. (L^4K)'nin IR spektrumu



Şekil 4.39. (L^4K)'nin 1H -NMR spektrumu



Şekil 4.40. (L⁴K)'nın ¹³C-NMR spektrumu

L⁴K'nın Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin karakteristik IR pikleri ile fiziksel ve analitik verileri Tablo 4.17 ve 4.18'de verilmiştir.

Tablo 4.17. L⁴K ligandının ve Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin IR pikleri

Bileşikler	Karakteristik IR Pikleri (cm ⁻¹)					
	ν(H ₂ O)	ν(C-H)	ν(C-N)	ν(C=S)	ν(C-O)	ν(C-S)
L ⁴ K C ₁₆ H ₂₉ OS ₂ N ₂ K	-	2962-2594	1466-1413	1161-1072	1043	1011
[Co(L ⁴) ₂ (H ₂ O) ₂] C ₃₂ H ₆₂ O ₄ S ₄ N ₄ Co	3445	2962-2594	1476-1440	1185-1076	1043	1031
[Ni(L ⁴) ₂ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O C ₃₂ H ₆₆ O ₆ S ₄ N ₄ Ni	3444	2962-2594	1470-1441	1099-1072	1043	1030
CuL ⁴ .2H ₂ O C ₁₆ H ₃₃ O ₃ S ₂ N ₂ Cu	-	2962-2594	1472-1427	1154-1004	1043	1015

L⁴K ligandı ile Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin IR spektrumları karşılaştırıldığında komplekslerin oluştuğunu gösteren en önemli bulgulardan biri ksantatlar için karakteristik olan -C-S gerilme titreşiminin frekansındaki kaymadır. L⁴K'da 1011 cm⁻¹'de gözlenen pik [Co(L⁴)₂(H₂O)₂]'da 1031 cm⁻¹'e [Ni(L⁴)₂(H₂O)₂].2H₂O'da 1030 cm⁻¹'e ve CuL⁴.2H₂O'da 1015 cm⁻¹'e kaydığı gözlemlendi. Bu yüksek frekansa kayma kompleks oluşumu ile -C-S bağındaki π-karakterinin artması ile açıklanabilir (Mohammed ve diğ., 1985).

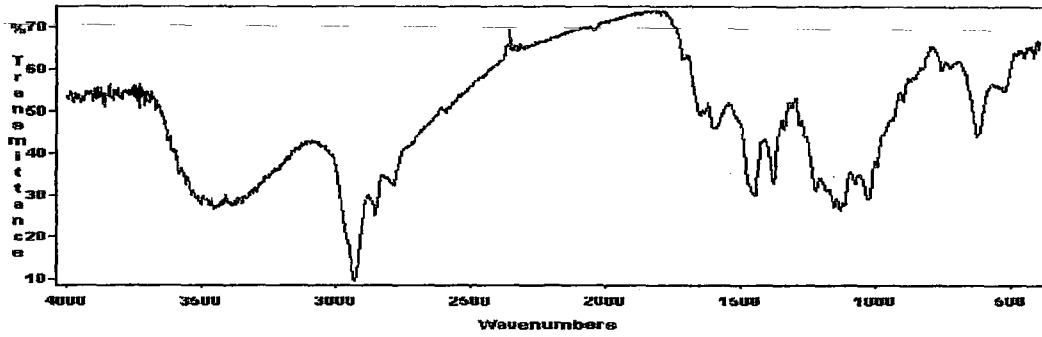
Dikkate alınması gereken bir pik de kompleksin yapısında H₂O mevcudiyetini gösteren -OH gerilme titreşimidir. [Co(L⁴)₂(H₂O)₂] ve [Ni(L⁴)₂(H₂O)₂].2H₂O

komplekslerinde 3445 cm^{-1} 'de yayvan pik olarak görülmektedir $[\text{Ni}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CuL}^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerindeki 2 mol suyun 200°C 'den önce uzaklaştığı gözlemlendi.

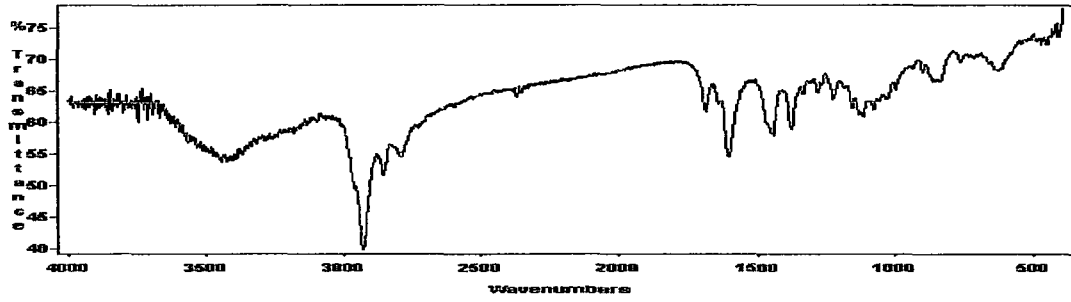
L^4K 'nın bakır komplekslerinin hazırlanması için $\text{Cu}(\text{II})$ klorür tuzları kullanıldı. Elde edilen kompleksin diamagnetik olması yapının d^{10} olduğunu $\text{Cu}(\text{II})$ 'nin $\text{Cu}(\text{I})$ 'e indirgendiğini göstermektedir. Bu bulgu literatür verileriyle de uyum içindedir (Ramachandra, 1971, Gottow ve Müller, 1987). C, H, N, S'ün hesaplanan ve bulunan değerleri birbirleriyle uyum içerisindedir. Komplekslerdeki metal oranları Atomik Absorpsiyon analiz sonuçları ile de desteklendi.

Tablo 4.18. L^4K ligandının ve $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ ve $\text{Cu}(\text{I})$ komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

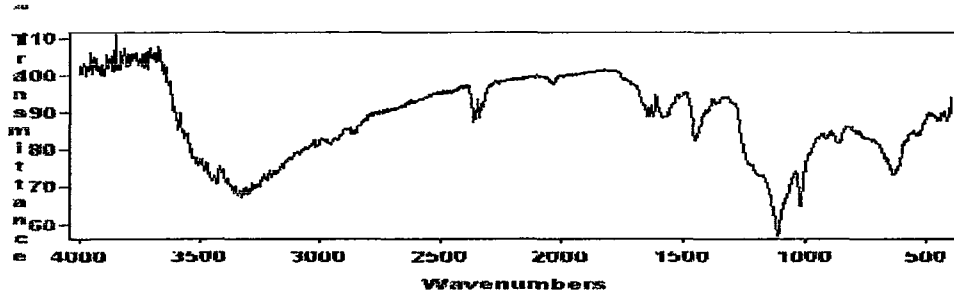
Bileşikler	Mol. Ağı g.mol^{-1}	Renk	E.N. $^\circ\text{C}$ (Boz.)	μ_{eff} B.M.	Elementel analiz% Hesp./(Bul)			
					C	H	N	S
L^4K $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{OS}_2\text{N}_2\text{K}$	368,15	Beyaz	170	-	51,83 (51,55)	8,45 (8,28)	7,55 (7,32)	17,30 (16,89)
$[\text{Co}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\text{C}_{32}\text{H}_{62}\text{O}_4\text{S}_4\text{N}_4\text{Co}$	754,19	Yeşil	258	3,83	50,96 (50,56)	8,30 (8,46)	7,43 (7,00)	17,01 (16,64)
$[\text{Ni}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{32}\text{H}_{66}\text{O}_6\text{S}_4\text{N}_4\text{Ni}$	789,99	Yeşil	218	2,78	48,65 (48,67)	8,44 (8,36)	7,09 (7,48)	16,24 (16,01)
$\text{CuL}^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{S}_2\text{N}_2\text{Cu}$	429,19	Kahverengi	318	Dia	44,77 (43,87)	7,76 (6,98)	6,53 (6,11)	14,94 (14,30)



Şekil 4.41. $\text{Co}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 'nin IR spektrumu

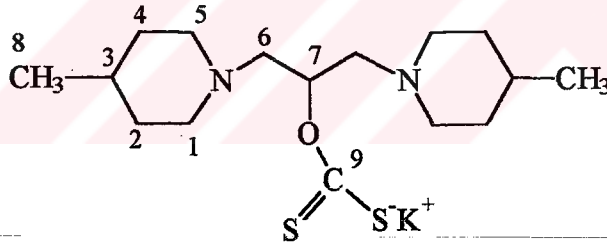


Şekil 4.42. $[\text{Ni}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun IR spektrumu



Şekil 4.43. $\text{CuL}^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun IR spektrumu

4.11. Potasyum 1,3-Bis(4-metilpiperidino)-2-propil Ksantat (L^5K)'ın Karakterizasyonu



L^5K bileşiğinin karakteristik IR pikleri, ^1H ve ^{13}C -NMR değerleri ve elementel analiz sonuçları Tablo 4.19'da verilmiştir.

Tablo 4.19. (L^5K)'nın IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve elementel analiz sonuçları

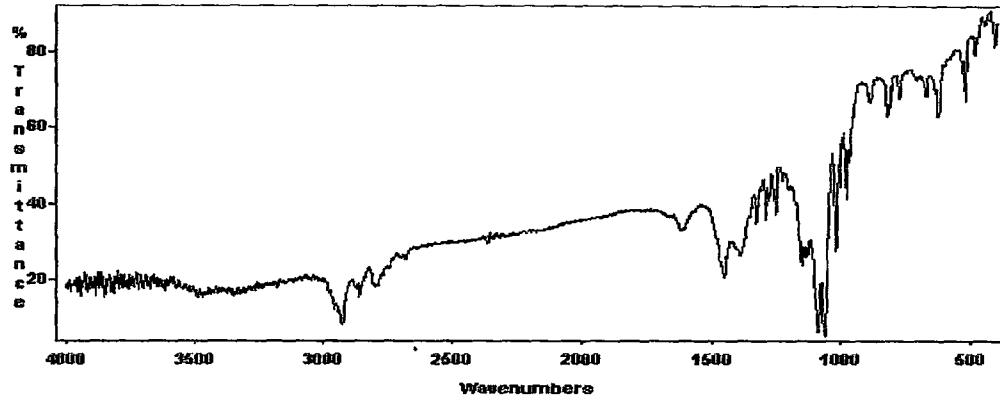
(C ₁₆ H ₂₉ ON ₂ S ₂ K)					NMR (ppm)			
368,65 g.mol ⁻¹								
IR Sonuçları (cm ⁻¹)								
ν(C-H)		2973-2676			¹ H		¹³ C	
ν(C-N)		1468-1440			2,91	H ₁	54,51	C ₁
ν(C=S)		111-1081			1,28	H ₂	34,98	C ₂
ν(C-O)		1064			1,31	H ₃	31,15	C ₃
ν(C-S)		1016			2,01	H ₄	35,07	C ₄
Elementel analiz sonuçları					2,48	H ₅	55,11	C ₅
.	%C	%H	%N	%S	1,55	H ₆	30,86	C ₆
Hesp	51,83	8,45	7,56	17,30	5,77	H ₇	76,66	C ₇
Bul.	51,46	8,20	7,38	17,10	0,92	H ₈	22,80	C ₈
							230,09	C ₉

L^5K 'nın oluştuğu, (5)'deki 3204 cm⁻¹'deki -OH pikinin kaybolması, 1111-1081 cm⁻¹ de -C=S ve 1016 cm⁻¹'de -C-S gerilme titreşimlerinin gözlenmesi O atomuna -CS₂K grubunun bağlandığını göstermektedir. Ayrıca (5)'de 1073 cm⁻¹'de görülen -C-O piki 1064 cm⁻¹'e kaymıştır.

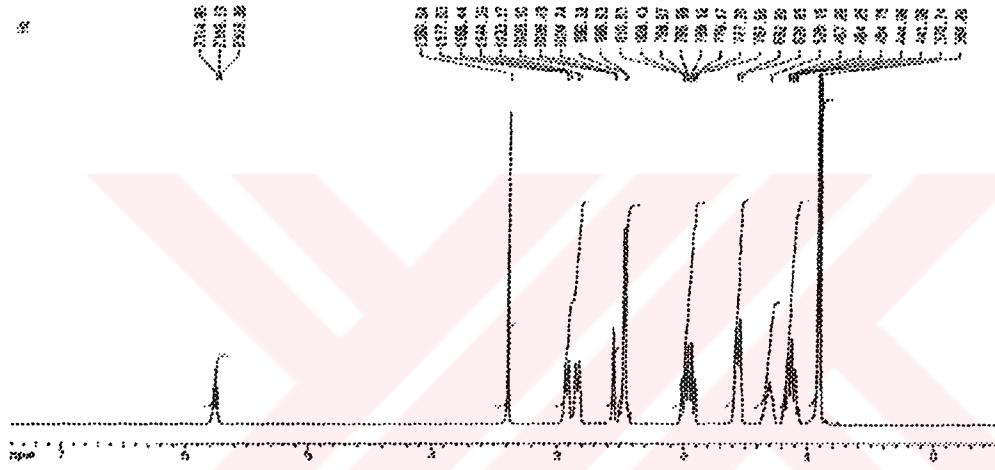
1H -NMR'daki en belirgin kayma ise, (5) bileşiğindeki H₇ protonunda gözlenmiştir. Bu değer (5)'de 3,93 ppm iken L^5K 'da 5,77 ppm'dir.

Bir ksantat bileşiği olan L^5K 'nın oluştuğunun en önemli belirtilerinden birisi ^{13}C -NMR spektrumunda 230,09 ppm'de gözlenen kükürt atomlarının bağlı olduğu karbona (C₉) ait piktir. Diğer önemli bir bulgu da (5) bileşiğindeki C₇ karbon pikinin 64,66 ppm'den L^5K 'nın aynı karbonu için 76,66 ppm'e kaymasıdır.

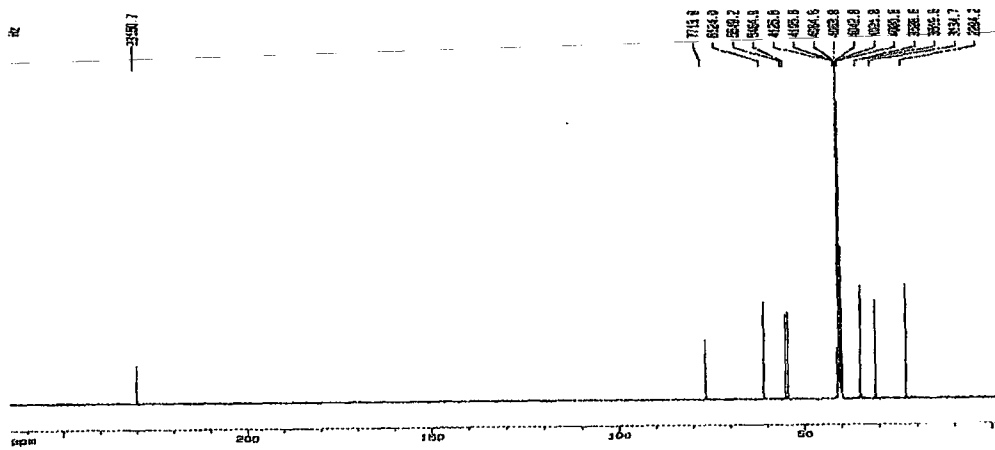
Bileşiğin hesaplanan/bulunan elementel analiz verileri birbirleri ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.44. (L⁵K)'nin IR spektrumu



Şekil 4.45. (L⁵K)'nin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.46. (L⁵K)'nin ¹³C-NMR spektrumu

L^5K 'nın Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin karakteristik IR pikleri ile fiziksel ve analitik verileri Tablo 4.20 ve 4.21'de verilmiştir.

Tablo 4.20.. L^5K ligandının ve Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin IR pikleri

Bileşikler	Karakteristik IR Pikleri (cm ⁻¹)					
	$\nu(H_2O)$	$\nu(C-H)$	$\nu(C-N)$	$\nu(C=S)$	$\nu(C-O)$	$\nu(C-S)$
L^5K $C_{16}H_{29}OS_2N_2K$	-	2973-2676	1468-1440	1111-1081	1087	1016
$[Co(L^5)_2(H_2O)_2]$ $C_{32}H_{62}O_4S_4N_4Co$	3447	2989-2673	1473-1440	1160-1040	1087	1024
$[Ni(L^5)_2(H_2O)_2].2H_2O$ $C_{32}H_{66}O_6S_4N_4Ni$	3428	2970-2670	1466-1443	1174-1084	1087	1024
$CuL^5.2H_2O$ $C_{16}H_{33}O_3S_2N_2Cu$	-	2971-2671	1467-1440	1171-1102	1087	1030

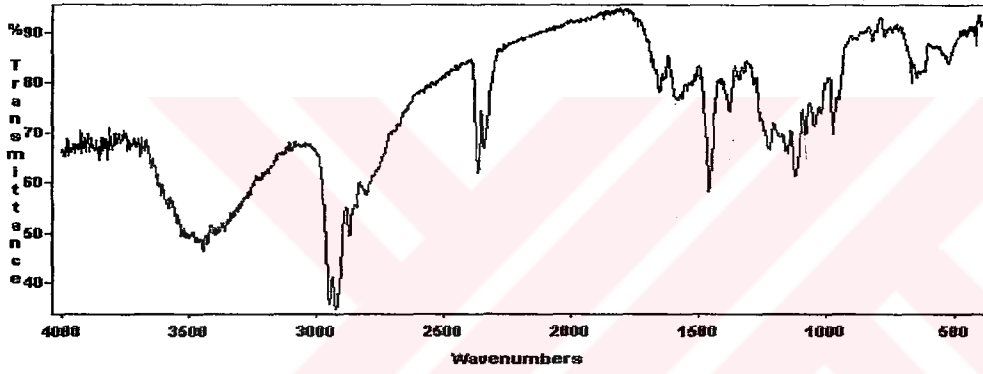
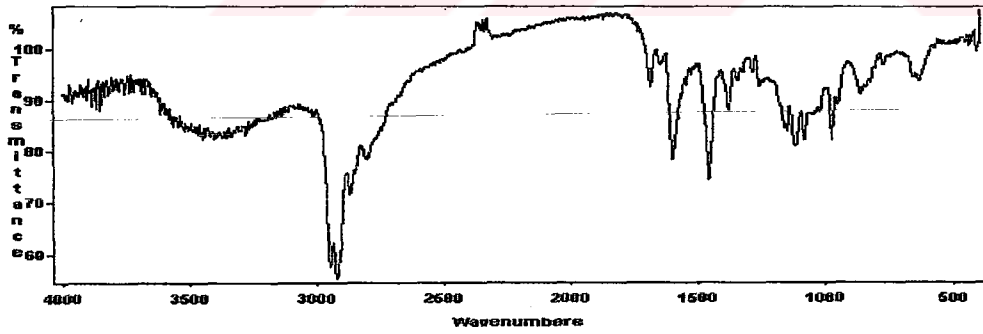
L^5K ligandı ile Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin IR spektrumları karşılaştırıldığında komplekslerin oluştuğunu gösteren en önemli bulgulardan biri ksantatlar için karakteristik olan -C-S gerilme titreşiminin frekansındaki kaymadır. L^5K 'da 1016 cm⁻¹'de gözlenen pik $[Co(L^5)_2(H_2O)_2]$ 'da 1024 cm⁻¹'e $[Ni(L^5)_2(H_2O)_2].2H_2O$ 'da 1024 cm⁻¹'e ve $CuL^5.2H_2O$ 'da 1030 cm⁻¹'e kaydığı gözlemlendi. Bu yüksek frekansa kayma kompleks oluşumu ile -C-S bağındaki π -karakterinin artması ile açıklanabilir (Mohammed ve diğ., 1985).

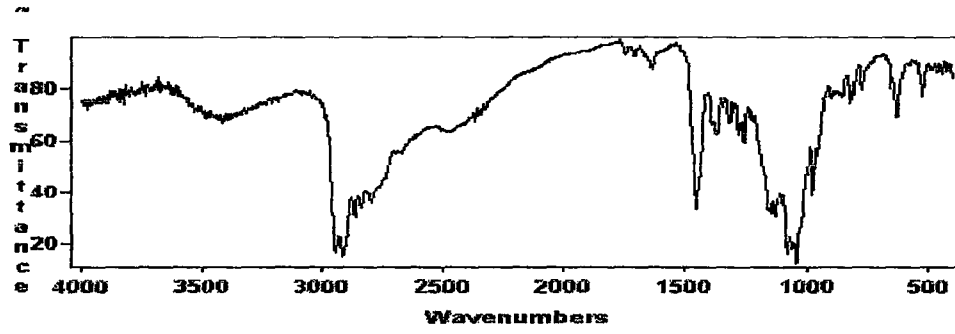
Dikkate alınması gereken bir pik de kompleksin yapısında H_2O mevcudiyetini gösteren -OH gerilme titreşimidir. $[Co(L^5)_2(H_2O)_2]$ ve $[Ni(L^5)_2(H_2O)_2].2H_2O$ komplekslerinde 3427 ve 3447 cm⁻¹'de yayvan pik olarak görülmektedir. $[Ni(L^5)_2(H_2O)_2].2H_2O$ ve $CuL^5.2H_2O$ komplekslerindeki 2 mol suyun 200 °C'den önce uzaklaştığı gözlemlendi.

L^5K 'nın bakır komplekslerinin hazırlanması için Cu(II) klorür tuzları kullanıldı. Elde edilen kompleksin diamagnetik olması yapının d¹⁰ olduğunu Cu(II)'nin Cu(I)'e indirgendiğini göstermektedir. Bu bulgu literatür verileriyle de uyum içindedir (Ramachandra, 1971, Gottow ve Müller, 1987). C, H, N, S'ün hesaplanan ve bulunan değerleri birbirleriyle uyum içerisindedir. Komplekslerdeki metal oranları Atomik Absorpsiyon analiz sonuçları ile de desteklendi.

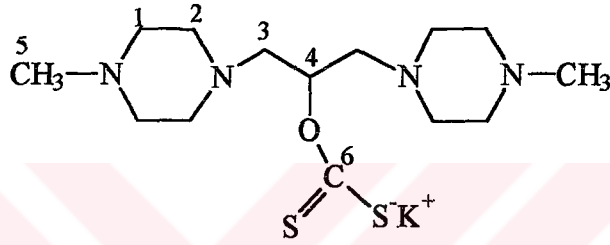
Tablo 4.21. L^5K ligandının ve Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşikler	Mol. Ağ g.mol ⁻¹	Renk	E.N. °C (Boz.)	μ_{eff} B.M.	Elementel analiz% Hesp./(Bul)			
					C	H	N	S
L^5K $C_{16}H_{29}OS_2N_2K$	370,73	Beyaz	216	-	51,83 (51,46)	8,45 (8,20)	7,55 (7,38)	17,30 (17,10)
$[Co(L^5)_2(H_2O)_2]$ $C_{32}H_{62}O_4S_4N_4Co$	754,19	Yeşil	257	3,87	50,96 (50,47)	8,30 (8,68)	7,43 (7,15)	17,01 (16,87)
$[Ni(L^5)_2(H_2O)_2].2H_2O$ $C_{32}H_{66}O_6S_4N_4Ni$	789,99	Yeşil	204	2,77	48,65 (47,05)	8,44 (7,66)	7,09 (7,19)	16,24 (15,91)
$CuL^5.2H_2O$ $C_{16}H_{33}O_3S_2N_2Cu$	429,19	Kahverengi	262	Dia	44,77 (43,76)	7,76 (6,86)	6,53 (6,26)	14,94 (14,30)

Şekil 4.47. $Co(L^5)_2(H_2O)_2$ 'nin IR spektrumuŞekil 4.48. $[Ni(L^5)_2(H_2O)_2].2H_2O$ 'nin IR spektrumu

Şekil 4.49. $\text{CuL}^5.2\text{H}_2\text{O}$ 'nun IR spektrumu

4.12. Potasyum 1,3-Bis(N-metilpiperazino)-2-propil Ksantat (L^6K)'ın Karakterizasyonu



L^6K bileşiğinin karakteristik IR pikleri, ^1H ve ^{13}C -NMR değerleri ve elementel analiz sonuçları Tablo 4.22'de verilmiştir.

Tablo 4.22. (L^6K)'nın IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve elementel analiz sonuçları

(C ₁₄ H ₂₇ OS ₂ N ₄ K)		NMR (ppm)			
370,69 g.mol ⁻¹					
IR Sonuçları (cm ⁻¹)					
$\nu(\text{C-H})$	2952-2690	^1H		^{13}C	
$\nu(\text{C-N})$	1460-1423	2,40-2,60	H ₁ , H ₂ , H ₃	54,73	C1
$\nu(\text{C=S})$	1170-1092	5,75	H ₄	52,94	C2
$\nu(\text{C-O})$	1056	2,11	H ₅	59,23	C3
$\nu(\text{C-S})$	1008			75,56	C4
Elementel analiz sonuçları				45,56	C5
	%C	%H	%N	%S	230,10
Hesp	45,36	7,35	15,11	17,30	C6
Bul.	45,11	7,10	15,08	16,98	

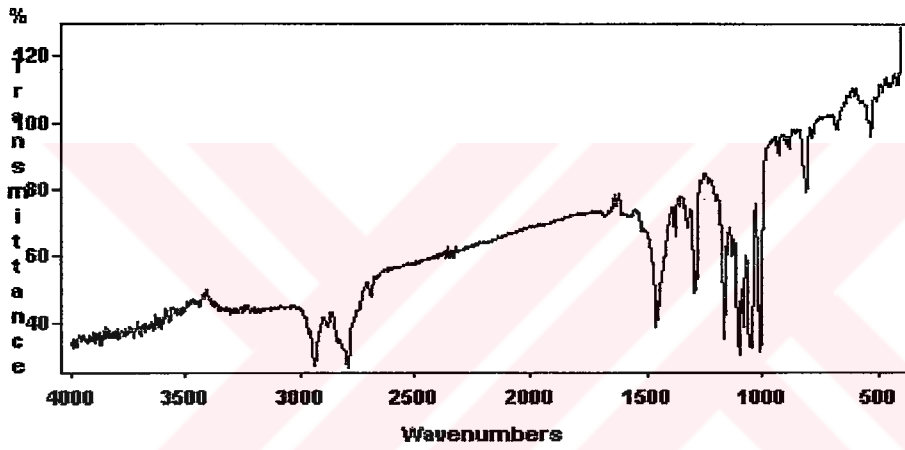
L^6K 'nın oluştuğu, (6)'deki 3384 cm⁻¹'deki -OH pikinin kaybolması, 1170-1092 cm⁻¹ de -C=S ve 1008 cm⁻¹'de -C-S gerilme titreşimlerinin gözlenmesi O atomuna -CS₂K

grubunun bağlandığını göstermektedir. Ayrıca (6)'de 1085 cm^{-1} 'de görülen $-\text{C}-\text{O}$ piki 1050 cm^{-1} 'e kaymıştır.

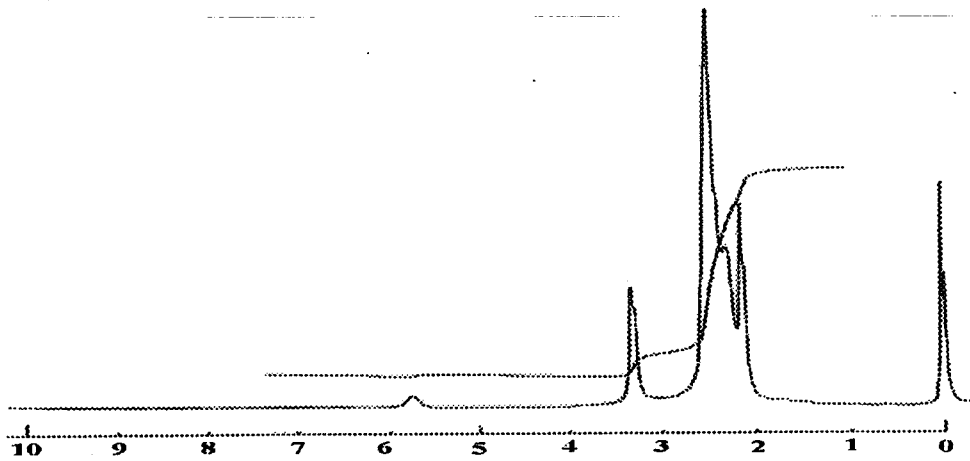
^1H -NMR'daki en belirgin kayma ise, (6) bileşiğindeki H_4 protonunda gözlenmiştir. Bu değer (6)'de $3,93\text{ ppm}$ iken L^6K 'da $5,75\text{ ppm}$ 'dir.

Bir ksantat bileşiği olan L^6K 'nın oluştuğunun en önemli belirtilerinden birisi ^{13}C -NMR spektrumunda $230,10\text{ ppm}$ 'de gözlenen kükürt atomlarının bağlı olduğu karbona (C_6) ait piktir. Diğer önemli bir bulgu da (6) bileşiğindeki C_4 karbon pikinin $63,90\text{ ppm}$ 'den L^6K 'nın aynı karbonu için $75,56\text{ ppm}$ 'e kaymasıdır.

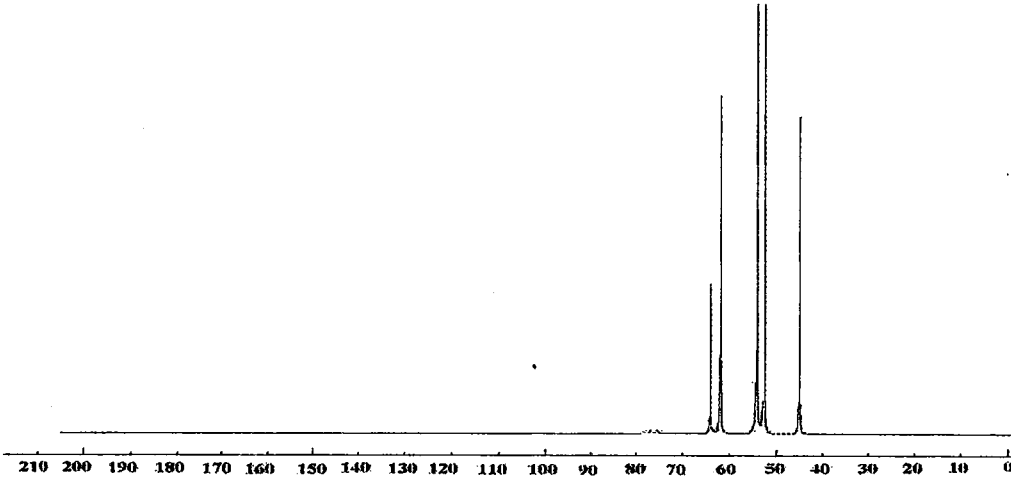
Bileşiğin hesaplanan/bulunan elementel analiz verileri birbirleri ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.50. (L^6K)'nin IR spektrumu



Şekil 4.51. (L^6K)'nin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.52. (L^6K)'nın ^{13}C -NMR spektrumu

L^6K 'nın Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin karakteristik IR pikleri ile fiziksel ve analitik verileri Tablo 4.23 ve 4.24'de verilmiştir.

Tablo 4.23.. L^6K ligandının ve Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin IR pikleri

Bileşikler	Karakteristik IR Pikleri (cm^{-1})					
	$\nu(H_2O)$	$\nu(C-H)$	$\nu(C-N)$	$\nu(C=S)$	$\nu(C-O)$	$\nu(C-S)$
L^6K $C_{14}H_{27}OS_2N_4K$	-	2952-2690	1460-1423	1170-1092	1056	1008
$[Co(L^6)_2(H_2O)_2]$ $C_{28}H_{62}O_4S_4N_8Co$	3453	2960-2680	1468-1436	1185-1040	1056	1028
$[Ni(L^6)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ $C_{28}H_{62}O_6S_4N_8Ni$	3430	2965-2685	1462-1427	1188-1084	1056	1024
$CuL^6 \cdot 2H_2O$ $C_{14}H_{31}O_3S_2N_4Cu$	-	2965-2680	1469-1435	1191-1102	1056	1019

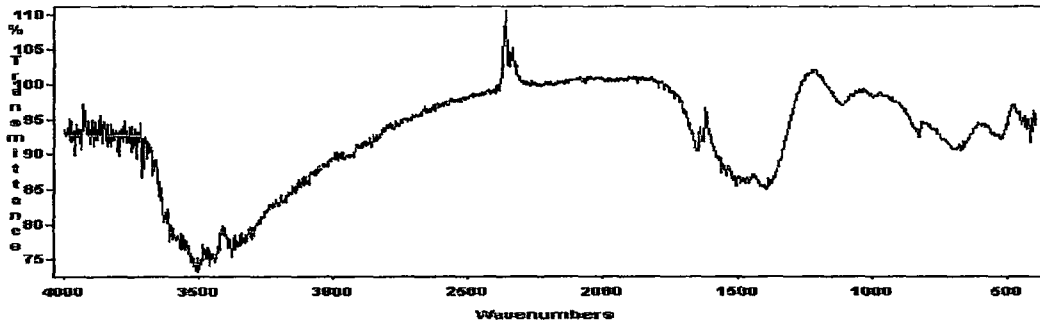
L^6K ligandı ile Co(II), Ni(II) ve Cu(I) komplekslerinin IR spektrumları karşılaştırıldığında komplekslerin oluştuğunu gösteren en önemli bulgulardan biri ksantatlar için karakteristik olan $-C-S$ gerilme titreşiminin frekansındaki kaymadır. L^6K 'da 1008 cm^{-1} 'de gözlenen pik $[Co(L^6)_2(H_2O)_2]$ 'da 1028 cm^{-1} 'e $[Ni(L^6)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ 'da 1024 cm^{-1} 'e ve $CuL^6 \cdot 2H_2O$ 'da 1019 cm^{-1} 'e kaydığı gözlemlendi. Bu yüksek frekansa kayma kompleks oluşumu ile $-C-S$ bağındaki π -karakterinin artması ile açıklanabilir (Mohammed ve diğ., 1985).

Dikkate alınması gereken bir pik de kompleksin yapısında H_2O mevcudiyetini gösteren $-OH$ gerilme titreşimidir. $[Co(L^6)_2(H_2O)_2]$ ve $[Ni(L^6)_2(H_2O)_2].2H_2O$ komplekslerinde 3430 ve 3453 cm^{-1} 'de yayvan pik olarak görülmektedir $[Ni(L^5)_2(H_2O)_2].2H_2O$ ve $CuL^6.2H_2O$ komplekslerindeki 2 mol suyun $200^\circ C$ 'den önce uzaklaştığı gözlemlendi.

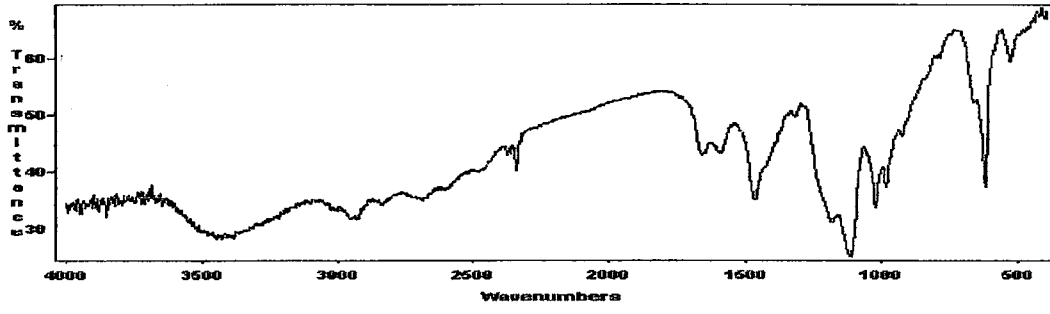
L^6K 'nın bakır komplekslerinin hazırlanması için $Cu(II)$ klorür tuzları kullanıldı. Elde edilen kompleksin diamagnetik olması yapının d^{10} olduğunu $Cu(II)$ 'nin $Cu(I)$ 'e indirgendiğini göstermektedir. Bu bulgu literatür verileriyle de uyum içindedir (Ramachandra, 1971, Gottow ve Müller, 1987). C, H, N, S'ün hesaplanan ve bulunan değerleri birbirleriyle uyum içerisindedir. Komplekslerdeki metal oranları Atomik Absorpsiyon analiz sonuçları ile de desteklendi.

Tablo 4.24. L^6K ligandının ve $Co(II)$, $Ni(II)$ ve $Cu(I)$ komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

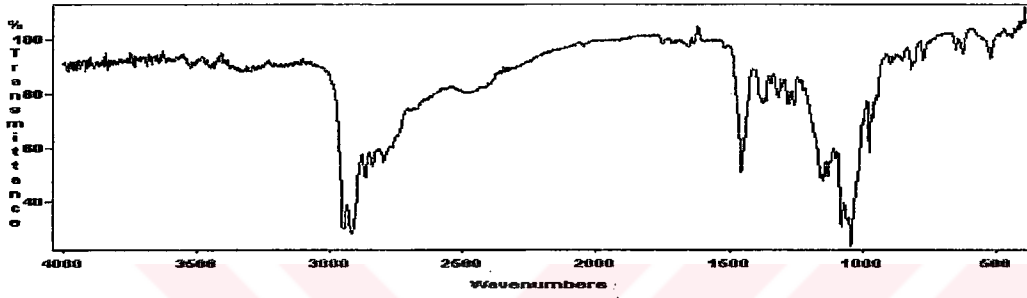
Bileşikler	Mol. Ağ g.mol ⁻¹	Renk	E.N. °C (Boz.)	μ_{eff} B.M.	Elementel analiz% Hesp./ (Bul)			
					C	H	N	S
L^6K $C_{14}H_{27}OS_2N_4K$	370,69	Sarımsı	198	-	45,36 (45,11)	7,36 (7,20)	15,11 (15,05)	17,30 (16,98)
$[Co(L^6)_2(H_2O)_2]$ $C_{28}H_{62}O_4S_4N_8Co$	762,19	Kahverengi	269	3,78	44,12 (44,67)	8,22 (7,66)	14,71 (14,75)	16,83 (16,37)
$[Ni(L^6)_2(H_2O)_2].2H_2O$ $C_{28}H_{62}O_6S_4N_8Ni$	797,99	yeşil	276	2,90	42,14 (41,83)	8,35 (7,66)	14,05 (13,86)	16,02 (15,86)
$CuL^6.2H_2O$ $C_{14}H_{31}O_3S_2N_4Cu$	431,17	Kahverengi	273	Dia	38,99 (38,61)	7,26 (6,12)	12,99 (12,82)	14,88 (14,18)



Şekil 4.53. $Co(L^6)_2(H_2O)_2$ 'nin IR spektrumu



Şekil 4.54. $[\text{Ni}(\text{L}^6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun IR spektrumu



Şekil 4.55. $\text{CuL}^6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun IR spektrumu

Sonuç olarak 1,3-dikloro-2-propanol, sekonder amin olan piperidin, pirolidin, morfolin, 2-metilpiperidin, 4-metilpiperidin ve N-metilpiperazin ile reaksiyonuna sokuldu ve 1,3-diamino-2-propanol bileşikleri elde edildi. 1,3-diamino-2-propanoller metalik potasyum ve karbon disülfür ile reaksiyonlarından ksantat tuzları sentezlendi. Co(II), Ni(II) ve Cu(II) klorürleri ile potasyum ksantatlar reaksiyona sokularak kompleksleri elde edildi. Elde edilen komplekslerin $[\text{Co}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{CuL}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (L^1 :1,3-Bispiperidino-2-propilksantato), $[\text{Co}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{CuL}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (L^2 :1,3-Bispirolidino-2-propilksantato), $[\text{Co}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ni}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{CuL}^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (L^3 :1,3-Bismorfolino-2-propilksantato), $[\text{Co}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ni}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuL}^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (L^4 :1,3-Bis(2-metilpiperidino)-2-propilksantato), $[\text{Co}(\text{L}^5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ni}(\text{L}^5)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuL}^5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (L^5 :1,3-Bis(4-metilpiperidino)-2-propilksantato), $[\text{Co}(\text{L}^6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ni}(\text{L}^6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuL}^6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (L^6 :1,3-Bis(N-metilpiperazino)-2-propilksantato) şeklinde olduğu bulundu.

KAYNAKLAR

- Acar, A., 2000, Süstitüe 1,5-hekzadien-3-ol'lerin yükseltgenme ürünlerinin karakterizasyonu, Fırat Ü. Fen Bil. Enst. Elazığ.
- Aly, M.A., El-Meligy, M.S., Zidan, A.S A., 1989, Anionic complexes of some transtion metal containing mixed β -diketonato and alkyl xanthato ligands, Transition Met. Chem., 13, 366-368.
- Anderson, J.R.A., 1950, The preperation and prooporties of tallcus alkyl xanthate, Roy. Australian Chem. Inst. J. Proc., 17, 249-253.
- Coucouvaniş, D. ve Fackler, J. P. J., 1967, Square plane sulfur complexes VI. Reaction of bases with xanthates dithiocarbamates, and dithiolates of Ni(II)., Vol 6, No:11 2047-2053.
- Cox, M.J., Tiekink, E.R.T., 1999, Crystal and molecular structures of bis(O-*n*-propyldithiocarbonato)nickel(II) and bis(O-*i*-propyldithiocarbonato)nickel(II), Z. Kristallogr., 211, 111-113.
- Delepine, M., 1951, Action of potassium xanthates upon aluminium, gallium, and indium salts, Ann. Chim. (Paris), [12] 6, 645-647.
- Dewitt, C.C. ve Ropper, E. E., 1932, The surface relation of potassium ethyl xanthates and pine oil, J. Am. Chem., 54, 444-455.
- Erdik, E., 1987, Denel organik kimya, Ankara Ü. Fen Fakültesi, Ankara.
- Erdik, E., 1993 Organik kimyada spektroskopik yöntemler, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- Fessenden, R. ve Fessenden, J.S., 1992, Organik kimya, Güneş Kitabevi, Ankara.
- Foster, L.S., 1929, The preperation of xanthates and other organic thiocarbonates, Utah Enrg. Expt. 1 Sta. Tech. Paper No:2.
- Gattow, G. ve Müller, H., 1987, Unterschungen über kupfer(I)-ethyl xanthat, Z. Anorg. All. Chem., 546, 183-188.
- Gomez, I., 1916, Isoamyl xanthates, Anales Soc. Espan. Fis.Qim.,14, 91-102.
- Hebert, A., 1911, Thermal decomposition of metallic xanthates, Bull. Soc. Chim. France, 9 (4) 523-532.
- İkizler, A., 1993, Organik kimyaya giriş, Karadenez Teknik Üniversitesi. Basımevi, Trabzon.

- Isovoranu, P.C., 1964, Spectrophotometric studies of the Fe(III) xanthate system, *Analele Univ. C.I. Parhon Ser. Stiint. Nat.*, 13 (1), 113-140.
- Keskyula, I.Y., 1963, Potassium and sodium xanthates, *Trans. State Inst. Appl.(USSR)*, 30, 29-68.
- Kristian, D., Berrat, J., 1996, 9-isothionatoacridines, *Molecules*, 1, 181-189.
- Korenman, I.M., Sheyanova, F.R. ve Ryabova, S.A., 1957, Determination of the composition of cobalt xanthate, *Zh. Neorg. Khim.*, 2, 65-67.
- Mohammed, T.J., Mustafa, I.A., ve Al-Mukhtar, S.E., 1985, Metal complexes with sulfur donor ligands. Part-IV. Some mixed xanthate complexes of nickel(II) with N-donor ligands, *Vol 62*, 725-728.
- Nanjo, M. ve Yamasaki, T., 1967, Spektroscopic studies of reaction of potassium ethyl xanthate wit cadmium ion, *Chem. Ind.(London)*, 1454-1455.
- Pilipenko, A.T., Gridschina, G.I., 1951, Composition of molybdenum xanthate, *Tr. Komis. P. O. Analit. Khim. Akad. Nauk. USSR Inst. Geokhim. Analit. Khim.*, 3, 178-187.
- Ramachandra, S, R., 1971, Xanthates and related compounds, Marcel Dekker, New York.
- Rosenstein, L., 1931, Xanthates and tertiary xanthates, *Canadian Pat.*, 311, 334 and 311, 335, May 12.
- Sheka, Z.A. ve Kriss, E.E., 1956, The formation of cobalt xanthate, *Zh. Neorg. Khim.*, 1, 586-597.
- Sutton, G. J., 1950, Indium alkyl xanthate, *Roy. Australian Chem. Inst. J. Proc.*, 17, 249-253.
- Sutton, G.J., 1951, Chemistry of some thallium(III) complexes. *Australian J. Sci. Res.*, A4, 654-658.
- Tacs, J. ve Marko, L., 1984, Iron(II)carbonyl complexes containing xanthate, dithiocarbamate or dithiophosphate ligands, *Transition Met. Chem.*, 9, 10-12.
- Travnicek, Z., Posterek, R., Sindelar, Z., Kasperek, F., Marek, J., 1997, *Polyhedron*, Vol 16, No: 15, 2573-2579.
- Tyden, I, 1966, Gas chromatografic study of the pyrolysis of potassium salts of xantic acids, *Talanta*, 13, 1353-1360.

- Victoriano, L., Cortes, H. B., Yussef, M. S., Fuentealba, C. L., 1996, Copper(III) dithiocarbamate complexes from thiouram disulfides and copper(I) halides, J. Coord. Chem., Vol: 39, 241-251.
- Vogel, 1978. Textbook of practical organic chemistry, 4. edition, Longman, New York.
- Watt, G.W. and. McCormic, B.J., 1965, The synthesis and characterization of methyl and ethyl xanthato complexes of Pt(II), Pd(II), Ni(II), Cr(III), and Co(III), J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 898-900.
- Yumasaki, T. and Nanjo, M., 1966, A polarographic study of the reaction between a xanthate and cadmium ion, Chem. Ind.(London), 1530-1531.
- Xiong, G., Zoo, Y.L., You, Z.X., Huang, X.Y., 1996, *Trans*-bis(O-ethyldithiocarbonato-S,S')bis(isoquinoline)nickel(II), Acta Cryst. C52, 1157-1159.
- 