

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AMİNOOKSİM LİGANDLARI İLE KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

SİBEL DUMAN

Tez Yöneticisi
Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2008

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AMİNOOKSİM LİGANDLARI İLE KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

SİBEL DUMAN

Doktora Tezi
Kimya Anabilim Dalı

Bu tez, ... tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği /oyçokluğu ile başarılı / başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ

Üye: : Prof. Dr. Mustafa BOYBAY

Üye: : Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Üye: Doç Dr. Niyazi BULUT

Üye: Yar. Doç. Dr. Ayşegül YAZICI

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

TEŞEKKÜR

Akademik yaşıantımda çok önemli bir yere sahip olan bu doktora çalışmam sırasında bilimsel yönüyle katkılarından yararlandığım ve maddi-manevi desteğini gördüğüm sayın hocam Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ'ye teşekkür eder, sonsuz saygı ve şükranlarımı arz ederim.

Doktora çalışmam sırasında engin anlayış ve sonsuz desteğini gördüğüm, her türlü yardımını benden esirgemeyen can arkadaşlarım Arş. Gör. Zuhall ERĞİN ve Dr. Nevin TURAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Bu zorlu yolda benim hep yanımda olan, sonsuz anlayışı ile maddi-manevi desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen aileme özellikle kardeşlerim Melek ve Ahmet'e candan teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca bu çalışmayı finanse eden FÜBAB'a (Proje no: 1292) katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Sibel DUMAN

DÜNÜM, BUGÜNÜM, YARINIM
ANNEM, BABAMA.....

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	X
TABLoların LİSTESİ.....	XVII
SİMGELER LİSTESİ.....	XVIII
KISALTMALAR LİSTESİ.....	XIX
ÖZET	XX
ABSTRACT.....	XXI
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	6
2.1. Aminler	6
2.1.1. Aminlerde Bağlanma	6
2.1.2. Aminlerin Fiziksel Özellikleri	7
2.1.3. Aminlerin Bazlığı.....	8
2.1.4. Amin Bileşiklerinin Önemi	9
2.2. Oksimler.....	10
2.2.1. Oksimler ve Adlandırılmaları	10
2.2.2. Oksimlerin Özellikleri.....	11
2.2.3. Oksimlerin Geometrik İzomerleri.....	13
2.2.3.1. Basit Oksimler	15
2.2.3.2. Vic-Dioksimler.....	15
2.2.4. Oksimlerin Elde Edilmesi	17
2.2.5. Oksimlerin Reaksiyonları.....	19
2.2.6. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri.....	22
2.2.7. Dioksimler	23
2.2.7.1. Halkalı Dioksimler.....	24
2.2.7.2. Halkasal Olmayan Dioksimler.....	24
2.2.7.3. Vic-Dioksimler ve Kompleksleri	25
3. MATERYAL VE METOD.....	47
3.1. Kullanılan Kimyasal Madde ve Çözücüler	47

3.2. Kullanılan Cihazlar	47
3.3. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	48
3.3.1. Amfi-Klorogliksim.....	48
3.3.2. <i>Anti</i> -Klorogliksim	49
3.3.3. p-Nitrosodyumfenoksit.....	49
3.3.4. 1,2-Bis(p-nitrofenoksi)etan	50
3.3.5. 1,2-Bis(p-aminofenoksi)etan	50
3.3.6. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ¹ H ₄) Ligandı	51
3.3.7. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ¹ H ₄) Ligandının Cu(II) Kompleksi	52
3.3.8. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ¹ H ₄) Ligandının Ni(II) Kompleksi.....	52
3.3.9. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ¹ H ₄) Ligandının Co(II) Kompleksi	52
3.3.10. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ¹ H ₄) Ligandının Zn(II) Kompleksi	53
3.3.11. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ¹ H ₄) Ligandının Cd(II) Kompleksi	53
3.3.12. m-Nitrosodyumfenoksit	53
3.3.13. 1,2-Bis(m-nitro fenoksi)etan	54
3.3.14. 1,2-Bis(m-aminofenoksi)etan	54
3.3.15. N,N'-[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ² H ₄) Ligandı	55
3.3.16. N,N'-[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ² H ₄) Ligandının Cu(II) Kompleksi	56
3.3.17. N,N'-[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ² H ₄) Ligandının Ni(II) Kompleksi.....	56
3.3.18. N,N'-[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ² H ₄) Ligandının Co(III) Kompleksi.....	56
3.3.19. N,N'-[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ² H ₄) Ligandının Zn(II) Kompleksi	57

3.3.20. N,N'-[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ² H ₄) Ligandının Cd(II) Kompleksi	57
3.3.21. o-Nitrosodyumfenoksit.....	57
3.3.22. 1,2- Bis(o-nitrofenoksi)etan.....	58
3.3.23. 1,2- Bis(o-aminofenoksi)etan	58
3.3.24. N,N'-[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ³ H ₄) Ligandı	59
3.3.25. N,N'-[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ³ H ₄) Ligandının Cu(II) Kompleksi	60
3.3.26. N,N'-[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ³ H ₄) Ligandının Ni(II) Kompleksi.....	60
3.3.27. N,N'-[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ³ H ₄) Ligandının Co(II) Kompleksi	60
3.3.28. N,N'-[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ³ H ₄) Ligandının Zn(II) Kompleksi	61
3.3.29. N,N'-[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ³ H ₄) Ligandının Cd(II) Kompleksi	61
4. SONUÇLAR	62
4.1. <i>Anti</i> -Klorogliksim'in Karakterizasyonu.....	62
4.2. p-Nitrosodyumfenoksit'in Karakterizasyonu	62
4.3. 1,2-Bis(p-nitrofenoksi)etan'ın Karakterizasyonu	63
4.4. 1,2-Bis(p-aminofenoksi)etan'ın Karakterizasyonu.....	63
4.5. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ¹ H ₄) Ligandının Karakterizasyonu	64
4.6. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ¹ H ₄) Ligandının Cu(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	65
4.7. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ¹ H ₄) Ligandının Ni(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	68

4.8. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ¹ H ₄) Ligandının Co(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	70
4.9. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ¹ H ₄) Ligandının Zn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	73
4.10. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ¹ H ₄) Ligandının Cd(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	75
4.11. m-Nitrosodyumfenoksit'in Karakterizasyonu	78
4.12. 1,2-Bis(m-nitro fenoksi)etan'ın Karakterizasyonu	78
4.13. 1,2-Bis(m-aminofenoksi)etan'ın Karakterizasyonu.....	79
4.14. N,N'-[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ² H ₄) Ligandının Karakterizasyonu	79
4.15. N,N'-[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ² H ₄) Ligandının Cu(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	81
4.16. N,N'-[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ² H ₄) Ligandının Ni(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	83
4.17. N,N'-[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ² H ₄) Ligandının Co(III) Kompleksinin Karakterizasyonu	86
4.18. N,N'-[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ² H ₄) Ligandının Zn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	89
4.19. N,N'-[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L ² H ₄) Ligandının Cd(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	92
4.20. o-Nitrosodyumfenoksit'in Karakterizasyonu	95
4.21. 1,2- Bis(o-nitrofenoksi)etan'ın Karakterizasyonu	95
4.22. 1,2- Bis(o-aminofenoksi)etan'ın Karakterizasyonu.....	95

4.23. N,N'-[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino) asetimidamid] (L ³ H ₄) Ligandının Karakterizasyonu	96
4.24. N,N'-[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino) asetimidamid] (L ³ H ₄) Ligandının Cu(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	98
4.25. N,N'-[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino) asetimidamid] (L ³ H ₄) Ligandının Ni(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	100
4.26. N,N'-[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino) asetimidamid] (L ³ H ₄) Ligandının Co(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	103
4.27. N,N'-[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino) asetimidamid] (L ³ H ₄) Ligandının Zn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	105
4.28. N,N'-[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino) asetimidamid] (L ³ H ₄) Ligandının Cd(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	108
5. TARTIŞMA	117
5.1. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	117
5.2. Magnetik Süsseptibilite ve UV-Vis Bulgularının Değerlendirilmesi.....	120
5.3. Komplekslerin TGA- DTA Bulgularının Değerlendirilmesi	122
5.4. ¹ H-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi.....	128
KAYNAKLAR	130
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. İki yada üç dişli bazı ligandlar.....	4
Şekil 1.2. Kanser tedavisinde kullanılan bazı Pt(II) bileşikleri.....	5
Şekil 2.1. Aminler	6
Şekil 2.2. Aminlerde bağlanma.....	6
Şekil 2.3. Amin tuzlarında bağlanma.....	7
Şekil 2.4. Basit oksimlerin genel formulleri	10
Şekil 2.5. Basit oksimlerin geometrik izomerleri	11
Şekil 2.6. Ketoksimlerde geometrik izomerlik	11
Şekil 2.7. a) 1,3-difenil-2-tiookso-4,5- <i>anti</i> -bis(hidroksiimino)-imidazolin, E.n.:180° b) 1,3-difenil-2-tiookso-4,5- <i>amfi</i> -bis(hidroksiimino)-imidazolin, E.n.:208°	11
Şekil 2.8. Dimetilglioksim hidroklorür tuzu	12
Şekil 2.9. Dimetilglioksim bileşiğinin hidroklorür tuzu	13
Şekil 2.10. Oksimlerin denge hali.....	13
Şekil 2.11. (a) <i>anti</i> -Benzaldioksim (e.n. 237°C), (b) <i>amfi</i> -Benzaldioksim (e.n. 166°C), (c) <i>syn</i> -Benzaldioksim (e.n. 206°C)	14
Şekil 2.12. Basit oksimlerde geometrik izomerleri.....	15
Şekil 2.13. Ketoksimlerde geometrik izomerleri	15
Şekil 2.14. <i>Vic</i> -dioksimlerde geometrik izomeri	16
Şekil 2.15. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları	17
Şekil 2.16. Nitrozolama reaksiyonu.....	18
Şekil 2.17. Kloralhidrat ile hidroksilamin hidroklorür reaksiyonundan dioksim eldeleri ...	18
Şekil 2.18. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla oksim eldeleri	19
Şekil 2.19. Oksimlerin ısı etkisiyle bozunma reaksiyonu	20
Şekil 2.20. Oksimlerin HCl ile reaksiyonu	20
Şekil 2.21. Oksimlerin halojenlenme reaksiyonu	20

Şekil 2.22. Dialkilmonoksimin H_2/Ni (Raney-Ni) ile indirgeme reaksiyonu	20
Şekil 2.23. Oksimlerin nükleofillerle reaksiyonu	21
Şekil 2.24. Bazı oksimlerin aziridin Magnezyum türevlerinin eldesi.....	21
Şekil 2.25. Beckman çevrilmesi reaksiyonu	22
Şekil 2.26. Diazonyum kenetleme reaksiyonu.....	22
Şekil 2.27. Halkalı dioksimler	24
Şekil 2.28. <u>Vic</u> -dioksimlerin <u>anti</u> formlarının Ni(II) kompleksi	26
Şekil 2.29. <u>Vic</u> -dioksimlerin <u>amfi</u> formlarının Ni(II) kompleksi	26
Şekil 2.30. Canpolat, E. ve Kaya, M., tarafından sentezlenen yeni sustitüe schiff bazı ligandlarından türetilen mononükleer <u>víc</u> -dioksim ligandı ve onun metal kompleksleri	28
Şekil 2.31. Serin, S., tarafından sentezlenen yeni <u>víc</u> -dioksim ligandı ve metal kompleksleri.....	29
Şekil 2.32. Şekerci M. tarafından sentezlenen yeni <u>víc</u> -dioksim ligandı ve onun Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri	30
Şekil 2.33. Taş E. ve ark. tarafından sentezlenen yeni simetrik <u>víc</u> -dioksim ligandının Co(II), Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri	30
Şekil 2.34. Özkan, E. G., ve arkadaşları tarafından sentezlenen yeni glioksim türevleri ve onların metal kompleksleri.....	31
Şekil 2.35. Kandaz, M., ve Katmer, O., tarafından sentezlenen yeni fonksiyonel <u>víc</u> -dioksim ligandları ve onların metal kompleksleri.....	32
Şekil 2.36. Büyüктаş B.S. ve ark. tarafından sentezlenen yeni fonksiyonel <u>víc</u> -dioksim ligandlarının metal kompleksleri	33
Şekil 2.37. Kandaz M. ve ark. tarafından sentezlenen yeni (E,E)-dioksim ligandının UO_2 kompleksi.....	34
Şekil 2.38. Yıldırım B. ve ark. tarafından sentezlenen yeni <u>víc</u> -dioksim ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) kompleksleri	34
Şekil 2.39. Uysal Ş. ve ark. tarafından sentezlenen yeni <u>víc</u> -dioksim ligandına ait mononükleer Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri	35
Şekil 2.40. Cihan A. ve ark. tarafından sentezlenen <u>víc</u> -dioksim ligandı	36

Şekil 2.41. Sevindir H.C. tarafından sentezlenen asimetrik <u>vic</u> -dioksim ligandının.....	36
Şekil 2.42. Durmuş M. ve ark. tarafından sentezlenen yeni <u>vic</u> -dioksim ligandı	37
Şekil 2.43. Canpolat, E. ve Kaya, M. tarafından sentezlenen yeni oksim ligandı ve onun metal kompleksleri	37
Şekil 2.44. Canpolat, E. ve Kaya, M. tarafından sentezlenen yeni <u>vic</u> -dioksim ligandı ve onun metal kompleksleri	38
Şekil 2.45. Kılıç A. ve ark. tarafından sentezlenen yeni <u>vic</u> -dioksim ligandının metal kompleksleri	39
Şekil 2.46. Kesimli B. ve ark. tarafından sentezlenen yeni fonksiyonel <u>vic</u> -dioksim ligandları	39
Şekil 2.47. Şekerci M. tarafından sentezlenen yeni <u>vic</u> -dioksim ligandı ve onun Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri	40
Şekil 2.48. Şekerci M. tarafından sentezlenen yeni <u>vic</u> -dioksim ligandı ve onun Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri	41
Şekil 2.49. Özcan E. ve ark. tarafından sentezlenen yeni <u>vic</u> -dioksim ligandının Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Cd(II) kompleksleri	41
Şekil 2.50. Martin J.D. ve ark. tarafından sentezlenen yeni <u>vic</u> -dioksim ligandına ait Ni(II) kompleksi.....	42
Şekil 2.51. Karapınar E. ve ark. tarafından sentezlenen yeni substitue <u>vic</u> -dioksim ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri.....	42
Şekil 2.52. Kandaz M. ve ark. tarafından sentezlenen yeni (E,E) <u>vic</u> -dioksim ligandının UO ₂ kompleksi.....	43
Şekil 2.53. Taş E. ve ark. tarafından sentezlenen yeni asimetrik <u>vic</u> -dioksim ligandına ait Cu(II) ve Co(II) kompleksleri	43
Şekil 2.54. Şekerci M. tarafından sentezlenen yeni asimetrik <u>vic</u> -dioksim ligandına ait geçiş metal kompleksleri.....	44
Şekil 2.55. Kurtoglu M. ve ark. tarafından sentezlenen yeni (E,E)- <u>vic</u> -dioksim ligandına ait geçiş metal kompleksleri	45
Şekil 2.56. Kılıç A. ve ark. tarafından sentezlenen L ³ H ₂ <u>vic</u> -dioksim ligandına ait geçiş metal kompleksleri	46
Şekil 3.1. <u>Amfi</u> -kloroglioksim'in sentez reaksiyonu	48

Şekil 3.2. <i>Anti</i> -kloroglioksim'in sentez reaksiyonu	49
Şekil 3.3. p-Nitrosodyumfenoksit'in sentez reaksiyonu	49
Şekil 3.4. 1,2-bis(p-nitrofenoksi)etan'in sentez reaksiyonu	50
Şekil 3.5. 1,2-bis (p-aminofenoksi)etan'in sentez reaksiyonu	51
Şekil 3.6. L ¹ H ₄ 'ün sentez reaksiyonu	51
Şekil 3.7. m-Nitrosodyumfenoksit'in sentez reaksiyonu	54
Şekil 3.8. 1,2-bis(m-nitrofenoksi)etan'in sentez reaksiyonu	54
Şekil 3.9. 1,2-bis(m-aminofenoksi)etan'in sentez reaksiyonu	55
Şekil 3.10. L ² H ₄ ligandının sentez reaksiyonu	55
Şekil 3.11. o-Nitro sodyum fenoksit'in sentez reaksiyonu	58
Şekil 3.12. 1,2-bis(o-nitrofenoksi)etan'in sentez reaksiyonu	58
Şekil 3.13. 1,2-bis(o-aminofenoksi)etan'in sentez reaksiyonu	59
Şekil 3.14. L ³ H ₄ 'ün sentez reaksiyonu	59
Şekil 4.1. <i>Anti</i> -kloroglioksim'in yapısı	62
Şekil 4.2. p-Nitrosodyumfenoksit'in yapısı	62
Şekil 4.3. 1,2-bis(p-nitrofenoksi)etan'in yapısı	63
Şekil 4.4. 1,2-bis (p-aminofenoksi)etan'in yapısı	63
Şekil 4.5. L ¹ H ₄ ligandının yapısı	64
Şekil 4.6. L ¹ H ₄ ligandının IR spektrumu	64
Şekil 4.7. L ¹ H ₄ ligandının ¹ H-NMR spektrumu	65
Şekil 4.8. L ¹ H ₄ ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı	65
Şekil 4.9. L ¹ H ₄ 'ün Cu(II) Kompleksinin IR Spektrumu	66
Şekil 4.10. L ¹ H ₄ 'ün Cu(II) Kompleksinin TGA-DTA termogramı	67
Şekil 4.11. L ¹ H ₄ 'ün Cu(II) Kompleksinin UV-vis spektrumu	67
Şekil 4.12. L ¹ H ₄ ligandının Ni(II) kompleksinin yapısı	68
Şekil 4.13. L ¹ H ₄ 'ün Ni(II) Kompleksinin IR spektrumu	68
Şekil 4.14. L ¹ H ₄ 'ün Ni(II) kompleksinin TGA-DTA termogramı	69

Şekil 4.15. L^1H_4 'ün Ni(II) Kompleksinin UV-Vis spektrumu.....	70
Şekil 4.16. L^1H_4 ligandının Co(II) kompleksinin yapısı	70
Şekil 4.17. L^1H_4 'ün Co(II) Kompleksinin IR spektrumu	71
Şekil 4.18. L^1H_4 'ün Co(II) kompleksinin TGA-DTA termogramı	72
Şekil 4.19. L^1H_4 'ün Co(II) Kompleksinin UV-Vis spektrumu	72
Şekil 4.20. L^1H_4 ligandının Zn(II) kompleksinin yapısı	73
Şekil 4.21. L^1H_4 ligandının Zn(II) kompleksinin IR spektrumu	73
Şekil 4.22. L^1H_4 ligandının Zn(II) kompleksinin DTA-TGA termogramı	74
Şekil 4.23. L^1H_4 'ün Zn(II) Kompleksinin UV-Vis spektrumu	75
Şekil 4.24. L^1H_4 ligandının Cd(II) kompleksinin yapısı	75
Şekil 4.25. L^1H_4 ligandının Cd(II) kompleksinin IR spektrumu.....	76
Şekil 4.26. L^1H_4 ligandının Cd(II) kompleksinin DTA-TGA termogramı	77
Şekil 4.27. L^1H_4 'ün Cd(II) Kompleksinin UV-Vis spektrumu	78
Şekil 4.28. m-Nitrosodyumfenoksit'in yapısı	78
Şekil 4.29. 1,2-bis(m-nitrofenoksi)etan'ın yapısı	78
Şekil 4.30. 1,2-bis(m-aminofenoksi)etan'ın yapısı	79
Şekil 4.31. L^2H_4 ligandının yapısı	79
Şekil 4.32. L^2H_4 ligandının IR spektrumu.....	80
Şekil 4.33. L^2H_4 ligandının ^1H -NMR spektrumu	80
Şekil 4.34. L^2H_4 ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı	81
Şekil 4.35. L^2H_4 ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrumu.....	81
Şekil 4.36. L^2H_4 ligandının Cu(II) kompleksinin TGA-DTA termogramı	82
Şekil 4.37. L^2H_4 ligandının Cu(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	83
Şekil 4.38. L^2H_4 ligandının Ni kompleksinin yapısı	83
Şekil 4.39. L^2H_4 ligandının Ni kompleksinin IR spektrumu.....	84
Şekil 4.40. L^2H_4 ligandının Ni kompleksinin TGA-DTA termogramı	85
Şekil 4.41. L^2H_4 ligandının Ni(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu.....	86

Şekil 4.42. L^2H_4 ligandının Co(III) kompleksinin yapısı.....	86
Şekil 4.43. L^2H_4 ligandının Co(III) kompleksinin IR spektrumu	87
Şekil 4.44. L^2H_4 ligandının Co(III) kompleksinin DTA-TGA termogramı	88
Şekil 4.45. L^2H_4 ligandının Co(III) kompleksinin UV-Vis spektrumu.....	89
Şekil 4.46. L^2H_4 ligandının Zn(II) kompleksinin yapısı	89
Şekil 4.47. L^2H_4 ligandının Zn(II) kompleksinin IR spektrumu.....	90
Şekil 4.48. L^2H_4 ligandının Zn(II) kompleksinin DTA-TGA termogramı	91
Şekil 4.49. L^2H_4 ligandının Zn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	92
Şekil 4.50. L^2H_4 ligandının Cd(II) kompleksinin yapısı	92
Şekil 4.51. L^2H_4 ligandının Cd(II) kompleksinin IR spektrumu.....	93
Şekil 4.52. L^2H_4 ligandının Cd(II) kompleksinin TGA-DTA termogramı	94
Şekil 4.53. L^2H_4 ligandının Cd(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	94
Şekil 4.54. o-Nitro sodyum fenoksit'in yapısı	95
Şekil 4.55. 1,2-bis(o-nitrofenoksi)etan'ın yapısı	95
Şekil 4.56. 1,2-bis(o-aminofenoksi)etan'ın yapısı	95
Şekil 4.57. L^3H_4 ligandının yapısı.....	96
Şekil 4.58. L^3H_4 ligandının IR spektrumu	97
Şekil 4.59. L^3H_4 ligandının ^1H -NMR spektrumu.....	97
Şekil 4.60. L^3H_4 ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı	98
Şekil 4.61. L^3H_4 ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrumu.....	98
Şekil 4.62. L^3H_4 ligandının Cu(II) kompleksinin TGA-DTA termogramı	99
Şekil 4.63. L^3H_4 ligandının Cu(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	100
Şekil 4.64. L^3H_4 ligandının Ni(II) kompleksinin yapısı.....	100
Şekil 4.65. L^3H_4 ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrumu	101
Şekil 4.66. L^3H_4 ligandının Ni(II) kompleksinin TGA-DTA termogramı.....	102
Şekil 4.67. L^3H_4 ligandının Ni(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu.....	102
Şekil 4.68. L^3H_4 ligandının Co(II) kompleksinin yapısı	103

Şekil 4.69. L^3H_4 ligandının Co(II) kompleksinin IR spektrumu.....	103
Şekil 4.70. L^3H_4 ligandının Co(II) kompleksinin DTA-TGA termogramı	104
Şekil 4.71. L^3H_4 ligandının Co(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	105
Şekil 4.72. L^3H_4 ligandının Zn(II) kompleksinin yapısı	105
Şekil 4.73. L^3H_4 ligandının Zn(II) kompleksinin IR spektrumu.....	106
Şekil 4.74. L^3H_4 ligandının Zn(II) kompleksinin DTA-TGA termogramı	107
Şekil 4.75. L^3H_4 ligandının Zn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	107
Şekil 4.76. L^3H_4 ligandının Cd(II) kompleksinin yapısı	108
Şekil 4.77. L^3H_4 ligandının Cd(II) kompleksinin IR spektrumu.....	108
Şekil 4.78. L^3H_4 ligandının Cd(II) kompleksinin TGA-DTA termogramı	109
Şekil 4.79. L^3H_4 ligandının Cd(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu	110

TABLoların LİSTESİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1. Metal iyonların koordinasyon sayıları ve geometrileri	3
Tablo 2.1. Bazı aminlerin fiziksel özellikleri	7
Tablo 2.2 Bazı oksim bileşiklerin özellikleri	12
Tablo 4.1. Ligand ve komplekslerin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz	111
Tablo 4.2. Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin FT-IR Spektrum Değerleri	112
Tablo 4.3. Sentezlenen Komplekslerin Magnetik Süseptibilite Ölçümleri ve UV-Vis Spektrum Sonuçları.....	113
Tablo 4.4. Sentezlenen Komplekslere Ait TGA-DTA Değerleri	114
Tablo 4.5. Sentezlenen ligandlara ait ¹ H-NMR değerleri.....	116

SİMGELER LİSTESİ

$\text{\AA}$	: Angstron
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrad derece
cm	: Santimetre
G	: Gram
mL	: Mililitre
Nm	: Nanometre
δ	: Kimyasal Kayma
%	: Yüzde

KISALTMALAR LİSTESİ

B.M.	: Bohr Magneton
^{13}C NMR	: ^{13}C Nükleer Magnetik Rezonans
DNA	: Deoksiribonükleik asit
DTA	: Differansiyel termal analiz
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektrofotometre
^1H NMR	: ^1H Nükleer Magnetik Rezonans
k.n.	: Kaynama noktası
TGA	: Termogravimetrik analiz
UV-Vis	: Ultraviole Görünür Bölge Spektroskopisi

ÖZET

Doktora Tezi

AMİNOOKSİM LİGANDLARI İLE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Sibel DUMAN

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

2008, Sayfa: 140+XXI

Bu çalışmada, üç basamakta elde edilen 1,2-bis(o-aminofenoksit)etan'ın mutlak etanoldeki çözeltisi ile iki basamakta elde edilen *anti*-kloroglioksim'in mutlak alkoldeki çözeltisi 12 saat karıştırıldı. Bu karışım sonunda N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L^1H_4) elde edildi. Diğer ligandlar N,N'-[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L^2H_4) ve N,N'-[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L^3H_4) aynı metodla elde edildi. Bu ligandlar (L^1H_4 , L^2H_4 , L^3H_4) ile $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(OAc)_2$ ve $Cd(OAc)_2$ metal tuzlarının reaksiyonu sonucu kompleksler sentezlenmiştir.

Önerilen yapılar L^1H_4 'ün Cu(II) ve Co(II) kompleksleri için oktahedral, Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri için tetrahedraldir. L^2H_4 'ün Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri için kare düzlem, Co(III), Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri için oktahedral yapı önerilmiştir. L^3H_4 'ün Cu(II) kompleksi tetrahedral, Ni(II) kompleksi kare düzlem iken Co(II), Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri için oktahedral yapı önerilmiştir.

Bu ligand ve onların komplekslerinin yapıları elementel analiz, UV-Vis, IR, ^1H -NMR spektroskopisi, magnetik susceptibilite, erime noktası tayini, TGA ve DTA teknikleri ile karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Schiff Bazı, Aminooksim, Kompleksler.

ABSTRACT

PhD Thesis

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AMINOOXIME LIGANDS WITH ITS COMPLEXES

Sibel DUMAN

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

2008, Page: 140+XXI

In this study, the solution of 1,2-bis(o-aminophenoxy)ethane in absolute ethanol, which was obtained by the three stages, was added to a stirred solution of the *anti*-chloroglyoxime in absolute ethanol, which was obtained two stages. After the addition was completed, the stirring was continued for 12 h. Then, N,N'-[4,4'-{ethane-1,2-diylbis(oxy)bis(4,1-phenylene)}bis(N'-hydroxy)-2-(hydroxyimino)acetimidamide] (L^1H_4) has been obtained. The other ligands N,N'-[3,3'-{ethane-1,2-diylbis(oxy)bis(3,1-phenylene)}bis(N'-hydroxy)-2-(hydroxyimino)-acetimidamide] (L^2H_4) and N,N'-[2,2'-{ethane-1,2-diylbis(oxy)bis(2,1-phenylene)}bis(N'-hydroxy)-2-(hydroxyimino)acetimidamide] (L^3H_4) were obtained using the same method. The complexes were synthesized by the reaction of these ligands (L^1H_4 , L^2H_4 , L^3H_4) with $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(OAc)_2$ and $Cd(OAc)_2$ metal salts.

The suggested structures for the L^1H_4 complexes of Cu(II) and Co(II) are octahedral, and for the Ni(II), Zn(II) and Cd(II) complexes are tetrahedral. Square-planar structures are suggested for the L^2H_4 complexes of Cu(II) and Ni(II); its complexes of Co(III), Zn(II) and Cd(II) are octahedral. Octahedral structures are suggested for the L^3H_4 complexes of Co(II), Zn(II) and Cd(II), whereas the Cu(II) complex is tetrahedral and the Ni(II) complex is square-planar.

The ligands and their complexes have been characterized by elemental analyses, UV-Vis, IR and ^1H -NMR spectra, magnetic measurements, and performing of melting point, TGA and DTA techniques.

Keywords : Schiff Base, Aminooxime, Complexes.

1. GİRİŞ

Amin grubu içeren bileşiklerin polimer teknolojisinde katkı maddesi olarak kullanılması, korozyon önleyici olması, biyolojik aktif olup ilaç sanayinde kullanılması, yarı iletken özellik göstermesi ve *vic*-dioksimlerin de katalizör, elektrokimyasal ve optiksel özellikleri ve eser metal analizleri gibi çeşitli ileri teknoloji alanlarında kullanılması nedeniyle bu çalışmada yeni amino *vic*-dioksimlerin sentezi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmada üç tane fonksiyonel amin grubu içeren yeni *vic*-dioksim ligandları sentezlendi.

Sentezi gerçekleştirilen 3 yeni ligandın her biri beşer basamakta elde edilmiştir. İlk basamakta; o-nitrofenol, m-nitrofenol, p-nitrofenol ile NaOH etkileştirilerek sırasıyla o-nitrosodyumfenoksit, m-nitrosodyumfenoksit, p-nitrosodyumfenoksit elde edilmiştir. İkinci basamakta; etilenglikolde çözülen o-nitrosodyumfenoksit, m-nitrosodyumfenoksit, p-nitrosodyumfenoksit ile 1,2-dibromoetan etkileştirilmesi sonucu 1,2-bis(o-nitrofenoksi)etan, 1,2-bis(m-nitrofenoksi)etan ve 1,2-bis(p-nitrofenoksi)etan sentezlenmiştir. Üçüncü basamakta; elde edilen bu bileşikler Pd/C katalizörlüğünde hidrazi hidrat ile reaksiyona sokularak 1,2-bis(o-aminofenoksit)etan, 1,2-bis(m-aminofenoksit)etan ve 1,2-bis(p-aminofenoksit)etan elde edilmiştir. Dördüncü basamakta; hidroksilamin hidroklorür, NaOH ve kloralhidrat'ın Na₂CO₃ ortamında etkileştirilmesi sonucu elde edilen *amfi*-kloroglioksimin HCl ile etkileştirilmesi sonucu *anti*-kloroglioksim sentezlenmiştir. Beşinci basamakta ise; ara basamaklarda elde edilen diammin bileşiklerinin *anti*-kloroglioksim ile reaksiyonları sonucu yeni amino *vic*-dioksimli ligandların sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen yeni amino vic-dioksim ligandlarının Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Cd(II) asetat tuzları ile kompleksleri sentezlenmiştir.

Sonuç olarak, literatürde kaydı bulunan 11 bileşik ile beraber literatürde kaydına rastlanmayan 3 yeni ligand ve 5'er kompleksi toplamda 29 bileşik elde edildi ve bunların yapılarının aydınlatılmasında; IR, UV-Vis, ¹H-NMR spektroskopisi, magnetik susseptibilite ve elementel analiz ile karakterize edildi. Ayrıca ligandların ve komplekslerin termal özellikleri TGA-DTA teknikleri ile araştırıldı.

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen dallarından biri olan koordinasyon kimyasındaki bu gelişmenin en önemli sebebi; deneylerden elde edilen bir çok verinin yorumlanmasını kolaylaştıran yeni teorilerin ortaya çıkması ve anorganik bileşiklerin çok yaygın bir kullanım alanına sahip olmasıdır [1].

Anorganik kimyada çok önemli olan koordinasyon bileşiklerinin sayılarının fazlalığı, yapıları, renkleri, magnetik özellikleri ve kimyasal tepkimeleri nedeniyle oldukça geniş bir araştırma alanına sahiptir. Zira koordinasyon bileşikleri endüstride de sık olarak

kullanılmaktadır. Katalizörler, endüstride çok önemlidir. Endüstride kullanılan alüminyum ve titan komplekslerinden oluşan ve düşük baskı etilen polimerizasyonu oluşturan Zeigle-Natta katalizörü, koordinasyon bileşiklerinin bu sahaya olan katkısına en güzel örnektir. Bütün bunlara bakıldığında koordinasyon bileşiklerinin önemi ve bu konuyu daha geniş olarak araştırmanın gerekliliği dikkat çekmektedir [1].

Uzun yıllar koordinasyon kimyasının gelişmesini engelleyen Valans Sayısı Teorisi, A. Werner tarafından aşılmış ve bir katyonun valans sayısı ile beraber koordinasyon sayısının da olabileceğini göstermiştir. Daha sonra valans ve koordinasyon sayılarının elektronik açıklamaları G. N. Lewis tarafından yapılmıştır. Pek çok bileşiğin yapıları da N. V. Sidgwick tarafından açıklanarak koordinasyon kimyasının önü açılmıştır. Teorik ve pratik gelişimini koordinasyon kimyası 1945'ten sonra yapmıştır. L. Pauling'in bağlar teorisi, instrumental metodların gelişmesi, susuz ortam reaksiyonlarının hız kazanması, atom pilleri ve uzay projelerinin ortaya atılması bu durumun başlıca sebepleridir. Zira atom pilleri ve uzay projeleri çok saf metallere ve bileşiklere ihtiyaç duyduğu için ancak koordinasyon bileşikleri üzerinden elde edilebilmesi mümkündür. Bu bileşikler ilk defa Amerika Birleşik Devletleri ve Sovyetler Birliği tarafından ortaya atıldığından, koordinasyon kimyasının esas olarak bu ülkelerde gelişmiş ve bu nedenle de atom pillerini ilk gerçekleştiren, uzaya ilk gidenler de elbette bu ülkeler olmuştur [2,3].

Anorganik ve organik bileşiklerin reaksiyonlarından koordinasyon bileşikleri oluşur. Bu bileşikler iki bilim dalı arasındaki sınırı yok eder [2]. Bu bilim dalı, metal iyon veya metal atomunun elektron alıcı (akseptör), elektron verici (donör) ile etkileşmesi sonucu yeni bileşikler oluşmasını ve bunların yapılarının aydınlatılmasını kapsar. Alfred Werner 1893 yılında koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk modern teorileri ortaya atmıştır [4]. Werner'in bu teorisi ile eski teoriler çürütüldüğü gibi kompleks bileşiklerin yeni birçok özelliği de açıklanmıştır. Bileşikler bir arada tutan kimyasal bağlara kuantum mekaniğini uygulayarak Valens Bağ Teorisi'ni ortaya atan Pauling, komplekslerin yalnızca hibrit türleri ve geometrileri ile ilgilenerek metallerin ve elektronların elektriksel alandaki davranışlarını dikkate almamıştır [5]. Koordinasyon bileşiklerinin bağlanması, kompleksleri elektrik spektrumlarındaki yük transfer olayları ve diğer yapısal özelliklerinin açıklanması ise Kristal Alan Teorisi ve Moleküler Orbital Teorisi'nin gelişmesiyle mümkün olmuştur [6]. Ayrıca spektroskopik metodların gelişmesinin ve kullanılmasının bu çalışmalardaki katkısı oldukça büyüktür [4].

Komplekslerde genellikle metal atomu veya iyonu olarak geçiş metalleri yer alır. Metal katyonuna bağlanan ve ortaklanmamış elektron çiftlerine sahip olan anyon veya moleküllere de **ligand** denir [7].

Ligandlar, anyon veya nötral moleküller olarak ayrılabilirler. Kloro (Cl^-), siyano (CN^-) ve nitro (NO_2^-) gibi iyonlar anyon ligandlara, akua (H_2O), amin (NH_3) gibi moleküller de nötral ligandlara örnek verilebilir. Metal katyonu ile koordine kovalent bağ meydana getirecek ortaklanmamış elektron çiftine sahip olması her iki ligand türünün de ortak özelliğidir. Özellikle aromatik ve olefin yapılı olan çeşitli organik bileşikler de koordinasyon bileşiklerinde ligand olarak kullanılmaktadır. Buna göre kompleks oluşumu Lewis Asit-Baz tepkimesi olarak düşünülebilir, gerçekte de koordinasyon bileşiklerindeki ligandlar çok az sayıdaki istisnalar haricinde Lewis Bazı gibi davranırlar [2].

Geçiş metallerine 2’den fazla anyon veya molekülün bağlanması ile oluşan bileşiklere **kompleks** veya **koordinasyon bileşikleri** denir.

Bir komplekste metal iyonuna (M) bağlı ligand atomlarının sayısına **koordinasyon sayısı** denir. Koordinasyon sayısı; metal iyonuna, metalin yükseltgenme basamağına bağlı olarak değişir.

Koordinasyon sayısı komplekslere göre 2-12 arasında değişmektedir. Kompleks bileşiklerinde en sık rastlanan koordinasyon sayıları 2, 4 ve özellikle 6’dır. Bunların yapıları sırasıyla çizgi, tetrahedron (veya kare düzlem) ve oktahedron’dur.

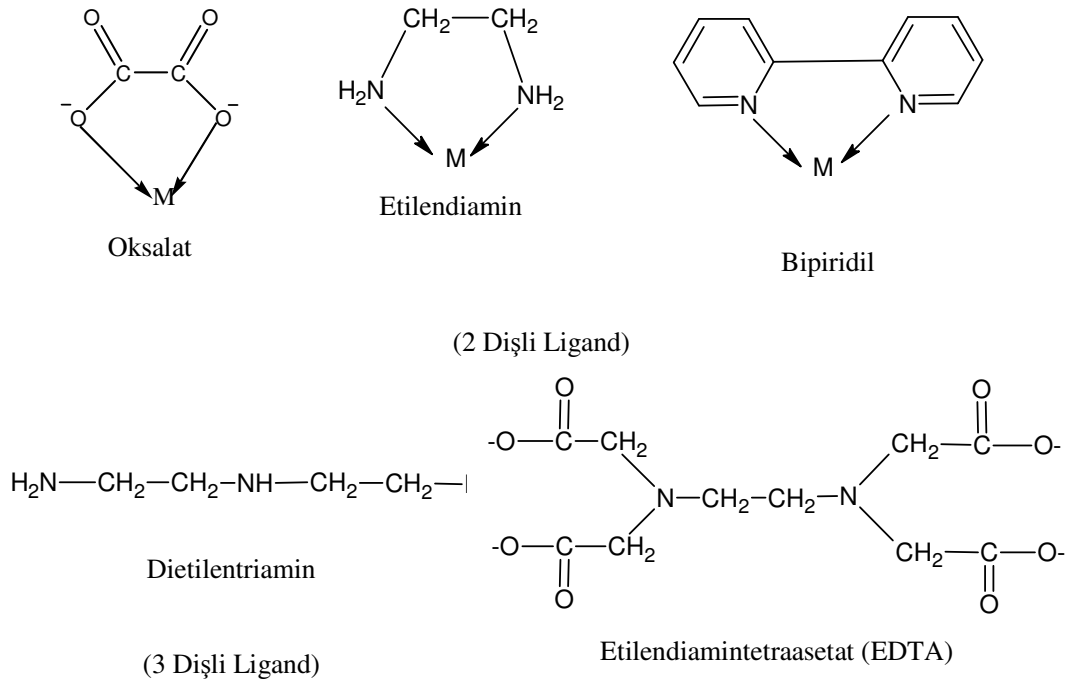
Tablo 1.1. Metal iyonların koordinasyon sayıları ve geometrileri

İyonlar	Koordinasyon Sayısı	Geometri
Cu^+ , <u>Ag^+</u> , Au^+	2	Lineer
Cu^{2+} , Ni^{2+} , <u>Pt^{2+}</u> , Pd^{2+}	4	Kare düzlem
Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}	4	Tetrahedron
Al^{3+} , <u>Cr^{3+}</u> , <u>Fe^{2+}</u> , <u>Fe^{3+}</u> , Co^{2+}	6	Oktahedron
<u>Co^{3+}</u> , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , <u>Pt^{4+}</u>	6	Oktahedron

Altı çizgili olan metallerin koordinasyon sayısı tektir.

Metal katyonuna bir atomun bağlanmasıyla oluşan liganda monodentat (tek dişli) ligand, iki atomun bağlanmasıyla oluşan liganda bidentat (iki dişli) ligand, 3, 4, 5 veya daha fazla atomun bağlanması ile oluşan liganda polidentat (çok dişli) ligand denir. İki dişli ligandlar şelat (kelat) yapıcı özelliğe sahip olduklarından genellikle köprü görevi yaparlar.

İki dişli ligandlar şelat oluşturabildikleri gibi köprülü koordinasyon bileşikleri de meydana getirebilirler. Kompleks bileşiğin teşekkülü esnasında kullanılan Schiff bazı ligandlarında eğer iki veya daha fazla koordinasyona giren grup var ise, “şelat” denilen halkalı kompleks bileşikler meydana gelir. Bu bileşiklere “şelat oluşturan bileşikler” denilmektedir [8].



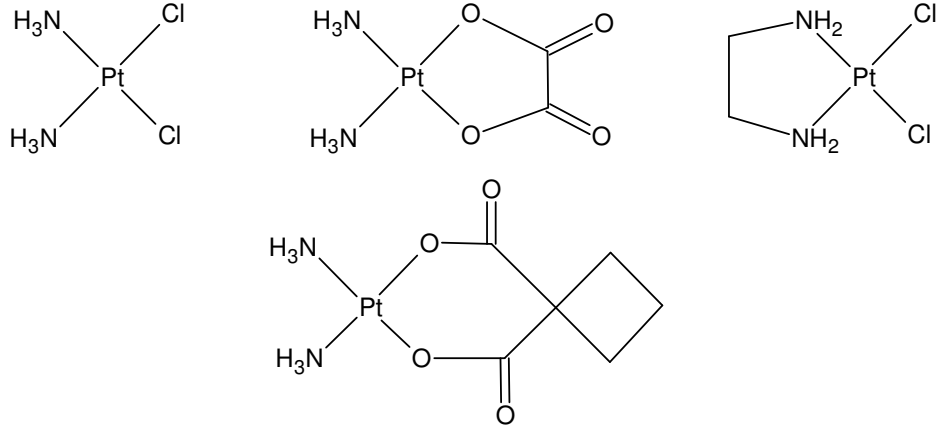
Şekil 1.1. İki yada üç dişli bazı ligandlar

Ligandların donör özellikleri bağ oluşumu için oldukça önemlidir. Oluşan koordinasyon bağı metal ve ligandların özelliklerine bağlı olarak farklı kovalent ve iyonik karaktere sahiptir. Bu nedenle kompleksin veya şelat bileşiğinin özellikleri, reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, moleküldeki diğer atomların elektron delokalizasyonuna ve ligand üzerindeki aktif grup yada gruplara bağlı olarak değişir. Metal kompleks ve şelat bileşiklerinin sentezi için birçok metod olmasına rağmen elde edilecek bileşiğe göre bu metodlar büyük ölçüde değişiklik gösterir [3,9].

Metal komplekslerinin elde edilmesi, saflaştırılması ve yapılarının belirlenmesi çok zor olmasına rağmen bu komplekslerin günlük yaşamımızdaki öneminden dolayı kimyanın güncelliğini koruyan dallarından biridir. Nitekim günlük yaşamımızda; gıda, ilaç, mobilya, boya, tekstil endüstrisinde ve daha bir çok alanda metal kompleksleri kullanılmaktadır.

Komplekslerde iyon halinde tutulan iyonlardan dolayı biyolojik öneme sahip olan moleküllerin etkinliğini biyokimya açıklarken metalin biyosistemdeki önemini de Biyoanorganik Kimya açıklamaktadır. Biyolojik sistemlerde önemi gittikçe artan koordinasyon bileşiklerinin özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki etkinliğinin tespit edilmesi, bu bileşiklerin daha fazla araştırılmasına olan ilgiyi artırmaktadır. Bu çalışmalar

Biyoorganik Kimya bilim dalı kapsamında yapılmaktadır [10]. Koordinasyon bileşiklerinden vücutta biriken zararlı maddelerin atılmasında, kanser tedavisinde de yararlanılmıştır.



Şekil 1.2. Kanser tedavisinde kullanılan bazı Pt(II) bileşikleri

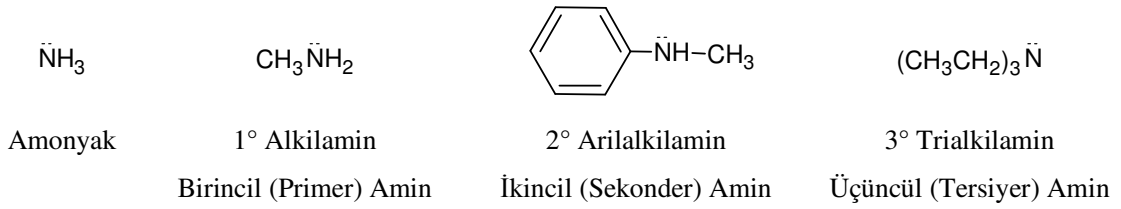
Koordinasyon bileşikleri canlı yapılarda hayati öneme sahiptirler. Hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki HEM'in prostetik grubu (bu yapıda demir, pirol grubuna bağlanarak kompleks oluşturur) koordinasyon bileşiklerinin önemini anlatan en güzel örnektir. Bir Magnezyum-pirol kompleksi olan yeşil pigment klorofil maddesi de bitkilerde fotosentez olayını katalizlemesi nedeniyle hayati öneme sahiptir. Biyolojik bünyede metal iyonlarının pirol sistemi ile oluşturdukları kompleksler biyolojik katalizörlerdir. Canlı sistemlerde bulunan koordinasyon bileşikleri için bilinen en önemli örnek B₁₂ vitaminidir [3].

Modern koordinasyon kimyasındaki ligandlar azometinler ve oksimler olmak üzere iki önemli kısma ayrılırlar. Schiff bazları ve onların komplekslerinin geniş bir sayısı geniş uygulamaları ve ilginç özellikleri nedeniyle geçmişte çok çalışılmıştır. Substües salisilaldehit ve çeşitli aminlerden türemiş Schiff bazlarının metal kompleksleri geniş bir şekilde incelenmiştir. Onlar, önemli biyolojiksel türlerin bir modeli olarak kullanılabilmektedir ve biyomimetik katalitik reaksiyonlar, kimyasal materyaller ve endüstrideki uygulamaları bulunmaktadır [11].

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Aminler

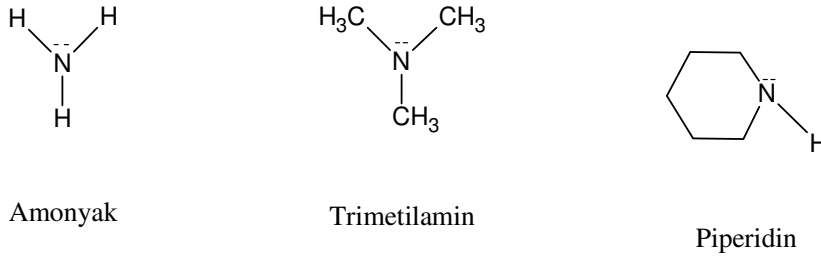
Bir yada daha fazla karbon atomuna bağlı, üç değerli azot atomu içeren RNH_2 , R_2NH ve R_3N genel formüllerine sahip organik bileşiklere **amin** denir. Azot atomuna bağlı alkil veya aril grubunun sayısına göre aminler birincil (RNH_2), ikincil (R_2NH) ve üçüncül (R_3N) olarak sınıflandırılabilir [12].



Şekil 2.1. Aminler

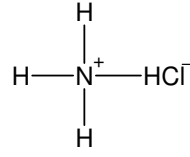
2.1.1. Aminlerde Bağlanma

Bir aminin bağ düzeni, sp^3 hibritleşmesi yapmış bir azot atomunun başka üç atom veya gruba (H veya R) amonyağın yapısına benzer şekilde bağlanmasıyla oluşur. Amin, sp^3 orbitali üzerinde ortaklanmamış bir çift bağ elektronuna da sahiptir.

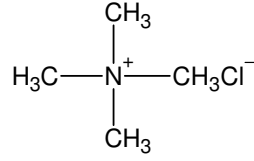


Şekil 2.2. Aminlerde bağlanma

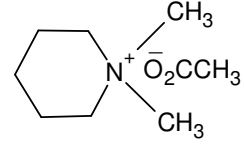
Bir amin tuzunda (kuaterner amonyum tuzunda $-\text{NH}_4^+$) dördüncü sigma bağı ortaklanmamış elektron çifti oluşturur [12].



Amonyum klorür



Tetrametilamonyumklorür

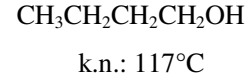
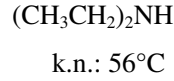
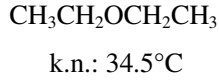


N-Metilpiperidinyumasetat

Şekil 2.3. Amin tuzlarında bağlanma

2.1.2. Aminlerin Fiziksel Özellikleri

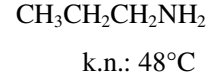
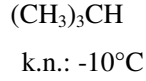
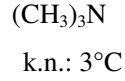
Aminler, atom veya gruplarla hidrojen bağı oluştururlar. N, O'den daha az elektronegatif ve NH bağı daha az polar olduğu için N...HN hidrojen bağı, O...HO hidrojen bağından daha zayıftır. Aminlerin kaynama noktalarının, hemen hemen aynı molekül ağırlığına sahip, hidrojen bağı olmayan (alkanlar veya eterler gibi) bileşiklerin kaynama noktalarının arasında bir değer almasının nedeni de amin molekülleri arasındaki bu zayıf hidrojen bağlarıdır [12].



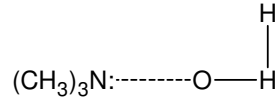
Tablo 2.1. Bazı aminlerin fiziksel özellikleri

Adı	Yapısı	k.n. (°C)	Sudaki çözünürlüğü
Metilamin	CH_3NH_2	-6.3	-
Dimetilamin	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	7.5	-
Trimetilamin	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	3.0	-
Etilamin	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	16.6	-
Benzilamin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	185.0	-
Anilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	184.0	3.7 gr/100 mL

Üçüncül aminlerin saf sıvı halde, NH bağı içermedikleri için, hidrojen bağı oluşturmadıklarından kaynama noktaları karşılaştırılabilen birincil ve ikincil aminlerinkinden daha düşük, yaklaşık aynı molekül ağırlığına sahip alkanların kaynama noktalarına daha yakındır.



Küçük molekül ağırlığına sahip aminler suda çözünürler. Bunun nedeni su ile hidrojen bağı yapabilmeleridir. Birincil ve ikincil aminlerde olduğu gibi üçüncül aminler de ortaklanmamış elektron çiftlerini su ile hidrojen bağı için kullanabildiklerinden hidrojen bağı oluşturabilirler.

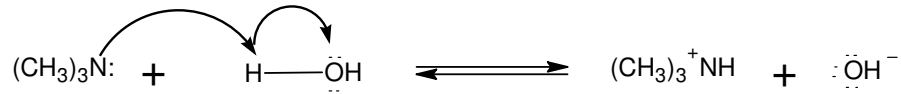


Uçucu aminler oldukça keskin ve kötü kokuludur. Metilamin amonyağın kokusuna benzer bir kokuya sahiptir. Arilaminler, alkilaminler gibi kötü kokulu olmamalarına rağmen (anilin gibi) çok zehirlidir ve cildi tahriş ederler. β -Naftilamin ise kanserojen etkiye sahiptir.

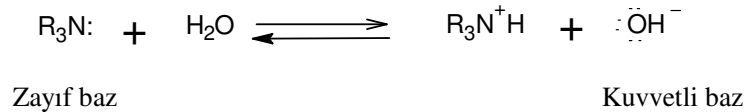
Erime noktası yüksek, suda çözünebilen ve kokusuz bileşikler olan amin tuzları fiziksel özelliklerine bakıldığında anorganik tuzlar gibi davranırlar [12].

2.1.3. Aminlerin Bazlığı

Ortaklanmamış bir elektron çiftine sahip olan aminler ve amonyak, bu elektronlarını elektron eksikliği olan atom, iyon yada moleküllere verirler. Sulu çözeltilerde zayıf bir baz olan amin tersinir bir asit-baz tepkimesiyle sudan bir proton koparır.



Eğer serbest amin katyondan daha kararlıysa amin (R_3N) zayıf baz, eğer katyon serbest aminden daha kararlıysa amin (R_3N) kuvvetli bazdır.



Baz özelliği gösteren bileşik olan amonyakta hidrojen yerine başka grupların bağlanmasıyla bazlığında değişiklik olur. Elektron çeken gruplar bazlığı azaltırken, elektron veren gruplar ise bazlığı artırır [13].

Katyon üzerindeki pozitif yükün dağılmasına neden olan ve bazlık kuvvetini artıran azot üzerindeki elektron verici gruptur. Katyonun serbest aminden daha kararlı olmasının nedeni de bu pozitif yükün dağılmasıdır. Bu nedenle bazlık; NH_3 , CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ sırasına göre artar.

Trialkilaminin solvasyon etkisinden dolayı bazlığı azdır. Hidrojen bağının oluşmasının nedenlerinden en önemlisi çözücü-çözünen etkileşmesidir. Su ile hidrojen bağı yapabilecek dört tane hidrojen atomuna sahip amonyum iyonundaki bu hidrojenlerin yerine alkil gruplarının gelmesi ile hidrojen bağı yapma ihtimali azaldığından maddenin bazlığı da azalır. Hidrojen bağı yapma özelliği $\text{NH}_4^+ > \text{NRH}_3^+ > \text{NR}_2\text{H}_2^+ > \text{NR}_3\text{H}^+$ şeklinde artar.

2.1.4. Amin Bileşiklerinin Önemi

Karbon, hidrojen ve oksijenle beraber canlı sistemlerde en çok rastlanan dördüncü elementte azottur. Protein ve nükleik asitlerde bulunan azot, hem bitkisel hem de hayvansal kökenli doğal bileşiklerin büyük çoğunluğunda da bulunmaktadır. Azotlu bileşikler olan aminler, proteinler, alkaloidler gibi bir çok doğal bileşiğin fonksiyonel grubunu oluşturduğu gibi, kullanılan boya, ilaç, sentetik reçine gibi birçok maddenin yapısında da bulunur.

Aminler veya merkaptanların (E,E)-diklorogliksim veya siyanür-di-N-oksidal ile reaksiyonu sonucunda heterosiklik ve makrosiklik *vic*-dioksimleri elde edilmektedir. N,N veya N,O yerlerine göre koordine *vic*-dioksimlerin (E,E)- ve (E,Z)- stereoizomerleri ve (E,E) ve (E,Z) komplekslerin yerdeğiştirmesi mümkündür. *Vic*-dioksimlerin geçiş metal kompleksleri genellikle N,N-koordineli kare düzlem yapılardır fakat uranil komplekslerin N,O-koordineli hidrokso-köprülü yapılar olduğunu IR ve ^1H -NMR spektroskopileri ile belirlenmiştir [14].

Gök, dört aza veya diaza-ditiyo grupları içeren bazı ligandlar sentezlenmiş ve tri-nükleer komplekslerin oluşum kabiliyetlerini göstermiştir. Gök ve diğ.,de dioksim grubuna bağlanmış aza bileşikleri sentezlemişlerdir [15-17].

Amino bileşiklerinin kompleksleri ilaç ve endüstri gibi bir çok alanda kullanılmaktadır. Bu nedenle, bu bileşiklerin kompleksleri kanser araştırmalarına katkıda bulunmak için sentezlenmektedir. Bu bileşiklerin anti-tümör etkileri üzerindeki çalışmalarda hızla devam etmektedir [15,18].

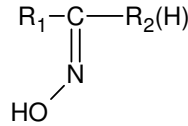
Yaygın olarak dioksim, aminooksim ve dimin bileşikleri çalışılmış ve bu bileşikler yapı olarak iyi bilinmektedirler. Aynı zamanda, aminoksimler birçok geçiş elementleri için kompleksleşme ajanları olarak kullanılmaktadır [15,18-21].

Efe ve ark., bazı aminoksim ligandlarını sentezlenmişler ve onların kompleksleşme karakteristiklerini kaydetmişlerdir. Onlar bu ligandların X-ışını analiz verilerine bakmış ve komplekslerin radyum iyonları için seçici olduğunu bulmuşlardır. Aminoksim ligandının (aminimin-oksım) bir başka tipi sentezlenmiş ve ligandın Ni(II) komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarını Lhoret ve ark., incelemişlerdir. Aminoksimlerin taç eter türevleri sentezlenmiş ve onların Na(I), UO₂(IV), Ni(II) ve Pd(II) gibi bazı alkali ve geçiş metalleri ile kompleksleşme karakteristiklerini Gül ve diğ., araştırmışlardır. Bu metoksibenzoil-hidrazon oksım türevlerini Mustafa ve ark., sentezlemişler ve ilginç kompleksleşme karakteristiklerini gözlemişlerdir [15,22-24].

2.2. Oksimler

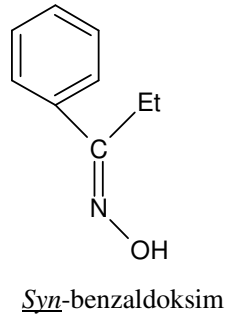
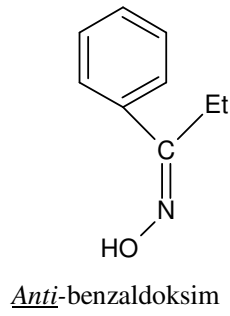
2.2.1. Oksimler ve Adlandırılmaları

Basitçe, aldehitlerin ve ketonların hidroksilaminle bir kondenzasyon ürünü olarak tanınan oksimler (Şekil 2.4.), önceleri, aldehit ve ketonlardan türetildikten sonra sonlarına “oksım” eki getirilerek adlandırılıyordu. Son zamanlarda ise bu ana grubun sonuna getirilen “hidroksiimino” eki ile isimlendirilmektedir. Örneğin [CH₃C(N-OH)-COOH] bileşiği “2-hidroksiimino propiyonik asit” olarak isimlendirilir.

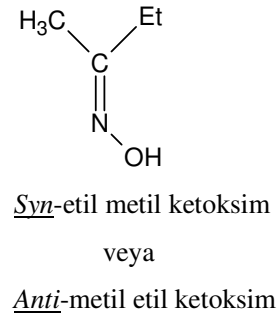
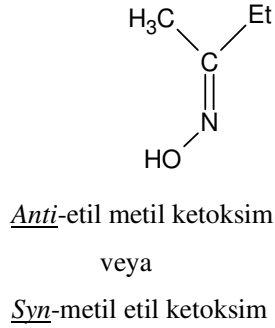


Şekil 2.4. Basit oksimlerin genel formülleri

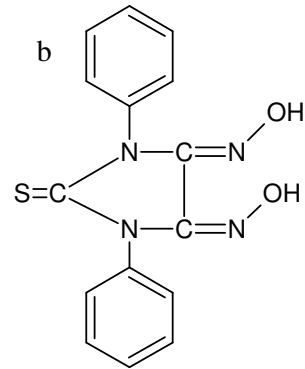
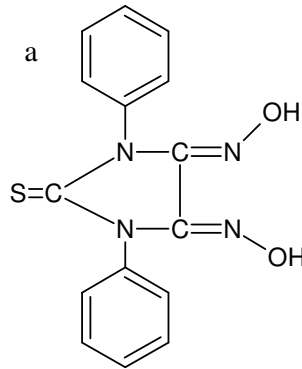
Basit oksimlerin geometrik izomerleri *syn* ve *anti* örnekleri ile gösterilirler [9]. Benzaldoksimde olduğu gibi *syn*-eki, aldehitlerde, hidrojen ve hidroksilin aynı tarafta, *anti*-eki ise hidrojen ve hidroksilin birbirlerine göre ters tarafta olması durumunda kullanılır (Şekil 2.5). Keton türevleri ile ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler, referans olarak alınan sübstitüentin yerine seçilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.5. Basit oksimlerin geometrik izomerleri



Şekil 2.6. Ketoksimlerde geometrik izomerlik



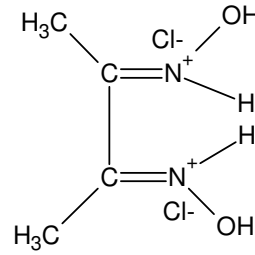
Şekil 2.7. a) 1,3-difenil-2-tiookso-4,5-anti-bis(hidroksiimino)-imidazolin, E.n.:180°

b) 1,3-difenil-2-tiookso-4,5-amfi-bis(hidroksiimino)-imidazolin, E.n.:208°

2.2.2. Oksimlerin Özellikleri

Oksimler genellikle renksiz, orta derecede eriyen, suda az çözünen maddelerdir. Oksimler içinde sadece molekül ağırlığı küçük olanlar dikkate değer derecede uçucudur [25]. Oksimler, yapısında bulundurduğu azometin grubu nedeniyle zayıf bazik, hidroksil grubu

nedeniyle de zayıf asidik özellikler gösterdikleri için amfoter maddelerdir. Molekölün bazikliği biraz fazla olmasına rağmen amid oksimler de amfoterdir [26]. Oksimler, amfoter özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH de çözünür ve CO₂ ile çöker. Basit oksimlerin pKa'ları 10-12 değerleri arasındadır. α -Dioksimler dikkate değer derecede asidiktirler. Bunların pKa'ları 7-10 arasında değişir. Çünkü α -keto grubu asit gücünü arttırmaktadır. Aynı sebeplerden dolayı vic-dioksimler de mono oksimlerden daha asidiktirler [27]. α -Dioksimler sulu çözeltilerinde ise zayıf asidik özellik gösterir. Glioksim de pKa=10,7 olup, sulu çözeltide asidik özellik gösterirler. Bunun yanında, oksimler yapılarındaki C=N grupları nedeniyle bazik karakterlidirler ancak hidroksil aminden 10 kat daha az bazik özelliğe sahiptirler. Bu yüzden çoğu konsantre mineral asit çözeltilerinde çözünür, fakat çoğu durumlarda su ile seyreltiklerinde çöker. Böylece, maddelerin hidroklorür tuzlarının kristalleri elde edilir. Şekil 2.8.'de DMG'nin HCl ile oluşturduğu "dimetilglioksim hidroklorür tuzu" görülmektedir.



Şekil 2.8. Dimetilglioksim hidroklorür tuzu

o-Alkil grubu süstitüentler daha düşük erime ve kaynama noktasına sahiptirler (Tablo 2.2). Nitronlar ise, daha az uçucu, erime noktaları yüksek olup, polar olmayan çözücülerde o-süstitüe izomerlerden daha az çözünürler. Yüksek dipol momentlidir [28].

Tablo 2.2 Bazı oksim bileşiklerin özellikleri

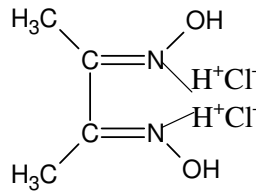
Oksim	En. °C	Kn. °C	Ka
<i>Syn</i> - C ₆ H ₅ CH=NOH	35	119-124	2,1.10 ⁻¹¹
<i>Anti</i> - C ₆ H ₅ CH=NOH	132		0,5.10 ⁻¹¹
(C ₆ H ₅) ₂ CH=NOH	144		0,5.10 ⁻¹¹
(C ₆ H ₅) ₂ CH=N-O CH ₃	61		

Oksimler, OH gurubu dolayısıyla zayıf asidik özellik gösterirler. Dolayısıyla seyreltik NaOH de çözünürler. Dioksimlerde asidik özellik daha da artar. Ayrıca *anti*- formları *amfi*-

formlarından daha asidik özellik gösterir. $>C=N$ grubu dolayısıyla da zayıf bazik özellik gösterirler. Fakat bazlıkları iminlerden çok daha az olup derişik mineral asitlerde çözünürler.

Oksimlerin yapısının nötron diferansiyon yöntemiyle $>C=NOH$ şeklinde olduğu dimetilglioksim üzerinde yapılan çalışmalarla kesin olarak ortaya koyulmuştur [29]. Bu çalışmalar sonucu oksimlerin bağ uzunlukları $C=N:1,24-1,32 \text{ Å}$, $N-O:1,32-1,42 \text{ Å}$, $C-N-O$ açısı da $110-120^\circ$ olarak bulunmuştur.

Dioksimlerin geometrik izomerleri, arasındaki küçük enerji farkından dolayı nadir olarak ayrı ayrı izole edilebilmektedir. Syn- ve amfi- formları HCl ile reaksiyona girerek anti-izomerlerinin tuzlarına dönüşürler (Şekil 2.9) [9].



Şekil 2.9. Dimetilglioksim bileşiğinin hidroklorür tuzu

Oksimler çoğu geçiş metalleri ile etkin kompleksleşme kabiliyetine sahip bileşiklerdir. Koordinasyon bileşiklerinin analitiksel, biyolojik pigment ve ilaç kimyasında kullanımının artmasıyla birlikte çoğu bilim adamı, koordinasyon kimyasında özellikle 1,2-dioksim komplekslerinin önemli rolü olması nedeniyle bu tip bileşikler üzerinde çalışılmaktadır [30]

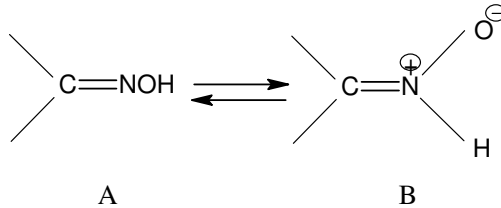
2.2.3. Oksimlerin Geometrik İzomerleri

Oksimler genel olarak;

- a) Basit (mono) oksimler
- b) *Vic*-dioksimler olmak üzere ikiye ayrılabilir.

Oksim ve türevlerinin geometrik izomerleri ise syn, anti, amfi ön ekleri ile gösterilirler.

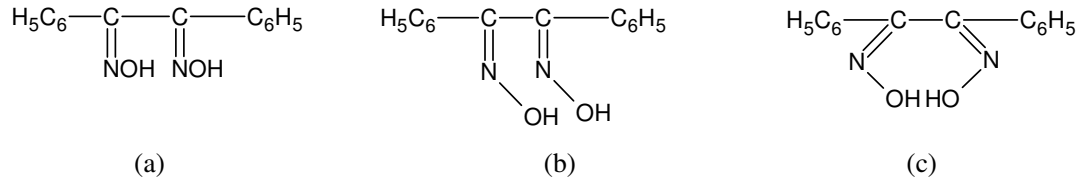
Oksimler, iki yapı arasında denge oluşturan bileşikleridir (Şekil 2.10) [25].



Şekil 2.10. Oksimlerin denge hali

Dimetilgliksim üzerinde yapılan X-ışını difraksiyonu çalışmasında O-H bağının varlığı Şekil 2.10.'daki denge halinin B yönünde gerçekleştiğini göstermiştir. Oksimler hidrojen bağları ile bir arada tutuldukları için katı haldedirler.

İlk defa Werner tarafından oksimlerdeki izomeri tanımlanmıştır [25]. Oksimler, çift bağ etrafında dönmenin engellenmesi sebebiyle geometrik izomeri gösterir. Monooksimlerde iki, dioksimlerde üç izomeri vardır [31]. Benzildioksimin stereo izomeri için bu özellik Şekil 2.11.a.b.c.'de gösterilmiştir.



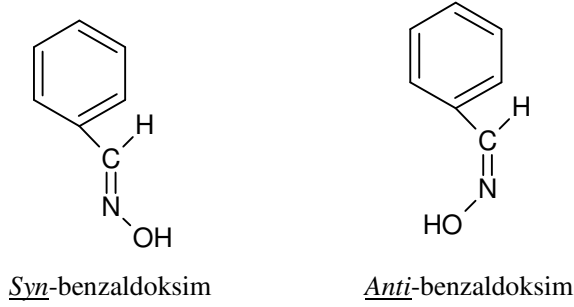
Şekil 2.11. (a) *anti*-Benzaldioxime (e.n. 237°C), (b) *amfi*-Benzaldioxime (e.n. 166°C), (c) *syn*-Benzaldioxime (e.n. 206°C)

İzomerler kromatografik ve spektroskopik yöntemlerle belirlenebilir. Benzil- α -monoksime, furildioksime ve bunların izomerlerinin DMG içindeki dimetilmonoksimin ayrılmasında ve bu yapıların aydınlatılmasında Toul, Soules ve arkadaşları ince tabaka kromatografisini kullanarak yapı aydınlatılmasında büyük başarı elde etmişlerdir. Böylece 2,2'-piridiloksimlerin çeşitli izomerlerini ayırmış ve aydınlatmışlardır [3,25].

Oksimlerin geometrik izomerlerinin konfigürasyonları uzun süre aydınlatılamamıştır. Beckman Çevrilmesi ile fiziksel yöntemlerin geliştirilmesinden önce yalnızca ketoksimlerin teşhisi yapılabiliştir. Bu teşhis, reaksiyon mekanizması hakkındaki bilgilerin yetersiz olması nedeniyle geçerli kabul edilmiştir. Bu durum uzun süre yanlış kabullere yol açmış ve ketoksimlerin konfigürasyonunun da yanlış aydınlatılmasına sebep olmuştur. İlk kez 1921 yılında Meisenheimer tarafından reaksiyon mekanizmaları konusunda ciddi bir çalışma yapılmış ve spektroskopik yöntemlerle daha iyi oksim konfigürasyonları çıkarılarak reaksiyon şartlarında birbirine dönüşümü incelenmiştir [9]. Stereo izomerlerinin birbirine dönüşümü ile ilgili literatür verilerine göre farklı geometrik izomerler tuz oluşumundan sonra meydana gelmiştir. *Syn*- ve *amfi*- izomerleri HCl ile reaksiyona girerek *anti*-izomerlerinin hidroklorürlerini oluştururlar [9].

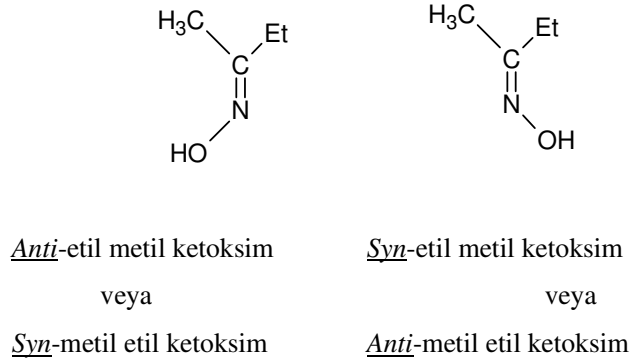
2.2.3.1. Basit Oksimler

Geometrik izomerleri syn- ve anti- önekleri ile gösterirler. Aldoksimler, H ve OH birbirlerine göre aynı tarafta ise syn- eki, H ve OH birbirlerine göre ters tarafta ise anti- eki getirilerek adlandırılır (Şekil 2.12.).



Şekil 2.12. Basit oksimlerde geometrik izomerleri

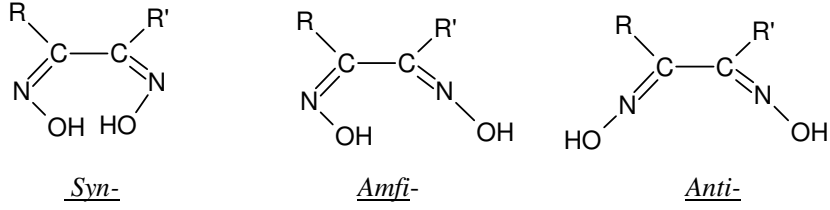
Keton türevleri ile ketoksim grupları bulunan bileşiklerde ise bu ekler referans olarak alınan grubun yerine göre seçilir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Ketoksimlerde geometrik izomerleri

2.2.3.2. Vic-Dioksimler

Vic-dioksimlerde *syn*-, *amfi*- ve *anti*- ekleri OH gruplarının birbirlerine göre pozisyonlarına bağlı olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.14) [32].



Şekil 2.14. Vic-dioksimlerde geometrik izomeri

Birbirlerine dönüşüm enerjileri, farklı yapıya bağlı olarak çoğunlukla küçüktür. Bu nedenle formları (syn, anti ve amfi) ayrı ayrı izole etmek güç olmasına karşın bazılarını ayırmak mümkün olmaktadır. Nitekim, bugüne kadar yapılan çalışmalarda elde edilen yeni vic-dioksim türevlerinden ancak pek azında yalnız anti ve amfi formunu ayırmak ve spektroskopik olarak karakterize etmek mümkün olmuştur. Çeşitli makrosiklik halka ihtiva eden çok sayıdaki vic-dioksim bileşiklerinde, genellikle en kararlı olan anti-form izole edilebilmiştir [33].

Vic-dioksimler ve monooksimler zayıf asidik OH ve bazik C=N grupları içeren amfoterik maddelerdir. Vic-dioksim ve türevlerinin geometrik izomerleri moleküldeki OH gruplarının yerlerine bağlı olarak syn, anti ve amfi yapılarını gösterirler. Genellikle bunların kararlılık sırası anti>amfi>syn şeklindedir, fakat bazı istisnalar vardır [34].

Genellikle; anti formlarının erime noktası, amfi ve syn formlarına nazaran daha yüksektir [35-37]. Ancak bunun istisnaları vardır [29].

Vic-dioksimlerin, ilaç, katalizler, elektrooptiksel sensörler, sıvı kristaller ve eser metal analizleri gibi çeşitli ileri teknoloji alanlarında dikkat çekici bir çok uygulamaları vardır. Şimdiye kadar, vic-dioksimlerin şekilsel, optiksel ve elektrokimyasal redox özelliklerinin değişimi ve vic-dioksim molekülünün dış kısmındaki fonksiyonel gruplarının birleştirilmesi için büyük çaba gösterilmiştir. Vic-dioksimler ve onların metal kompleksleri son yıllara kadar bir kısım organik çözücülerde az çözülür veya hiç çözülmez olarak bilinmektedir. Bu komplekslerin bazıları çözülebilir, ince film şeklinde ve bir kuvars kristali mikrobalsı ve inter-dijital kondensatörler kullanılarak organik çözücü buharlarının bulunması için hassas materyaller olarak araştırılmıştır. Her ne kadar MS₂, MN₄, MN₂S₂, MS₄, MN₂S₂, MN₂S₂O₂ ve MO₄S₂ gibi çevresel donör tipleri ile vic-dioksimlerin geniş bir sayısı sentezlenmiş ve karakterize edilmişse de, alkol çözücülü vic-dioksim geçiş metal kompleksleri ile çevresel reaktif fonksiyonel substitüentler koordinasyon kimyasında çalışılmamıştır [38].

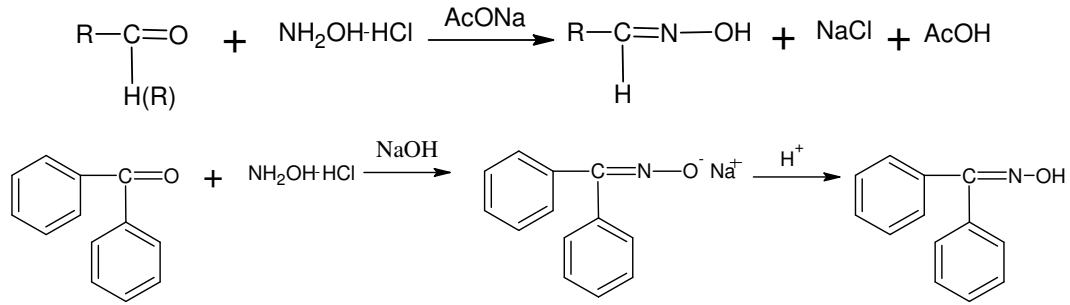
Oksi-iminden türemiş olduğu düşünülen oksim grubu (>C=N-OH), zayıf bazik azot ve zayıf asidik hidroksil grupları ile amfoteriktir. Vic-dioksim ligandları periyodik tablodaki çoğu geçiş metalleri ile reaktedirler ve yüksek kararlılıkta kompleksler oluştururlar. Böyle

komplekslerin oluşum ve yapısal analizleri Chakravorty ve Schrauzer tarafından incelenmiştir [39].

Farklı bağlayıcı türleri için fonksiyonel yerler içeren politopik *vic*-dioksimlerin önemi hızla artmaktadır. Onların metal kompleksleri zengin fiziko kimyasal, optiksel, katalitik, redoks ve medikal özelliklerinden dolayı halen ilgi çekmektedir. Komplekslerin istenen özellikleri dışında ve merkezindeki substitüsyonları ile değişebilir. Politopik *vic*-dioksimler yeni allosterik, katalitik ve sensör özellikler sergileyen polinükleer metal kompleksler oluşturur. Komplekslerin merkez metallerinin oksidasyon halleri, donör atomların tip ve sayıları, çekirdek yapıları, geçiş metal komplekslerinin yapı-fonksiyon ilişkisinin belirlenmesinde büyük faktörlerdir [40].

2.2.4. Oksimlerin Elde Edilmesi

1. Oksimler, aldehit ve ketonların hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyonlarından alkollü ortamda, oda sıcaklığında, kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve uygun pH'larda elde edilebilir [28,41].

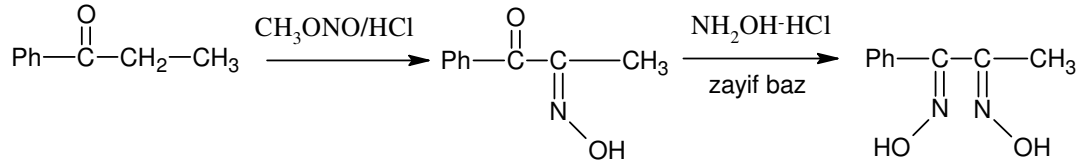


Şekil 2.15. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları

Reaksiyon hızının maksimum olduğu aralık, pH'ın nötrale yakın olduğu aralık olarak gözlenmiştir. Çünkü hidroksilamin hidroklorüre (NH₂OH.HCl) bir bazın ilavesi tampon etki yapmaktadır [28].

2. Oksimler ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan da elde edilebilirler [42].

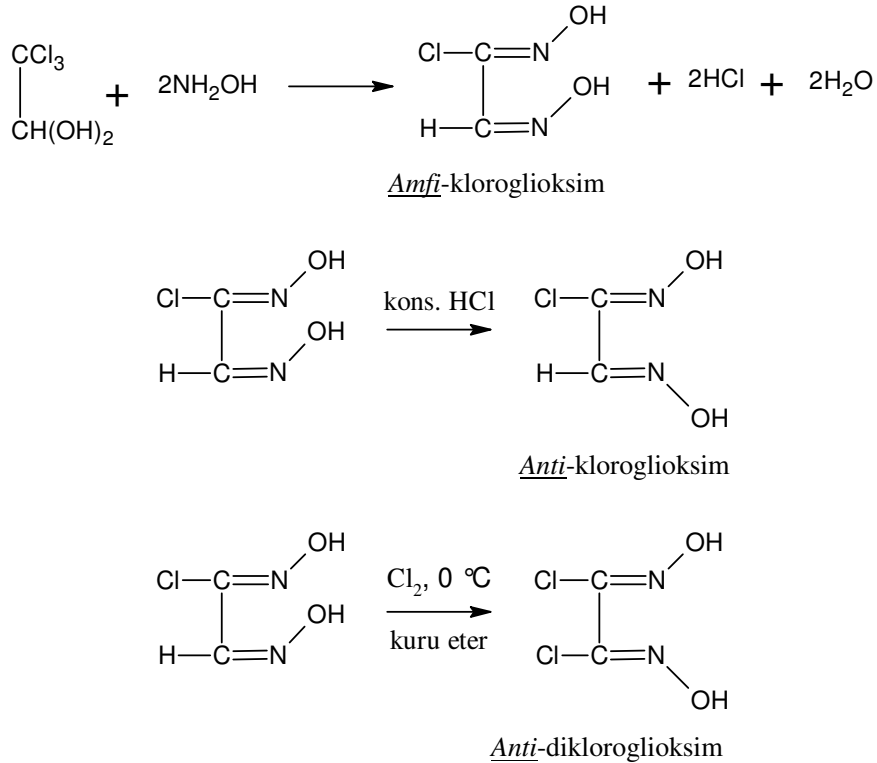
3. Oksimler α -hidrojeni ihtiva etmeyen ketonların nitrozolanmasıyla elde edilebilirler. α -Ketoksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen gruba sahip olan bileşiklerden yararlanılır. Karbonil grubuna komşu aktif metilen grubu nitrik asit ve esterleri ile nitrozolanarak oksimlere dönüşür. Bu metot yardımıyla dioksimler de elde edilebilir [3,28,42].



Şekil 2.16. Nitrozolama reaksiyonu

4. Oksimler alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesinden elde edilebilirler. İndirgenme işlemi için kalay klorürü, alüminyum ve çinko amalgamı, sodyum ve çinko kullanılabilir [42].

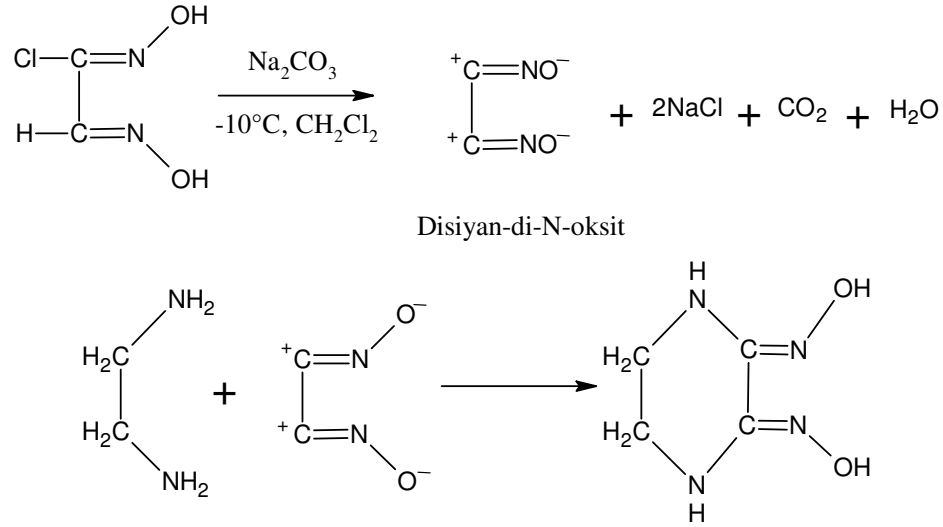
5. Kloralhidratın hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyonundan dioksimler sentezlenebilir. Bu yöntemle birkaç ara basamak sonucunda *anti*-klorogliksim ve *anti*-diklorogliksim türevleri elde edilir [3,28,43].



Şekil 2.17. Kloralhidrat ile hidroksilamin hidroklorür reaksiyonundan dioksim eldeleri

6. Oksimler disiyan-di-N-oksit katılması ile de elde edilebilirler. Bu tür oksim bileşikleri 1911 yılında çalışılmışsa da özellikleri ve reaksiyonları ile ilgili çalışmalar son yıllarda artarak yapılmıştır [44]. Dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat dikkat isteyen bir yoldur. Grundman ve çalışma arkadaşları tarafından aminlere ve 1,2-diaminlere disiyan-di-N-oksit

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



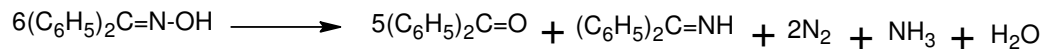
Şekil 2.18. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla oksim eldeleri

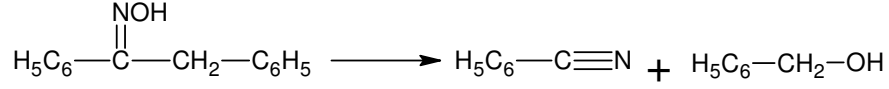
7. Primer aminler H₂O₂, persülfat asidi gibi yükseltgenler ve sodyum tungustat katalizörlüğü ile yükseltgenerek oksimler elde edilir [43].

8. Kloral aldehit ve hidroksilamin hidroklorürden çıkılarak kloroglioksim izomerleri elde edilir [43].

2.2.5. Oksimlerin Reaksiyonları

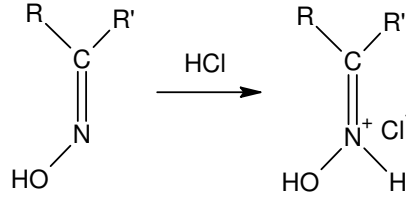
1. Oksimler, kararlı bileşikler olmalarına rağmen ısı ve ışıktaki bekletildiklerinde bozunurlar. Bu bozunmalar sonucunda temel karbonil bileşiği ve azotlu anorganik karışım maddeleri meydana gelir. Kuvvetli ısıtılarda bozunmalara sebep olur. Örneğin; benzonfenonoksim ısıtma sonucu benzofenon ve imine dönüşür [45]. α-Hidrojeni taşıyan oksimler ısı etkisi ile alkol ve nitrile ayrışır.





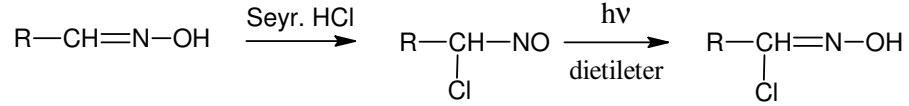
Şekil 2.19. Oksimlerin ısı etkisiyle bozunma reaksiyonu

2. Oksimler, kuvvetli mineral asitlerle tuzlarına dönüştürler. Aynı zamanda izomerik dönüşümlerinde asit etkisinden yararlanılır. Aldoksimlerin, *syn*- ve *amfi*- izomerleri HCl ile *anti*- izomerlerine dönüşür [3,28,31].



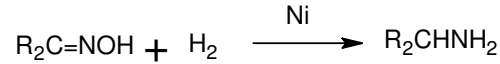
Şekil 2.20. Oksimlerin HCl ile reaksiyonu

3. Aldoksimler, normal klorlanmasından kloronitrozo bileşiği elde edilir. Bu reaksiyon sonucunda hidroksamil asit türevleri elde edilir [28].



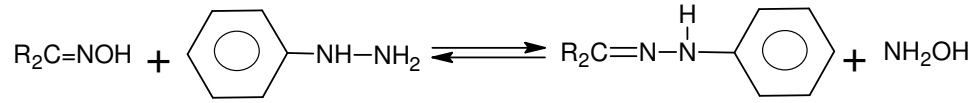
Şekil 2.21. Oksimlerin halojenlenme reaksiyonu

4. Oksimler, ZnCl_2 ve kuru HCl, Ranney-Ni, Pd ve Pt katalizörlüğünde H_2 , LiAlH_4 gibi indirgeme reaktifleri ile indirgenebilirler. İndirgenme, genellikle imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilirler. İndirgenme reaktifinin özelliğine bağlı olarak; $-\text{NH}-\text{OH}$, $=\text{NOH}$ veya $-\text{NH}_2$ gruplarını içeren bileşikler elde etmek mümkündür [9, 45].



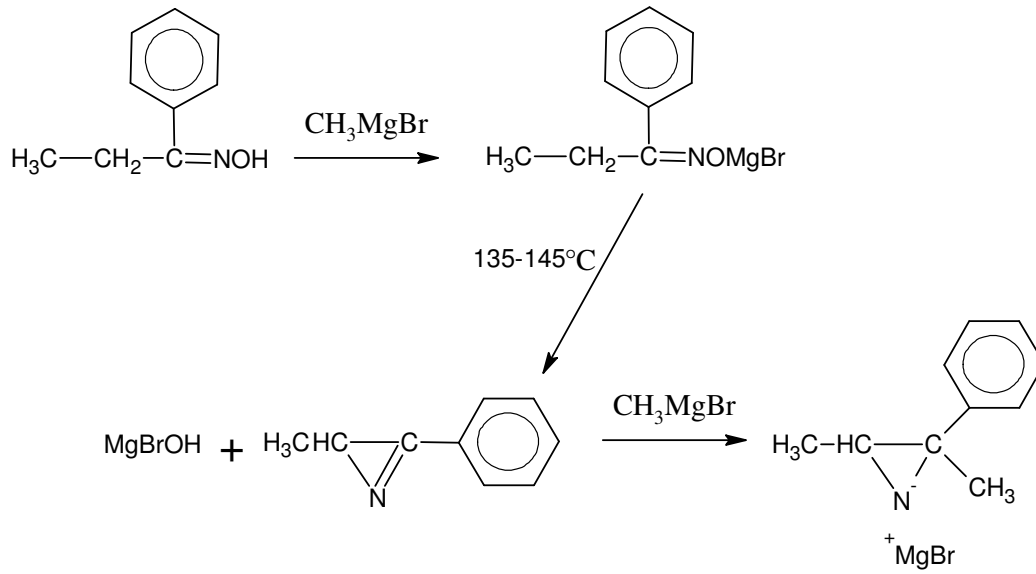
Şekil 2.22. Dialkilmonoksimin H_2/Ni (Ranney-Ni) ile indirgeme reaksiyonu

5. Oksimler, çeşitli tipteki nükleofillerle reaksiyon verirler.



Şekil 2.23. Oksimlerin nükleofillerle reaksiyonu

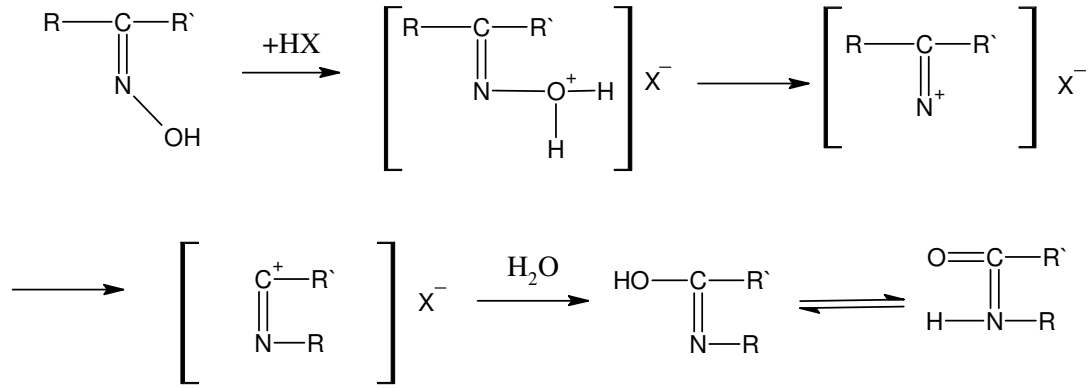
6. Benzaldoksimler, Grignard reaktifleriyle çok iyi bir şekilde reaksiyona girerler. Bu yöntemle bazı oksimlerin aziridin magnezyum türevleri elde edilebilmiştir.



Şekil 2.24. Bazı oksimlerin aziridin Magnezyum türevlerinin eldesi

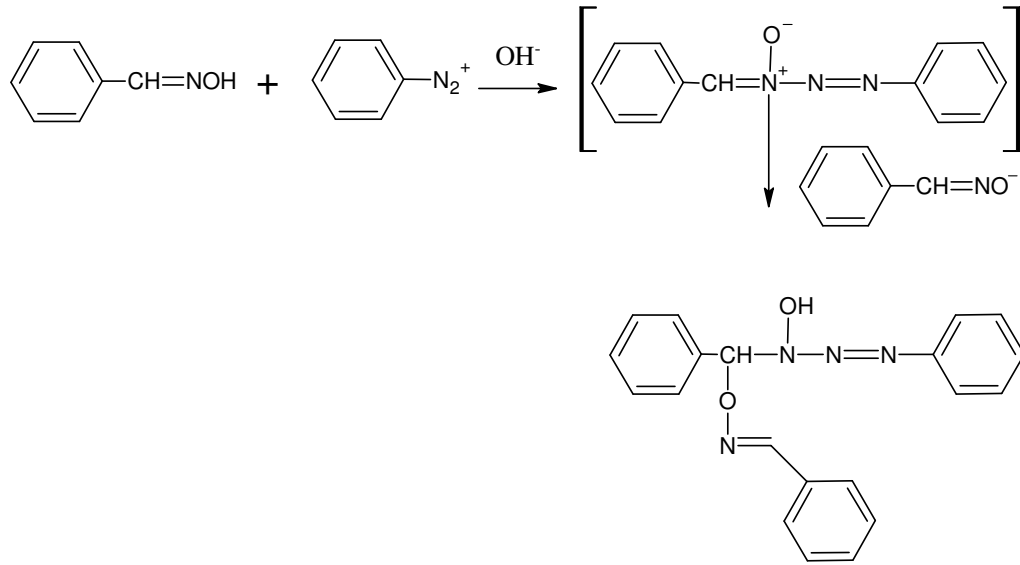
7. Oksimler, formaldehitte karıştırıldığında farmoldoksim oluşturduğu için sulu hidrolizde olduğundan çok daha kolay bir şekilde ketona dönüşürler [9].

8. Beckman dönüşümü oksimlerin en çok bilinen reaksiyonlarından biridir. Burada ketoksimler asitlerle reaksiyona sokulduğunda amid ve anilide dönüşür. Bu reaksiyonda en çok polifosforik asit, fosfor pentaklorür ve sülfat asidi gibi reaktifler kullanılır.



Şekil 2.25. Beckman çevrilmesi reaksiyonu

9. Diazonyum bileşikleri bazik çözeltiler halindedirler. Bu bileşikler, oksimlere karşı elektrofilik etkide bulunarak azota yönelirler. Aldoksim hidrojeni, diazonyum bileşiğinin aril grubuyla yer değiştirerek serbest radikal oluşturur.



Şekil 2.26. Diazonyum kenetleme reaksiyonu

2.2.6. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Oksimlerin UV-spektrumlarında, en karakteristik absorpsiyon bandı C=N grubunun $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait band olup yaklaşık olarak 250-300 nm aralığında görülür. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait bandlar bir miktar uzun dalga boyuna kaymaktadır [45,46].

Komplekslerin UV- spektrumları kompleks geometrisinin belirlenmesinde faydalı olan d-d geçişlerini de içermektedir. Ancak bu geçişlerin yasaklı olması nedeniyle şiddetleri düşüktür. Ayrıca komplekslerin çözünürlüklerinin organik çözücülerde düşük olması aydınlatılmasında UV- spektrumlarının kullanılmasını zorlaştırılmaktadır. Komplekse ait d-d geçişlerine ait bandlar bazen ligandlara ait bandlarla örtüşebilmektedir. Bu durum UV- spektrumlarının kullanılmasını daha da güçleştirmektedir [33].

Oksimlerin IR spektrumlarında, C=N bağına ait gerilim titreşim bandları, 1660-1600 cm^{-1} , N-O bağına ait gerilim titreşimleri 1000-930 cm^{-1} civarında görülür[26,47,48]. Seyreltik çözeltilerde ve gaz halinde IR spektrumları alındığında serbest oksim O-H grubuna ait gerilme titreşimleri 3600-3500 cm^{-1} 'de çıkar. Bu durum O-H grubunun serbest olmasındandır. *Vic*-dioksimlerde O-H grupları birbirine göre üç farklı pozisyonda bulunabilirler. O-H gerilme titreşimleri, *anti*- formundaki oksimlerde *amfi*- formundaki oksimlere nazaran daha yüksek frekansta bulunur. Aldoksimlerde *syn* ve *anti* ekleriyle iki farklı izomerin bulunduğu $^1\text{H-NMR}$ spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir [49-51]. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna ait C-H kimyasal kayma değerleri birbirinden 0.6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır. İki farklı absorpsiyonun aynı anda olması *syn* ve *anti* izomerlerinin varlığı ile açıklanabilir[49,51,52].

Vic-dioksimlerde stereo izomerlerinin tanınmasında $^1\text{H-NMR}$ spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. *Anti*-dioksimlerde O-H piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *amfi*-dioksimlerde O-H...O hidrojen köprüsü oluşumu sebebiyle protonlardan biri daha zayıf alana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Böylece O-H protonları için iki tane singlet görülmektedir [43,53]. Simetrik olarak süstitüe olmamış *vic*-dioksimlerde O-H protonları iki singlet halinde görülür [37,54]. Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenilaminoglioksim gibi mono süstitüe oksimlerde aldehit protonuna komşu O-H protonu süstitüe oksimdeki O-H protonundan daha kuvvetli alanda ortaya çıkar. Bu iki singlet arasındaki fark 0.6 ppm'e kadar ulaşmaktadır. $^1\text{H-NMR}$ 'da oksimin O-H kimyasal kayması 8.5-12.0 ppm arasında gözlenir. O...H...O protonu da 14.0-18.5 ppm arasında zayıf bir pik olarak gözlenir. Oksimlerde OH ve O...H...O protonları, D_2O ilavesi ile döteryumla değişir ve $^1\text{H-NMR}$ pikleri kaybolur. Bu ise sentezlenen bileşiğin oksim olduğuna dair önemli ip uçları verir [55,56].

2.2.7. Dioksimler

Yapılarında iki tane “-C=NOH” grubu bulunduran bileşiklere **dioksim bileşikleri** denir. Dioksimlerin, *anti* ve *amfi* durumunda olmasına göre farklı veya aynı verici atomlar üzerinden metallerle koordinasyonu gerçekleşebilir. Ligandların *anti* formundan sentezlenen Ni(II)

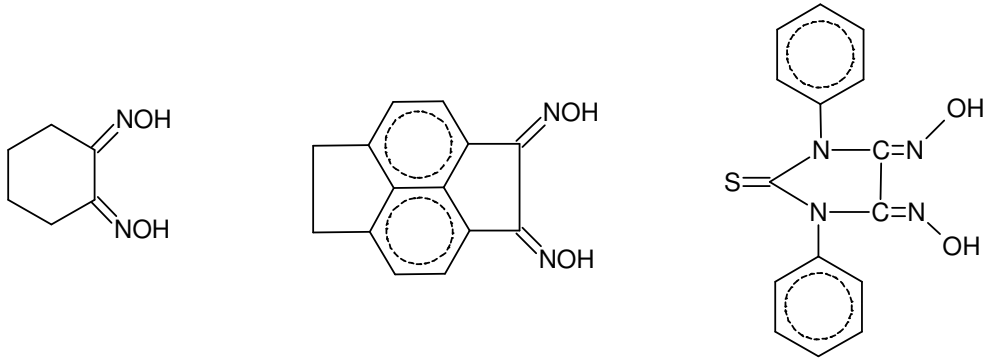
kompleksleri genellikle kırmızı renkli ve kare düzlemdir. *Amfi*-dioksimlerden sentezlenen Ni(II)'de N ve O atomları üzerinden bağlanır ve sarı-yeşil renkte kompleks oluşturur. İlk kez 1905 yılında Tschugaff tarafından dioksimler üzerine yapılan çalışmalar Nikeldimetil glioksimi sentezlemesi ile başlamıştır [28,37].

Dioksim *anti*-izomerleri nikel ve diğer geçiş metal iyonları ile açık renkli şelat türevlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Özellikle *anti*-form nikel iyonları ile kan-kırmızı kompleksler verir [57].

Birçok dioksimler ve onların geçiş metal kompleksleri araştırılmıştır. *Vic*-dioksimler B₁₂ vitamini eksikliği için benzer biyofonksiyonları olan model bileşiklerdeki önemi kabul edilmiştir. Bu komplekslerin ender kararlılıkları ve eşsiz elektronik özellikleri hidrojen bağları ile kararlı olan düzlemsel yapılarından olmuş olabilir. *Vic*-dioksimle hazırlanmış yüksek kararlılıktaki kompleksler çeşitli faydaları nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır [15].

2.2.7.1. Halkalı Dioksimler

Bu tip dioksimler, doğrudan halka üzerinde birbirine komşu iki tane oksim grubu bulunduran bileşiklerdir [58].



Şekil 2.27. Halkalı dioksimler

2.2.7.2. Halkasal Olmayan Dioksimler

Klorglioksim ve diklorglioksimin NH₂, SH gibi grupları içeren bileşiklerle etkileşmesinden elde edilirler. Diklorglioksimden elde edilen oksim ligandları simetrik yapıya sahiptir [45,55]. Halkasal olmayan dioksimlerin en önemli üyelerinden biri de *vic*-dioksimlerdir.

2.2.7.3. Vic-Dioksimler ve Kompleksleri

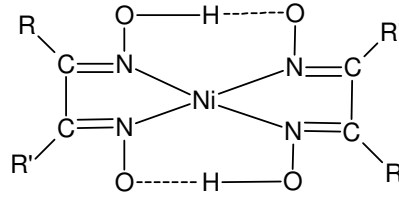
Oksimler genellikle ligandlar olarak kabul edilir ve *vic*-dioksim metal kompleksi, bis-metilglioksimato-nikel(II), Tschugacff tarafından keşfedilmiştir. Özellikle, *vic*-dioksimler ve türevleri geçiş metaller ile kompleks oluşturan ligandların en önemli sınıfıdır. *Vic*-dioksimlerin koordinasyon kimyası ilgi çekmiştir ve bu ligandların çok sayıda geçiş metal kompleksleri araştırılmıştır. Bu komplekslerin fevkalade kararlılıkları ve tek elektronik geçiş özellikleri onların hidrojen bağları aracılığıyla düzlemsel yapı kararlılıklarına isnat edilebilir. *Vic*-dioksimler yaygın bir şekilde analitiksel belirteç olarak da incelenmektedir ve makrosiklizasyon reaksiyonlarında yarı iletken özelliklere sahip olduğu düşünülmektedir. Son zamanlarda, metal içeren oksim kompleksleri ilaçlarda, özellikle *vic*-dioksimin teknetiyum(V) ve bakır(II) kompleksleri beyin ve kalp kası ağrılarının tedavisinde kullanılmaktadır [59].

Bis-(dioksimato)kobalt(II) komplekslerinin dioksijen bağlama yeteneği son yıllarda büyük dikkat çekmiş ve sınıflandırılmış farklı bileşiklerin zihinsel tasarımı, sentezleri ve karakterizasyonu oldukça karışıktır ki dioksijenin ters bağlandığı görülmüştür. Ayrıca bir grup makrosiklik (E,E)-dioksimatokobalt kompleksleri, bis-dioksime yeni bağlanan protonları (O..H-O) BF_2^+ ile yer değiştirmiş ve yaygın olarak araştırılmıştır [59].

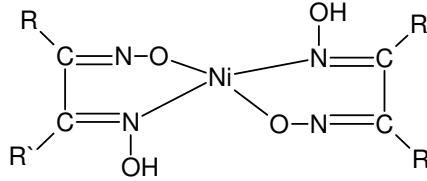
Poliatom köprüleri ile paramagnetik metal merkezleri arasındaki birbirini etkileyen değişim çalışması, koordinasyon kimyasındaki en ilgi çekici araştırma alanlarından biridir, geçiş metal komplekslerinin magnetik özelliklerini kullanarak ana faktörlerinin anlaşılmasında ve yeni materyallerin tasarlanmasının geliştirilmesinde uygulanabilir sistemler bulmak hedef çalışma olmuştur. Tasarlanan ve hazırlanan polinükleer türler için en iyi stratejilerden biri, diğer metal iyonu için potansiyel donör yerleri olan ligandlarla mononükleer kompleksleri kullanmaktır. Enzim modelleri ve paramagnetik değişimler içeren sınırlı şartlarda faydalı ligandlar olması nedeniyle *vic*-dioksimler ilgi çekmektedirler [59].

Koordinasyon bileşikleri içerisinde *vic*-dioksimlerle yapılan kompleksler ayrı bir önem taşır. 1905 yılında L. Tschugacff dimetilglioksimin Ni(II) ile verdiği reaksiyonları inceleyerek, oksimlerin geçiş metal kompleksleri konusunda bir çığır açmıştır. Yine 1907 yılında dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu komplekslerin Tschugacff tarafından izole edilmesi Biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından, önemli bir olay olmuştur [59].

Bu yüzyılın başından itibaren *vic*-dioksimlerin Ni(II) ile verdikleri kompleksler büyük ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni(II)'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini, bu ilginin esas sebebi olmuştur. Genellikle, *vic*-dioksimlerin *anti*- formları Ni(II) ile kiremit kırmızısı [22,29,61] (Şekil 2.28.), *amfi* formlarıyla yeşilimsi-sarı kompleksler oluşturur [26,62] (Şekil 2.29.).



Şekil 2.28. *Vic*-dioksimlerin *anti* formlarının Ni(II) kompleksi



Şekil 2.29. *Vic*-dioksimlerin *amfi* formlarının Ni(II) kompleksi

Yıllardır kimyacılar, düzlemsel CoN_4 'ü geliştirmek için tercih edilen vicinal dioksim ligandları ve B_{12} vitamininin model bileşiklerini hazırlamak için gayret göstermişlerdir. Komplekslerin nadir kararlılığı iki H-köprüsü ile düzlemsel yapının bir sonucudur. B_{12} 'ye bağlı enzimatik reaksiyonlarında Co-C bağının ayrılmasının ardındaki faktörleri anlamak için benzer yapıların hazırlanması geliştirilmiştir. Co-C bağı reaktivitesindeki çok büyük değişiklikler hakkında oksim köprülerin sterik ve elektronik özellikleri veya ekvatoryal liganddaki önemsiz değişimler kaydedilmiştir [63].

Vic-dioksimden elde edilen kompleksler, B_{12} vitamini veya eser miktar analizleri için model bileşikler dahil, yüksek kararlılıkları sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ligandlar ve metal kompleksleri stereokimya, yapı izomeri, spektroskopi, biyokimyasal model sistemler, katyon ve ligand değişimi kromatografisi, analitik kimya, katalizörleri stabilizatörler, polimerler, pigmentler ve boya alanlarında önemli bir rol oynamaktadır [34,64].

Çeşitli *vic*-dioksimlerin ve onların geçiş metal komplekslerinin sentezi yapılan araştırmaların en önemlisidir. *Vic*-dioksim ligandları ile hazırlanan komplekslerin yüksek kararlılığı çoğunlukla organik, analitik, inorganik, biyo, pigment, ilaç ve endüstri kimyasında değişik amaçlar için kullanılmaktadır. Zayıf asidik hidroksil grupları ve zayıf bazik azot atomları bir araya gelerek bakır(II), nikel(II), kobalt(II) ve kobalt(III) gibi geçiş metal iyonları ile corrin-tip, kare düzlem, kare piramidal veya oktahedral kompleksler oluşturan amfoterik *vic*-dioksim ligandlarını meydana getirmektedir [34].

Vic-dioksim ve türevleri geçiş metalleri ilk kompleks oluşturan ligandların önemli bir kısmıdır. Oksim/oksimat metal kompleksler 1900'lü yıllardan beri incelenmektedir. Genellikle,

oksim ve dioksim türevleri kimyasal endüstri ve tıpta önemli bileşiklerdir. Bazı oksimler ve onların alkil, oksialkil ve aminoalkil türevleri psikolojiksel ve biyolojiksel aktiviteye sahiptir [34].

Vic-dioksimlerden türemiş komplekslerin kanser durdurucu, antitümör, antiviral, antifungal, antibakteriyel aktivite ve endüstri alanlarındaki kullanımlarından dolayı oksijen ve donör azot atomları içeren ligandların geçiş metal kompleksleri kimyada büyük öneme sahiptir. Antikanser ve/veya antibakteriyel ilaçların çoğu, bazı metal iyonlu komplekslerde yöneltildiği zaman antikanser aktivitesinde çok yönlü davrandığı için artış gösterdiği bilinmektedir. Bir başka deyişle, Schiff bazı kompleksleri, liganddaki hidroksi grubu arttıkça antifungal aktivite gösterdiği bilinmektedir. İnsan kan plazmasındaki geçiş metallerinin varlığı, yaşam organizmalarındaki geçiş metallerinin taşınması, depolanması ve toplanması için mekanizmadaki önemine işaret edilmektedir [11].

Ni(II)'nin vic-dioksim komplekslerinin analitiksel önemi geçmişte bazı derecelere kadar incelenmiştir. Bununla beraber, bis(dimetilglioksimate)Ni(II) gibi, kırmızı renkli bileşiklerin düşük çözünürlükleri, çözücü içindeki bu komplekslerin çalışmasını zorlaştırmıştır. Cis/trans izomerlerinin oluşma ihtimali, asimetrik vic-dioksimlerin Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri için vardır. Cis-izomerlerindeki bu eksen koordinasyon düzleminde yataydır ve simetrik eksenli trans-kompleksi metal atomundan dolayı koordinasyon düzlemine dikeydir. Çeşitli vic-dioksimler ve onların metal kompleksleri anlatılmıştır [15].

Vic-dioksimlerin geçiş metal komplekslerinin biyolojik model bileşikler olarak ilginç özelliklere sahiptir. Vic-dioksimin substitüsyonu komplekslerin kararlılıklarını ve yapılarını etkiler, örneğin dialkil veya diarilglioksime Co(II) kompleksleri, ve ditiyoglioksime oktahedral Co(III) bileşiklerinin küçültülmesi ile elde edilebilir, fakat kompleksler diaminoglioksim türevlerinin olması halinde ayrışır [65].

Vic-dioksimler ve onların kompleksleri çok yönlü reaktivitelere sahip bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturur. Schrauzer kobaloksimlerin öncü çalışmalarından sonra B₁₂ koenzimi için model olarak yaygın bir şekilde çalışılmıştır. Bunlar dimetilglioksimateonun bis kompleksleridir. 1989'dan beri B₁₂ modelleri üzerindeki gelişmeler yapısal ve spektroskopik metodolojilerdeki ilerlemenin ışığında tayin edilmiştir. Çalışmalar sonucunda bu ilerlemeler tanımlanmış klasik modellerin (kobaloksimler ve iminokobaloksimler) önceden tayin edilen prensipleri güçlendirilmiştir ve tarif edilen aksiyal Co-C ve Co-N bağlarının bazı yeni prensipleri tesbit edilmiştir [66].

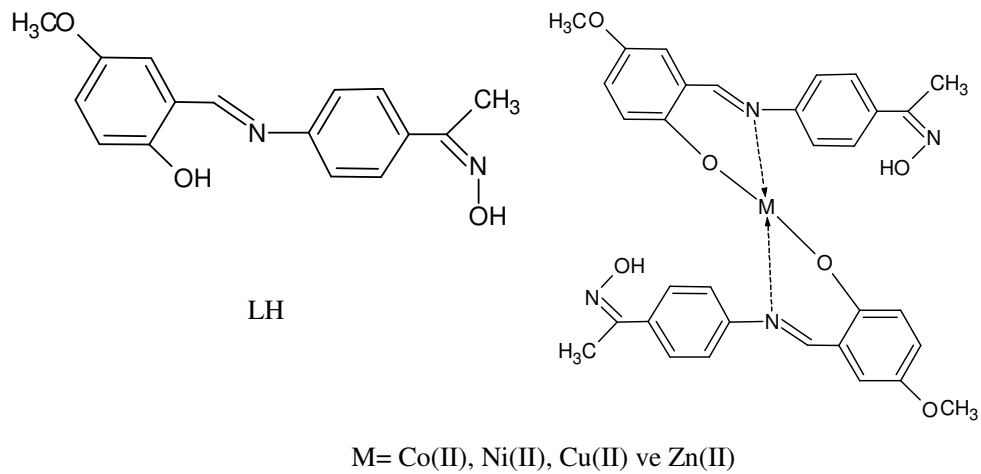
Son 10 yılda, polimetalik kompleksler hidrojen köprüsünün kaldırılmasından sonra çeşitli vic-dioksimlerle sentezlenmiştir. Bu durum oksimat gruplarının köprü oluşturan metal iyonlarla güçlü antiferromagnetik etkileşimler vasıtasıyla köprülülük bir ligand gibi davrandığını

ispatlamaktadır. Bu magnet durumu ile yaygınlaşmış bimetalik bileşikler sentezlemek için başarıyla kullanılmaktadır [66].

Ayrıca, *vic*-dioksimler çeşitli grupları ile substitüsyon yaparak kolayca değiştirilir. Aminler veya tiyoller ile (E,E)-dikloroglioksim veya siyanür-di-N-oksidin reaksiyonu çeşitli simetrik substitüe diaminoglioksim veya ditiyoglioksim türevlerini verir. Eski makalelerde, *vic*-dioksim ligandlarının ve onların taç eterler, monoaza taç eterler, ferrosen gruplar, tetratromakrosiklikler içeren geçiş metal komplekslerinin sentezleri bulunmaktadır. Bu bileşiklerin diğer araştırma alanları kimyasal mücadele ajanları için sıvı kristaller, gaz sensörler ve inhibitörler ile ilgilidir [66].

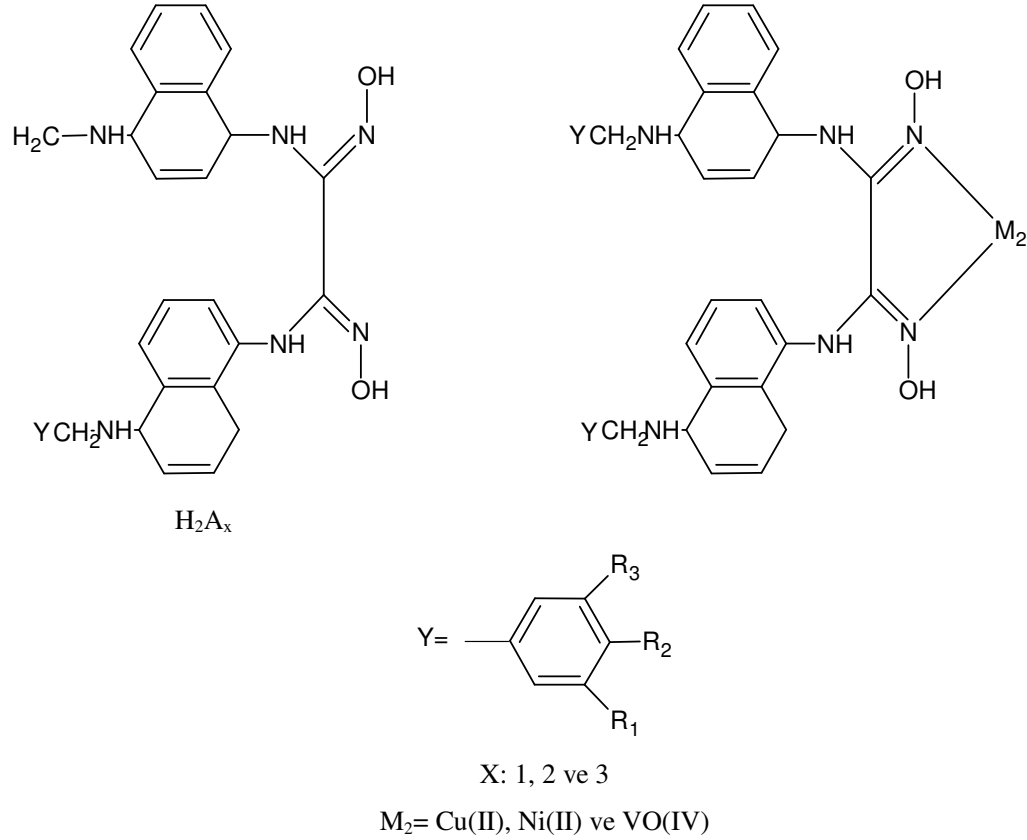
Vic-dioksimler ve onların kompleksleri çok yönlü reaktivitelere sahip olan bileşiklerin önemli bir kısmını teşkil eder. Oksim metal şelatları biyolojiksel olarak aktiftirler ve yarı iletken özellikler grubuna kaydedilmiştir. Vic-dioksimin substitüsyon kısmı kompleksin kararlılığını ve yapısını etkiler. 1,3-dioksalan grupları içeren bileşikler çözücüler, katkı bileşikler ve korozyon geciktiriciler olarak kullanılırken 1,3-dioksalan gruplar içeren polimerler yarı iletken davranış sergilemektedir [70].

Aşağıdaki komplekste M kobalt(II), nikel(II), bakır(II) ve çinko(II)'yu temsil etmektedir. Bu kompleksler, 5-metoksisalisilaldehit ile p-aminoasetofenoksim kondenzasyonu neticesinde metal tuzları kullanılarak elde edilmiştir. Bileşikler elementel analiz, magnetik susseptibilite ölçümleri, IR, ¹H ve ¹³C-NMR spektroskopisi, elektronik spektroskopi ve molar iletkenlik teknikleri ile karakterize edilmiştir. Bileşiklerin termal kararlılığı da belirlenmiştir. Çift dişli O,N-donör atomları olarak davranan Schiff bazı ve onların kompleksleri merkez metal iyonuna göre tetrahedral geometriye sahip olduğu düşünülmüştür [11].



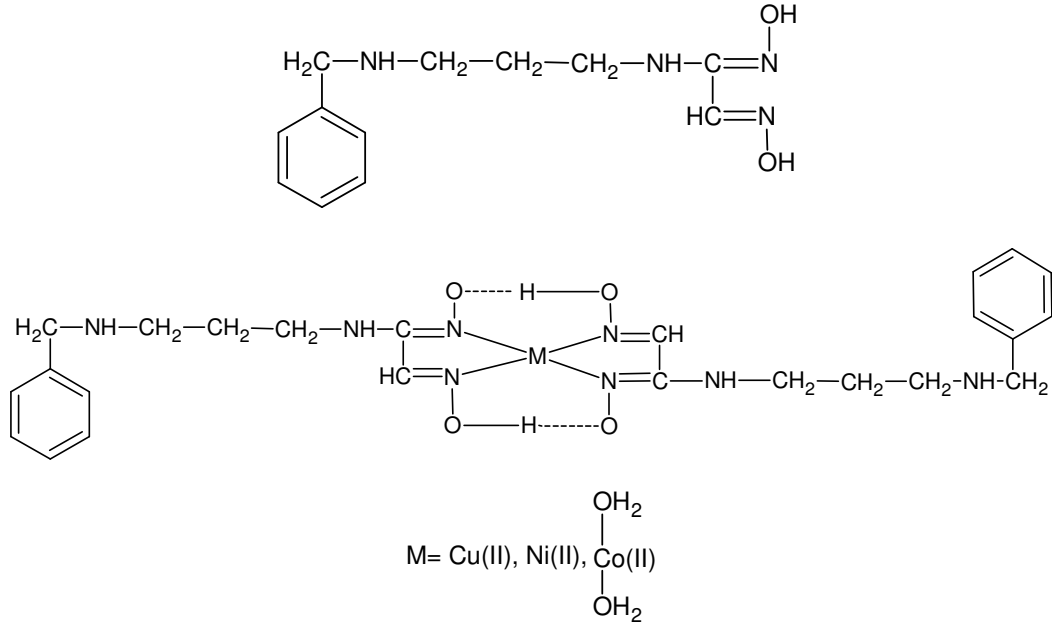
Şekil 2.30. Canpolat, E. ve Kaya, M., tarafından sentezlenen yeni substitüe schiff bazı ligandlarından türetilen mononükleer *vic*-dioksim ligandı ve onun metal kompleksleri

Aşağıda verilen yeni *vic*-dioksim ligandları ve onların Cu(II), Co(III), Ni(II) ve VO(IV) kompleksleri hazırlandı ve elementel analiz, IR, UV-Vis, magnetik moment ve molar iletkenlik teknikleri ile karakterize edilmiştir. Co(III) kompleksinin diamagnetik olduğu da tespit edilmiştir [14].



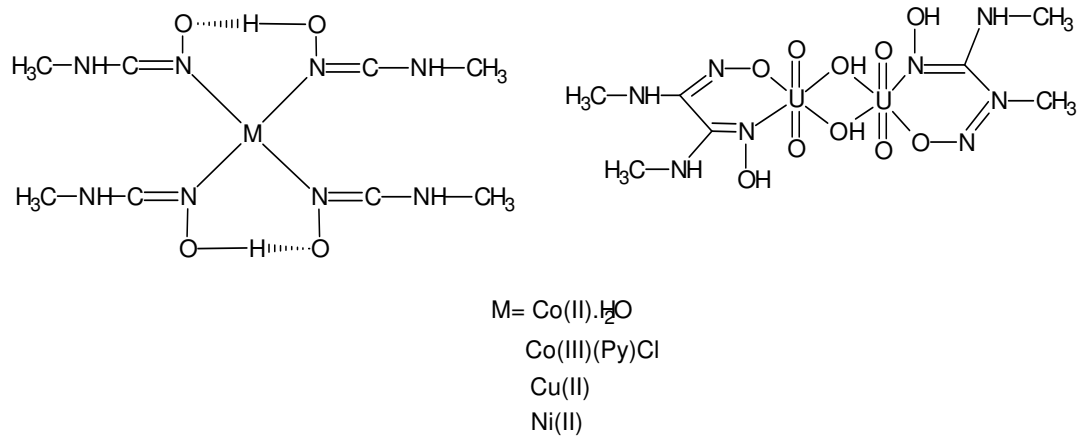
Şekil 2.31. Serin, S., tarafından sentezlenen yeni *vic*-dioksim ligandı ve metal kompleksleri

Benzil klorid ve 1,3-diaminopropan'ın reaksiyonu sonucu 1-amino-3-(N-benzilamino)propan elde edilmiştir. İkinci basamakta ise elde edilen bu bileşik *anti*-klorogloksim ile reakte edilerek 1,2-dihidroksiimino-3,7-diaza-8-feniloktan ligandı ve Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Yapıları elementel analiz, IR ve ¹H-NMR spektroskopisi, magnetik ölçümler, TGA ve DTA teknikleri ile aydınlatılan bu ligand ve kompleksler aşağıda gösterilmiştir [15].



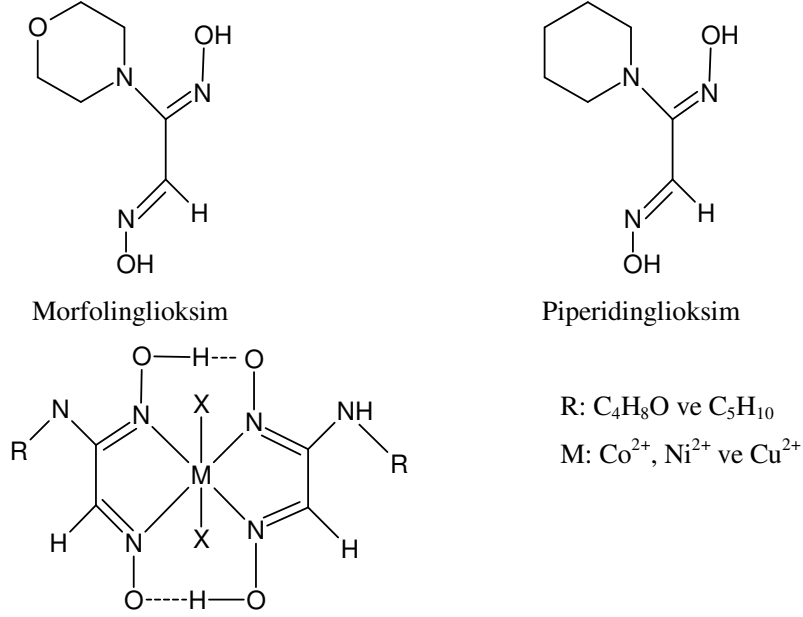
Şekil 2.32. Şekerci M. tarafından sentezlenen yeni *vic*-dioksim ligandı ve onun Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri

Aşağıda görülen kompleksler 1-kloro-2,3-O-benzal propan ve dikloroglioksim'in reaksiyonundan hazırlanan 1,2-O-benzal-4-aza-7-aminoheptan'dan başlanarak 9,10-bis(hidroksiimino)-4,8,11,15-tetraaza-1,2,17,18-O-dibenzaloktadekan (LH₂)'in Co(II), Cu(II) ve Ni(II) metal tuzları ile hazırlanmıştır [30].



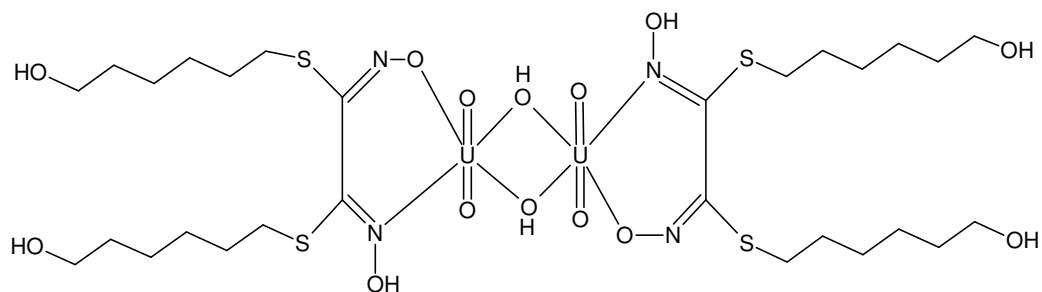
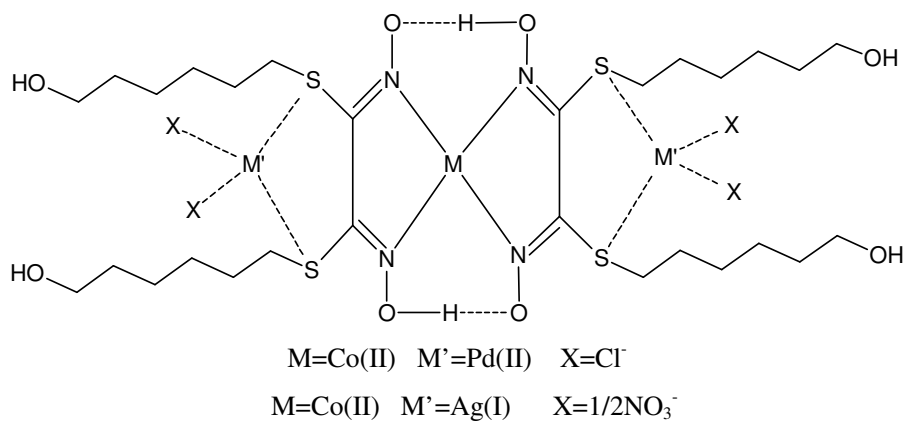
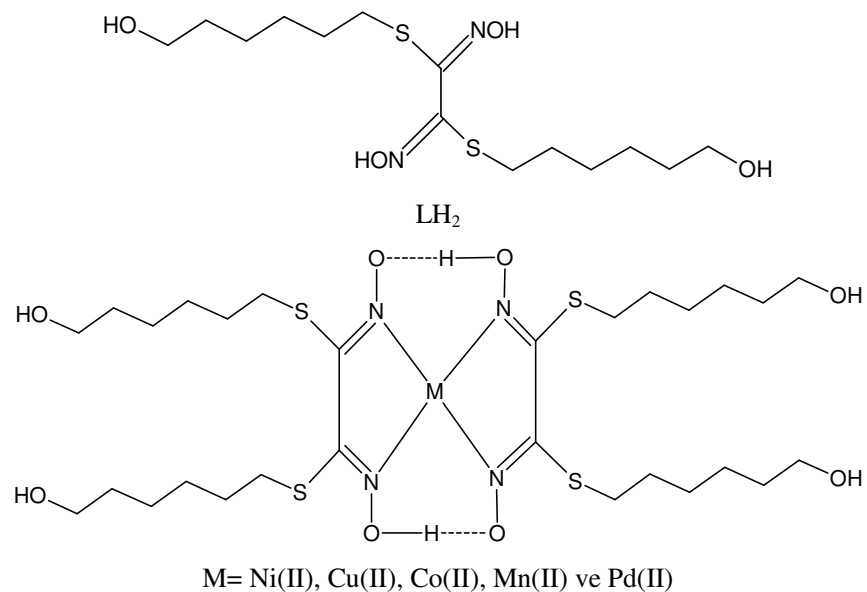
Şekil 2.33. Taş E. ve ark. tarafından sentezlenen yeni simetrik *vic*-dioksim ligandının Co(II), Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri

İkincil aminler (morfolin ve piperidin) ile anti-klorogliksimin reaksiyonu neticesinde aşağıda görülen morfolingliksim ve piperidingliksim ligandları ve bunların Co(II), Ni(II) ve Cu(II) elde edilmiştir. Bütün komplekslerde metal:ligand oranı 1:2 olarak bulunmuştur. Meydana gelen bu ligandlar ve onların komplekslerinin yapıları, elementel analiz, IR, UV-Vis, ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi, iletkenlik, manyetik süsseptibilite ölçümleri ve termogravimetrik analizler kullanılarak aydınlatılmıştır [34].



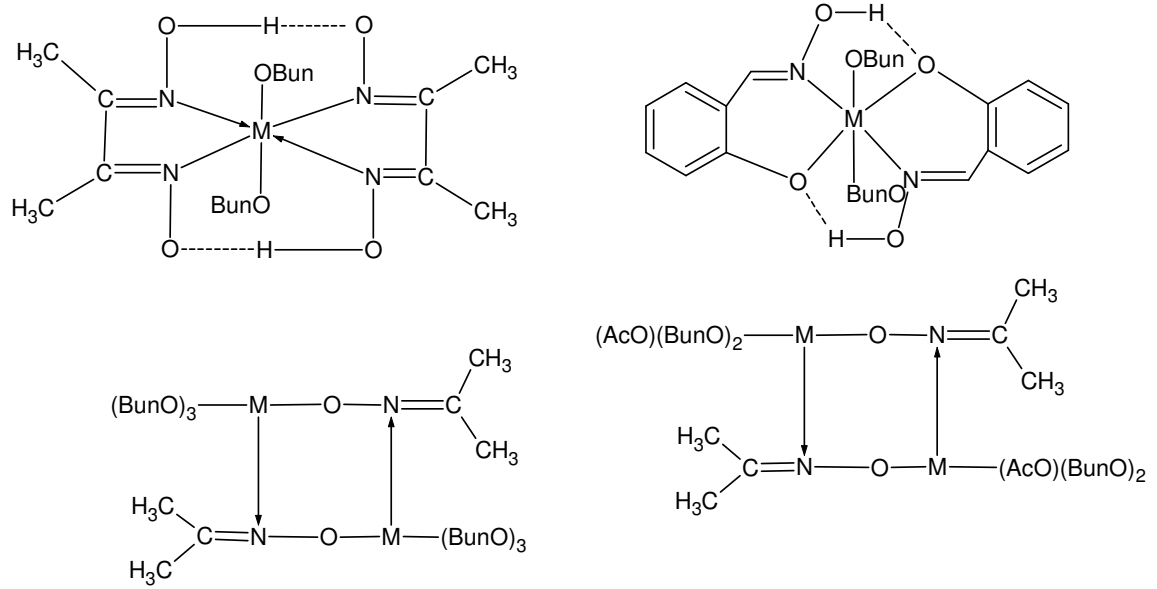
Şekil 2.34. Özkan, E. G., ve arkadaşları tarafından sentezlenen yeni gliksim türevleri ve onların metal kompleksleri

Yeni bir alkolde çözülen vic-dioksim, bis-[(1-hidroksiheksil-(8,9-hidroksiimino)-7,10-ditiyoheksakozan ligandı ve onun yine alkolde çözünen mono ve dinükleer kompleksleri (Ni(II), Cu(II), Co(II), Mn(II) ve $\text{UO}_2(\text{II})$) aşağıda gösterilmiştir. Bu bileşikler aşırı sulandırılmış bazik ortamda 6-merkapt-1-heksanol ve (E,E)-diklorogliksimden hazırlanmıştır. İki farklı heteroatom (S-, O-) içeren oksimin dış kısmındaki reaktif polialkoller, Pd(II) ve Ag(I) metal iyonları için zayıf okzosiklik bağ şeklinde görev yapmakta ve düşük molekül ağırlıklı alkoller içinde vic-dioksim komplekslerinin çözünmesini sağlamaktadır. Hem mono-nükleer $(\text{LH})_2\text{M}$, hem homo-dinükleer $(\text{LH})_2(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2$ hem de hetero-dinükleer $(\text{LH})_2\text{MM}'_2\text{X}_n$ kompleksler (burada M= Co(II), M'= Pd(II), X= Cl^- , n=4 ve M=Ag(I), X= NO_3^- , n=2) 1:2, 2:2 ve 3:2 oranında metal:ligand ile elde edilmiştir. Bu bileşiklerin genel organik çözücülerde çözüldükleri tespit edilmiştir. Yapıları elementel analiz, IR, ^1H -NMR, UV-Vis, f.a.b.-m.s verileri, sıklık ve diferensiyel pulse voltametre ölçümleri ile belirlenmiştir [38].



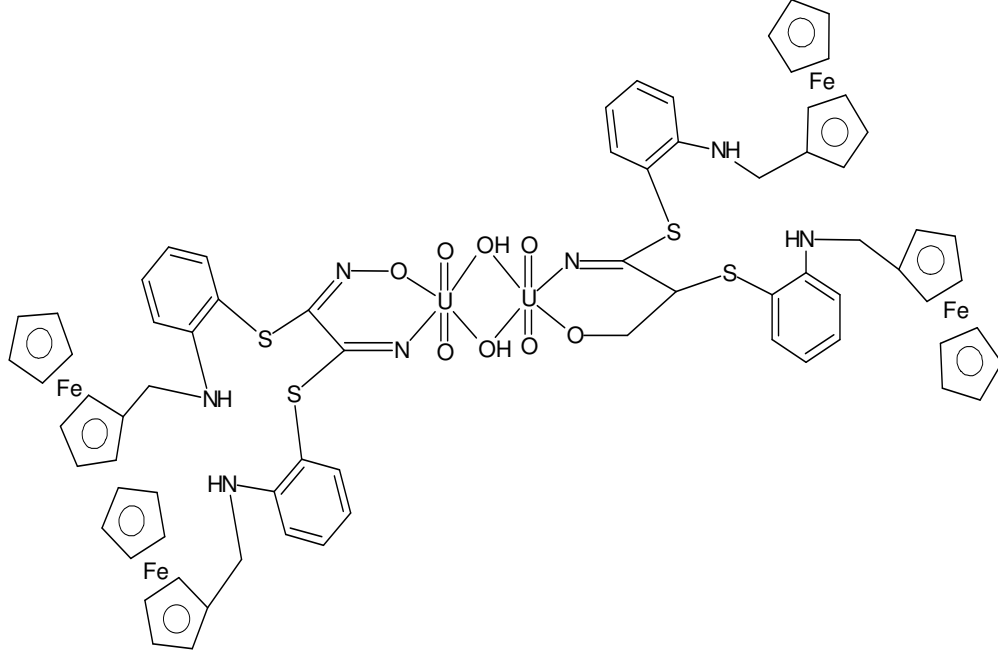
Şekil 2.35. Kandaz, M., ve Katmer, O., tarafından sentezlenen yeni fonksiyonel *vic*-dioksim ligandları ve onların metal kompleksleri

Dimetilglioksim (DMG), salisilaldoksim (SO) ve asetonoksim (AO) gibi iyi bilinen bazı dioksim ve monooksim ligandları ile titanyum tetra-n-butoksit ($\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$) ve zirkonyum tetra-n-butoksit ($(\text{Zr}(\text{OBu}^n)_4)$) reakte edilerek yeni kompleksler elde edilmiştir. Yapıları elementel analiz, IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi teknikleri ile belirlenen komplekslerin yapıları aşağıda verilmiştir [39].



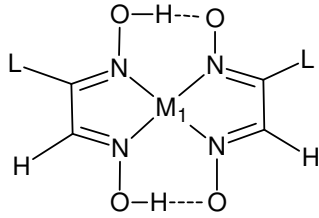
Şekil 2.36. Büyüktaş B.S. ve ark. tarafından sentezlenen yeni fonksiyonel *vic*-dioksim ligandlarının metal kompleksleri

Yeni bir redoks aktif (E,E)-dioksim ligandı olan S,S'-bis[2(2'-ferrosenmetilaminobenzil)]-ditiyoglioksim aşırı NaBH_4 ile 2,2'-piridilbenzotiyozalidin'in seyreltilmesinden elde edilen 2-(2'-ferrosenmetilamino)benzentiyoal'den sentezlenmiştir. Bu ligandların mononükleer, homodinükleer ve heterotrinnükleer kompleksleri aşağıda gösterilmiştir [40].

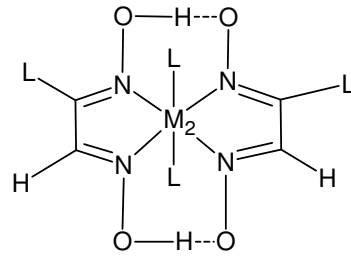


Şekil 2.37. Kandaz M. ve ark. tarafından sentezlenen yeni (E,E)-dioksim ligandının UO_2 kompleksi

3,4-metilendioksafenilaminogliksim (H_2L^1) ve N-(4-metilbenzil)aminogliksim (H_2L^2) ligandları primer amin 3,4-metilendioksaanilin ve 4-metilbenzilamin ile *anti*-klorogliksim'in reaksiyonlarından elde edilmiştir. Aşağıda gösterilen bu ligandlar ve Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) kompleksleri elementel analiz, UV-Vis, ^1H -NMR spektra, magnetik susceptibilite ve TGA teknikleri baz alınarak önerilmiştir [57].



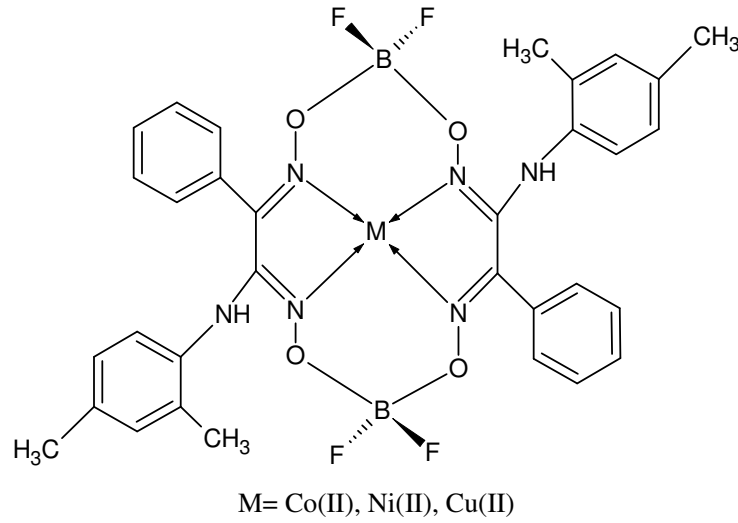
(A)



(B)

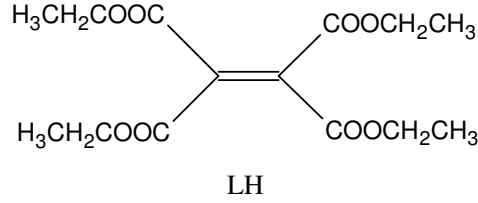
Şekil 2.38. Yıldırım B. ve ark. tarafından sentezlenen yeni *vic*-dioksim ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) kompleksleri

Asetofenonu ana madde olarak alan bu çalışmada w-izonitroasetofenon, sodyum etoksidin varlığında nitrilli asetofenon ile nitrozilden sentezlemişlerdir. *Anti*-fenilglioksim, etanolik bir araç içinde sodyum asetat ve hidroksilamin ile w-izonitroasetofenon reaksiyonundan hazırlamışlardır. Klorofenilglioksim klorin gazı ile reaksiyonundan elde etmişlerdir. Sonra, aminofenilglioksim ligandları klorofenilglioksim ve aminlarının reaksiyonlarından yapmışlar ve neticesinde hazırlanan anilofenilglioksim ve 2,4-dimetilanilofenilglioksim'in BF^{2+} köprülü Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri aşağıda gösterilmiştir [59].



Şekil 2.39. Uysal Ş. ve ark. tarafından sentezlenen yeni *vic*-dioksim ligandına ait mononükleer Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri

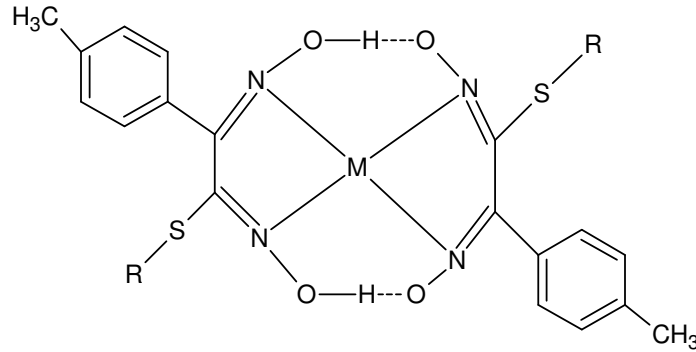
Aşağıda görülen 2-(4,5-bishidroksiimino-1,3-ditiyolan-2-iliden)malonikasit dietil ester (LH), 5 °C'de etanolde çözülen *anti*-kloroglioksim ile ditiyolat ara ürününün reaksiyonu ve malonik asit dietil ester ile karbon disülfitin kondenzasyonu sonucu iki basamaktan sentezlenmiştir. Elde edilen bu yeni *vic*-dioksim ligandı formları, mononükleer N,N'-koordineli düzlemsel Ni(II) ve Co(II) kompleksleri ve N,O-koordineli μ -hidrokso-köprülü dimerik $\text{UO}_2(\text{VI})$ kompleksleridir. Oktahedral kompleks olan $(\text{LH})_2\text{CoPyCl}$ piridin varlığındaki $(\text{LH})_2\text{Co}$ kompleksinin oksidasyonu sonucunda hazırlanmıştır. Ortamdaki Co(I) oluşumu ise NaBH_4 ile azaltılmıştır [63].



Şekil 2.40. Cihan A. ve ark. tarafından sentezlenen vic-dioksim ligandı

Benzilamino-p-klorofenilglioksim ligandı ile nikel(II), bakır(II) ve kobalt(II) kompleksleri sentezlenerek bu bileşiklerin termal davranışları DTA, DTG ve TG teknikleri ile dinamik azot atmosferinde çalışılmıştır. Birleştirilmiş GC-MS sistemi, pirolitik ayrışma boyunca aynı olduğunu ispat etmek için kullanılmıştır. Komplekslerin termoanalitiksel verileri de sunulan bu çalışmada matematiksel analizleri ve yorumu, reaksiyon düzeninin değerlendirilmesi, aktivasyon enerjisi ve entropisi Coats-Redfern denklemi kullanılarak integral metodu ve Horowitz-Metzger denklemi kullanılarak tahmin metodu da verilmiştir [64].

-5-10 °C arasında etanol içindeki tiyofenol, 4-metiltiyofenol ve 4-metoksitiyofenol ile anti-p-toli-kloroglioksim'in tiyofenolo-p-toliglioksim (L^1H_2), 4-metiltiyofenolo-p-toliglioksim (L^2H_2) ve 4-metoksitiyofenolo-p-toliglioksim (L^3H_2) olarak adlandırılan asimetrik vic-dioksimleri elde etmişlerdir. Bu ligandların Co(II), Mn(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin genel şekli aşağıda verilmiştir [65].

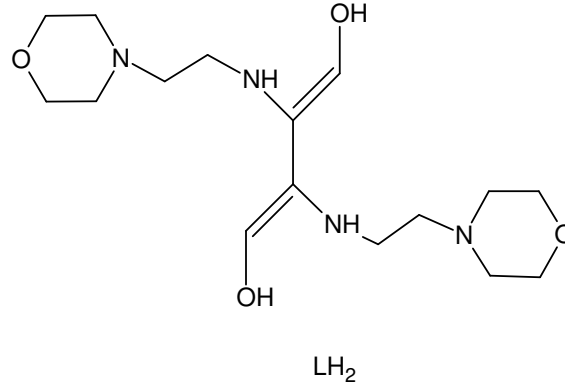


Trans-Form: M= Ni(II), Cu(II),

veya $OH_2-Co(II)-H_2O$

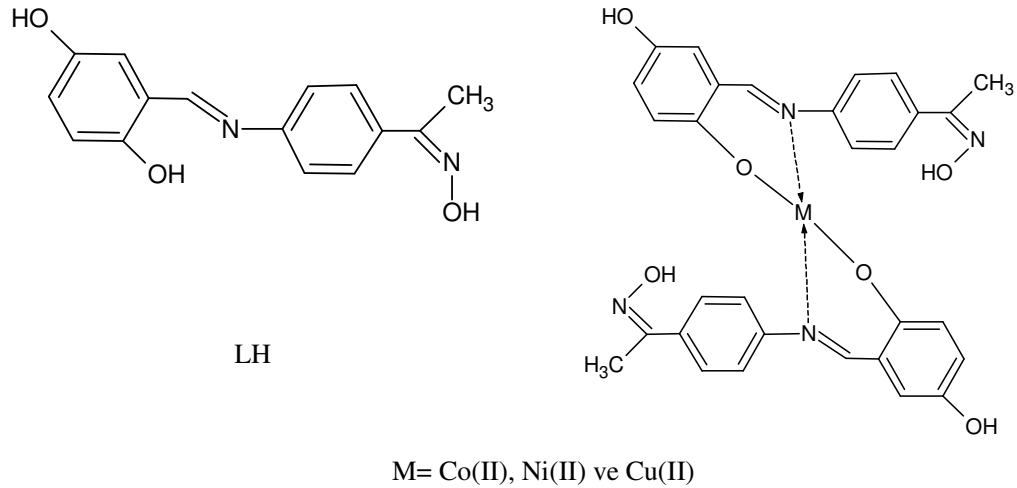
Şekil 2.41. Sevindir H.C. tarafından sentezlenen asimetrik vic-dioksim ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri

N,N'-bis[4-(2-aminoetil)morfolino]glioksim (H_2L) ligandını üç farklı metod kullanarak çeşitli ürünlerden hazırlamışlardır. En etkili yöntem olarak mikrodalga ışınları tekniğini kullanmışlardır. Elementel analiz, NMR, IR ve kütle verileri ile yapısı tayin edilen ligand aşağıda verilmiştir [66].



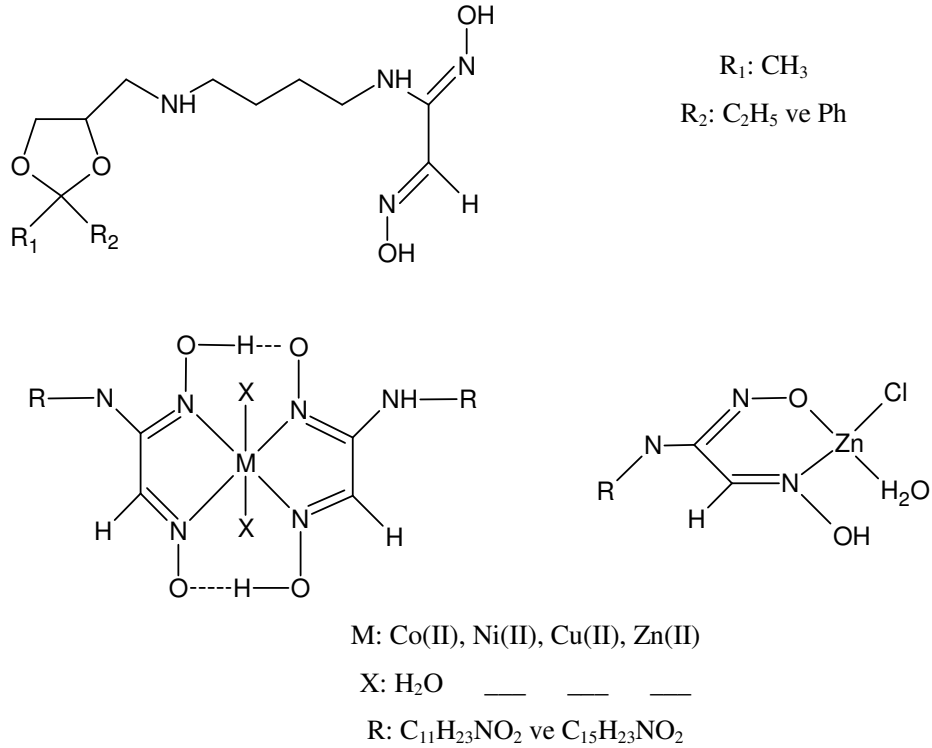
Şekil 2.42. Durmuş M. ve ark. tarafından sentezlenen yeni *vic*-dioksim ligandı

Bir oksim ligandı olan ve p-aminoasetofenonoksim ile 5-hidroksisalisilaldehit'in reaksiyonu neticesinde elde edilen 5-hidroksisalisiliden-p-aminoasetofenonoksim (LH) ve onun Co(II), Ni(II) ve Cu(II) tuzları ile hazırlanan kompleksleri aşağıda görülmektedir. Bu ligand ile kompleksler 1:2 oranında etkileştirilmiştir. Yapıları ise elementel analiz, IR, ^1H ve ^{13}C -NMR, UV-Vis, magnetik susceptibilite ölçümleri, molar iletkenlik ve TGA teknikleri ile aydınlatılmıştır [67].



Şekil 2.43. Canpolat, E. ve Kaya, M. tarafından sentezlenen yeni oksim ligandı ve onun metal kompleksleri

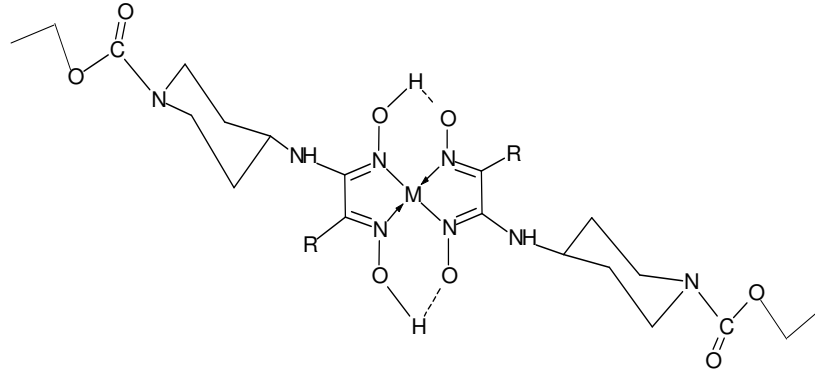
Aşağıda görülen ligandlar (N-(4{[2-etil-2-metil-1,3-dioksalan-4-il)metil]amino}butil)-N'-hidroksi-2-(hidroksiimino)etanimidamid ve N'-hidroksi-2-(hidroksiimino)-N-(4-[(2-metil-2-fenil]-1,3-dioksalan-4-il)metil]amino}butil)etanimidamid) N-[(2-etil-2-metil-1,3-dioksalan-4-il)metil]butan-1,4-diamin ya da N-[(2-metil-2-fenil-1,3-dioksalan-4-il)metil]butan-1,4-diamin ile *anti*-klorogliksim'in reaksiyonlarından sentezlenmiştir. Co(II)(H₂O), Ni(II) ve Cu(II) metalleri ile ligandların oranının 1:2 ve yapısının mononükleer [(LH)₂M] olarak belirlenmiştir. Zn(II) metali için metal ile ligand 1:1 oranında reaksiyona sokularak [(LH)(H₂O)(Cl)Zn] kompleksi elde edilmiştir. Ligandların Co(II) komplekslerinin aksiyal durumda su molekülleri ile oktahedral, Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin kare düzlem, Zn(II) komplekslerinin ise tetrahedral olduğu belirlenmiştir. Yapı tayini elementel analiz, IR, ¹H ve ¹³C-NMR, UV-Vis, molar iletkenlik, magnetik susceptibilite ve TGA teknikleri ile aydınlatılmıştır [68].



Şekil 2.44. Canpolat, E. ve Kaya, M. tarafından sentezlenen yeni *vic*-dioksim ligandı ve onun metal kompleksleri

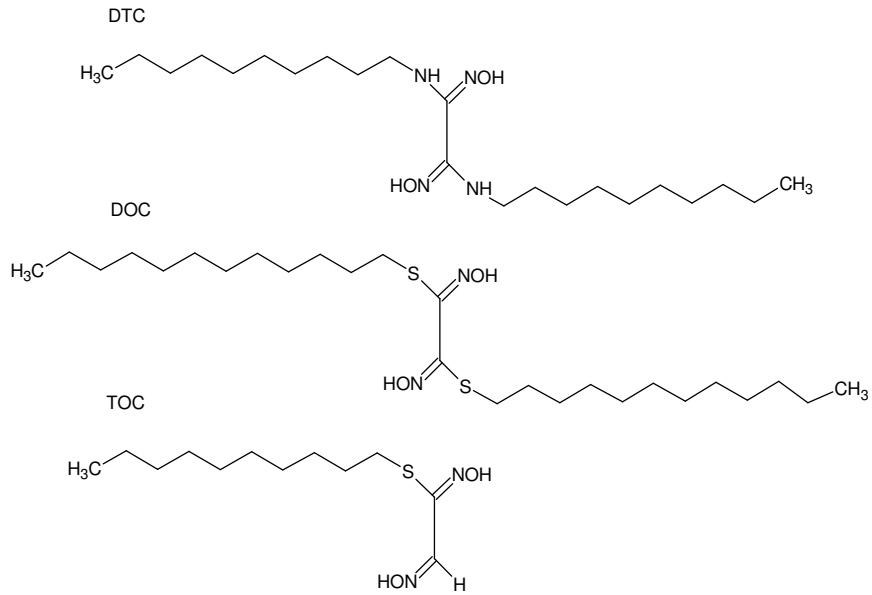
N-(etil-4-amino-1-piperidinkarboksilat)fenilgliksim (L₁H₂), N-(etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)gliksim (L₂H₂) ve N,N'-bis(etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)gliksim (L₃H₂) ligandları ile elde edilen nikel(II) kompleksleri aşağıda gösterilmiştir. Elde edilen bu

komplekslerin hepsinin 10^{-3} M konsantrasyonundaki DMF çözeltisinde molar iletkenliğine (Λ_M) bakılarak non-elektronik oldukları belirlenmiştir [69].



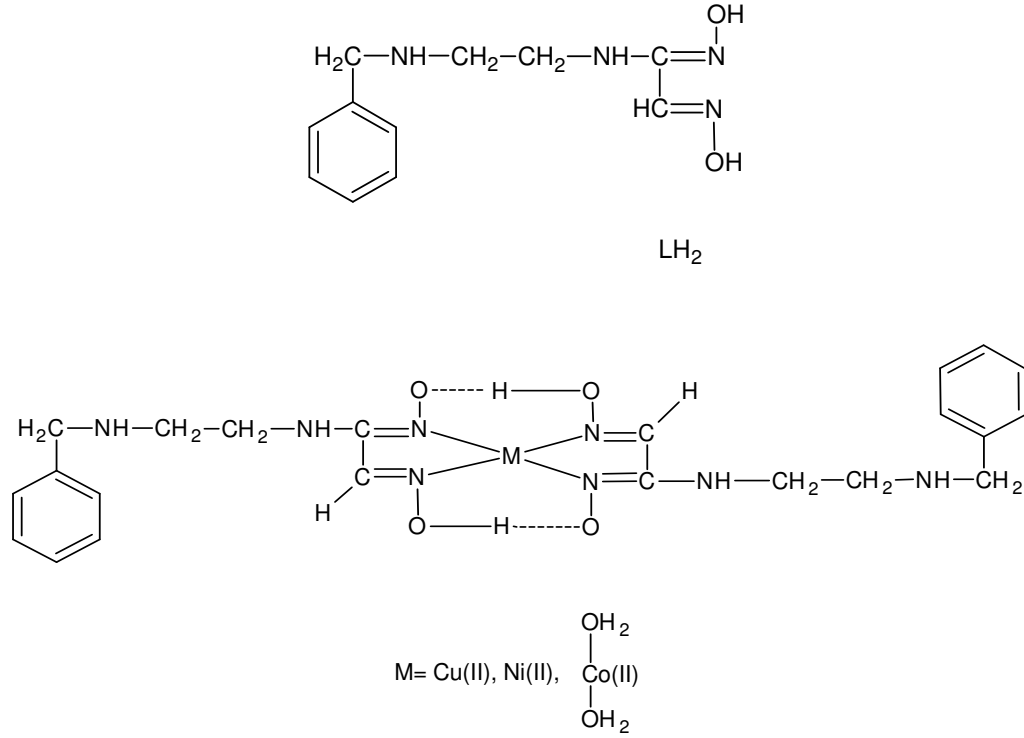
Şekil 2.45. Kılıç A. ve ark. tarafından sentezlenen yeni *vic*-dioksim ligandının metal kompleksleri

Aşağıda verilen 12,13-bis(hidroksiimino)-11,14-diazatetrakozan (DTC), 14,15-bis(hidroksiimino)-13,16-ditiyooktakozan (DOC) ve 14,15-bis(hidroksiimino)-13-tiyooktakozan (TOC) moleküllerinin Langmuir Kanunlarının oluşumu, bu çalışmada fazaltı pH fonksiyonu olarak incelenmiştir. Farklı metal iyonları içeren fazaltıya yayılmış bu ligandların monolayers özellikleri çalışılmış, onların Langmuir-Blodgett (LB) filmleri için monolayers ve transfer içeren kararlı metal komplekslerinin oluşumu için optimal şartlar belirlenmiştir [70].



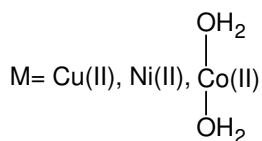
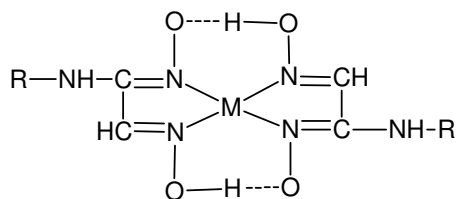
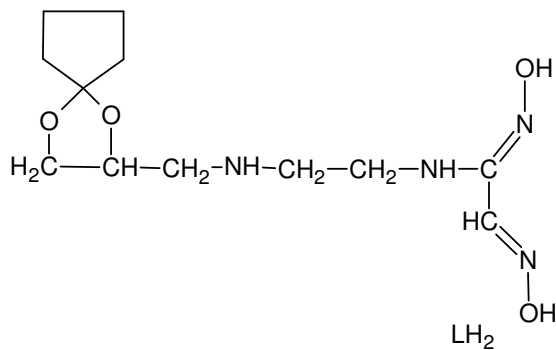
Şekil 2.46. Kesimli B. ve ark. tarafından sentezlenen yeni fonksiyonel *vic*-dioksim ligandları

Aşağıda görülen ligand ve kompleksler; benzil klorid ve etilendiamin'in reaksiyonundan elde edilen 1-amino-2-(N-benzilamino)etan ile *anti*-klorogliksim'in, daha sonra da Ni(II), Co(II) ve Cu(II) metal tuzlarının reakte edilmesi neticesinde sentezlenmiştir. 1,2-dihidroksiimino-3,6-diaza-7-fenilheptan ligandının ve Ni(II), Co(II), Cu(II) komplekslerinin yapıları, elementel analiz, IR ve ¹H-NMR spektroskopisi, magnetik ölçümler, TGA ve DTA teknikleri ile karakterize edilmiştir [71].



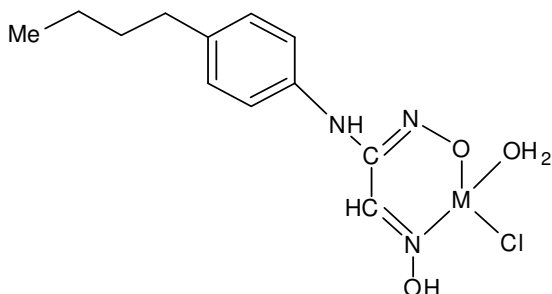
Şekil 2.47. Şekerci M. tarafından sentezlenen yeni *vic*-dioksim ligandı ve onun Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri

1,3-diamino-5,6-siklopentilidenhekzan-5,6-diol ile *anti*-klorogliksim'in trietilamin varlığında reaktesi sonucunda elde edilen (Z,Z)-1,2-dihidroksiimino-3,6-diamino-8,9-O,O-siklopentilidenonan-8,9-diol (LH₂) ligandının Co(II), Cu(II) ve Ni(II) metal tuzları ile reaksiyonundan yeni vic-dioksim kompleksleri meydana gelmiştir [72].



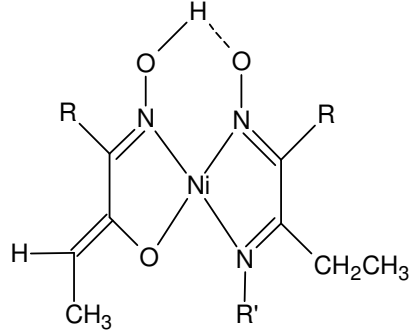
Şekil 2.48. Şekerci M. tarafından sentezlenen yeni vic-dioksim ligandı ve onun Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri

N-(4-butilfenil)amino-amfi-glioksim'in Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonları ile gerçekleştirilen kompleksleşme reaksiyonları sonucunda meydana gelen komplekslerin genel yapısı aşağıda verilmiştir. Araştırmacılar, bu komplekslerin genel çözücülerde çözülmediğini, organik çözücülerde çözündüğünü belirtmişlerdir [73].



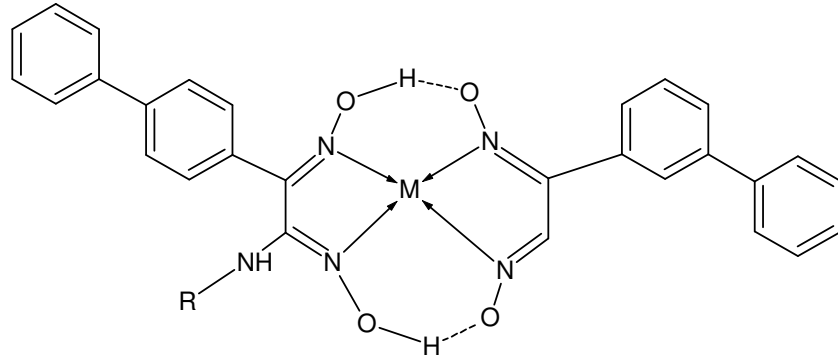
Şekil 2.49. Özcan E. ve ark. tarafından sentezlenen yeni vic-dioksim ligandının Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Cd(II) kompleksleri

Aşağıda gösterilen nikel kompleksi 3-hidroksi-3-penten-2-one oksimato-N,O(3-metilimino-2-pentanon oksimato-N,N'-nikel(II) alkilidon monooksimler ve aminlerden sentezlemiştir [74].



Şekil 2.50. Martin J.D. ve ark. tarafından sentezlenen yeni *vic*-dioksim ligandına ait Ni(II) kompleksi

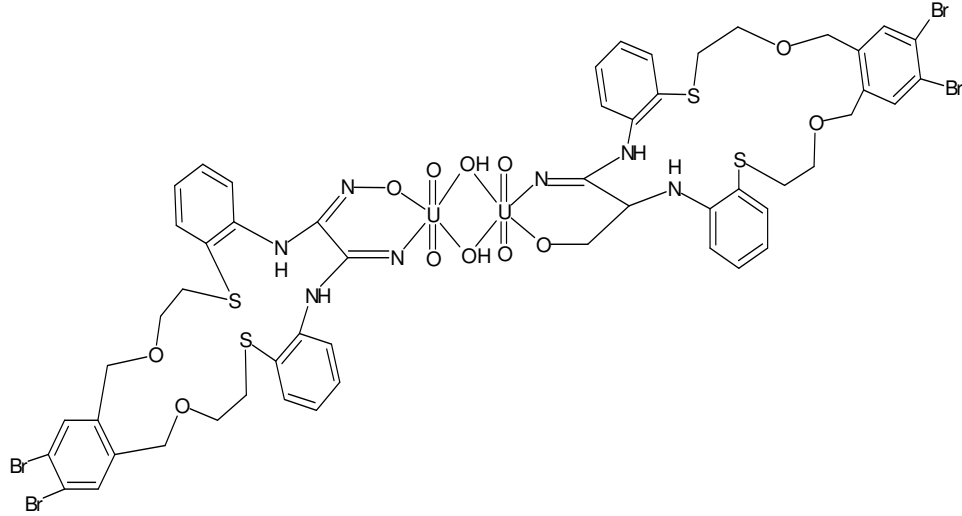
Bu çalışmada dört farklı yeni vic-dioksimat, N-(4-etilfenil)amino-bifenilglioksim (L^1H_2), N-(4-butilfenil)aminobifenilglioksim (L^2H_2), N-(4-aminoasetanilid)aminobifenilglioksim (L^3H_2), N-(tiyazol-2-il-aminobifenilglioksim (L^4H_2) uygun substitüe aromatik aminler ve *anti*-4'-bifenilkloroglioksim'den sentezlemişler. Bu ligandlara ait Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerin genel şekli aşağıda verilmiştir [75].



Şekil 2.51. Karapınar E. ve ark. tarafından sentezlenen yeni substitüe *vic*-dioksim ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri

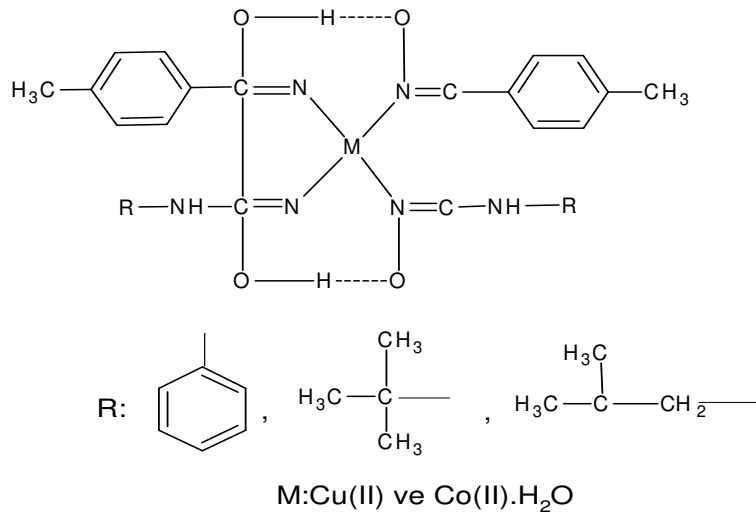
Yeni bir 18-üyelik ligand olan, üç farklı heteroatom (N-, S-, O-) içeren 2,3-dibromo-6,7,13,14,15,16,22,23-oktahidro-14,15-bis(hidroksiimino)tribenzo[e,k,q][1,4,10,13,17,16]diazadioksaditiyosiklooktadesin (LH_4)'i, 1,2-bis(2'-aminofenilsülfaniletoksi)-4,5-dibromobenzen ve siyanür di-N-oksit'den hazırlamışlardır. Bu liganda ait Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Fe(II)

tuzlarından elde edilen homonükleer, binükleer ve trinükleer kompleksleri aşağıda görülmektedir [76].



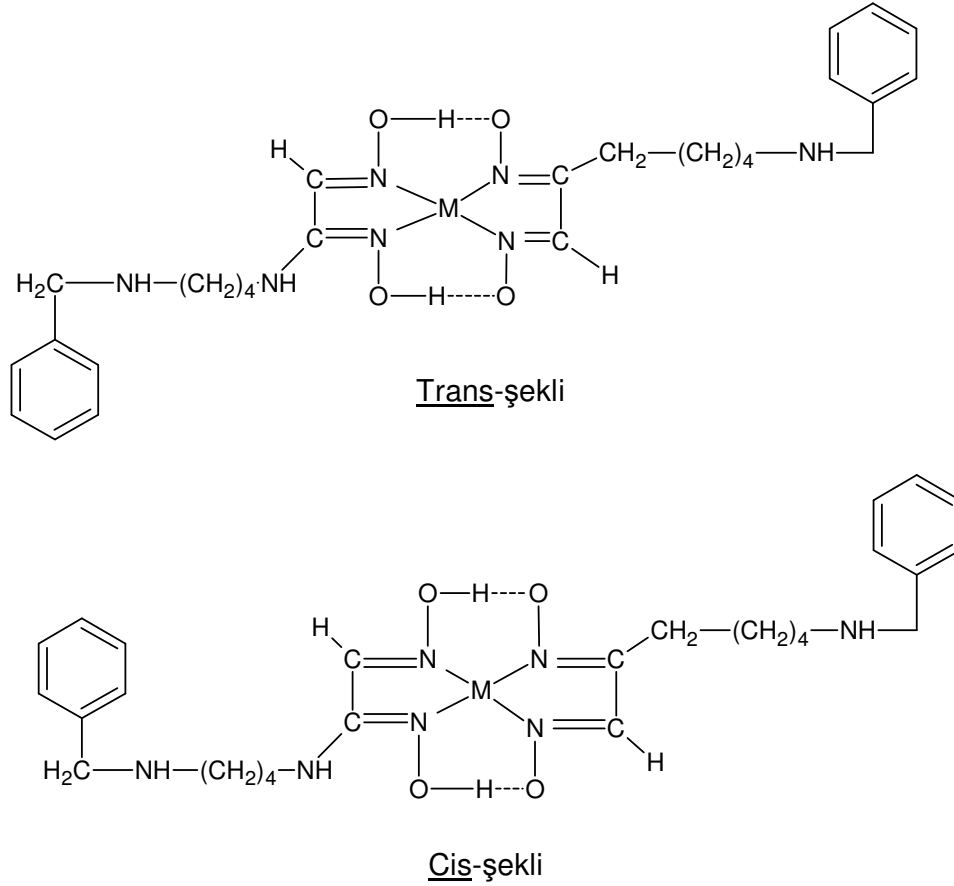
Şekil 2.52. Kandaz M. ve ark. tarafından sentezlenen yeni (E,E) vic-dioksim ligandının UO₂ kompleksi

Bu çalışmada uc yeni vic-dioksim içeren ligand sentezlenmiştir. Bu ligandlar sikloheksilamin-p-toliglioksim (L₁H₂), ter-bütülinamin-p-toliglioksim (L₂H₂) ve sec-butülinamin-p-toliglioksim (L₃H₂)'dır. Bu ligandların Co (II) ve Cu (II) ile kompleksleri aşağıda gösterilmiş ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir [77].



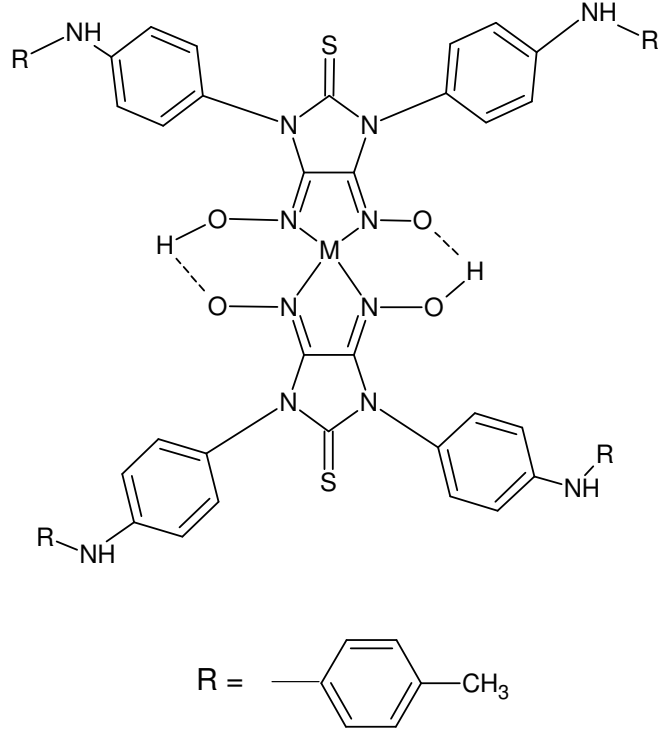
Şekil 2.53. Taş E. ve ark. tarafından sentezlenen yeni asimetrik vic-dioksim ligandına ait Cu(II) ve Co(II) kompleksleri

Benzilklorid ve 1,4-diaminobutan'ın reaksiyonu sonucu elde edilen 1-amino-4-(N-benzilamino)butan'ın *anti*-klorogliksim ile etkileşiminden hazırlanan 1,2-dihidroksimino-3,8-diaza-9-fenilnonan ligandı ve onun Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksi aşağıda verilmiştir [78].



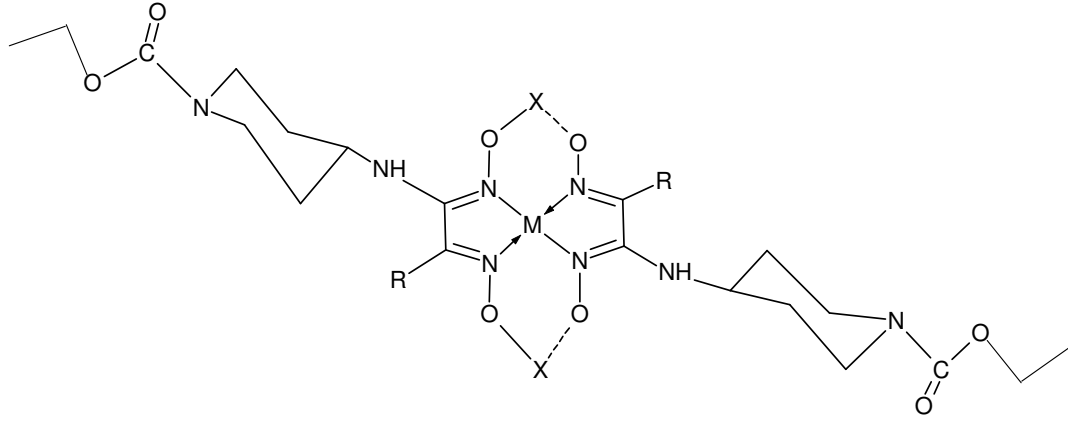
Şekil 2.54. Şekerci M. tarafından sentezlenen yeni asimetrik *vic*-dioksim ligandına ait geçiş metal kompleksleri

Aşağıdaki çalışmada öncelikle (4E,5E)-1,3-bis{4-[(4-metilfenilamino)metil]fenil}-2-tiyookzamidazolin-4,5-dion dioksim sentezlenmiştir. Bu ligandın Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri elde edilmiş, elde edilenbu *vic*-dioksim ve metal komplekslerinin karakterizasyonu elementel analiz, molar iletkenlik, magnetik süsseptibilite, IR, ¹H-NMR, UV-Vis gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak yapılmış ve antifungal ve antibakteriyel özellikleri DMF çözücü olarak kullanılarak jel difüzyon yöntemiyle incelenmiştir [79].



Şekil 2.55. Kurtoğlu M. ve ark. tarafından sentezlenen yeni (E,E)-*vic*-dioksim ligandına ait geçiş metal kompleksleri

Üç yeni *vic*-dioksim ligandı olarak, [N-(etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-fenilglioksim (L^1H_2), N-(etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-glioksim (L^2H_2) ve N,N'-bis(etil-4-amino-1-piperidin karboksilat)-glioksim (L^3H_2)] sentezlenmiştir ve daha sonra bu ligandların Co(II) ve Cu(II) kompleksleri oluşturulmuştur. Komplekslerin ve ligandların yapıları elementel analiz FT-IR, UV-Vis, ^1H ve ^{13}C -NMR, magnetik susceptibilite, molar iletkenlik teknikleri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca bu çalışmada sentezlenen komplekslerin yapılarının daha iyi aydınlatılabilmesi için redox yöntemiyle elektron transfer mekanizmaları incelenmiştir [80].



X= H, BF₂ M=Co(II) ve Cu(II)

Şekil 2.56. Kılıç A. ve ark. tarafından sentezlenen L³H₂ vic-dioksim ligandına ait geçiş metal kompleksleri

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Madde ve Çözücüler

Etilen glikol, 1,2-dibromoetan, hidrazin hidrat ve Pd/C Merck firmalarından sağlanmıştır.

Anti-klorogliksim literatürlere uygun olarak sentezlenmiştir [81].

Sodyum hidroksit, kloralhidrat, % 36.5'lik HCl, o-nitrofenol, m-nitrofenol ve p-nitrofenol maddeleri Merck, Sodyum Karbonat Riedel-de Haën, Hidroksilamin hidroklorit Acros firmalarından sağlanmıştır.

% 96'lık etanol, aseton, kloroform, DMF, DMSO, metanol, dietileter, petrol eteri, benzen ve azot gazı çözücülerini ligand ve reaktif maddelerin sentezinde, çöktürmelerde, UV-Vis ve DTA-TG ölçümlerinde ve çözünürlük testlerinde kullanılmış olup Merck, Laktim, Delta, Carlo Erba Reagent ve Habaş firmalarından temin edilmiştir.

3.2. Kullanılan Cihazlar

1. FT-IR: Perkin Elmer Precisely Spectrum One, Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

2. UV-Vis: Shimadzu UV-1700 Spectrophotometer, Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

3. Elementel Analiz: Leco CHNS-O 932, İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

4. ¹H-NMR: Bruker GmbH DPX-300 MHz FT, Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

5. Magnetik Süsseptibilite: Sherwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance MK1, Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

6. Differansiyel Termal Analiz: Shimadzu DSC-60A, Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

7. Termogravimetrik Analiz: Shimadzu DTG-60AH, Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

8. Kriyostat: Julabo F T 401, Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

9. Erime Noktası Analizi: Gallenkamp, Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

10. Magnetik Karıştırıcı: Are Heating Magnetic Stinner, Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

11. Etüv: Memmert, Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

12. Elektronik Terazı: Gec Avery, Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü.

13. 100 ve 360°C'lik termometreler

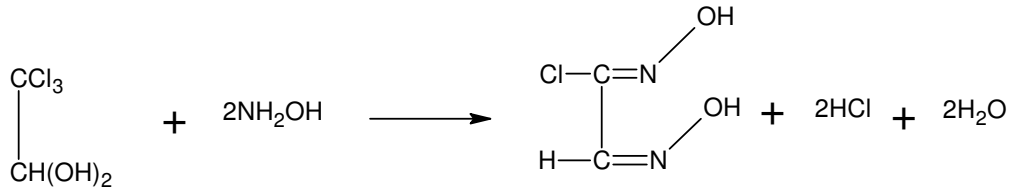
14. Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, soğutucular, huniler, beherler, büretler ve saat camları.

3.3. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

3.3.1. Amfi-Klorogliksim

61.00 g hidroksilaminhidroklorür ($\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$) 125 mL saf suda çözüldü. Bu çözeltiye yavaş yavaş ve mekanik karıştırıcıda sürekli karıştırarak 48.00 g susuz (Na_2CO_3) ilave edildi. Daha sonra 50.00 g kloral hidrat sürekli karıştırılan bu çözeltiye ilave edildi. Elde edilen beyaz renkli karışım bir gün soğuk ortamda bekletildi. Elde edilen bu beyaz renkli karışımın üzerine sıcaklık -5°C ' yi geçmeyecek şekilde 54.00 g NaOH'in 80 mL sudaki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yavaş yavaş ve sürekli karıştırarak ilave edildi. Oluşan sarı renkli karışım üzerine yine sıcaklık -5°C ' yi geçmeyecek şekilde 30-35 mL % 98'lik H_2SO_4 damlatma hunisi yardımıyla pH 3.0-3.5 olacak şekilde yavaş yavaş ve sürekli karıştırılarak eklendi. Kirli beyaz renkli bu karışım vakumda süzöldü ve açık havada kurutuldu. Kurutulan çökelek dietileter ile ekstrakte edildi. Dietileter, evaporatörde uzaklaştırıldı. Böylece amfi-klorogliksim elde edildi [81].

Özellikleri: Beyaz iğne şekilde kristalleri olan amfi-klorogliksim 140°C 'de gaz çıkarak bozunmakta ve verim: % 56 (68.88 g). Amfi-klorogliksim; etanol, metanol, aseton, kloroform, DMF, DMSO ve sıcak suda çözünmektedir. Kapalı formülü $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 122.50 g/mol'dür.

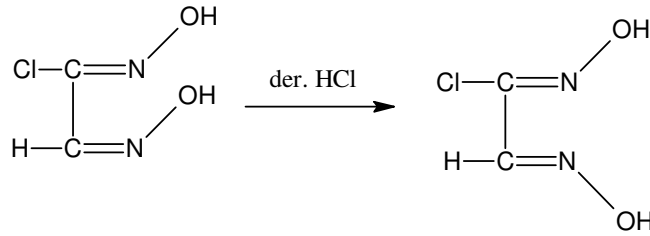


Şekil 3.1. Amfi-klorogliksim'in sentez reaksiyonu

3.3.2. Anti-Klorogliksim

24.60 g amfi-klorogliksim 150 mL % 36.5'lik HCl'de çözüldü. Soğukta bir miktar bekletilen karışım çökmeye başladı. Çökme tamamlandıktan sonra oluşan beyaz renkli çökelek süzüldü ve kurutuldu [81].

Özellikleri: Beyaz renkte kristalleri olan anti-klorogliksim 160°C'de gaz çıkararak bozunmakta ve verim: % 47 (11.56 g). Anti-klorogliksim; etanol, metanol, aseton, kloroform, DMF, DMSO ve sıcak suda çözünmektedir. Kapalı formülü $C_2H_3N_2O_2Cl$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 122.50 g/mol'dür.

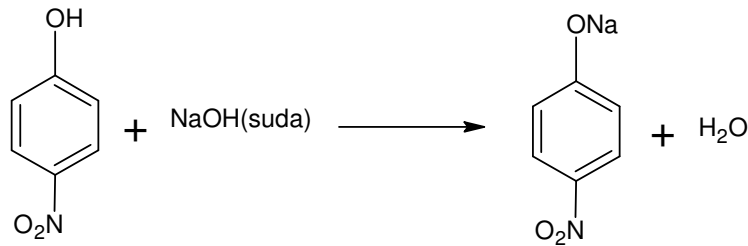


Şekil 3.2. Anti-klorogliksim'in sentez reaksiyonu

3.3.3. p-Nitrosodyumfenoksit

400 mL'lik bir behere 27.80 g (0.20 mol) p-nitrofenol konulup 200 mL etil alkolde magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü. Bu çözeltiye 100 mL suda çözölmüş 8.00 g (0.20 mol) NaOH ilave edildi. Soğumaya bırakıldı. Oluşan kırmızı renkli kristaller vakumda süzölüp kurutuldu [82].

Özellikleri: Koyu turuncu renkte olan p-nitrosodyumfenoksit 325°C'de gaz çıkararak bozunmakta ve verim: % 87 (27.91 g). p-Nitrosodyumfenoksit; etanol, metanol, aseton, kloroform, DMF, DMSO ve suda çözünmektedir. Kapalı formülü $C_6H_4O_3NNa$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 161.09 g/mol'dür.

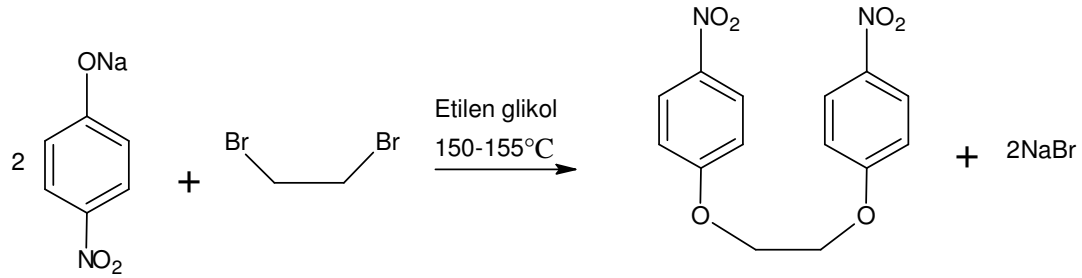


Şekil 3.3. p-Nitrosodyumfenoksit'in sentez reaksiyonu

3.3.4. 1,2-Bis(p-nitrofenoksi)etan

16.10 g (0.10 mol) p-Nitrosodyumfenoksit 250 mL'lik tek boyunlu bir balonda 50 mL etilen glikolde çözüldü. Sıcakta magnetik karıştırıcıyla bir müddet karıştırıldı. Daha sonra üzerine 9.40 g (0.05 mol) 1,2-dibromoetan ilave edildi. Reaksiyon 150-155°C'de yağ banyosunda 1-2 saat kadar geri soğutucu altında devam ettirildikten sonra 3-4 saatte soğukta karıştırıldı. Daha sonra balona 50 mL saf su ilave edildi. Bir gece difirizde bekletildi. Oluşan ürün vakumda süzülüp saf suyla iyice yıkanarak kurutuldu. Asetonitrilde kristallendirildi [82].

Özellikleri: Açık sarı renkte olan 1,2-bis(p-nitrofenoksi)etan 150°C'de erimekte ve verim: % 70 (10.64 g). 1,2-Bis(p-nitrofenoksi)etan; aseton, kloroform, DMF ve DMSO çözünmektedir. Kapalı formülü $C_{14}H_{12}O_6N_2$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 304.25 g/mol'dür.

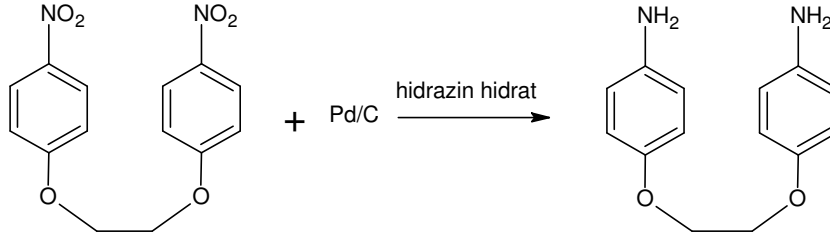


Şekil 3.4. 1,2-bis(p-nitrofenoksi)etan'ın sentez reaksiyonu

3.3.5. 1,2-Bis(p-aminofenoksi)etan

7.60 g (0.03 mol) 1,2-Bis(p-nitrofenoksi)etan 500 mL'lik tek boyunlu bir balona bırakıldı. Daha sonra üzerine 0.75 g (0.001 mol) Pd/C ilave edilerek 230 mL etil alkolde magnetik karıştırıcı ile 80°C'de su banyosunda karıştırıldı. Sıcakta bir müddet reflaks edildi. Daha sonra 15 mL hidrazin hidrat azar azar ilave edilip reaksiyon 2.5 saat devam ettirildi. Madde sıcak olarak hemen süzüldü. Süzüntü 1 gece difirizde bekletildi. Oluşan amin mutlak alkol ve dioksan karışımından kristallendirildi. Vakumda süzülüp kurutuldu [82,83].

Özellikleri: Beyaz iğne şeklinde kristalleri olan 1,2-bis(p-aminofenoksi)etan 175°C'de erimekte ve verim: % 69 (4.18 g). 1,2-Bis(p-aminofenoksi)etan; etanol, metanol, aseton, kloroform, DMF ve DMSO çözünmektedir. Kapalı formülü $C_{14}H_{16}O_2N_2$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 244.29 g/mol'dür.

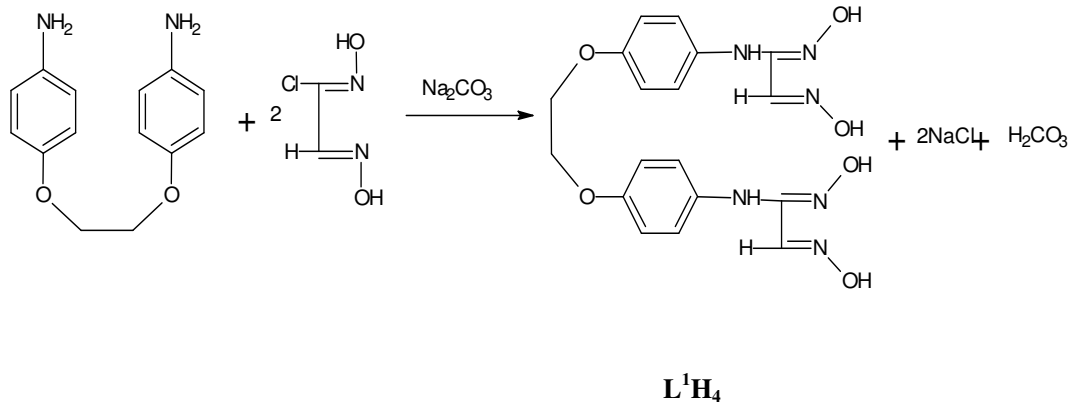


Şekil 3.5. 1,2-bis (p-aminofenoksi)etan'ın sentez reaksiyonu

3.3.6. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L^1H_4) Ligandı

2.44 g (0.01 mol) 1,2-Bis(p-aminofenoksi)etan, 2.46 g (0.02 mol) *anti*-klorogliksim alınarak 100 mL mutlak alkolde karıştırılarak çözüldü. Üzerine 2.65 g (0.03 mol) Na_2CO_3 ilave edildi. Reaksiyona 12 saat süreyle 100-150°C'de karıştırılarak devam edildi. Çözelti içindeki çökelek süzüldü. Kalan sıcak çözelti 1 gece dondurmada bekletildi. Çökelek oluşumu gözlemlendi ve oluşan çökelek vakumda süzülüp kurutuldu.

Özellikleri: Sütü kahve rengine olan L^1H_4 150°C'de erimekte ve verim: % 60 (2.50 g). L^1H_4 ; DMF ve DMSO çözünmektedir. Kapalı formülü $C_{18}H_{20}O_6N_6$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 416.39 g/mol'dür.



Şekil 3.6. L^1H_4 'ün sentez reaksiyonu

3.3.7. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L¹H₄) Ligandının Cu(II) Kompleksi

0.35 g (0.40 mmol) L¹H₄ 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine, 0.08 g (0.40 mmol) Cu(OAc)₂·H₂O metal tuzunun 5 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesi ile renk değişimi gözlemlendi. Çözelti, 2 saat daha karıştırıldıktan sonra sıcak su banyosunda 30 dk bekletildi. Çöken bakır kompleksi koyu kahverengi olarak gözlemlendi. Elde edilen kompleks süzüldü. Su, alkol ve dietil eter ile yıkandı. 60°C'de vakumda kurutuldu.

Özellikleri: Koyu kahve rengine olan L¹H₄'ün Cu kompleksi 78°C'de erimekte ve verim: % 86 (0.38 g). L¹H₄'ün Cu kompleksi; DMF ve DMSO çözünmektedir. Kapalı formülü C₄₀H₄₆O₁₈N₁₂Cu₂ olan bileşiğin molekül ağırlığı 1109.98 g/mol'dür.

3.3.8. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L¹H₄) Ligandının Ni(II) Kompleksi

0.35 g (0.40 mmol) L¹H₄ 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine, 0.09 g (0.40 mmol) Ni(OAc)₂·4H₂O metal tuzunun 5 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesi ile renk değişimi gözlemlendi. Çözelti, 2 saat daha karıştırıldıktan sonra sıcak su banyosunda 30 dk bekletildi. Çöken nikel kompleksi kiremit rengi olarak gözlemlendi. Elde edilen kompleks süzüldü. Su, alkol ve dietil eter ile yıkandı. 60°C'de vakumda kurutuldu.

Özellikleri: Kiremit rengine olan L¹H₄'ün Ni kompleksi 275°C'de bozunmakta ve verim: % 96 (0.42 g). L¹H₄'ün Ni kompleksi; DMF ve DMSO çözünmektedir. Kapalı formülü C₄₀H₄₈O₁₈N₁₂Ni₂ olan bileşiğin molekül ağırlığı 1104.28 g/mol'dür.

3.3.9. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L¹H₄) Ligandının Co(II) Kompleksi

0.35 g (0.40 mmol) L¹H₄ 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine, 0.09 g (0.40 mmol) Co(OAc)₂·4H₂O metal tuzunun 5 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesi ile renk değişimi gözlemlendi. Çözelti, 2 saat daha karıştırıldıktan sonra sıcak su banyosunda 30 dk bekletildi. Çöken kobalt kompleksi koyu yeşil olarak gözlemlendi. Elde edilen kompleks süzüldü. Su, alkol ve dietil eter ile yıkandı. 60°C'de vakumda kurutuldu.

Özellikleri: Koyu yeşil rengine olan L¹H₄'ün Co kompleksi 280°C'de bozunmakta ve verim: % 69 (0.34 g). L¹H₄'ün Co kompleksi; DMF ve DMSO çözünmektedir. Kapalı formülü C₄₄H₆₀O₂₄N₁₂Co₂ olan bileşiğin molekül ağırlığı 1258.88 g/mol'dür.

3.3.10. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L¹H₄) Ligandının Zn(II) Kompleksi

0.35 g (0.40 mmol) L¹H₄ 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine, 0.07 g (0.40 mmol) Zn(OAc)₂ metal tuzunun 5 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesi ile renk değişimi gözlemlendi. Çözelti, 2 saat daha karıştırıldıktan sonra sıcak su banyosunda 30 dk bekletildi. Çöken çinko kompleksi krem rengi olarak gözlemlendi. Elde edilen kompleks süzüldü. Su, alkol ve dietil eter ile yıkandı. 60°C'de vakumda kurutuldu.

Özellikleri: Krem renginde olan L¹H₄'ün Zn kompleksi 105°C'de erimekte ve verim: % 79 (0.35 g). L¹H₄'ün Zn kompleksi DMF ve DMSO çözünmektedir. Kapalı formülü C₄₀H₄₈O₁₈N₁₂Zn₂ olan bileşiğin molekül ağırlığı 1115.66 g/mol'dür.

3.3.11. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L¹H₄) Ligandının Cd(II) Kompleksi

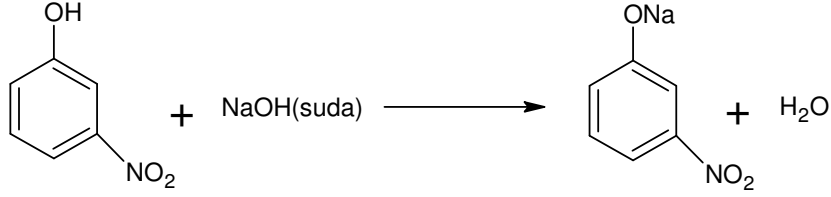
0.35 g (0.40 mmol) L¹H₄ 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine, 0.09 g (0.40 mmol) Cd(OAc)₂ metal tuzunun 5 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesi ile renk değişimi gözlemlendi. Çözelti, 2 saat daha karıştırıldıktan sonra sıcak su banyosunda 30 dk bekletildi. Çöken kadminyum kompleksi koyu kahve rengi olarak gözlemlendi. Elde edilen kompleks süzüldü. Su, alkol ve dietil eter ile yıkandı. 60°C'de vakumda kurutuldu.

Özellikleri: Koyu kahve renginde olan L¹H₄'ün Cd kompleksi 130°C'de erimekte ve verim: % 78 (0.37 g). L¹H₄'ün Cd kompleksi; DMF ve DMSO çözünmektedir. Kapalı formülü C₄₀H₄₆O₁₇N₁₂Cd₂ olan bileşiğin molekül ağırlığı 1191.69 g/mol'dür.

3.3.12. m-Nitrosodyumfenoksit

400 mL'lik bir behere 27.80 g (0.20 mol) m-nitrofenol konulup 200 mL etil alkolde magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü. Bu çözeltiye 100 mL suda çözölmüş 8.00 g (0.20 mol) NaOH ilave edildi. Soğumaya bırakıldı. Oluşan kırmızı renkli kristaller vakumda süzölüp kurutuldu [84].

Özellikleri: Kırmızı renkli kristaller şeklinde olan m-nitrosodyumfenoksit 330°C'de gaz çıkarak bozunmakta ve verim: % 99 (31.96 g). m-Nitrosodyumfenoksit; etanol, metanol, aseton, kloroform, DMF, DMSO ve suda çözünmektedir. Kapalı formülü C₆H₄O₃NNa olan bileşiğin molekül ağırlığı 161.09 g/mol'dür.

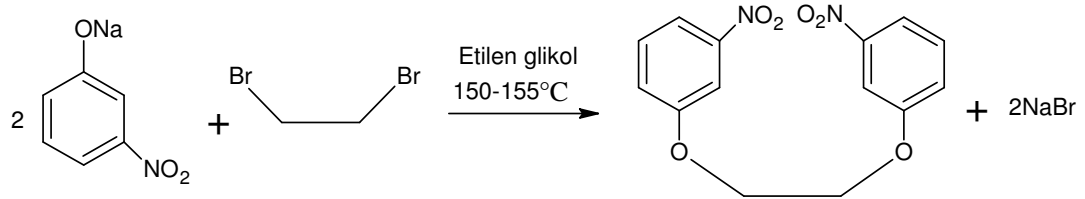


Şekil 3.7. m-Nitrosodyumfenoksit'in sentez reaksiyonu

3.3.13. 1,2-Bis(m-nitro fenoksi)etan

16.10 g (0.10 mol) m-Nitrosodyumfenoksit 250 mL'lik tek boyunlu bir balonda 50 mL etilen glikolde çözüldü. Sıcakta magnetik karıştırıcıyla bir müddet karıştırıldı. Daha sonra üzerine 9.40 g (0.05 mol) 1,2-dibromoetan ilave edildi. Reksiyon 150-155°C'de yağ banyosunda 1-2 saat kadar geri soğutucu altında devam ettirildikten sonra 3-4 saatte soğukta karıştırıldı. Daha sonra balona 50 mL saf su ilave edildi. Bir gece difirizde bekletildi. Oluşan ürün vakumda süzülüp saf suyla iyice yıkanarak kurutuldu. Asetonitrilde kristallendirildi [84].

Özellikleri: Kiremit renkli olan m-nitrosodyumfenoksit 140°C'de erimekte ve verim: % 63 (9.50 g). 1,2-Bis(m-nitrofenoksi)etan; aseton, kloroform, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Kapalı formülü $C_{14}H_{12}O_6N_2$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 304.25 g/mol'dür.

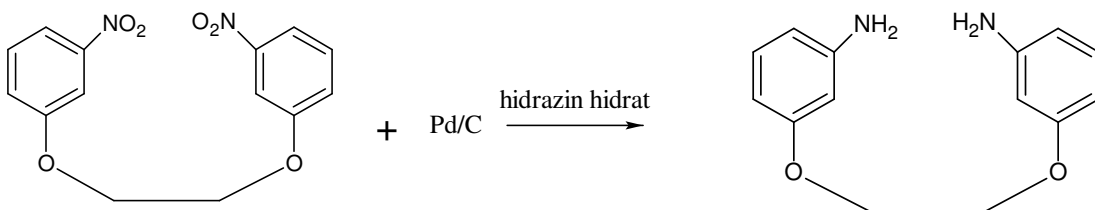


Şekil 3.8. 1,2-bis(m-nitrofenoksi)etan'ın sentez reaksiyonu

3.3.14. 1,2-Bis(m-aminofenoksi)etan

7.60 g (0.03 mol) 1,2-Bis(m-nitrofenoksi)etan 500 mL'lik tek boyunlu bir balona bırakıldı. Daha sonra üzerine 0.75 g (0.01 mol) Pd/C ilave edilerek 230 mL etil alkolde magnetik karıştırıcı ile 80°C'de su banyosunda karıştırıldı. Sıcakta bir müddet reflaks edildi. Daha sonra 15 mL hidrazin hidrat azar azar ilave edilip reaksiyon 2.5 saat devam ettirildi. Madde sıcak olarak hemen süzüldü. Süzüntü 1 gece difirizde bekletildi. Oluşan amin mutlak alkol ve dioksan karışımından kristallendirildi. Vakumda süzülüp kurutuldu [84].

Özellikleri: Beyaz iğne şeklinde kristalleri olan 1,2-bis(m-aminofenoksi)etan 150°C’de erimekte ve verim: % 52 (3.17 g). 1,2-Bis(m-aminofenoksi)etan; etanol, metanol, aseton, kloroform, DMF ve DMSO çözünmektedir. Kapalı formülü $C_{14}H_{16}O_2N_2$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 244.29 g/mol’dür.

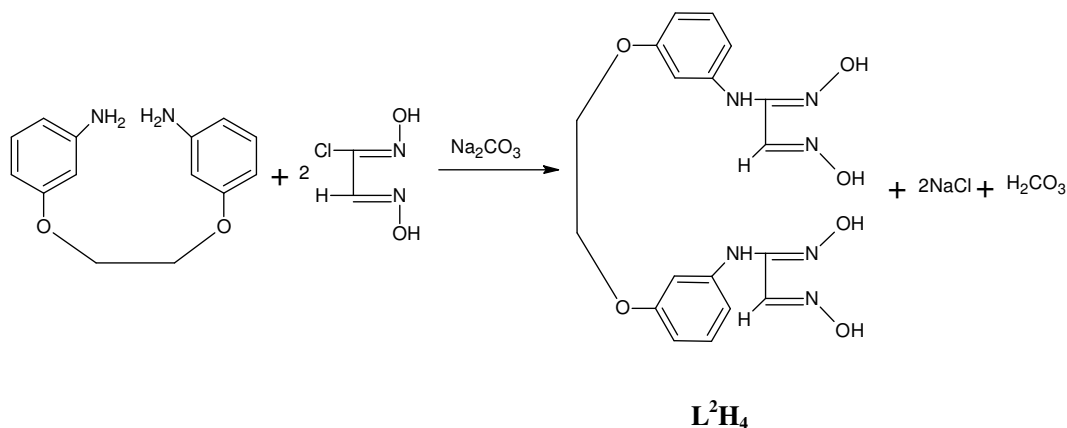


Şekil 3.9. 1,2-bis(m-aminofenoksi)etan’ın sentez reaksiyonu

3.3.15. N,N’-[3,3’-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N’-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L^2H_4) Ligandı

2.44 g (0.01 mol) 1,2-Bis(m-aminofenoksi)etan, 2.46 g (0.02 mol) *anti*-klorogliksim alınarak 100 mL mutlak alkolde karıştırılarak çözüldü. Üzerine 2.65 g (0.03 mol) Na_2CO_3 ilave edildi. Reaksiyona 12 saat süreyle 100-150°C’de karıştırılarak devam edildi. Çözelti içindeki çökelek süzüldü. Kalan sıcak çözelti 1 gece dondurmada bekletildi. Çökelek oluşumu gözlemlendi ve oluşan çökelek vakumda süzülüp kurutuldu.

Özellikleri: Koyu sarı renkte olan L^2H_4 110°C’de erimekte ve verim: % 83 (3.46 g). L^2H_4 ; DMF ve DMSO çözünmektedir. Kapalı formülü $C_{18}H_{20}O_6N_6$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 416.39 g/mol’dür.



Şekil 3.10. L^2H_4 ligandının sentez reaksiyonu

3.3.16. N,N'-[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L²H₄) Ligandının Cu(II) Kompleksi

0.35 g (0.40 mmol) L²H₄ 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine, 0.08 g (0.40 mmol) Cu(OAc)₂·H₂O metal tuzunun 5 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesi ile renk değişimi gözlemlendi. Çözelti, 2 saat daha karıştırıldıktan sonra sıcak su banyosunda 30 dk bekletildi. Çöken bakır kompleksi siyah olarak gözlemlendi. Elde edilen kompleks süzüldü. Su, alkol ve dietil eter ile yıkandı. 60°C'de vakumda kurutuldu.

Özellikleri: Siyah renkli olan L²H₄'ün Cu kompleksi 125°C'de erimekte ve verim: % 62 (0.25 g). L²H₄'ün Cu kompleksi; DMF ve DMSO çözünmektedir. Kapalı formülü C₃₆H₄₀O₁₄N₁₂Cu₂ olan bileşiğin molekül ağırlığı 991.87g/mol'dür.

3.3.17. N,N'-[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L²H₄) Ligandının Ni(II) Kompleksi

0.35 g (0.40 mmol) L²H₄ 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine, 0.09 g (0.40 mmol) Ni(OAc)₂·4H₂O metal tuzunun 5 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesi ile renk değişimi gözlemlendi. Çözelti, 2 saat daha karıştırıldıktan sonra sıcak su banyosunda 30 dk bekletildi. Çöken nikel kompleksi kiremit rengi olarak gözlemlendi. Elde edilen kompleks süzüldü. Su, alkol ve dietil eter ile yıkandı. 60°C'de vakumda kurutuldu.

Özellikleri: Kiremit renginde olan L²H₄'ün Ni kompleksi 140°C'de erimekte ve verim: % 98 (0.38 g). L²H₄'ün Ni kompleksi; DMF ve DMSO çözünmektedir. Kapalı formülü C₃₆H₃₉O_{13.5}N₁₂Ni₂ olan bileşiğin molekül ağırlığı 972.13 g/mol'dür.

3.3.18. N,N'-[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L²H₄) Ligandının Co(III) Kompleksi

0.35 g (0.40 mmol) L²H₄ 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine, 0.09 g (0.40 mmol) Co(OAc)₂·4H₂O metal tuzunun 5 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesi ile renk değişimi gözlemlendi. Çözelti, 2 saat daha karıştırıldıktan sonra sıcak su banyosunda 30 dk bekletildi. Çöken kobalt kompleksi petrol mavisi olarak gözlemlendi. Elde edilen kompleks süzüldü. Su, alkol ve dietil eter ile yıkandı. 60°C'de vakumda kurutuldu.

Özellikleri: Petrol mavisi renginde olan L²H₄'ün Co kompleksi 300°C'de bozunmakta ve verim: % 79 (0.34 g). L²H₄'ün Co kompleksi; DMF ve DMSO çözünmektedir. Kapalı formülü C₄₀H₄₂O₁₆N₁₂Co₂ olan bileşiğin molekül ağırlığı 1064.70 g/mol'dür.

3.3.19. N,N'-[3,3'-(etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen))bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L²H₄) Ligandının Zn(II) Kompleksi

0.35 g (0.40 mmol) L²H₄ 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine, 0.07 g (0.40 mmol) Zn(OAc)₂ metal tuzunun 5 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesi ile renk değişimi gözlemlendi. Çözelti, 2 saat daha karıştırıldıktan sonra sıcak su banyosunda 30 dk bekletildi. Çöken çinko kompleksi sarı renkli olarak gözlemlendi. Elde edilen kompleks süzüldü. Su, alkol ve dietil eter ile yıkandı. 60°C'de vakumda kurutuldu.

Özellikleri: Sarı renkli olan L²H₄'ün Zn kompleksi 290°C'de bozunmakta ve verim: % 51 (0.21 g). L²H₄'ün Zn kompleksi; DMF ve DMSO çözünmektedir. Kapalı formülü C₃₆H₄₄O₁₆N₁₂Zn₂ olan bileşiğin molekül ağırlığı 1031.59 g/mol'dür.

3.3.20. N,N'-[3,3'-(etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen))bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L²H₄) Ligandının Cd(II) Kompleksi

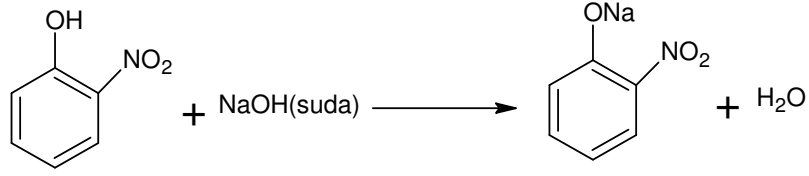
0.35 g (0.40 mmol) L²H₄ 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine, 0.09 g (0.40 mmol) Cd(OAc)₂ metal tuzunun 5 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesi ile renk değişimi gözlemlendi. Çözelti, 2 saat daha karıştırıldıktan sonra sıcak su banyosunda 30 dk bekletildi. Çöken kadmium kompleksi koyu sarı olarak gözlemlendi. Elde edilen kompleks süzüldü. Su, alkol ve dietil eter ile yıkandı. 60°C'de vakumda kurutuldu.

Özellikleri: Koyu sarı renkli olan L²H₄'ün Cd kompleksi 240°C'de erimekte ve verim: % 64 (0.29 g). L²H₄'ün Cd kompleksi; DMF ve DMSO çözünmektedir. Kapalı formülü C₃₆H₄₄O₁₆N₁₂Cd₂ olan bileşiğin molekül ağırlığı 1125.63 g/mol'dür.

3.3.21. o-Nitrosodyumfenoksit

400 mL'lik bir behere 27.80 g (0.20 mol) m-nitrofenol konulup 200 mL etil alkolde magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü. Bu çözeltiye 100 mL suda çözülmüş 8.00 g (0.20 mol) NaOH ilave edildi. Soğumaya bırakıldı. Oluşan kırmızı renkli kristaller vakumda süzülüp kurutuldu [85].

Özellikleri: Vişne renkli kristaller şeklinde olan o-nitrosodyumfenoksit 350°C'de gaz çıkarak bozunmakta ve verim: % 75 (24.00 g). o-Nitrosodyumfenoksit; etanol, metanol, aseton, kloroform, DMF, DMSO ve suda çözünmektedir. Kapalı formülü C₆H₄O₃NNa olan bileşiğin molekül ağırlığı 161.09 g/mol'dür.



Şekil 3.11. o-Nitro sodyum fenoksit'in sentez reaksiyonu

3.3.22. 1,2- Bis(o-nitrofenoksi)etan

16.10 g (0.10 mol) o-Nitrosodyumfenoksit 250 mL'lik tek boyunlu bir balonda 50 mL etilen glikolde çözüldü. Sıcakta magnetik karıştırıcıyla bir müddet karıştırıldı. Daha sonra üzerine 9.40 g (0.05 mol) 1,2-dibromoetan ilave edildi. Reksiyon 150-155°C'de yağ banyosunda 1-2 saat kadar geri soğutucu altında devam ettirildikten sonra 3-4 saatte soğukta karıştırıldı. Daha sonra balona 50 mL saf su ilave edildi. Bir gece difirizde bekletildi. Oluşan ürün vakumda süzülüp saf suyla iyice yıkanarak kurutuldu. Asetonitrilde kristallendirildi [85].

Özellikleri: Koyu sarı renkli olan 1,2-Bis(o-nitrofenoksi)etan 150°C'de erimekte ve verim: % 73 (11.15 g). 1,2-Bis(o-nitrofenoksi)etan; aseton, kloroform, DMF ve DMSO'da çözünmektedir. Kapalı formülü $C_{14}H_{12}O_6N_2$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 304.25 g/mol'dür.

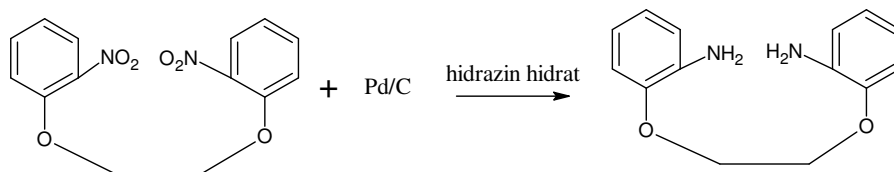


Şekil 3.12. 1,2-bis(o-nitrofenoksi)etan'ın sentez reaksiyonu

3.3.23. 1,2- Bis(o-aminofenoksi)etan

7.60 g (0.03 mol) 1,2-Bis(o-nitrofenoksi)etan 500 mL'lik tek boyunlu bir balona bırakıldı. Daha sonra üzerine 0.75 g (0.01 mol) Pd/C ilave edilerek 230 mL etil alkolde magnetik karıştırıcı ile 80°C'de su banyosunda karıştırıldı. Sıcakta bir müddet reflaks edildi. Daha sonra 15 mL hidrazin hidrat azar azar ilave edilip reaksiyon 2.5 saat devam ettirildi. Madde sıcak olarak hemen süzülde. Süzüntü 1 gece difirizde bekletildi. Oluşan amin mutlak alkol ve dioksan karışımından kristallendirildi. Vakumda süzülüp kurutuldu [85,86].

Özellikleri: Beyaz iğne şeklinde kristalleri olan 1,2-bis(o-aminofenoksi)etan 135°C’de erimekte ve verim: % 92 (5.60 g). 1,2-Bis(o-aminofenoksi)etan; etanol, metanol, aseton, kloroform, DMF ve DMSO çözünmektedir. Kapalı formülü $C_{14}H_{16}O_2N_2$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 244.29 g/mol’dür.

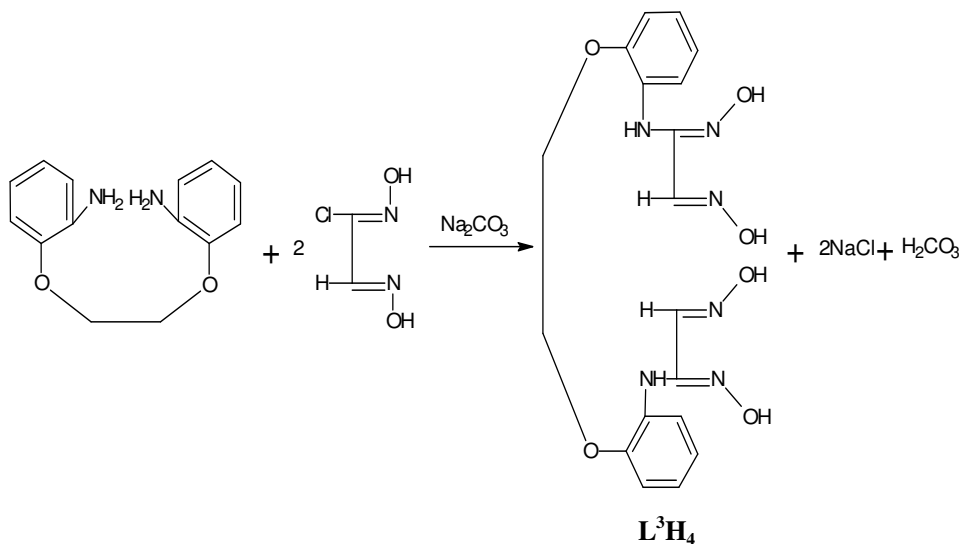


Şekil 3.13. 1,2-bis(o-aminofenoksi)etan’ın sentez reaksiyonu

3.3.24. N,N’-[2,2’-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}]bis(N’-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L^3H_4) Ligandı

2.44 g (0.01 mol) 1,2-Bis(o-aminofenoksi)etan, 2.46 g (0.02 mol) *anti*-klorogliksim alınarak 100 mL mutlak alkolde karıştırılarak çözüldü. Üzerine 2.65 g (0.03 mol) Na_2CO_3 ilave edildi. Reaksiyona 12 saat süreyle 100-150°C’de karıştırılarak devam edildi. Çözelti içindeki çökelek süzüldü. Kalan sıcak çözelti 1 gece dondurmada bekletildi. Çökelek oluşumu gözlemlendi ve oluşan çökelek vakumda süzülüp kurutuldu.

Özellikleri: Açık sarı renkte olan L^3H_4 125°C’de erimekte ve verim: % 74 (3.06 g). L^3H_4 ; DMF ve DMSO çözünmektedir. Kapalı formülü $C_{18}H_{20}O_6N_6$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 416.39 g/mol’dür.



Şekil 3.14. L^3H_4 ’ün sentez reaksiyonu

3.3.25. N,N'-[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L³H₄) Ligandının Cu(II) Kompleksi

0.35 g (0.40 mmol) L³H₄ 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine, 0.08 g (0.40 mmol) Cu(OAc)₂·H₂O metal tuzunun 5 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesi ile renk değişimi gözlemlendi. Çözelti, 2 saat daha karıştırıldıktan sonra sıcak su banyosunda 30 dk bekletildi. Çöken bakır kompleksi siyah olarak gözlemlendi. Elde edilen kompleks süzüldü. Su, alkol ve dietil eter ile yıkandı. 60°C'de vakumda kurutuldu.

Özellikleri: Siyah renkli olan L³H₄'ün Cu kompleksi 275°C'de bozunmakta ve verim: % 83 (0.33 g). L³H₄'ün Cu kompleksi; DMF ve DMSO çözünmektedir. Kapalı formülü C₃₆H₄₀O₁₄N₁₂Cu₂ olan bileşiğin molekül ağırlığı 991.87 g/mol'dür.

3.3.26. N,N'-[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L³H₄) Ligandının Ni(II) Kompleksi

0.35 g (0.40 mmol) L³H₄ 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine, 0.09 g (0.40 mmol) Ni(OAc)₂·4H₂O metal tuzunun 5 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesi ile renk değişimi gözlemlendi. Çözelti, 2 saat daha karıştırıldıktan sonra sıcak su banyosunda 30 dk bekletildi. Çöken nikel kompleksi kiremit renkli olarak gözlemlendi. Elde edilen kompleks süzüldü. Su, alkol ve dietil eter ile yıkandı. 60°C'de vakumda kurutuldu.

Özellikleri: Kiremit renginde olan L³H₄'ün Ni kompleksi 300°C'de bozunmakta ve verim: % 84 (0.33 g). L³H₄'ün Ni kompleksi; DMF ve DMSO çözünmektedir. Kapalı formülü C₃₆H₄₀O₁₄N₁₂Ni₂ olan bileşiğin molekül ağırlığı 982.16 g/mol'dür.

3.3.27. N,N'-[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L³H₄) Ligandının Co(II) Kompleksi

0.35 g (0.40 mmol) L³H₄ 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine, 0.09 g (0.40 mmol) Co(OAc)₂·4H₂O metal tuzunun 5 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesi ile renk değişimi gözlemlendi. Çözelti, 2 saat daha karıştırıldıktan sonra sıcak su banyosunda 30 dk bekletildi. Çöken kobalt kompleksi petrol mavisi olarak gözlemlendi. Elde edilen kompleks süzüldü. Su, alkol ve dietil eter ile yıkandı. 60°C'de vakumda kurutuldu.

Özellikleri: Petrol mavisi renginde olan L³H₄'ün Co kompleksi 285°C'de bozunmakta ve verim: % 82 (0.36 g). L³H₄'ün Co kompleksi; DMF ve DMSO çözünmektedir. Kapalı formülü C₄₀H₄₈O₁₈N₁₂Co₂ olan bileşiğin molekül ağırlığı 1102.75 g/mol'dür.

3.3.28. N,N'-[2,2'-(etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen))bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L³H₄) Ligandının Zn(II) Kompleksi

0.35 g (0.40 mmol) L³H₄ 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine, 0.07 g (0.40 mmol) Zn(OAc)₂ metal tuzunun 5 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesi ile renk değişimi gözlemlendi. Çözelti, 2 saat daha karıştırıldıktan sonra sıcak su banyosunda 30 dk bekletildi. Çöken çinko kompleksi koyu sarı renkli olarak gözlemlendi. Elde edilen kompleks süzüldü. Su, alkol ve dietil eter ile yıkandı. 60°C'de vakumda kurutuldu.

Özellikleri: Koyu sarı renkli olan L³H₄'ün Zn kompleksi 300°C'de bozunmakta ve verim: % 71 (0.31 g). L³H₄'ün Zn kompleksi; DMF ve DMSO çözünmektedir. Kapalı formülü C₄₀H₄₆O₁₇N₁₂Zn₂ olan bileşiğin molekül ağırlığı 1097.64 g/mol'dür.

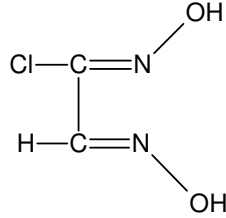
3.3.29. N,N'-[2,2'-(etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen))bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L³H₄) Ligandının Cd(II) Kompleksi

0.35 g (0.40 mmol) L³H₄ 10 mL etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine, 0.09 g (0.40 mmol) Cd(OAc)₂ metal tuzunun 5 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesi ile renk değişimi gözlemlendi. Çözelti, 2 saat daha karıştırıldıktan sonra sıcak su banyosunda 30 dk bekletildi. Çöken kadminyum kompleksi sarı olarak gözlemlendi. Elde edilen kompleks süzüldü. Su, alkol ve dietil eter ile yıkandı. 60°C'de vakumda kurutuldu.

Özellikleri: Sarı renkli olan L³H₄'ün Cd kompleksi 310°C'de erimekte ve verim: % 69 (0.33 g). L³H₄'ün Cd kompleksi; DMF ve DMSO çözünmektedir. Kapalı formülü C₄₀H₄₈O₁₈N₁₂Cd₂ olan bileşiğin molekül ağırlığı 1209.70 g/mol'dür.

4. SONUÇLAR

4.1. Anti-Klorogliksim'in Karakterizasyonu



Şekil 4.1. Anti-klorogliksim'in yapısı

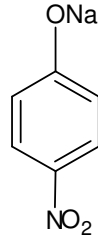
Elementel Analiz

Hesaplanan (%): C: 19.50 H: 2.44 N: 22.70

Bulunan (%): C: 19.23 H: 2.79 N: 22.41

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1677, $\nu(\text{N}-\text{O})$: 1041, $\nu(\text{O}-\text{H})$: 3289, $\nu(\text{C}-\text{H})$: 2862, $\nu(\text{C}-\text{Cl})$: 698.

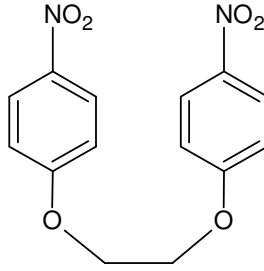
4.2. p-Nitrosodyumfenoksit'in Karakterizasyonu



Şekil 4.2. p-Nitrosodyumfenoksit'in yapısı

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}-\text{O})$: 1116, $\nu(\text{N}-\text{O})$: 989, $\nu(\text{O}-\text{Na})$: 3289, $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{arom.}}$: 3049, $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{alif.}}$: 2912-2879, $\nu(\text{C}-\text{N})$: 1435, $\nu(\text{p-sübs.})$: 815.

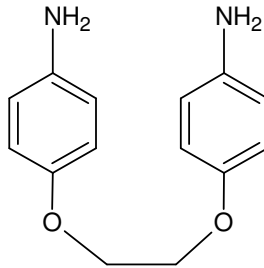
4.3. 1,2-Bis(p-nitrofenoksi)etan'ın Karakterizasyonu



Şekil 4.3. 1,2-bis(p-nitrofenoksi)etan'ın yapısı

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}_{\text{Arom.}}-\text{O}-\text{C})$: 1253, $\nu(\text{N}-\text{O})$: 1036, $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{arom.}}$: 3115-3079, $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{alif.}}$: 2956-2890, $\nu(\text{C}-\text{N})$: 1375, $\nu(\text{p-sübs.})$: 812.

4.4. 1,2-Bis(p-aminofenoksi)etan'ın Karakterizasyonu



Şekil 4.4. 1,2-bis (p-aminofenoksi)etan'ın yapısı

Elementel Analiz

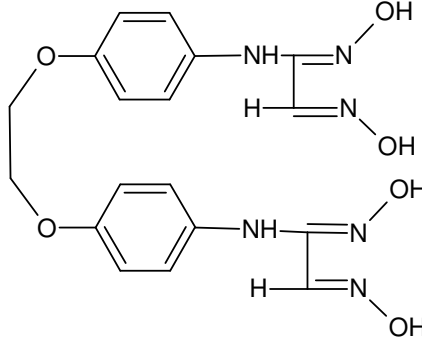
Hesaplanan (%): C: 68.83 H: 6.60 N: 11.47

Bulunan (%): C: 68.65 H: 6.65 N: 11.39

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}_{\text{Arom.}}-\text{O}-\text{C})$: 1294, $\nu(\text{N}-\text{H})$: 3404, $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{arom.}}$: 3214-3076, $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{alif.}}$: 2926-2873, $\nu(\text{C}-\text{N})$: 1374, $\nu(\text{p-sübs.})$: 818.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6 , ppm): δ_{H} = 6.70-6.49 (m, 8H, Ar-CH); 4.08 (s, 4H, O-CH₂); 3.34 (s, 4H, -NH₂).

4.5. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L¹H₄) Ligandının Karakterizasyonu

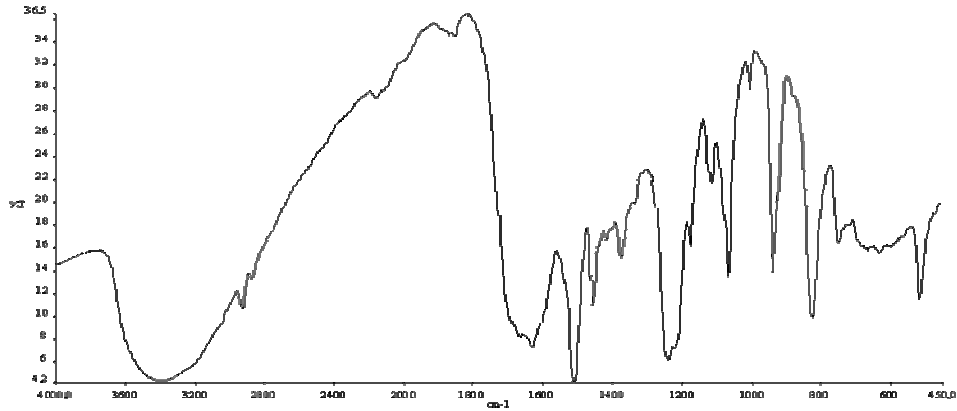


Şekil 4.5. L¹H₄ ligandının yapısı

Elementel Analiz

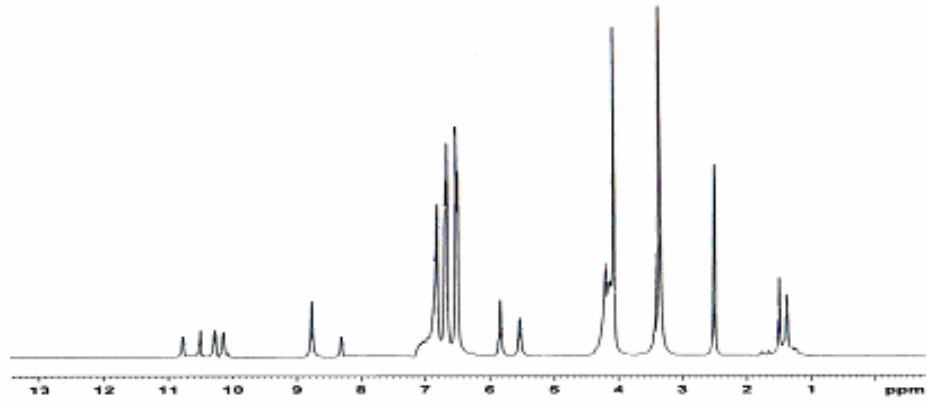
Hesaplanan (%): C: 51.92 H: 4.84 N: 20.18

Bulunan (%) : C: 52.09 H: 5.03 N: 19.90



Şekil 4.6. L¹H₄ ligandının IR spektrumu

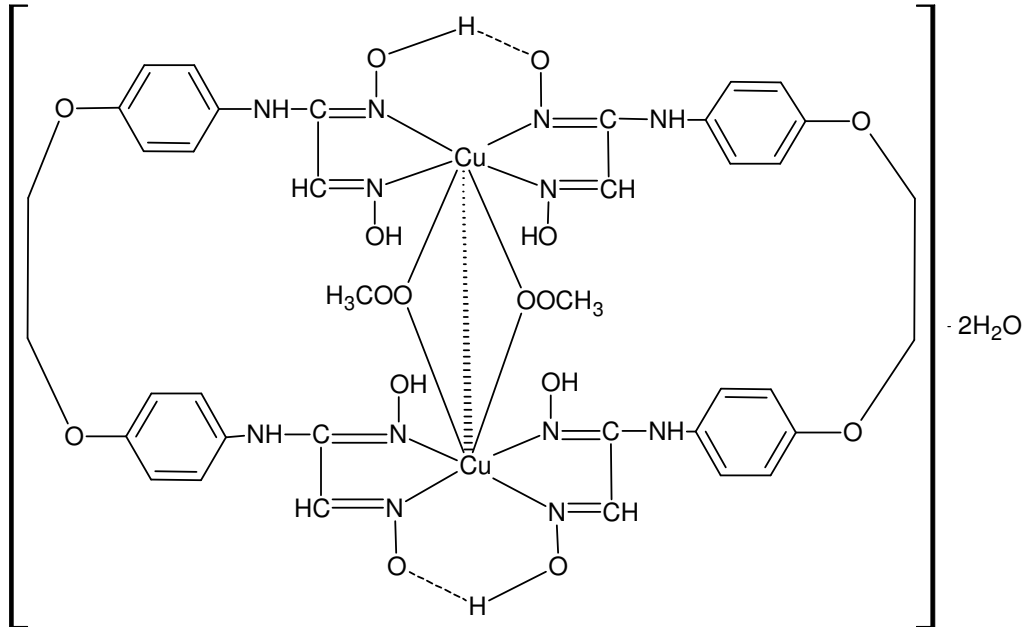
IR (KBr, cm⁻¹): ν (N-H): 3208, ν (O-H): 3400, ν (C-H)_{arom.}: -, ν (C-H)_{alif.}: 2923-2873, ν (C=N): 1670, ν (C=C)_{arom.}: 1511, ν (C-N): 1375, ν (N-O): 1067, ν (C_{arom}-O-C): 1237, ν (p-sübs.): 825.



Şekil 4.7. L^1H_4 ligandının ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ_H = 10.75, 10.50, 10.38, 10.13 (s, 4H, N-OH); 8.75, 8.31 (s, 2H, CH=N); 7.12-6.50 (m, 8H, Ar-CH); 5.75, 5.44 (s, 2H, C-NH); 4.62-4.08 (m, 2H, O-CH₂); 1.75-1.12 (m, 2H, Alif-CH₂).

4.6. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L^1H_4) Ligandının Cu(II) Kompleksinin Karakterizasyonu

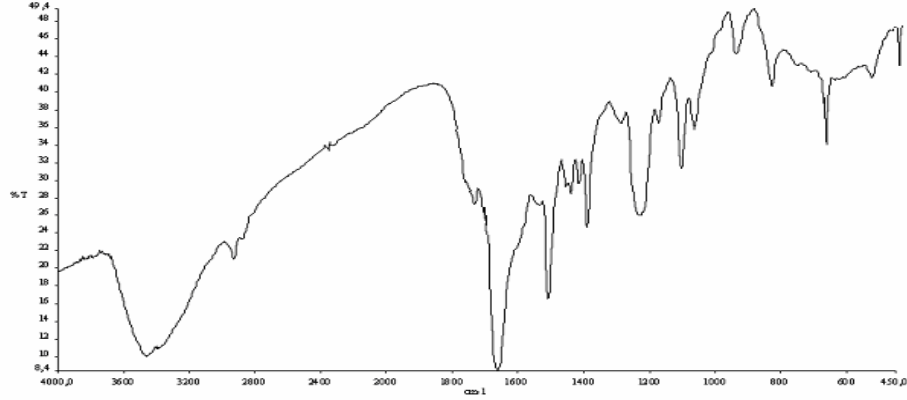


Şekil 4.8. L^1H_4 ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı

Elementel Analiz

Hesaplanan (%): C: 43.28 H: 4.15 N: 15.15

Bulunan (%): C: 43.57 H: 4.19 N: 15.13

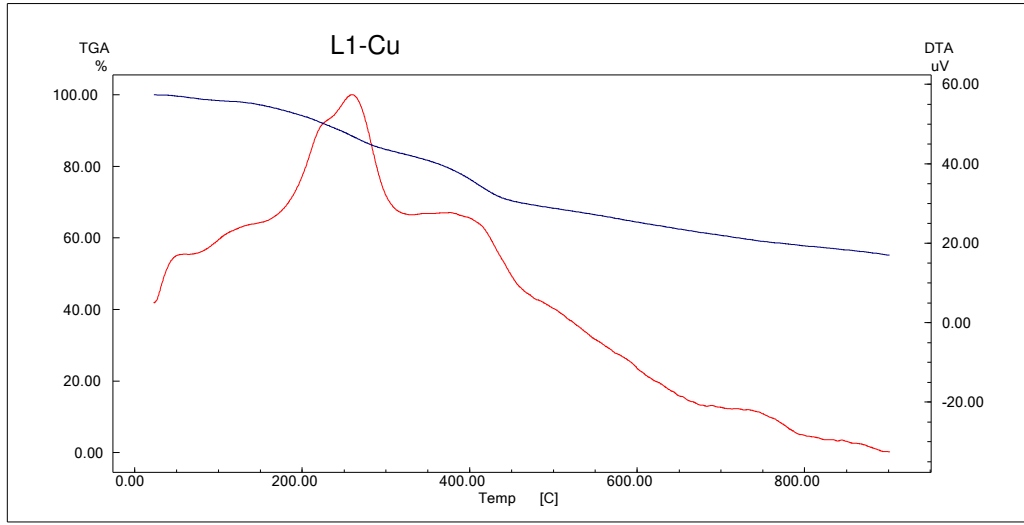


Şekil 4.9. L¹H₄'ün Cu(II) Kompleksinin IR Spektrumu

IR (KBr, cm⁻¹): ν (N-H): 3214, ν (O-H): 3434, ν (H-O...H): 1728, ν (C-H)_{arom.}: 3071, ν (C-H)_{alif.}: 2923-2868, ν (C=N): 1659, ν (C=C)_{arom.}: 1509, ν (C-N): 1390, ν (N-O): 1063, ν (C_{arom}-O-C): 1229, ν (p-sübs.): 828, ν (M-N): 521, ν (M-O): 458, ν (M-H₂O): -, $\nu_{as}(\text{COO}^-)$: 1536, $\nu_s(\text{COO}^-)$: 1354.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): Kompleksin ¹H-NMR spektrumları net bir şekilde alınamamıştır.

Mağnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): 0.31 B.M.

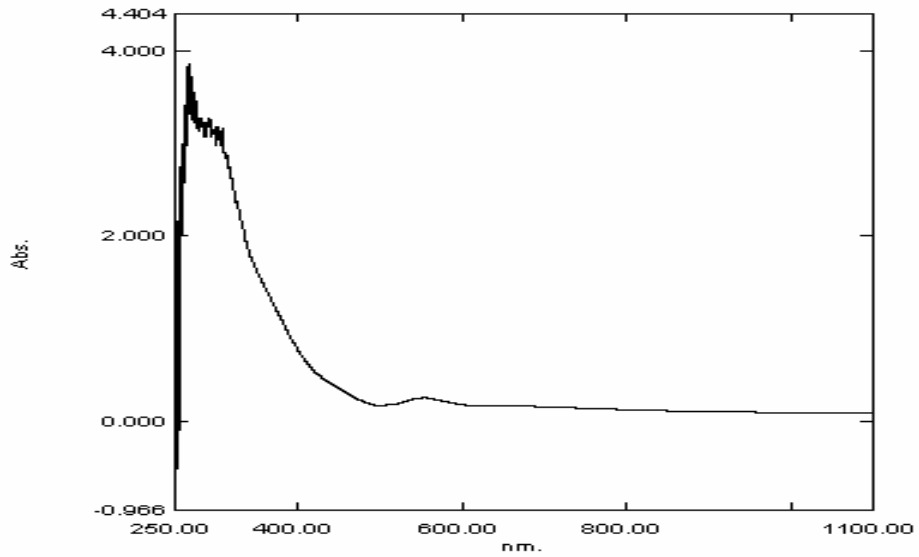


Şekil 4.10. L^1H_4 'ün Cu(II) Kompleksinin TGA-DTA termogramı

TGA: Sıcaklık(°C)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 43.48-152.17°C	1. basamak 3.25 (2.96)
152.17-286.96°C	2. basamak 10.82 (11.11)
286.96-765.22°C	3. basamak 27.41 (26.67)

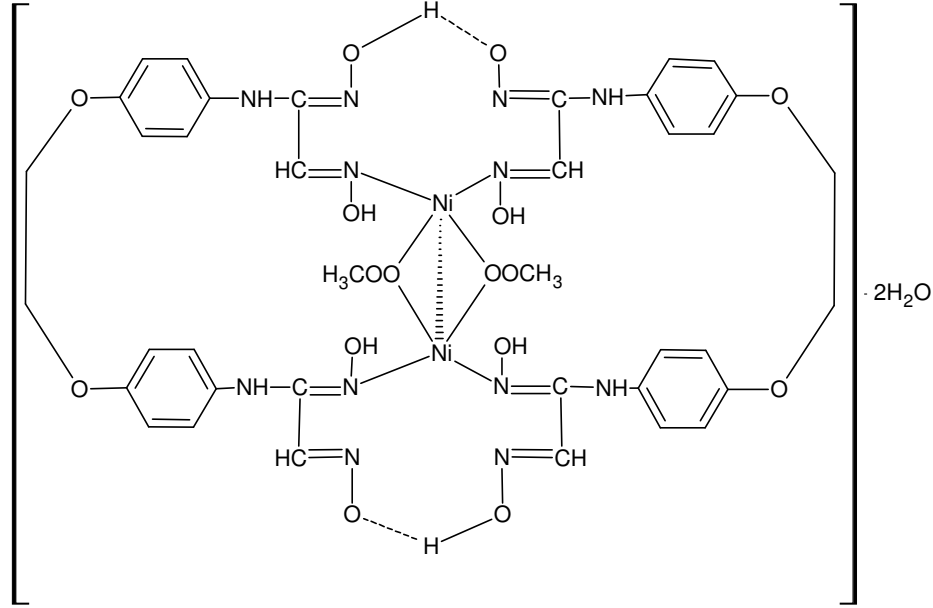
DTA: 79.17 °C, 170.85 °C, 325.02°C Endotermik, 262.51 °C, 400.00°C Ekzotermik



Şekil 4.11. L^1H_4 'ün Cu(II) Kompleksinin UV-vis spektrumu

UV-Vis (DMSO-DMF, nm): 560, $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$

4.7. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L¹H₄) Ligandının Ni(II) Kompleksinin Karakterizasyonu

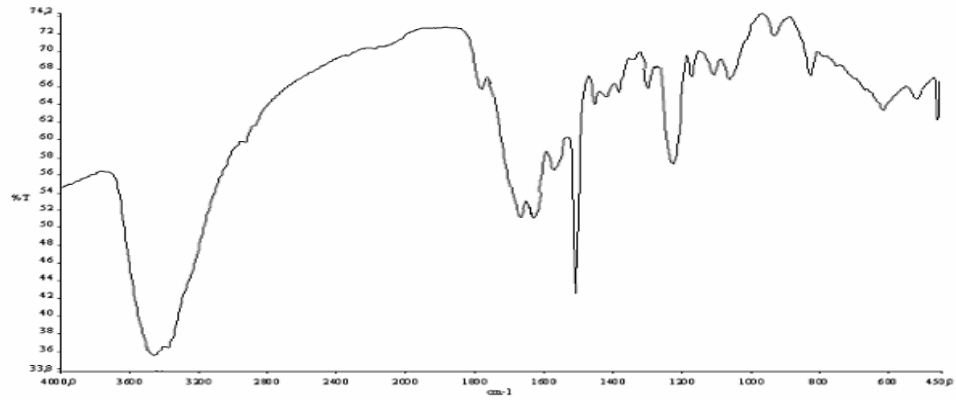


Şekil 4.12. L¹H₄ ligandının Ni(II) kompleksinin yapısı

Elementel Analiz

Hesaplanan (%): C: 43.51 H: 4.56 N: 15.26

Bulunan (%) : C: 43.31 H: 4.42 N: 14.96

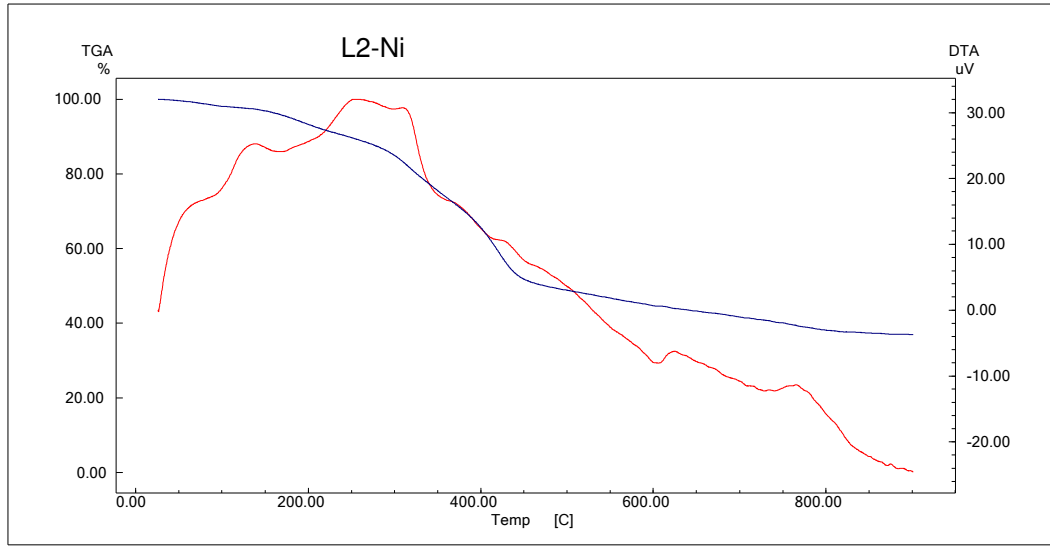


Şekil 4.13. L¹H₄'ün Ni(II) Kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$: 3247, $\nu(\text{O-H})$: 3412, $\nu(\text{H-O}\cdots\text{H})$: 1737, $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$: –, $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$: 2928-2873, $\nu(\text{C=N})$: 1643-1616 (d), $\nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}$: 1509, $\nu(\text{C-N})$: 1382, $\nu(\text{N-O})$: 1064, $\nu(\text{C}_{\text{arom}}\text{-O-C})$: 1227, $\nu(\text{p-sübs.})$: 829, $\nu(\text{M-N})$: 518, $\nu(\text{M-O})$: 458, $\nu(\text{M-H}_2\text{O})$: –, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: 1554, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$: 1365.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6 , ppm): Kompleks paramagnetik olduğundan $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınamamıştır.

Mağnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): 1.73 B.M.

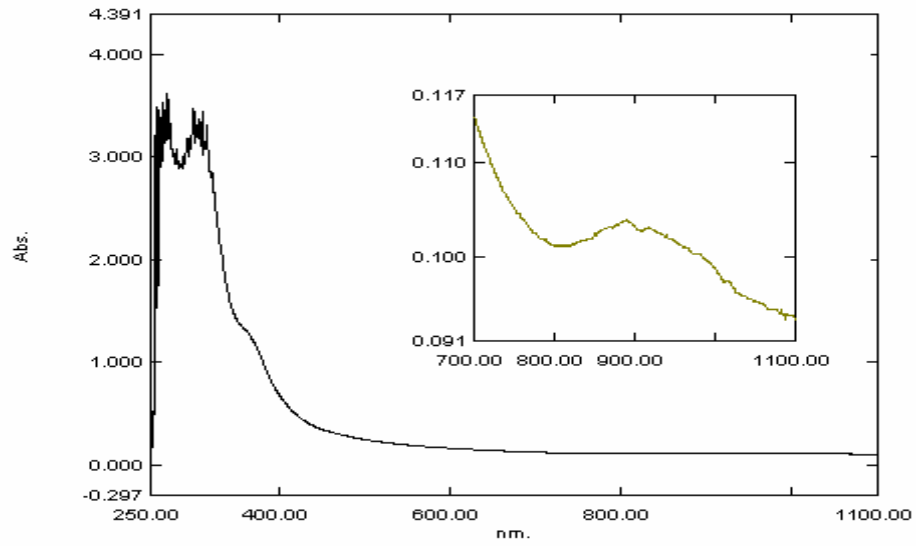


Şekil 4.14. L^1H_4 'ün Ni(II) kompleksinin TGA-DTA termogramı

TGA: Sıcaklık($^{\circ}\text{C}$)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 56.52-169.57 $^{\circ}\text{C}$	1. basamak 3.38 (2.96)
169.57-295.65 $^{\circ}\text{C}$	2. basamak 10.92 (10.37)
295.65-452.17 $^{\circ}\text{C}$	3. basamak 33.12 (33.33)

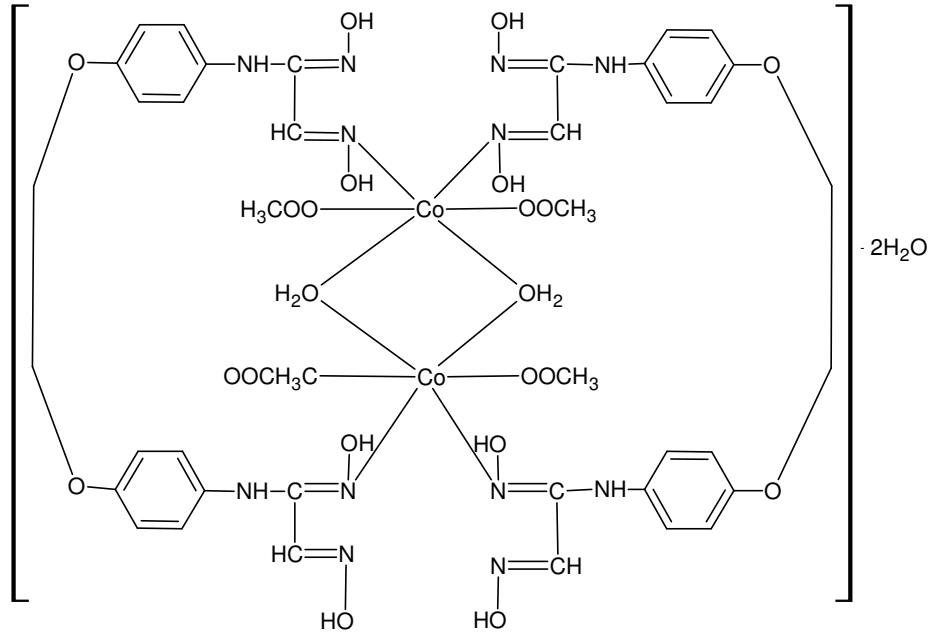
DTA: 70.85 $^{\circ}\text{C}$, 169.57 $^{\circ}\text{C}$, 362.51 $^{\circ}\text{C}$, 608.34 $^{\circ}\text{C}$, Endotermik, 112.51 $^{\circ}\text{C}$, 254.17 $^{\circ}\text{C}$, 320.85 $^{\circ}\text{C}$, 433.36 $^{\circ}\text{C}$ Ekzotermik



Şekil 4.15. L^1H_4 'ün Ni(II) Kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis (DMSO-DMF, nm): 872, ${}^3T_1({}^3F) \rightarrow {}^3T_2({}^3F)$

4.8. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L^1H_4) Ligandının Co(II) Kompleksinin Karakterizasyonu

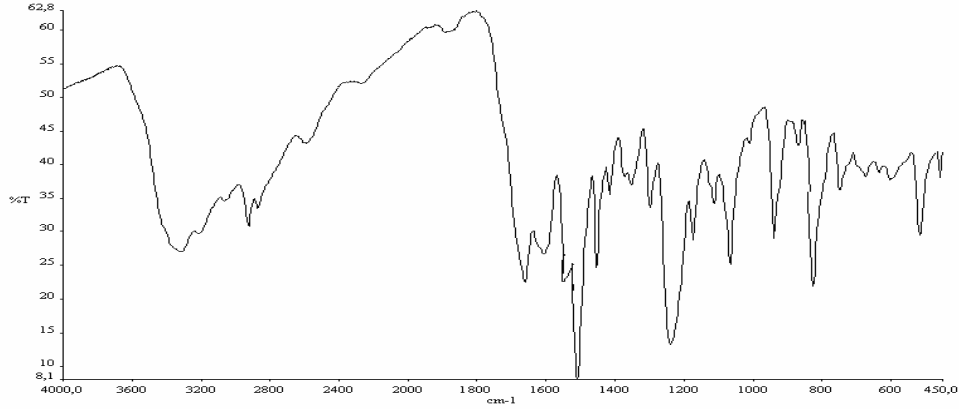


Şekil 4.16. L^1H_4 ligandının Co(II) kompleksinin yapısı

Elementel Analiz

Hesaplanan (%): C: 43.21 H: 4.58 N: 13.75

Bulunan (%): C: 43.54 H: 4.63 N: 13.44

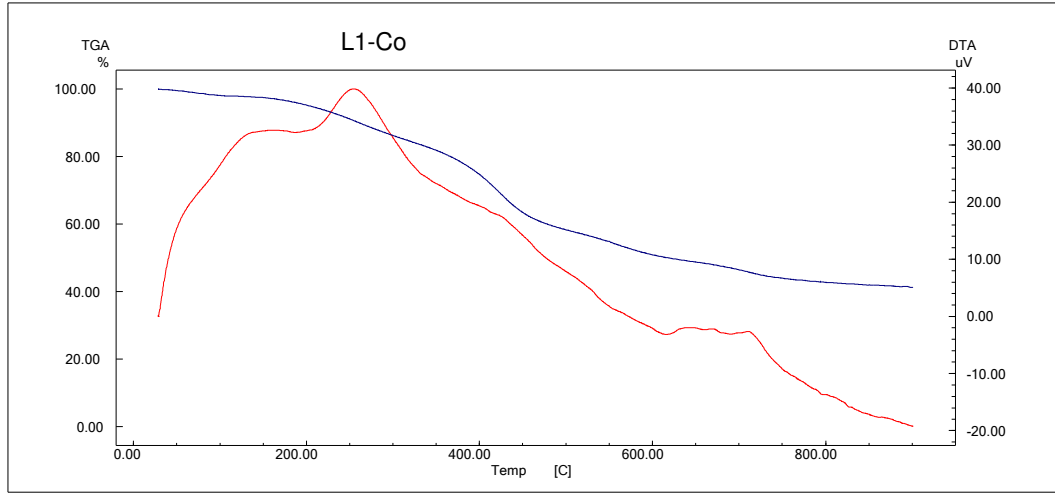


Şekil 4.17. L¹H₄'ün Co(II) Kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm⁻¹): $\nu(\text{N-H})$: 3203, $\nu(\text{O-H})$: 3439, $\nu(\text{H-O}\cdots\text{H})$: –, $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$: 3049, $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$: 2928-2862, $\nu(\text{C=N})$: 1661-1607 (d), $\nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}$: 1511, $\nu(\text{C-N})$: 1366, $\nu(\text{N-O})$: 1067, $\nu(\text{C}_{\text{arom}}-\text{O}-\text{C})$: 1240, $\nu(\text{p-sübs.})$: 826, $\nu(\text{M-N})$: 515, $\nu(\text{M-O})$: 460, $\nu(\text{M-H}_2\text{O})$: 838, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: 1541, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$: 1299.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): Kompleks paramagnetik olduğundan ¹H-NMR spektrumları alınamamıştır.

Mağnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): 2.85 B.M.

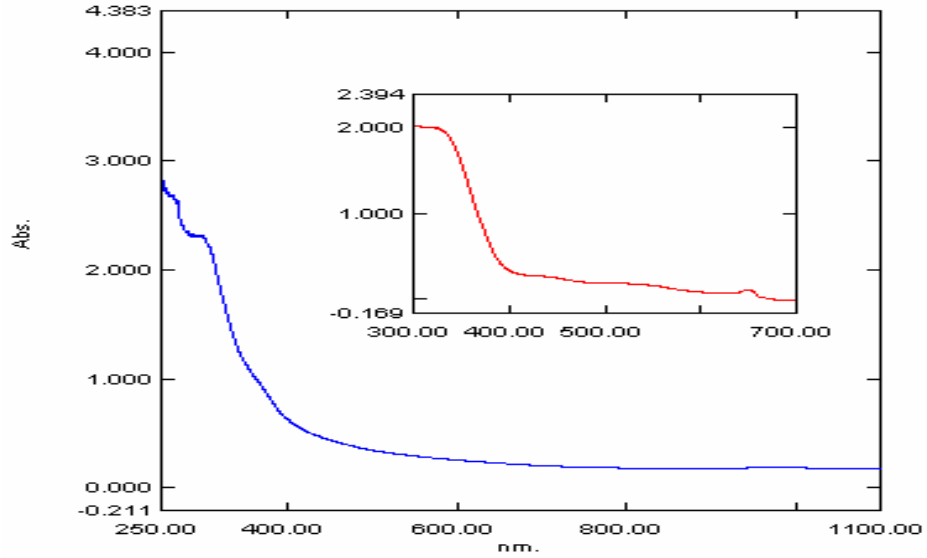


Şekil 4.18. L^1H_4 'ün Co(II) kompleksinin TGA-DTA termogramı

TGA: Sıcaklık(°C)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 30.43-108.69°C	1. basamak 2.95 (2.96)
108.69-286.96°C	2. basamak 12.59 (12.77)
286.96-460.87°C	3. basamak 24.88 (24.44)

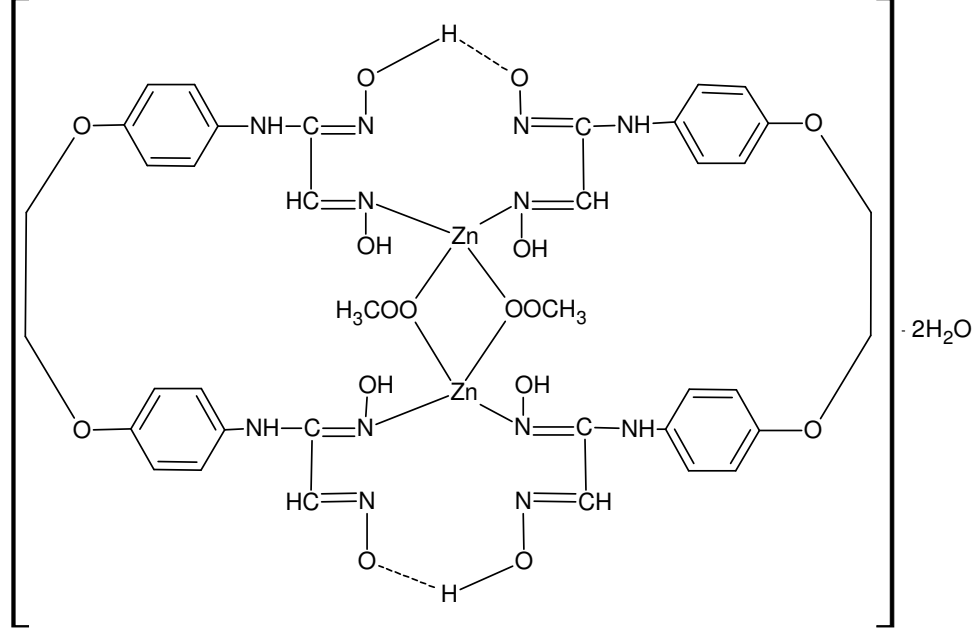
DTA: 208.34°C, 495.87°C Endotermik, 134.78°C, 252.17°C, 716.68 °C Ekzotermik



Şekil 4.19. L^1H_4 'ün Co(II) Kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis (DMSO-DMF, nm): 525; 654, $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$; $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}(F)$

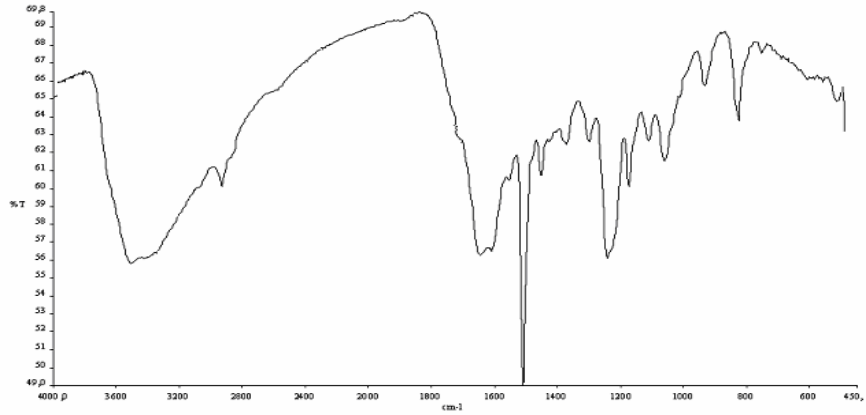
4.9. N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L¹H₄) Ligandının Zn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu



Şekil 4.20. L¹H₄ ligandının Zn(II) kompleksinin yapısı

Elementel Analiz

Hesaplanan (%)	C: 43.17	H: 4.34	N: 15.07
Bulunan (%)	C: 43.07	H: 4.42	N: 14.74

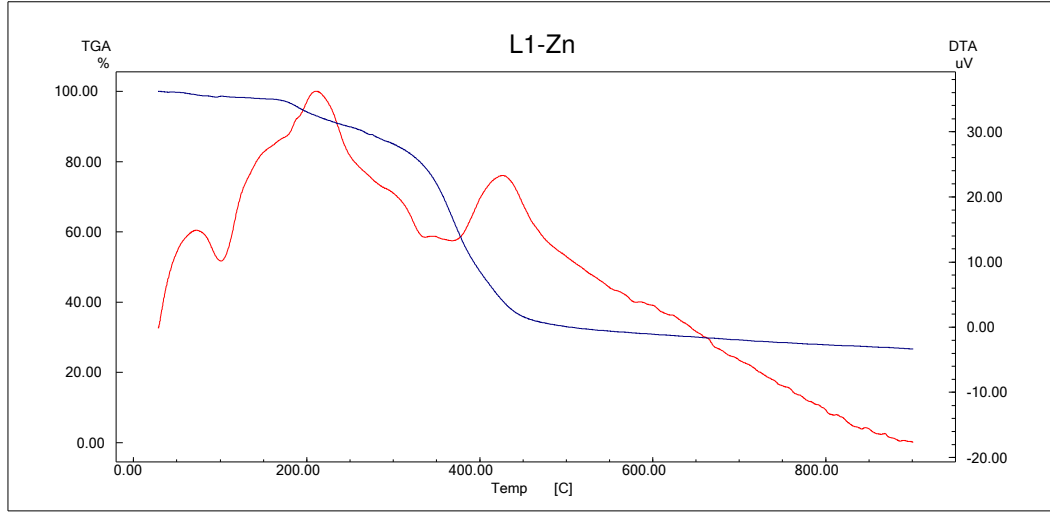


Şekil 4.21. L¹H₄ ligandının Zn(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$: 3197, $\nu(\text{O-H})$: 3429, $\nu(\text{H-O}\cdots\text{H})$: 1739, $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$: 3065, $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$: 2923-2862, $\nu(\text{C=N})$: 1641-1604 (d), $\nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}$: 1508, $\nu(\text{C-N})$: 1371, $\nu(\text{N-O})$: 1062, $\nu(\text{C}_{\text{arom}}-\text{O}-\text{C})$: 1243, $\nu(\text{p-sübs.})$: 828, $\nu(\text{M-N})$: 514, $\nu(\text{M-O})$: 458, $\nu(\text{M-H}_2\text{O})$: –, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: 1552, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$: 1367.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6 , ppm): δ_{H} = 11.85, 10.85, 10.38, 10.04 (s, 4H, N-OH); 8.38, 8.23, 8.12, 7.92 (s, 4H, CH=N); 7.68-7.25 (m, 16H, Ar-CH); 6.73, 6.50, 6.33, 5.69 (s, 4H, C-NH); 4.49-4.09 (m, 4H, O-CH_2); 1.59-1.10 (m, 4H, Alif-CH_2); 14.99 (s, 2H, $\text{O-H}\cdots\text{O}$).

Mağnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): Dia

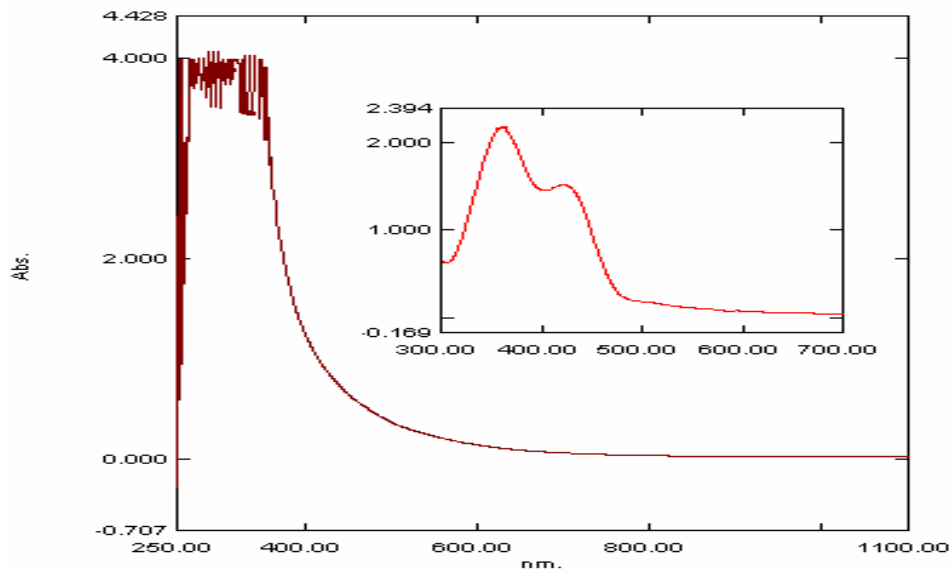


Şekil 4.22. L^1H_4 ligandının Zn(II) kompleksinin DTA-TGA termogramı

TGA: Sıcaklık(°C)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 60.87-178.26°C	1. basamak 3.24 (2.96)
178.26-296.65°C	2. basamak 10.76 (11.11)
296.65-452.17°C	3. basamak 52.34 (52.59)

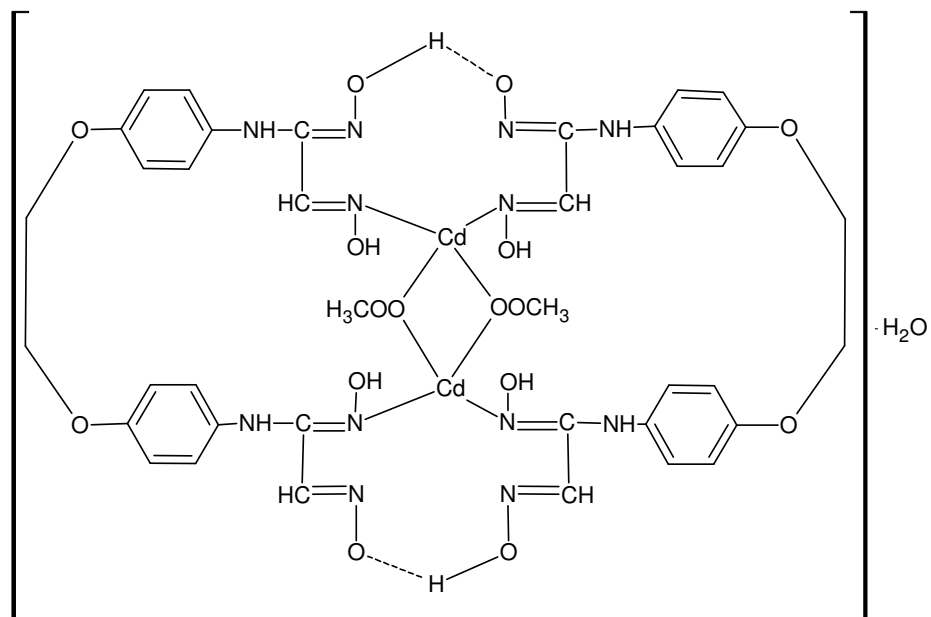
DTA: 100.00°C, 350.00°C Endotermik, 75.00°C, 212.51°C, 429.19°C Ekzotermik



Şekil 4.23. L^1H_4 'ün Zn(II) Kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis (DMSO-DMF, nm): 370-430, $L \rightarrow M$

4.10. N,N' -[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N' -hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L^1H_4) Ligandının Cd(II) Kompleksinin Karakterizasyonu

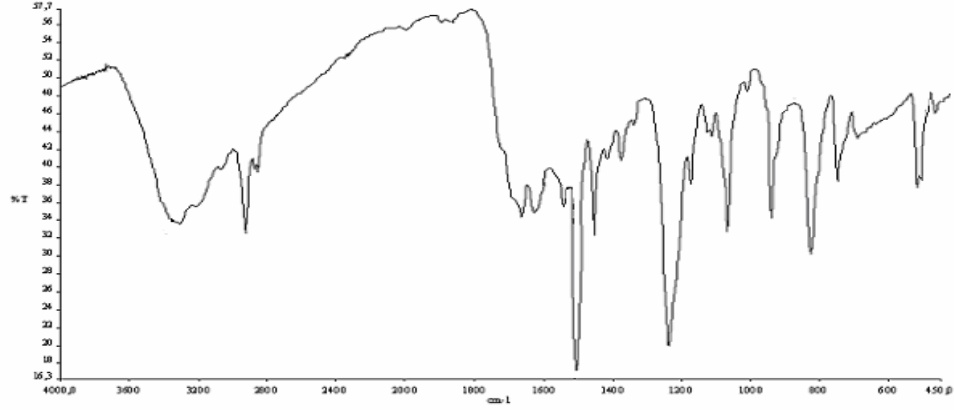


Şekil 4.24. L^1H_4 ligandının Cd(II) kompleksinin yapısı

Elementel Analiz

Hesaplanan (%): C: 40.32 H: 3.89 N: 14.10

Bulunan (%): C: 40.62 H: 3.67 N: 14.39

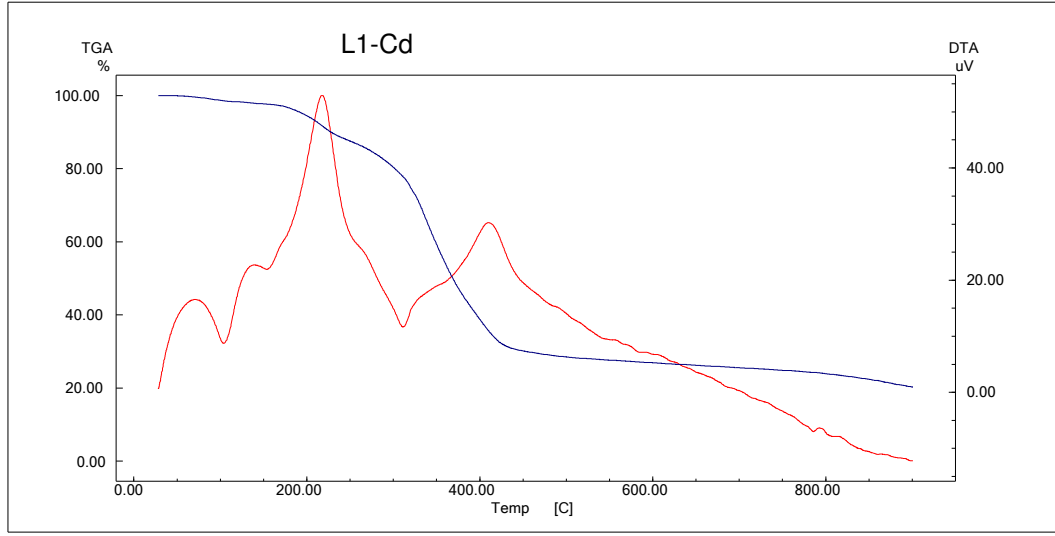


Şekil 4.25. L¹H₄ ligandının Cd(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm⁻¹): ν (N-H): 3214, ν (O-H): 3428, ν (H-O...H): 1709, ν (C-H)_{arom.}: 3060, ν (C-H)_{alif.}: 2928-2873, ν (C=N): 1654-1606 (d), ν (C=C)_{arom.}: 1506, ν (C-N): 1372, ν (N-O): 1067, ν (C_{arom}-O-C): 1237, ν (p-sübs.): 827, ν (M-N): 518, ν (M-O): 463, ν (M-H₂O): –, ν_{as} (COO⁻): 1538, ν_s (COO⁻): 1351.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ_H = 10.66, 10.33, 10.02, 9.50 (s, 4H, N-OH); 8.50, 8.14, 7.94, 7.66 (s, 4H, CH=N); 7.14-6.77 (m, 16H, Ar-CH); 6.66, 6.50 (dxd, 4H, C-NH); 4.30-4.08 (m, 4H, O-CH₂); 1.72-1.17 (m, 4H, Alif-CH₂); – (s, 2H, O-H...O).

Mağnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): Dia

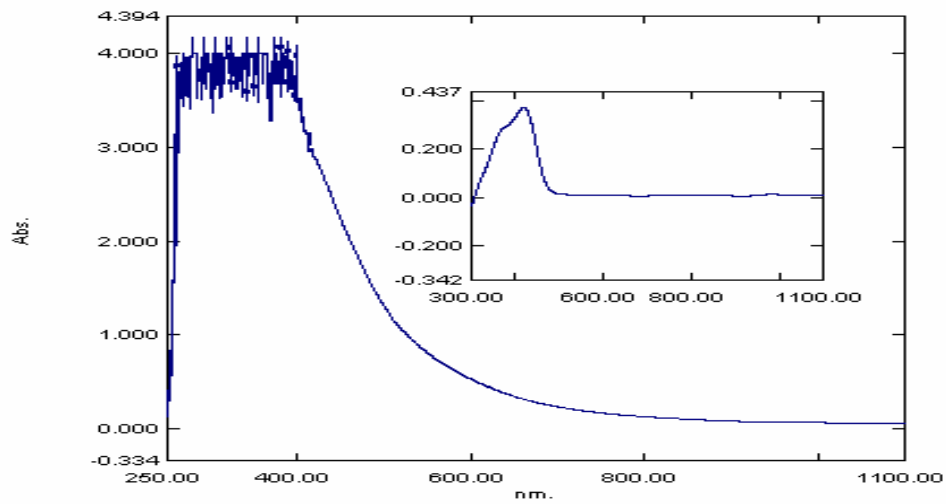


Şekil 4.26. L^1H_4 ligandının Cd(II) kompleksinin DTA-TGA termogramı

TGA: Sıcaklık(°C)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 65.22-113.04°C	1. basamak 1.52 (1.48)
133.04-239.13°C	2. basamak 10.10 (9.63)
239.13-430.43°C	3. basamak 58.42 (58.52)

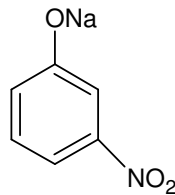
DTA: 104.17°C, 162.51°C, 312.51°C Endotermik, 70.85°C, 140.77°C, 216.68°C, 412.51°C Ekzotermik



Şekil 4.27. L¹H₄'ün Cd(II) Kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis (DMSO-DMF, nm): 368-425, L→M

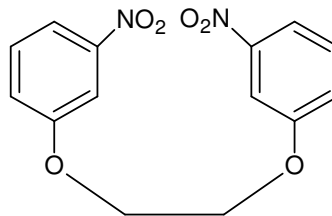
4.11. m-Nitrosodyumfenoksit'in Karakterizasyonu



Şekil 4.28. m-Nitrosodyumfenoksit'in yapısı

IR (KBr, cm⁻¹): ν (C-O): 1155, ν (N-O): 990, ν (O-Na): 3348, ν (C-H)_{arom.}: -, ν (C-H)_{alif.}: 2846, ν (C-N): 1434, ν (p-sübs.): 663.

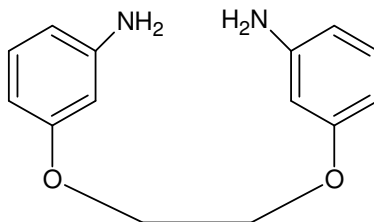
4.12. 1,2-Bis(m-nitro fenoksi)etan'ın Karakterizasyonu



Şekil 4.29. 1,2-bis(m-nitrofenoksi)etan'ın yapısı

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}_{\text{Arom.}}-\text{O}-\text{C})$: 1245, $\nu(\text{N}-\text{O})$: 1056, $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{arom.}}$: 3192-3096, $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{alif.}}$: 2960-2878, $\nu(\text{C}-\text{N})$: 1343, $\nu(\text{p-sübs.})$: 666.

4.13. 1,2-Bis(m-aminofenoksi)etan'ın Karakterizasyonu



Şekil 4.30. 1,2-bis(m-aminofenoksi)etan'ın yapısı

Elementel Analiz

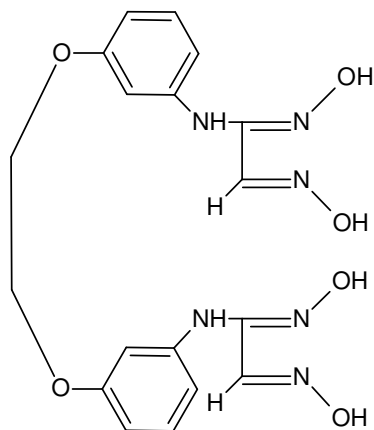
Hesaplanan (%): C: 68.83 H: 6.60 N: 11.47

Bulunan (%): C: 68.59 H: 6.69 N: 11.44

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}_{\text{Arom.}}-\text{O}-\text{C})$: 1284, $\nu(\text{N}-\text{H})$: 3394, $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{arom.}}$: 3217-3023, $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{alif.}}$: 2946-2884, $\nu(\text{C}-\text{N})$: 1342, $\nu(\text{p-sübs.})$: 685.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6 , ppm): δ_{H} = 6.94-6.01 (m, 8H, Ar-CH); 4.15 (s, 4H, O-CH₂); 3.35 (s, 4H, -NH₂).

4.14. N,N'-[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L^2H_4) Ligandının Karakterizasyonu

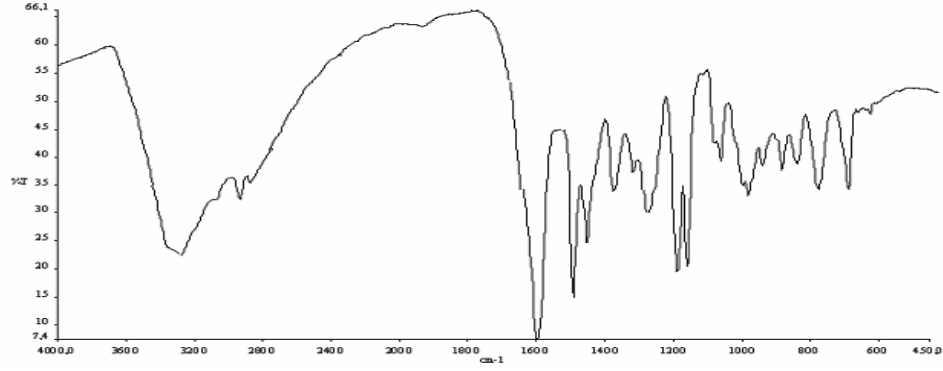


Şekil 4.31. L^2H_4 ligandının yapısı

Elementel Analiz

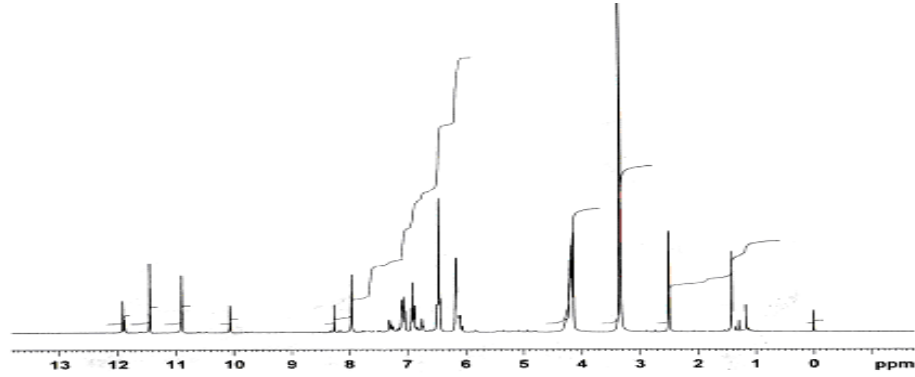
Hesaplanan (%): C: 51.92 H: 4.84 N: 20.18

Bulunan (%) : C: 51.54 H: 5.08 N: 19.87



Şekil 4.32. L²H₄ ligandının IR spektrumu

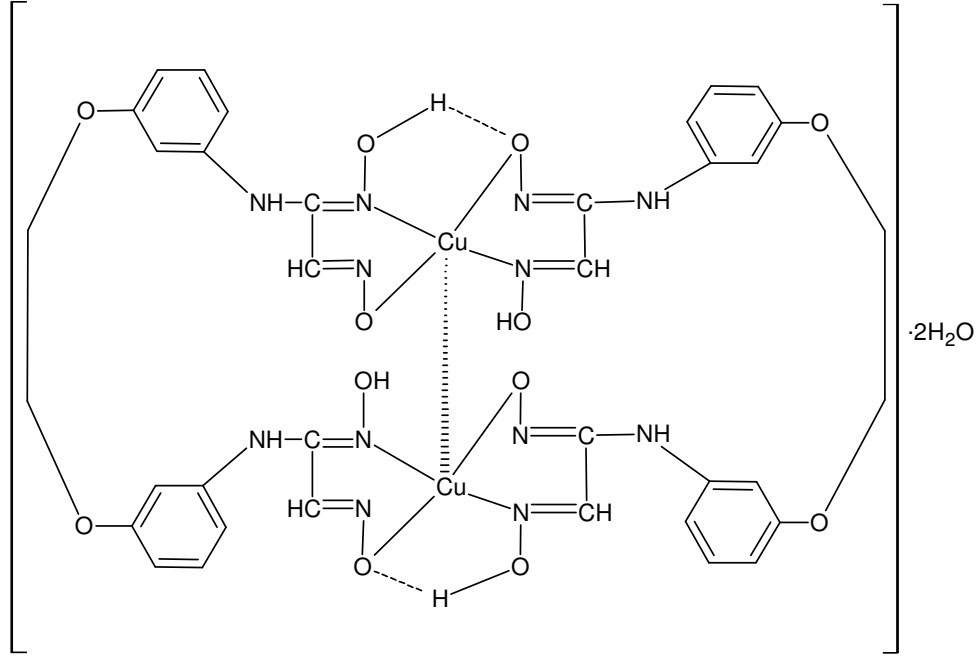
IR (KBr, cm⁻¹): $\nu(\text{N-H})$: 3203, $\nu(\text{O-H})$: 3370, $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$: 3065, $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$: 2930-2857, $\nu(\text{C=N})$: 1593, $\nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}$: 1494, $\nu(\text{C-N})$: 1375, $\nu(\text{N-O})$: 1062, $\nu(\text{C}_{\text{arom-O-C}})$: 1259, $\nu(\text{m-sübs.})$: 690.



Şekil 4.33. L²H₄ ligandının ¹H-NMR spektrumu

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ_{H} = 11.92, 11.45, 10.89, 10.07 (s, 4H, N-OH); 8.27, 7.96 (s, 2H, CH=N); 7.32-6.76 (m, 8H, Ar-CH); 6.49, 6.11 (s, 2H, C-NH); 4.27-4.15 (m, 2H, O-CH₂); 1.88-1.18 (m, 2H, Alif-CH₂).

4.15. N,N'-[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L²H₄) Ligandının Cu(II) Kompleksinin Karakterizasyonu

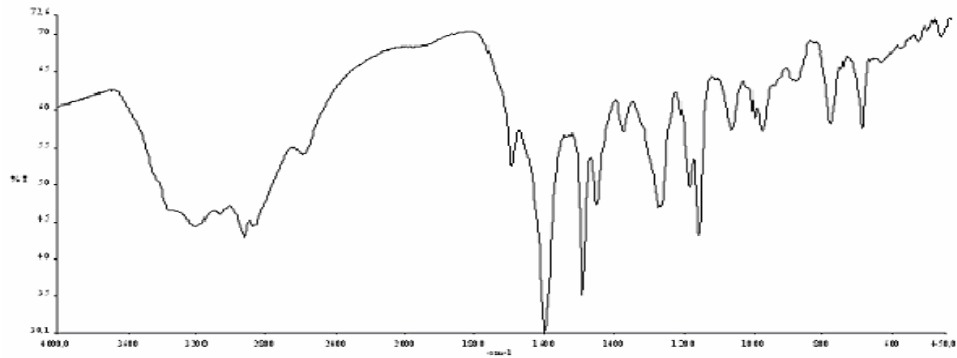


Şekil 4.34. L²H₄ ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı

Elementel Analiz

Hesaplanan (%): C: 43.59 H: 4.06 N: 16.95

Bulunan (%) : C: 43.29 H: 4.11 N: 16.69

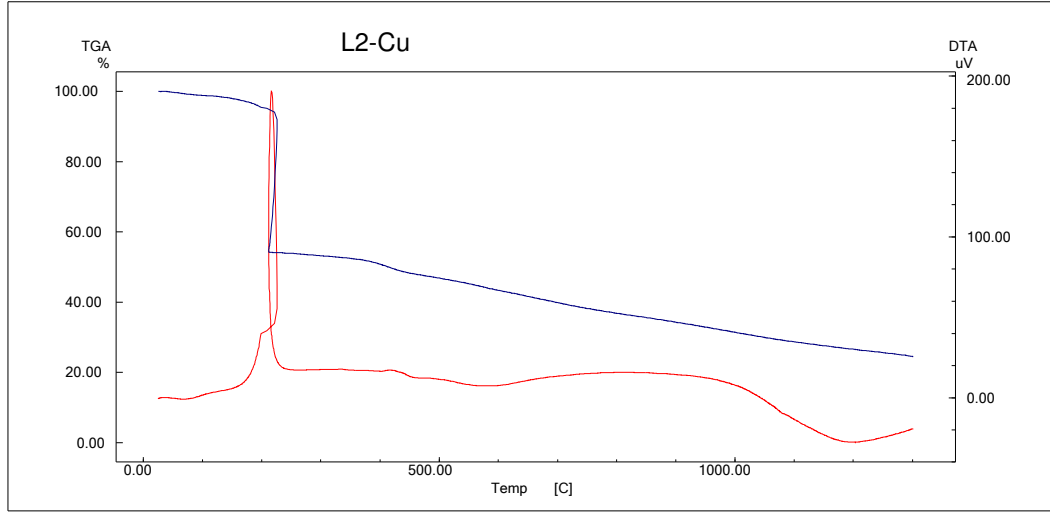


Şekil 4.35. L²H₄ ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$: 3211, $\nu(\text{O-H})$: 3346, $\nu(\text{H-O}\cdots\text{H})$: 1664, $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$: 3060, $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$: 2923-2862, $\nu(\text{C=N})$: 1596, $\nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}$: 1491, $\nu(\text{C-N})$: 1374, $\nu(\text{N-O})$: 1061, $\nu(\text{C}_{\text{arom}}\text{-O-C})$: 1256, $\nu(\text{m-sübs.})$: 695, $\nu(\text{M-N})$: 524, $\nu(\text{M-O})$: 466, $\nu(\text{M-H}_2\text{O})$: –, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: –, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$: –.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6 , ppm): δ_{H} = 11.46, 10.87 (s, 2H, N-OH); 8.62, 8.31, 8.12, 7.97 (s, 4H, CH=N); 7.73-6.77 (m, 16H, Ar-CH); 6.51, 6.23 (dxd, 4H, C-NH); 4.42-4.15 (m, 4H, O-CH₂); 1.92-1.10 (m, 4H, Alif-CH₂); 15.03 (s, 2H, O-H $\cdots$ O).

Mağnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): Dia

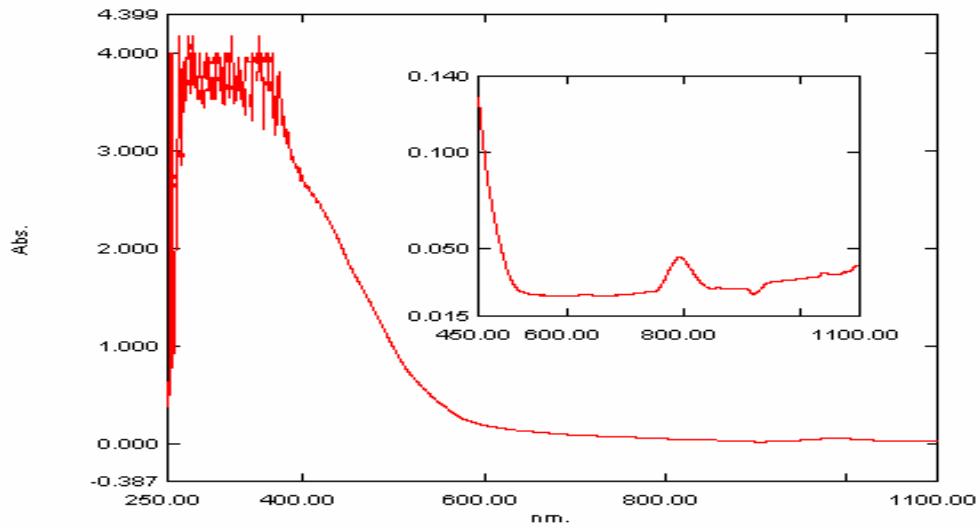


Şekil 4.36. L^2H_4 ligandının Cu(II) kompleksinin TGA-DTA termogramı

TGA: Sıcaklık(°C)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 43.75-168.75°C	1. basamak 3.64 (3.70)
168.75-581.25°C	2. basamak 48.89 (48.15)

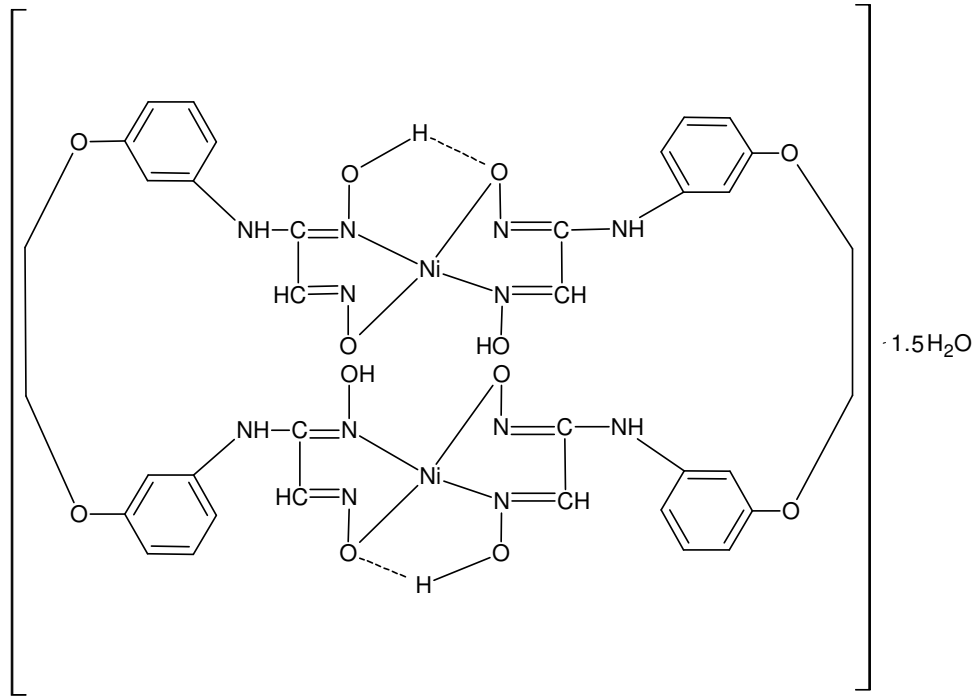
DTA: 168.75°C, 218.75°C Endotermik, 225.00°C, 415.63°C Ekzotermik



Şekil 4.37. L^2H_4 ligandının Cu(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis (DMSO-DMF, nm): 800, d-d

4.16. N,N' -[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N' -hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L^2H_4) Ligandının Ni(II) Kompleksinin Karakterizasyonu

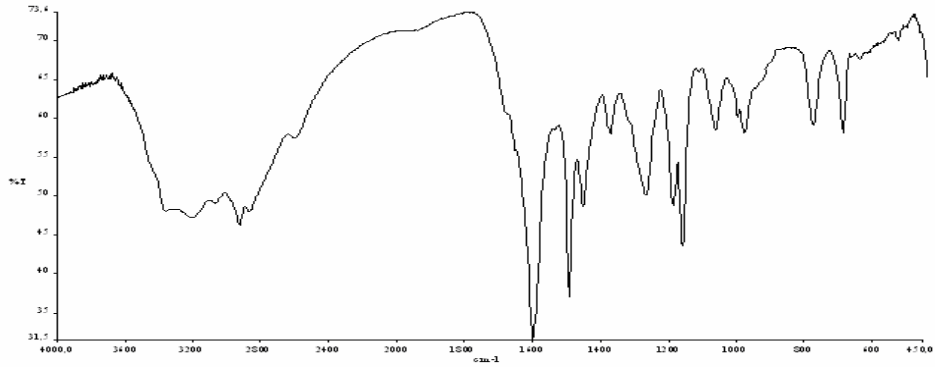


Şekil 4.38. L^2H_4 ligandının Ni kompleksinin yapısı

Elementel Analiz

Hesaplanan (%): C: 44.44 H: 4.01 N: 17.28

Bulunan (%) : C: 44.59 H: 4.32 N: 17.53

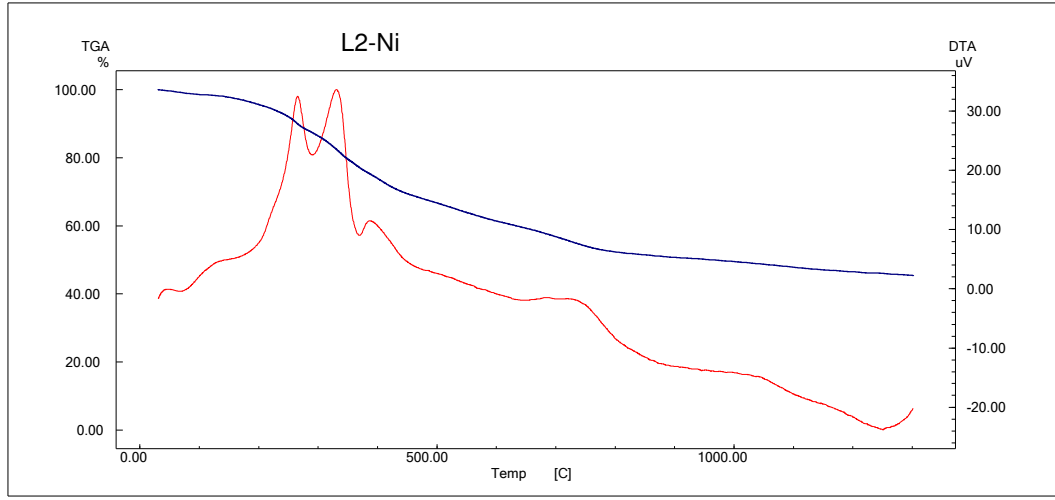


Şekil 4.39. L²H₄ ligandının Ni kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm⁻¹): ν (N-H): 3207, ν (O-H): 3368, ν (H-O $\cdots$ H): 1676, ν (C-H)_{arom.}: 3065, ν (C-H)_{alif.}: 2927-2862, ν (C=N): 1599, ν (C=C)_{arom.}: 1493, ν (C-N): 1371, ν (N-O): 1062, ν (C_{arom}-O-C): 1267, ν (m-sübs.): 686, ν (M-N): 518, ν (M-O): 452, ν (M-H₂O): –, $\nu_{as}(\text{COO}^-)$: –, $\nu_s(\text{COO}^-)$: –.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ_{H} = 11.42, 10.83 (s, 2H, N-OH); 8.87, 8.25, 8.13, 7.92 (s, 4H, CH=N); 7.58-6.67 (m, 16H, Ar-CH); 6.50, 6.17 (dxd, 4H, C-NH); 4.58-4.17 (m, 4H, O-CH₂); 1.91-1.05 (m, 4H, Alif-CH₂); 14.92 (s, 2H, O-H $\cdots$ O).

Mağnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): Dia

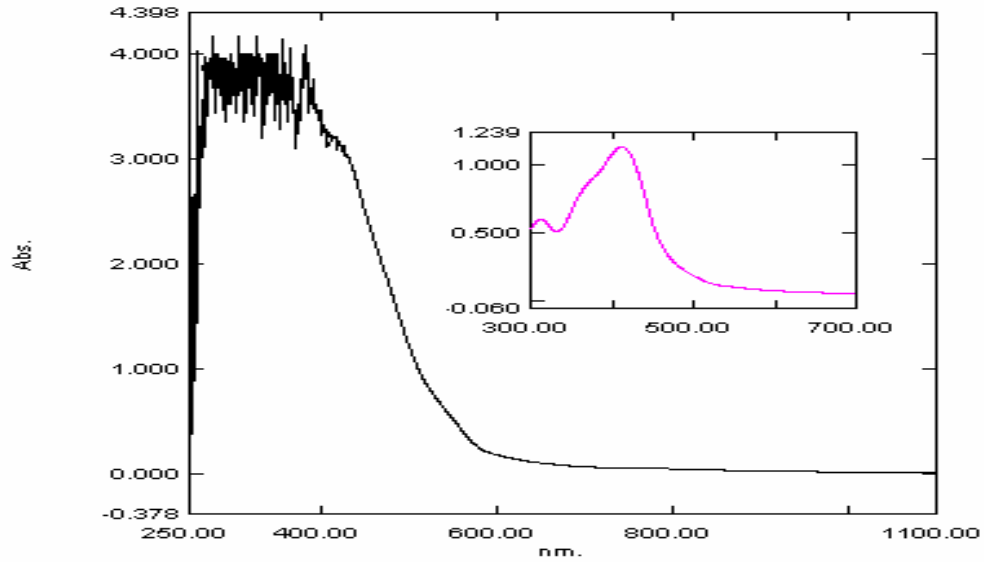


Şekil 4.40. L^2H_4 ligandının Ni kompleksinin TGA-DTA termogramı

TGA: Sıcaklık(°C)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 25.00-137.50°C 1. basamak 2.78 (2.96)
 137.50-818.75°C 2. basamak 49.79 (48.88)

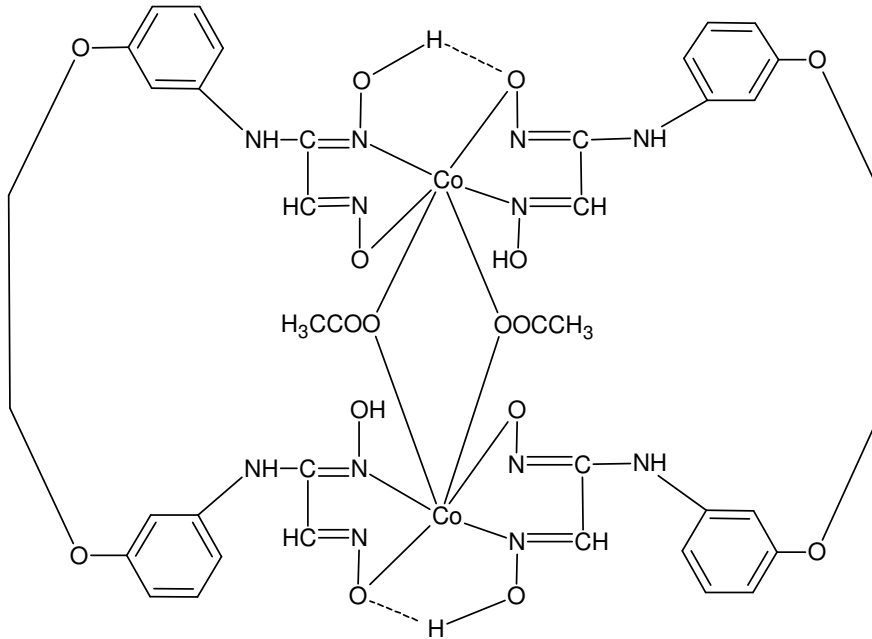
DTA: 81.25°C, 193.75°C Endotermik, 137.50°C, 268.75°C, 331.25°C, 387.50°C, 737.50°C Ekzotermik



Şekil 4.41. L^2H_4 ligandının Ni(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis (DMSO-DMF, nm): 420, $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$

4.17. N,N'-[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L^2H_4) Ligandının Co(III) Kompleksinin Karakterizasyonu

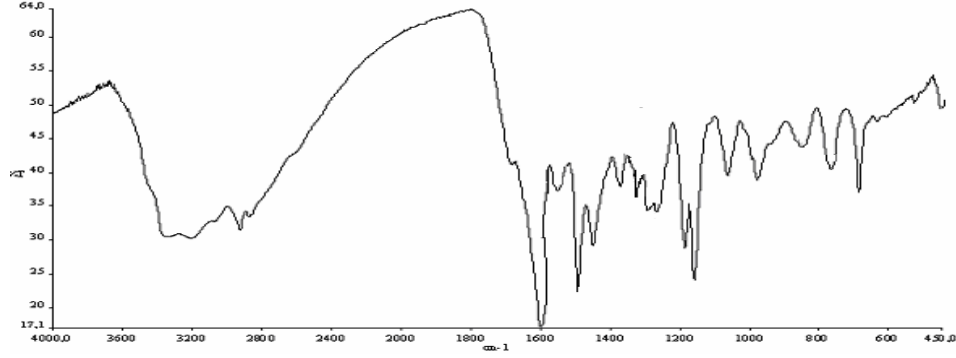


Şekil 4.42. L^2H_4 ligandının Co(III) kompleksinin yapısı

Elementel Analiz

Hesaplanan (%): C: 45.12 H: 3.95 N: 15.78

Bulunan (%) : C: 45.50 H: 4.16 N: 15.95

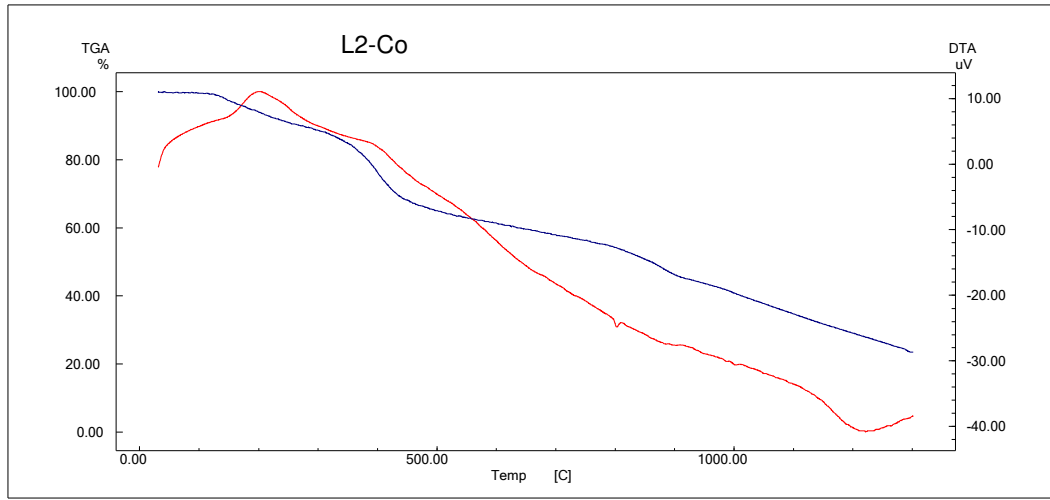


Şekil 4.43. L²H₄ ligandının Co(III) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm⁻¹): $\nu(\text{N-H})$: 3208, $\nu(\text{O-H})$: 3362, $\nu(\text{H-O}\cdots\text{H})$: 1679, $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$: 3054, $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$: 2926-2862, $\nu(\text{C=N})$: 1596, $\nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}$: 1494, $\nu(\text{C-N})$: 1371, $\nu(\text{N-O})$: 1062, $\nu(\text{C}_{\text{arom}}-\text{O}-\text{C})$: 1256, $\nu(\text{m-sübs.})$: 686, $\nu(\text{M-N})$: 521, $\nu(\text{M-O})$: 450, $\nu(\text{M-H}_2\text{O})$: -, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: 1530, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$: 1344.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): Kompleksin ¹H-NMR spektrumları net bir şekilde alınamamıştır.

Mağnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): Dia

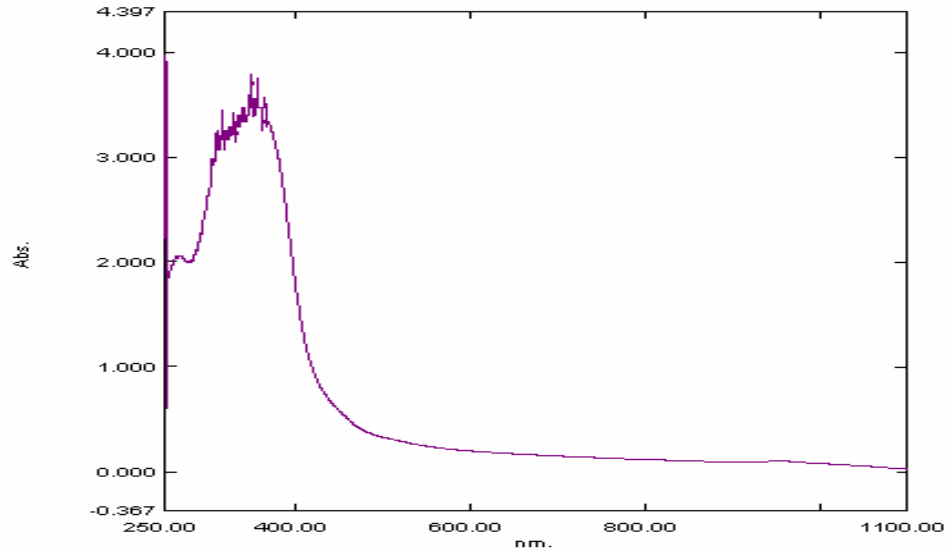


Şekil 4.44. L²H₄ ligandının Co(III) kompleksinin DTA-TGA termogramı

TGA: Sıcaklık(°C)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 37.56-118.75°C	1. basamak — (—)
118.75-362.50°C	2. basamak 11.27 (11.11)
362.50-912.50°C	3. basamak 37.06 (37.77)

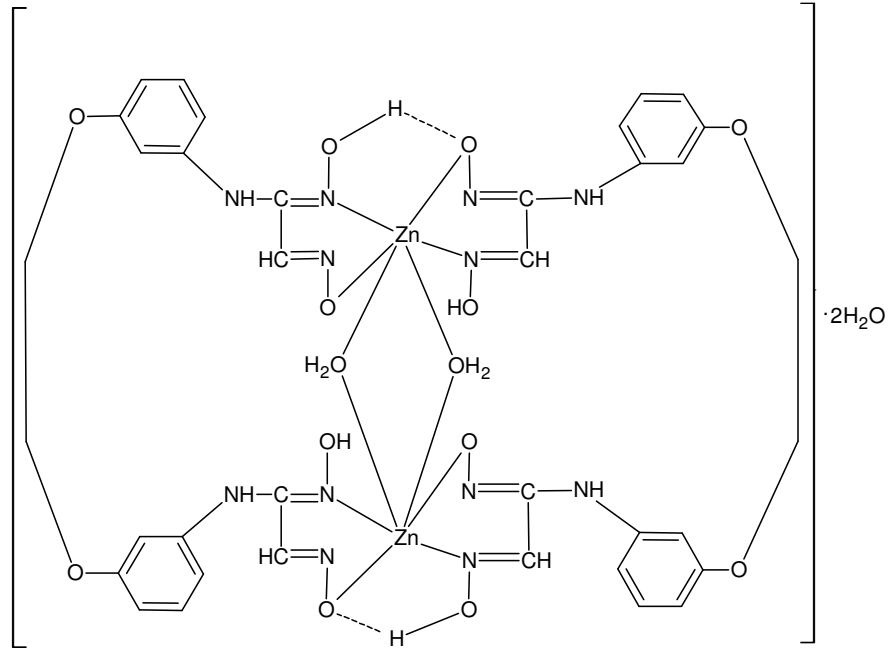
DTA: 806.25°C Endotermik, 200.00°C, 393.75°C Ekzotermik



Şekil 4.45. L^2H_4 ligandının Co(III) kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis (DMSO-DMF, nm): 424; 494, $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}(F)$; $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}(F)$

4.18. N,N' -[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N' -hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L^2H_4) Ligandının Zn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu

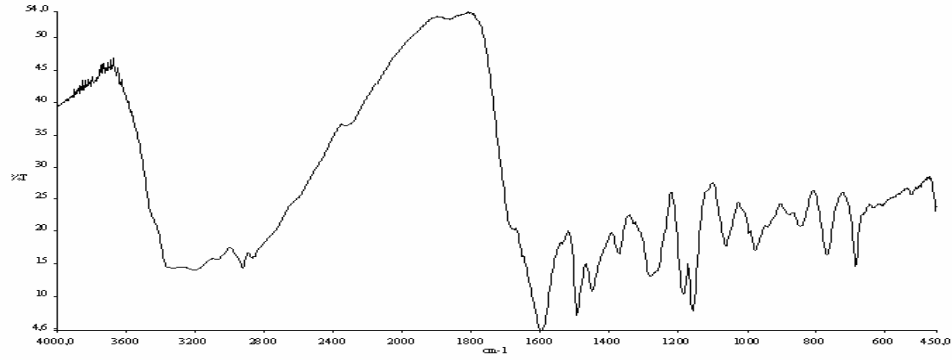


Şekil 4.46. L^2H_4 ligandının Zn(II) kompleksinin yapısı

Elementel Analiz

Hesaplanan (%): C: 41.91 H: 4.30 N: 16.29

Bulunan (%): C: 41.76 H: 4.03 N: 16.51

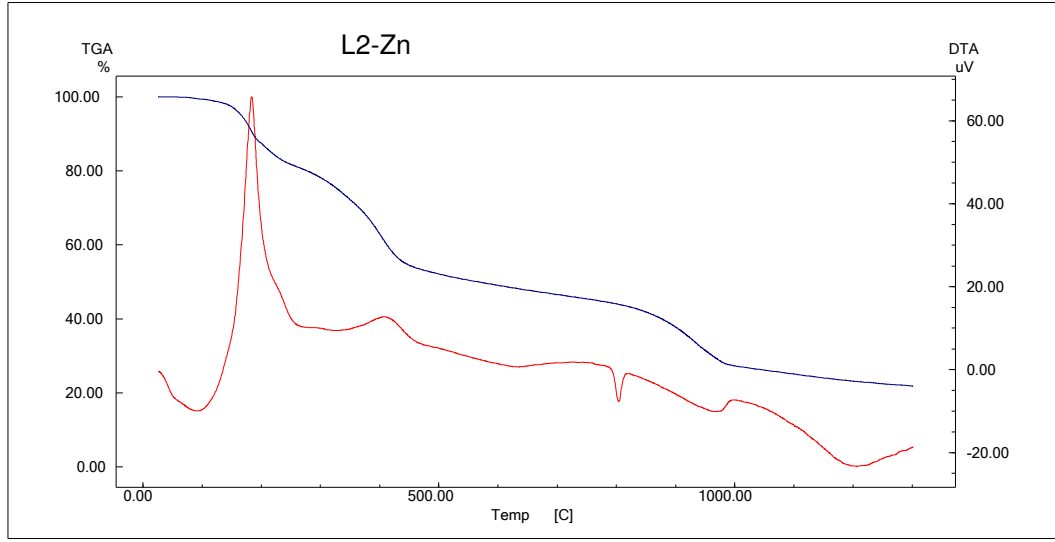


Şekil 4.47. L²H₄ ligandının Zn(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm⁻¹): $\nu(\text{N-H})$: 3208, $\nu(\text{O-H})$: 3368, $\nu(\text{H-O}\cdots\text{H})$: 1684, $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$: 3060, $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$: 2927-2851, $\nu(\text{C=N})$: 1596, $\nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}$: 1494, $\nu(\text{C-N})$: 1371, $\nu(\text{N-O})$: 1062, $\nu(\text{C}_{\text{arom}}-\text{O}-\text{C})$: 1259, $\nu(\text{m-sübs.})$: 686, $\nu(\text{M-N})$: 524, $\nu(\text{M-O})$: 450, $\nu(\text{M-H}_2\text{O})$: 847, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: —, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$: —.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): Kompleksin ¹H-NMR spektrumları net bir şekilde alınamamıştır.

Mağnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): Dia

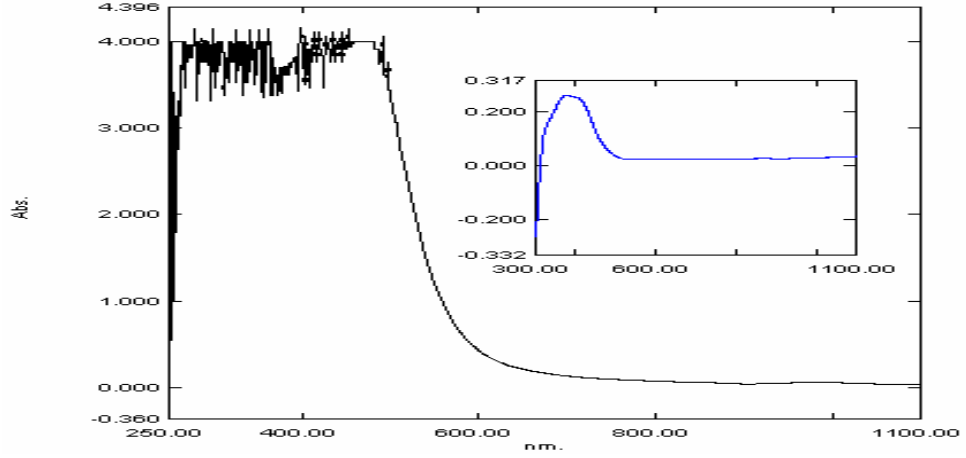


Şekil 4.48. L^2H_4 ligandının Zn(II) kompleksinin DTA-TGA termogramı

TGA: Sıcaklık(°C)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 68.75-125.00°C	1. basamak 3.49 (2.96)
125.00-231.25°C	2. basamak 15.15 (14.81)
231.25-762.50°C	3. basamak 35.34 (36.29)

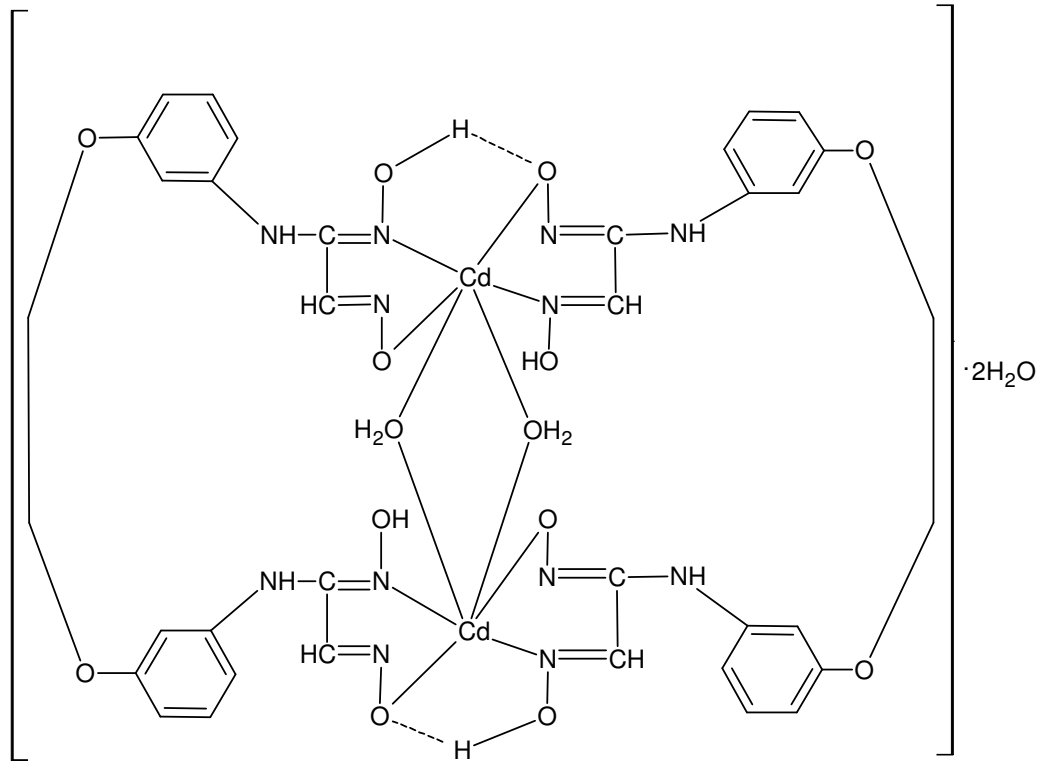
DTA: 93.75°C, 306.25°C, 631.25°C, 806.25°C, 943.75°C Endotermik, 156.25°C, 412.50°C Ekzotermik



Şekil 4.49. L^2H_4 ligandının $Zn(II)$ kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis (DMSO-DMF, nm): 380-454, $L \rightarrow M$

4.19. N,N' -[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N' -hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L^2H_4) Ligandının $Cd(II)$ Kompleksinin Karakterizasyonu

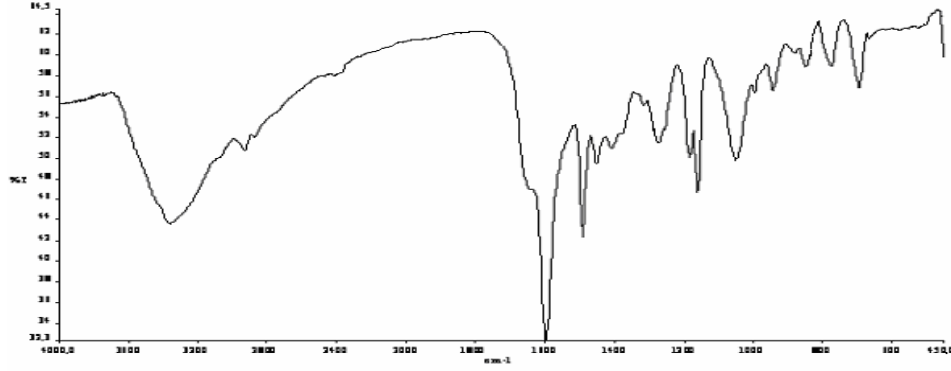


Şekil 4.50. L^2H_4 ligandının $Cd(II)$ kompleksinin yapısı

Elementel Analiz

Hesaplanan (%): C: 38.41 H: 3.94 N: 14.93

Bulunan (%): C: 38.17 H: 3.65 N: 14.62

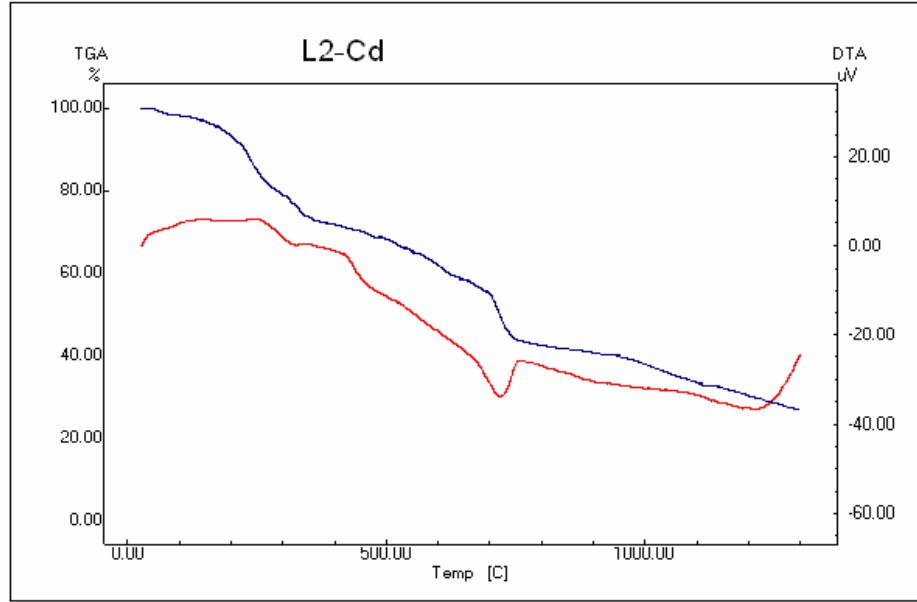


Şekil 4.51. L²H₄ ligandının Cd(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm⁻¹): $\nu(\text{N-H})$: –, $\nu(\text{O-H})$: 3367, $\nu(\text{H-O}\cdots\text{H})$: 1646, $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$: 3076, $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$: 2923-2868, $\nu(\text{C=N})$: 1599, $\nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}$: 1492, $\nu(\text{C-N})$: 1374, $\nu(\text{N-O})$: 1061, $\nu(\text{C}_{\text{arom}}\text{-O-C})$: 1260, $\nu(\text{m-sübs.})$: 696, $\nu(\text{M-N})$: 518, $\nu(\text{M-O})$: 455, $\nu(\text{M-H}_2\text{O})$: 850, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: –, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$: –.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ_{H} = 11.37, 10.82 (s, 2H, N-OH); 8.25, 8.06, 7.92, 7.54 (s, 4H, CH=N); 7.30-6.50 (m, 16H, Ar-CH); 6.37, 6.08 (dxd, 4H, C-NH); 4.42-4.02 (m, 4H, O-CH₂); 1.78-1.08 (m, 4H, Alif-CH₂); 14.75 (s, 2H, O-H $\cdots$ O).

Mağnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): Dia

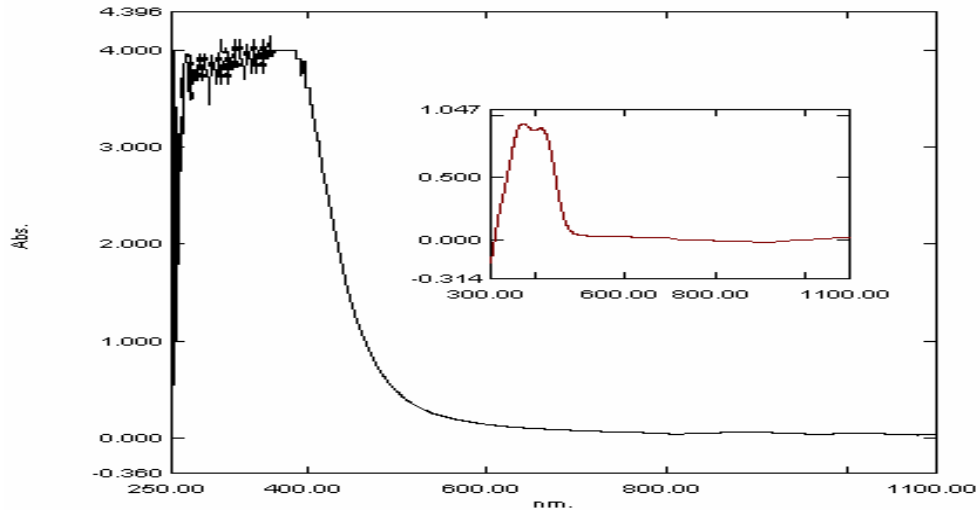


Şekil 4.52. L^2H_4 ligandının Cd(II) kompleksinin TGA-DTA termogramı

TGA: Sıcaklık(°C)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 43.70-150.00°C	1. basamak 3.20 (3.70)
150.00-368.75°C	2. basamak 13.88 (14.07)
368.75-743.75°C	3. basamak 32.38 (32.59)

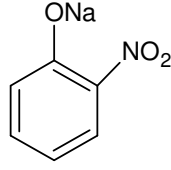
DTA: 321.88°C, 725.00°C Endotermik, 212.50°C, 325.00°C Ekzotermik



Şekil 4.53. L^2H_4 ligandının Cd(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis (DMSO-DMF, nm): 369-426, $L \rightarrow M$

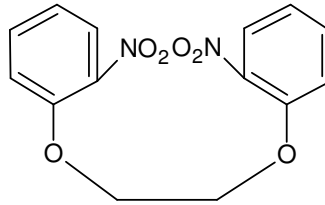
4.20. o-Nitrosodyumfenoksit'in Karakterizasyonu



Şekil 4.54. o-Nitro sodyum fenoksit'in yapısı

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C-O})$: 1141, $\nu(\text{N-O})$: 984, $\nu(\text{O-Na})$: 3302, $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$: –, $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$: 2961-2889, $\nu(\text{C-N})$: 1421, $\nu(\text{o-sübs.})$: 745.

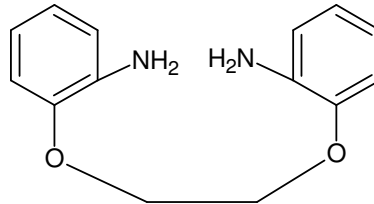
4.21. 1,2- Bis(o-nitrofenoksi)etan'ın Karakterizasyonu



Şekil 4.55. 1,2-bis(o-nitrofenoksi)etan'ın yapısı

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}_{\text{Arom.}}-\text{O-C})$: 1252, $\nu(\text{N-O})$: 1043, $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$: 3110-3030, $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$: 2958-2874, $\nu(\text{C-N})$: 1364, $\nu(\text{o-sübs.})$: 740.

4.22. 1,2- Bis(o-aminofenoksi)etan'ın Karakterizasyonu



Şekil 4.56. 1,2-bis(o-aminofenoksi)etan'ın yapısı

Elementel Analiz

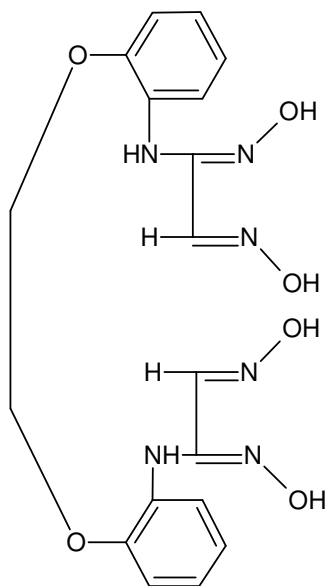
Hesaplanan (%): C: 68.83 H: 6.60 N: 11.47

Bulunan (%) : C: 68.50 H: 6.64 N: 11.37

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}_{\text{Arom.}}-\text{O}-\text{C})$: 1275, $\nu(\text{N}-\text{H})$: 3446, $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{arom.}}$: 3186-3061, $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{alif.}}$: 2950-2882, $\nu(\text{C}-\text{N})$: 1372, $\nu(\text{o-sübs.})$: 746.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6 , ppm): δ_{H} = 6.88-6.50 (m, 8H, Ar- CH); 4.28 (s, 4H, O- CH_2); 3.35 (s, 4H, - NH_2).

4.23. N,N'-[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L^3H_4) Ligandının Karakterizasyonu

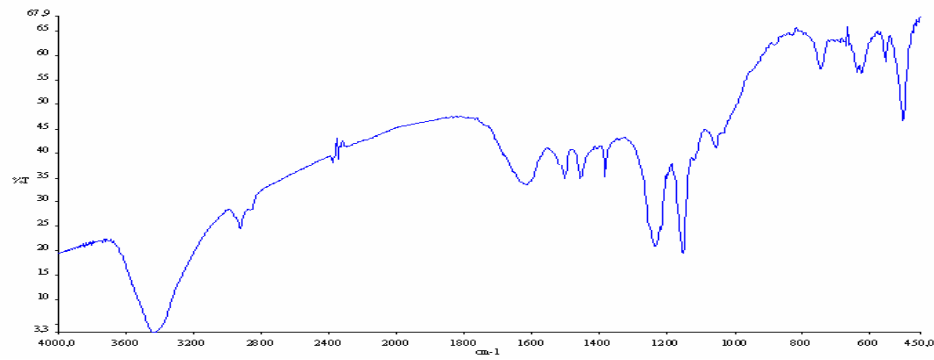


Şekil 4.57. L^3H_4 ligandının yapısı

Elementel Analiz

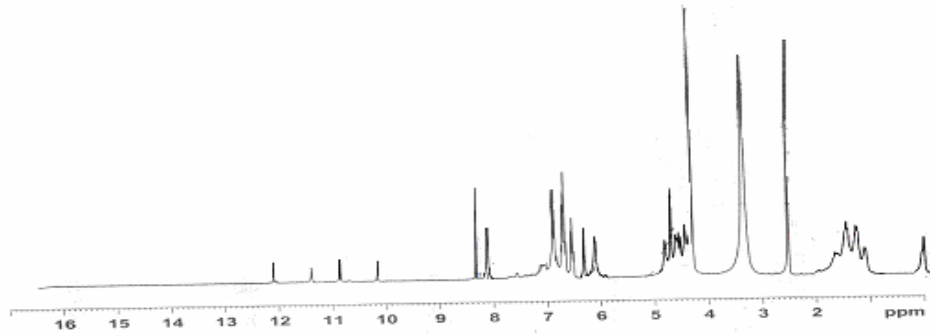
Hesaplanan (%): C: 51.92 H: 4.84 N: 20.18

Bulunan (%) : C: 51.81 H: 5.18 N: 19.84



Şekil 4.58. L³H₄ ligandının IR spektrumu

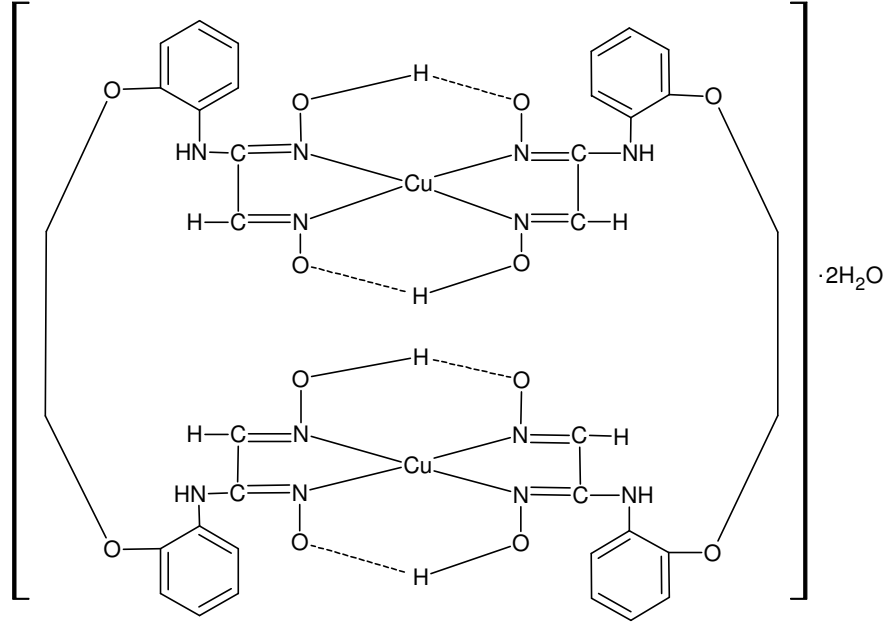
IR (KBr, cm⁻¹): $\nu(\text{N-H})$: 3247, $\nu(\text{O-H})$: 3423, $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$: 3087, $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$: 2923-2857, $\nu(\text{C=N})$: 1615, $\nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}$: 1500, $\nu(\text{C-N})$: 1382, $\nu(\text{N-O})$: 1053, $\nu(\text{C}_{\text{arom.}}-\text{O-C})$: 1248, $\nu(\text{o-sübs.})$: 690.



Şekil 4.59. L³H₄ ligandının ¹H-NMR spektrumu

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ_{H} = 12.08, 11.36, 10.82, 10.14 (s, 4H, N-OH); 8.54, 8.10 (s, 2H, CH=N); 7.21-6.67 (m, 8H, Ar-CH); 6.44, 6.19 (s, 2H, C-NH); 4.72-4.24 (m, 2H, O-CH₂); 1.79-1.12 (m, 2H, Alif-CH₂).

4.24. N,N'-[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L³H₄) Ligandının Cu(II) Kompleksinin Karakterizasyonu

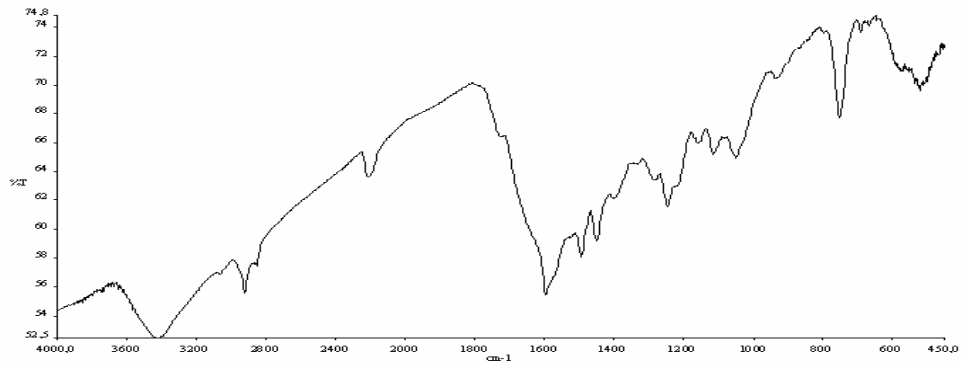


Şekil 4.60. L³H₄ ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı

Elementel Analiz

Hesaplanan (%): C: 43.59 H: 4.06 N: 16.95

Bulunan (%) : C: 43.71 H: 4.32 N: 16.59

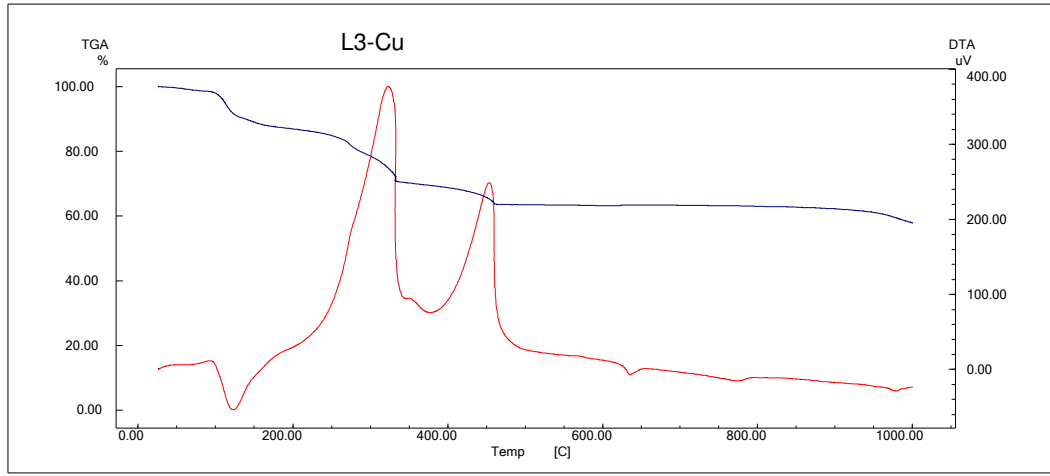


Şekil 4.61. L³H₄ ligandının Cu(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$: 3241, $\nu(\text{O-H})$: 3423, $\nu(\text{H-O}\cdots\text{H})$: 1720, $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$: 3054, $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$: 2924-2851, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$: 1597, $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{arom.}}$: 1525, $\nu(\text{C-N})$: 1396, $\nu(\text{N-O})$: 1050, $\nu(\text{C}_{\text{arom}}-\text{O}-\text{C})$: 1245, $\nu(\text{o-sübs.})$: 752, $\nu(\text{M-N})$: 522, $\nu(\text{M-O})$: –, $\nu(\text{M-H}_2\text{O})$: –, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: –, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$: –.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6 , ppm): Kompleks paramagnetik olduğundan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınamamıştır.

Mağnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): 0.93 B.M.

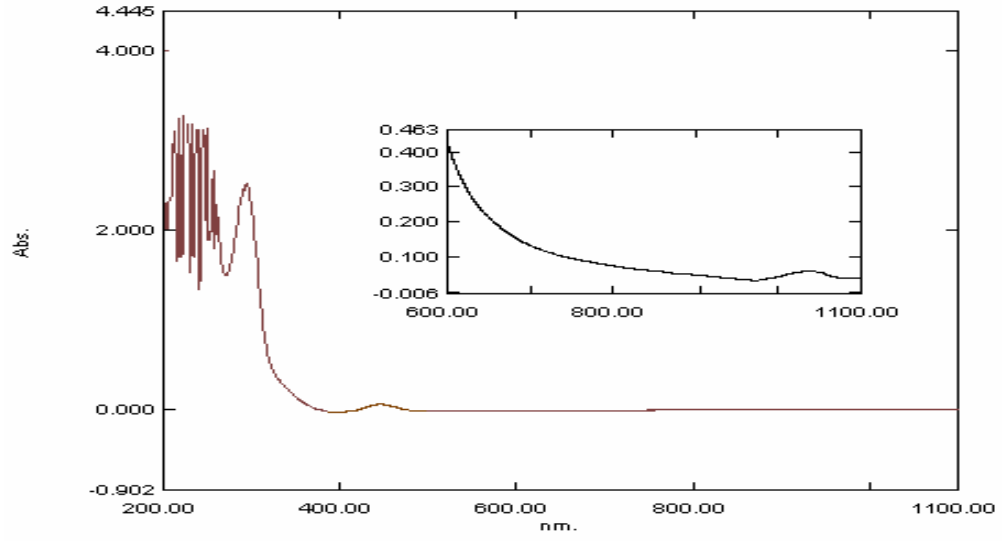


Şekil 4.62. L^3H_4 ligandının Cu(II) kompleksinin TGA-DTA termogramı

TGA: Sıcaklık(°C)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 42.86-95.24°C	1. basamak 3.64 (3.70)
95.24-266.67°C	2. basamak 12.12 (11.85)
266.67-704.76°C	3. basamak 30.71 (30.37)

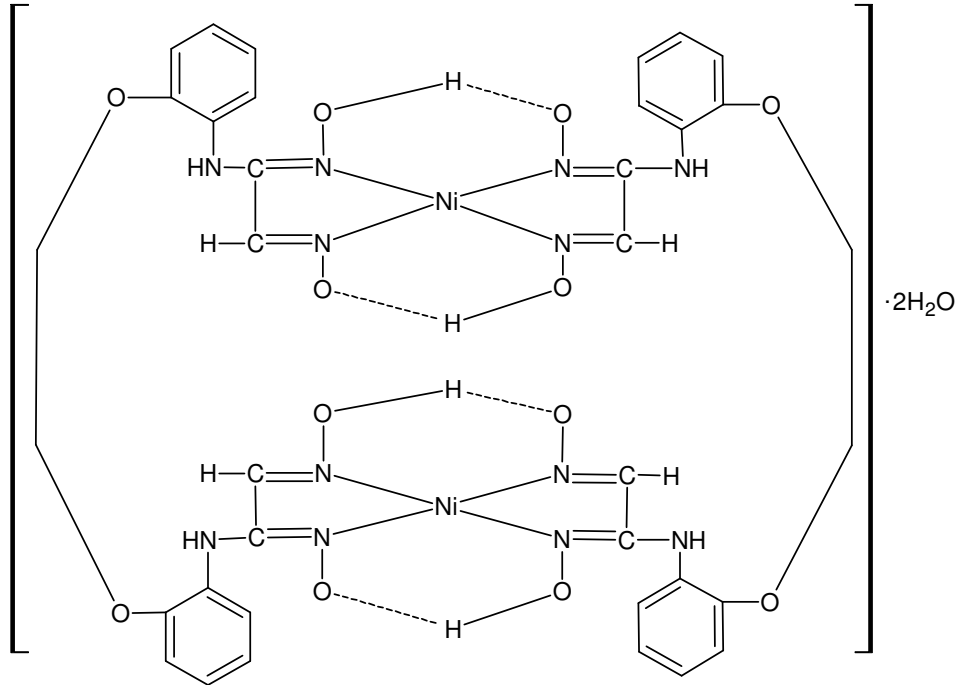
DTA: 118.18°C, 631.85°C Endotermik, 327.30°C, 363.65°C, 454.55°C Ekzotermik



Şekil 4.63. L^3H_4 ligandının Cu(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis (DMSO-DMF, nm): 439; 1045, d-d

4.25. N,N' -[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N' -hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L^3H_4) Ligandının Ni(II) Kompleksinin Karakterizasyonu

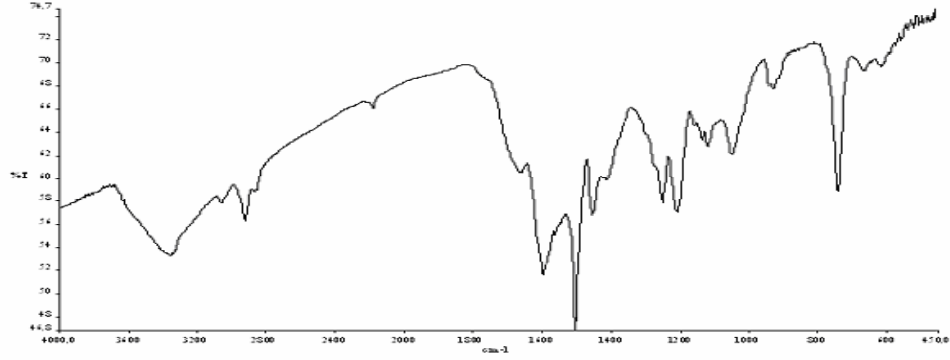


Şekil 4.64. L^3H_4 ligandının Ni(II) kompleksinin yapısı

Elementel Analiz

Hesaplanan (%): C: 44.04 H: 4.08 N: 17.13

Bulunan (%): C: 44.34 H: 4.02 N: 17.41

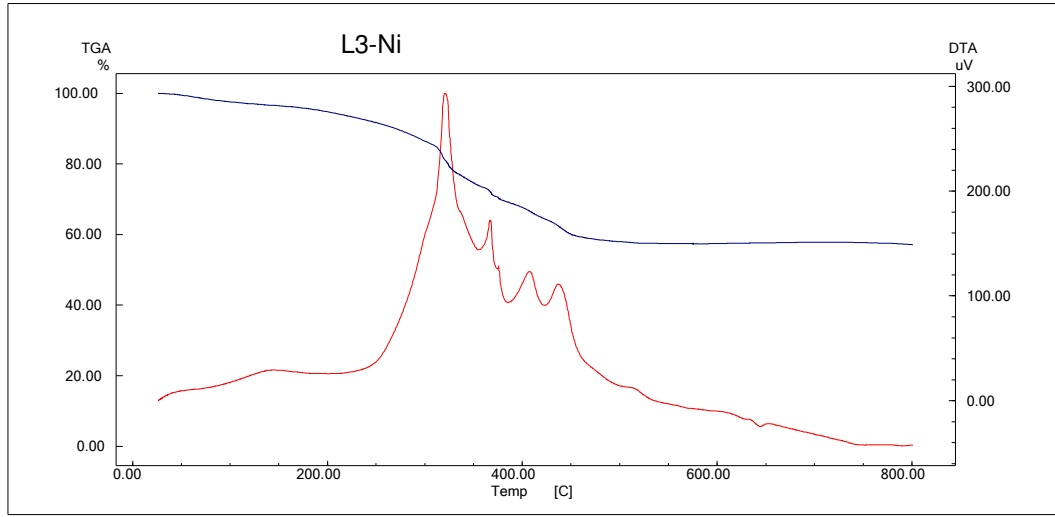


Şekil 4.65. L³H₄ ligandının Ni(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm⁻¹): $\nu(\text{N-H})$: 3363, $\nu(\text{O-H})$: 3439, $\nu(\text{H-O}\cdots\text{H})$: 1665, $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$: 3065, $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$: 2928-2868, $\nu(\text{C=N})$: 1597, $\nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}$: 1503, $\nu(\text{C-N})$: 1396, $\nu(\text{N-O})$: 1047, $\nu(\text{C}_{\text{arom.}}-\text{O-C})$: 1255, $\nu(\text{o-sübs.})$: 747, $\nu(\text{M-N})$: 525, $\nu(\text{M-O})$: –, $\nu(\text{M-H}_2\text{O})$: –, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: –, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$: –.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): Kompleks paramagnetik olduğundan ¹H-NMR spektrumu alınamamıştır.

Mağnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): 1.10 B.M.

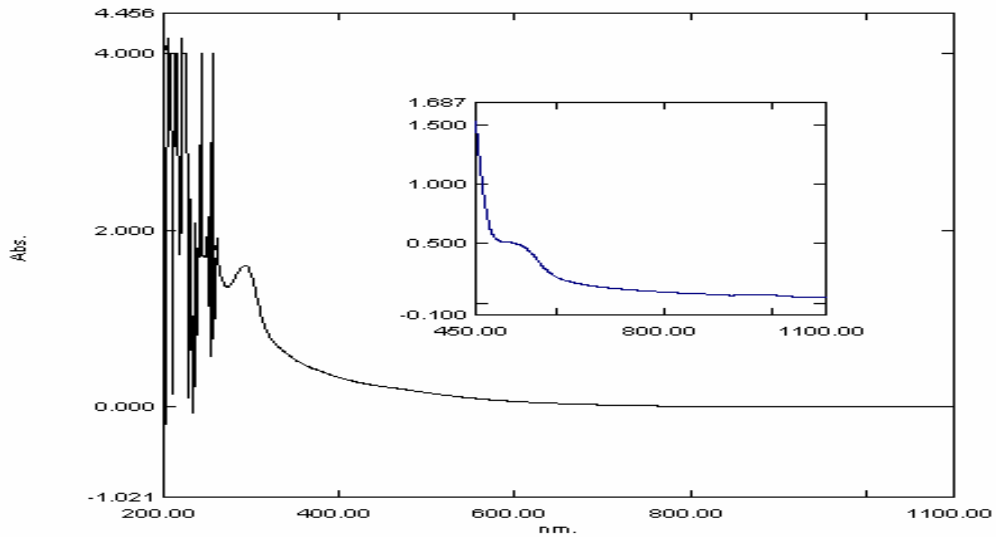


Şekil 4.66. L^3H_4 ligandının Ni(II) kompleksinin TGA-DTA termogramı

TGA: Sıcaklık(°C)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 46.15-169.23°C	1. basamak 3.67 (3.70)
169.23-323.04°C	2. basamak 12.22 (11.85)
323.04-561.52°C	3. basamak 30.99 (30.37)

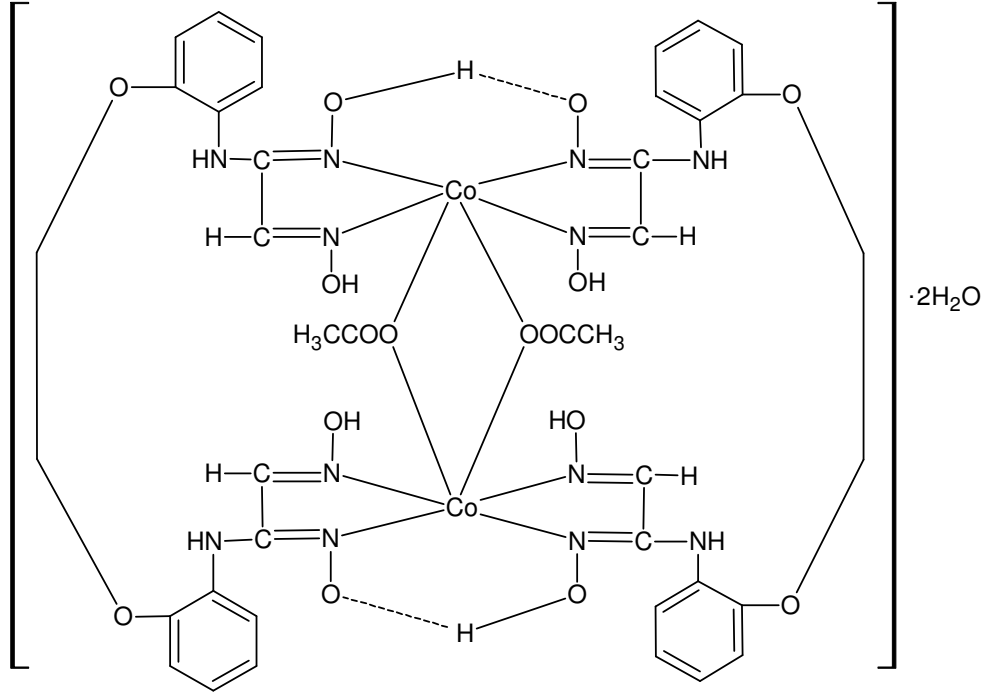
DTA: 85.71°C, 232.13°C, 646.20°C Endotermik, 321.42°C, 367.85°C, 407.69°C, 442.35°C Ektotermik



Şekil 4.67. L^3H_4 ligandının Ni(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis (DMSO-DMF, nm): 515-530, $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$

4.26. N,N'-[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L³H₄) Ligandının Co(II) Kompleksinin Karakterizasyonu

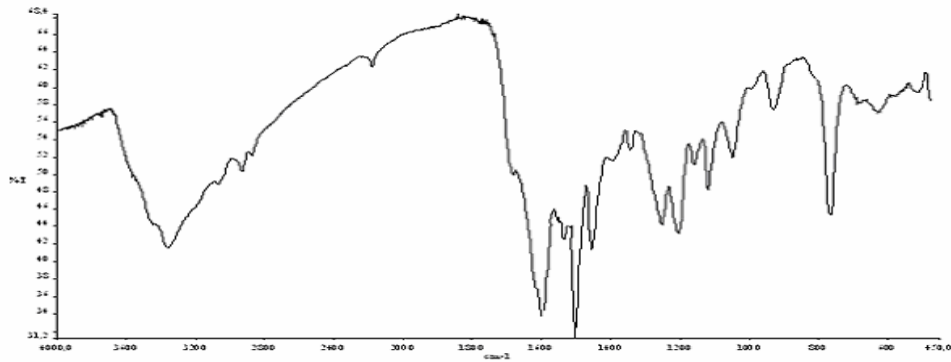


Şekil 4.68. L³H₄ ligandının Co(II) kompleksinin yapısı

Elementel Analiz

Hesaplanan (%): C: 43.57 H: 4.39 N: 15.24

Bulunan (%) : C: 43.29 H: 4.14 N: 15.02

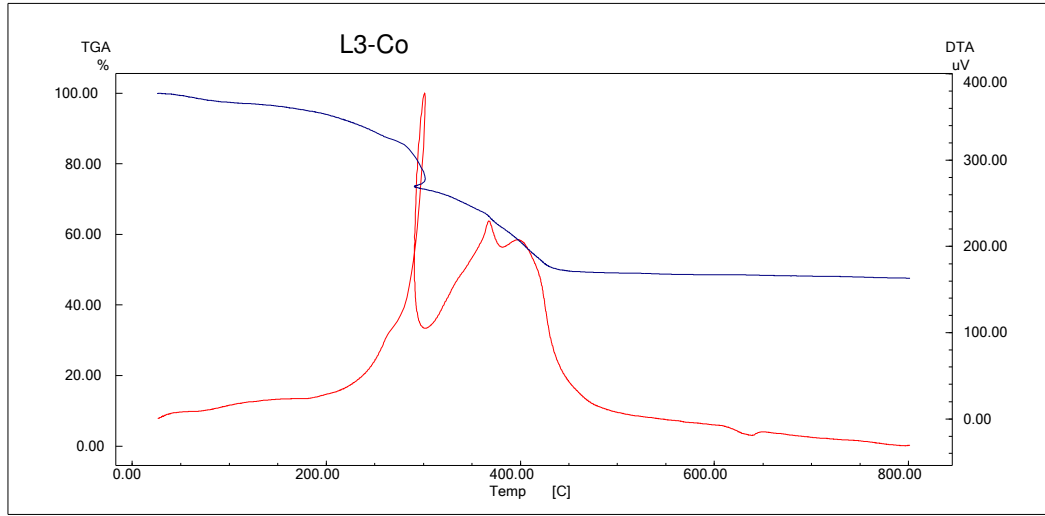


Şekil 4.69. L³H₄ ligandının Co(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$: 3208, $\nu(\text{O-H})$: 3362, $\nu(\text{H-O}\cdots\text{H})$: 1681, $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$: 3054, $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$: 2926-2862, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$: 1596, $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{arom.}}$: 1494, $\nu(\text{C-N})$: 1371, $\nu(\text{N-O})$: 1062, $\nu(\text{C}_{\text{arom}}-\text{O}-\text{C})$: 1256, $\nu(\text{o-sübs.})$: 745, $\nu(\text{M-N})$: 518, $\nu(\text{M-O})$: 458, $\nu(\text{M-H}_2\text{O})$: -, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: 1527, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$: 1342.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6 , ppm): Kompleks paramagnetik olduğundan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınamamıştır.

Mağnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): 3.66 B.M.

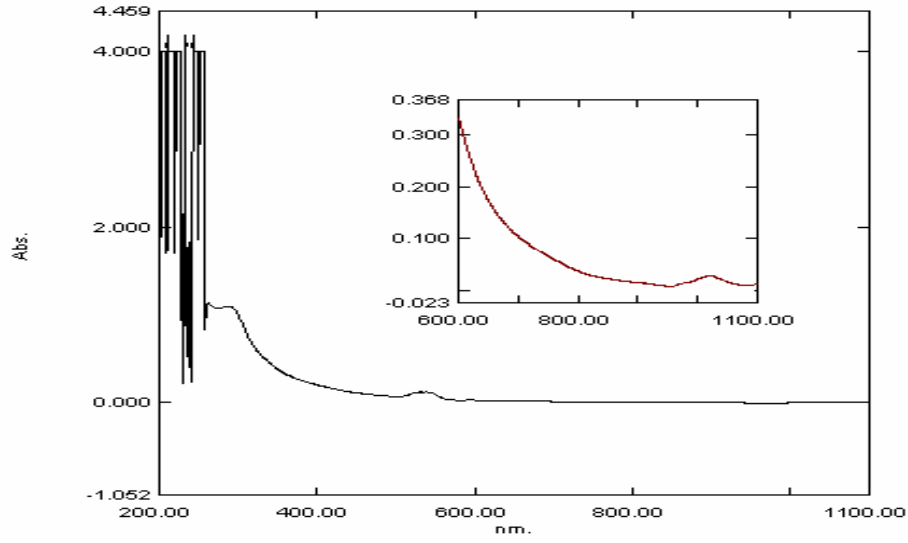


Şekil 4.70. L^3H_4 ligandının Co(II) kompleksinin DTA-TGA termogramı

TGA: Sıcaklık($^{\circ}\text{C}$)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 53.84-115.38 $^{\circ}\text{C}$	1. basamak 3.27 (2.96)
115.38-292.24 $^{\circ}\text{C}$	2. basamak 21.60 (22.22)
292.24-611.52 $^{\circ}\text{C}$	3. basamak 27.59 (26.67)

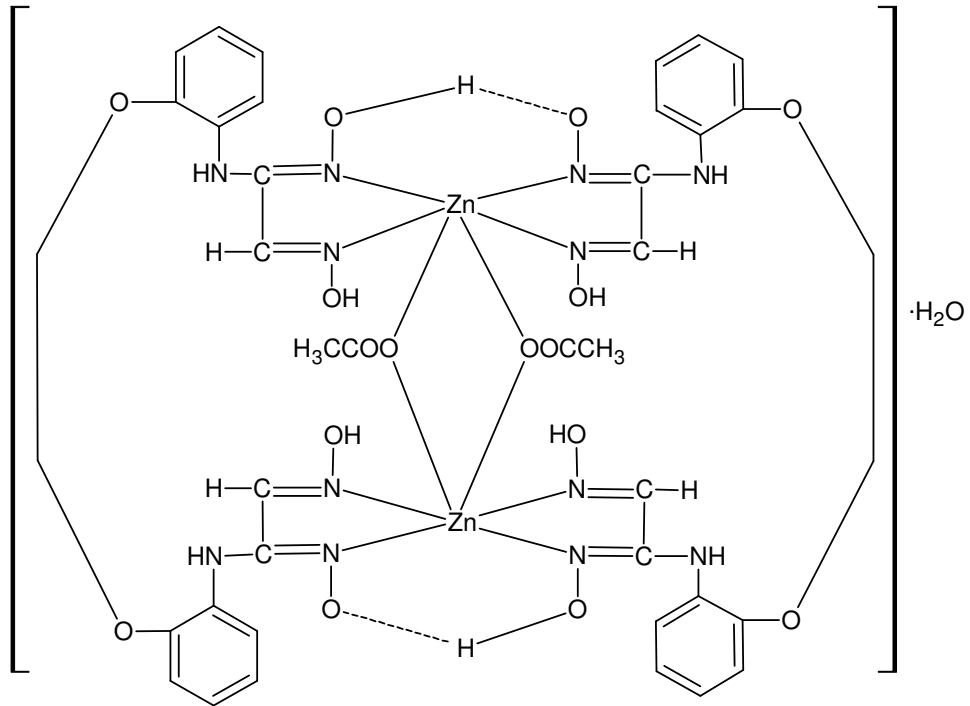
DTA: 83.08 $^{\circ}\text{C}$, 638.51 $^{\circ}\text{C}$ Endotermik, 134.62 $^{\circ}\text{C}$, 303.85 $^{\circ}\text{C}$, 369.25 $^{\circ}\text{C}$, 419.25 $^{\circ}\text{C}$
Ekzotermik



Şekil 4.71. L^3H_4 ligandının Co(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis (DMSO-DMF, nm): 545; 1082, $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}(F)$; $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}(F)$

4.27. N,N' -[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N' -hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L^3H_4) Ligandının Zn(II) Kompleksinin Karakterizasyonu

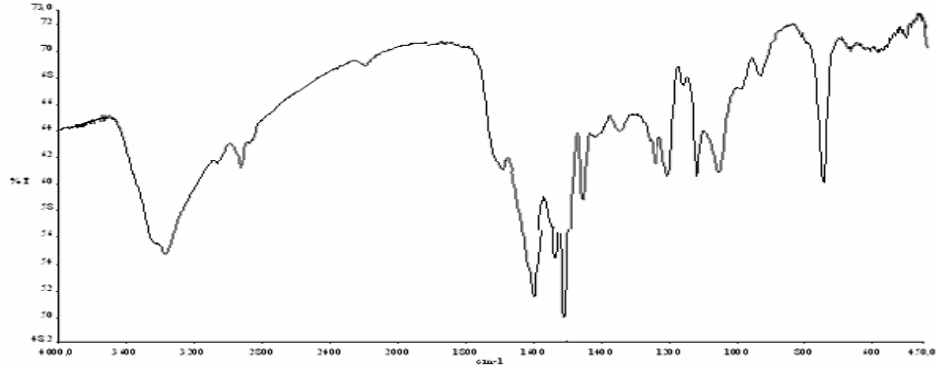


Şekil 4.72. L^3H_4 ligandının Zn(II) kompleksinin yapısı

Elementel Analiz

Hesaplanan (%): C: 43.77 H: 4.22 N: 15.31

Bulunan (%): C: 43.63 H: 4.34 N: 15.40

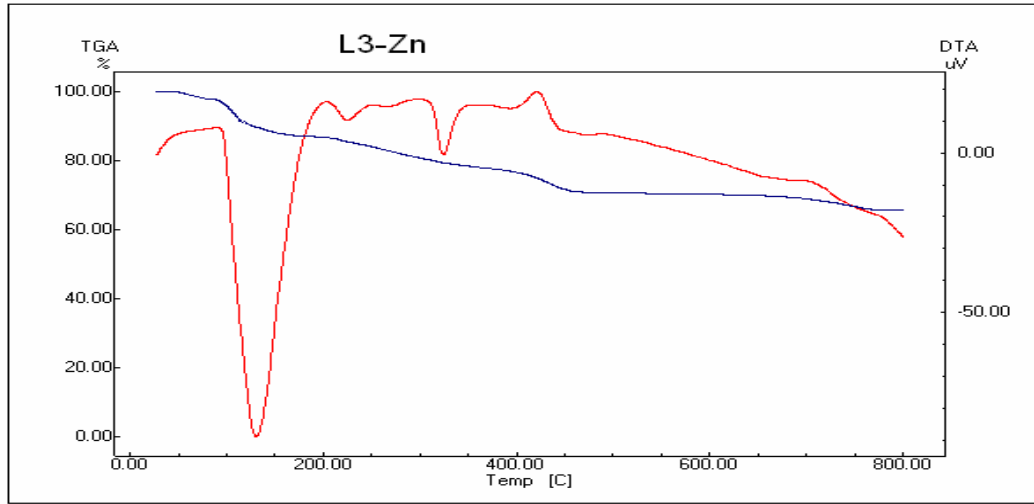


Şekil 4.73. L³H₄ ligandının Zn(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm⁻¹): $\nu(\text{N-H})$: 3376, $\nu(\text{O-H})$: 3439, $\nu(\text{H-O}\cdots\text{H})$: 1690, $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$: 3060, $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$: 2912-2862, $\nu(\text{C=N})$: 1599, $\nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}$: 1504, $\nu(\text{C-N})$: 1401, $\nu(\text{N-O})$: 1055, $\nu(\text{C}_{\text{arom}}-\text{O-C})$: 1252, $\nu(\text{o-sübs.})$: 745, $\nu(\text{M-N})$: 516, $\nu(\text{M-O})$: 455, $\nu(\text{M-H}_2\text{O})$: -, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: 1536, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$: 1347.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ_{H} = 12.12, 11.47, 10.90, 10.70 (s, 4H, N-OH); 8.80, 8.33, 8.10, 7.75 (s, 4H, CH=N); 7.30-6.70 (m, 16H, Ar-CH); 6.63, 6.49 (dxd, 4H, C-NH); 4.70-4.15 (m, 4H, O-CH₂); 1.77-1.18 (m, 4H, Alif-CH₂); 15.31 (s, 2H, O-H $\cdots$ O).

Mağnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): Dia

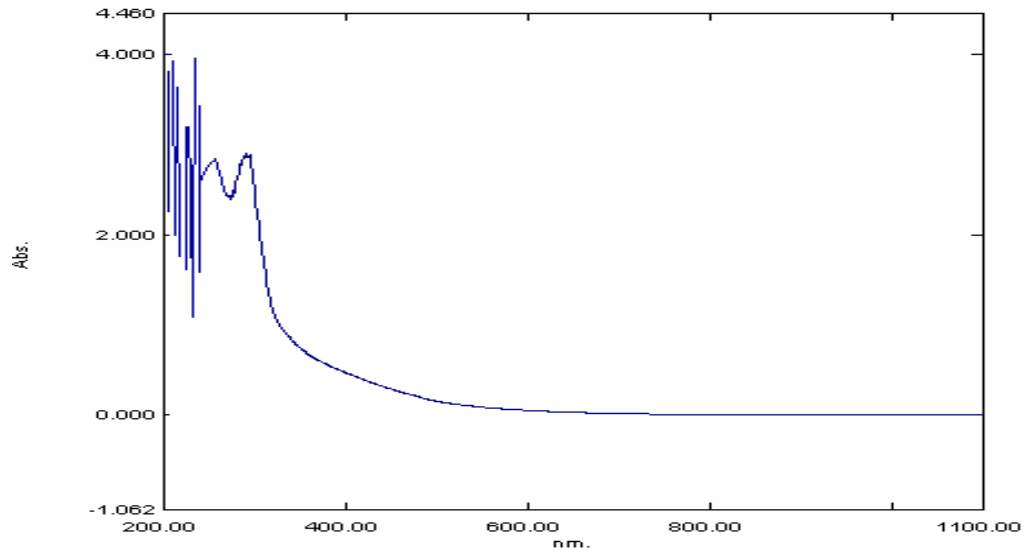


Şekil 4.74. L^3H_4 ligandının $Zn(II)$ kompleksinin DTA-TGA termogramı

TGA: Sıcaklık(°C)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 46.08-146.08°C 1. basamak 1.64 (1.48)
146.08-411.52°C 2. basamak 21.95 (21.72)

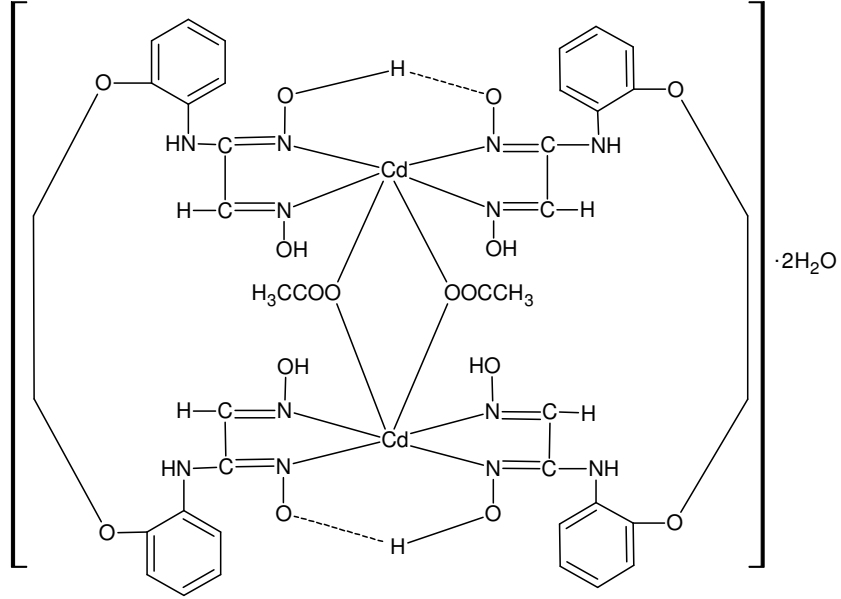
DTA: 128.88°C, 226.95°C, 284.65°C, 326.95°C Endotermik, 423.10°C Ekzotermik



Şekil 4.75. L^3H_4 ligandının $Zn(II)$ kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis (DMSO-DMF, nm): 366-454, $L \rightarrow M$

4.28. N,N'-[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L³H₄) Ligandının Cd(II) Kompleksinin Karakterizasyonu

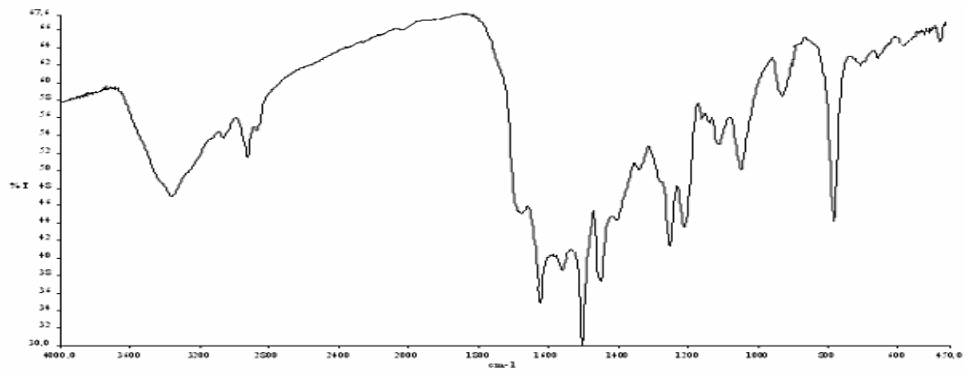


Şekil 4.76. L³H₄ ligandının Cd(II) kompleksinin yapısı

Elementel Analiz

Hesaplanan (%): C: 39.71 H: 4.00 N: 13.89

Bulunan (%): C: 39.49 H: 3.75 N: 13.63

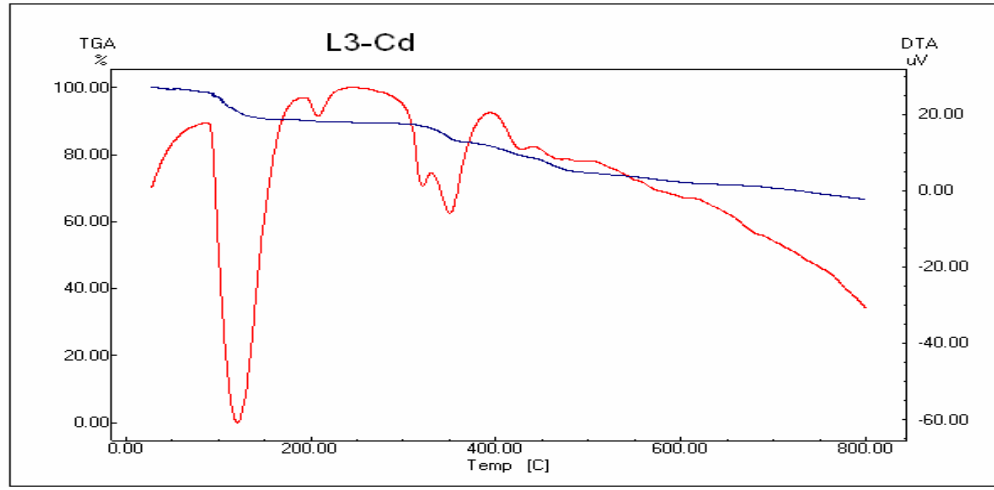


Şekil 4.77. L³H₄ ligandının Cd(II) kompleksinin IR spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$: 3241, $\nu(\text{O-H})$: 3450, $\nu(\text{H-O}\cdots\text{H})$: 1659, $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$: 3060, $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$: 2926-2868, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$: 1598, $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{arom.}}$: 1500, $\nu(\text{C-N})$: 1404, $\nu(\text{N-O})$: 1048, $\nu(\text{C}_{\text{arom}}-\text{O}-\text{C})$: 1253, $\nu(\text{o-sübs.})$: 744, $\nu(\text{M-N})$: 520, $\nu(\text{M-O})$: 458, $\nu(\text{M-H}_2\text{O})$: -, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$: 1539, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$: 1351.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6 , ppm): Kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları net bir şekilde alınamamıştır.

Mağnetik Süsseptibilite (μ_{eff}): Dia

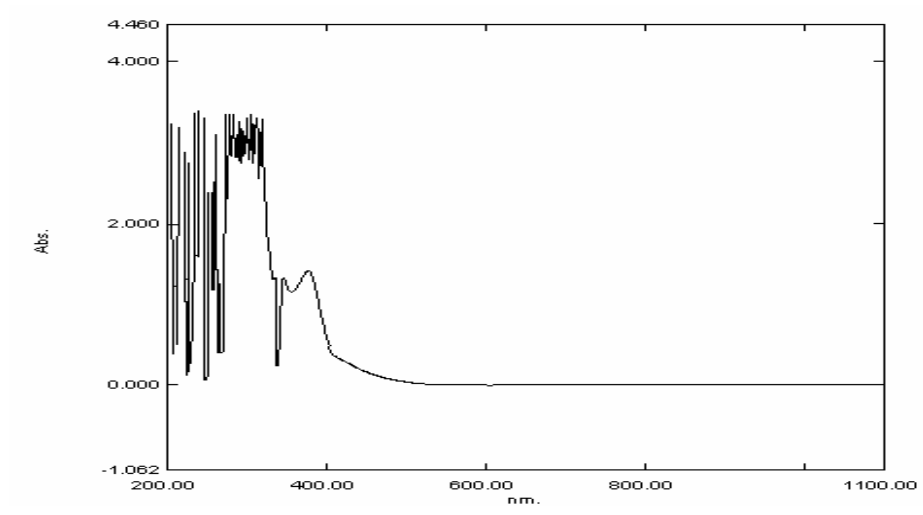


Şekil 4.78. L^3H_4 ligandının Cd(II) kompleksinin TGA-DTA termogramı

TGA: Sıcaklık($^{\circ}\text{C}$)-Kütle Kaybı (%)

Teorik(Deneysel): 23.04-134.56 $^{\circ}\text{C}$	1. basamak 2.98 (2.22)
134.56-361.52 $^{\circ}\text{C}$	2. basamak 19.70 (18.92)

DTA: 123.10 $^{\circ}\text{C}$, 207.70 $^{\circ}\text{C}$, 323.10 $^{\circ}\text{C}$, 353.85 $^{\circ}\text{C}$, 428.88 $^{\circ}\text{C}$, 457.70 $^{\circ}\text{C}$ Endotermik, 492.35 $^{\circ}\text{C}$ Ekzotermik



Şekil 4.79. L^3H_4 ligandının Cd(II) kompleksinin UV-Vis spektrumu

UV-Vis (DMSO-DMF, nm): 386-405, $L \rightarrow M$

Tablo 4.1. Ligand ve komplekslerin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları

Bileşikler	Mol Kütlesi g/mol	Renk	E.N. °C	Verim %	Hesaplanan (Bulunan) %		
					C	H	N
$C_{18}H_{20}O_6N_6$ (L^1H_4)	416.39	Sütlü kahve	150	59.80	51.92 (52.09)	4.84 (5.03)	20.18 (19.90)
$C_{40}H_{46}O_{18}N_{12}Cu_2$ [$Cu_2(L^1H_4)_2(OAc)_2$]·2H ₂ O	1109.98	Koyu kahve	78	86.00	43.28 (43.57)	4.15 (4.19)	15.15 (15.13)
$C_{40}H_{48}O_{18}N_{12}Ni_2$ [$Ni_2(L^1H_4)_2(OAc)_2$]·2H ₂ O	1104.28	Kiremit rengi	275 ^d	95.48	43.51 (43.31)	4.56 (4.42)	15.26 (14.96)
$C_{44}H_{60}O_{24}N_{12}Co_2$ [$Co_2(L^1H_4)_2(OAc)_4(H_2O)_2$]·2H ₂ O	1258.88	Koyu yeşil	280 ^d	68.77	43.21 (43.54)	4.58 (4.63)	13.75 (13.44)
$C_{40}H_{48}O_{18}N_{12}Zn_2$ [$Zn_2(L^1H_4)_2(OAc)_2$]·2H ₂ O	1115.66	Sütlü kahve	105	78.49	43.17 (43.07)	4.34 (4.42)	15.07 (14.74)
$C_{40}H_{46}O_{17}N_{12}Cd_2$ [$Cd_2(L^1H_4)_2(OAc)_2$]·H ₂ O	1191.69	Koyu kahve	130	78.34	40.32 (40.62)	3.89 (3.67)	14.10 (14.39)
$C_{18}H_{20}O_6N_6$ (L^2H_4)	416.39	Koyu sarı	110	82.77	51.92 (51.54)	4.84 (5.08)	20.18 (19.87)
$C_{36}H_{40}O_{14}N_{12}Cu_2$ [$Cu_2(L^2H_4)_2$]·2H ₂ O	991.87	Siyah	125	62.01	43.59 (43.29)	4.06 (4.11)	16.95 (16.69)
$C_{36}H_{39}O_{13.5}N_{12}Ni_2$ [$Ni_2(L^2H_4)_2$]·1.5H ₂ O	972.13	Kiremit rengi	140	98.36	44.44 (44.59)	4.01 (4.32)	17.28 (17.53)
$C_{40}H_{42}O_{16}N_{12}Co_2$ [$Co_2(L^2H_4)_2(OAc)_2$]	1064.70	Petrol mavisi	340 ^d	78.61	45.12 (45.50)	3.95 (4.16)	15.78 (15.95)
$C_{36}H_{44}O_{16}N_{12}Zn_2$ [$Zn_2(L^2H_4)_2(H_2O)_2$]·2H ₂ O	1031.59	Sarı	290 ^d	51.22	41.91 (41.76)	4.30 (4.03)	16.29 (16.51)
$C_{36}H_{44}O_{16}N_{12}Cd_2$ [$Cd_2(L^2H_4)_2(H_2O)_2$]·2H ₂ O	1125.63	Koyu sarı	240	63.47	38.41 (38.17)	3.94 (3.65)	14.93 (14.62)
$C_{18}H_{20}O_6N_6$ (L^3H_4)	416.39	Açık sarı	125	73.55	51.92 (51.81)	4.84 (5.18)	20.18 (19.84)
$C_{36}H_{40}O_{14}N_{12}Cu_2$ [$Cu_2(L^3H_4)_2$]·2H ₂ O	991.87	Siyah	275 ^d	83.27	43.59 (43.71)	4.06 (4.32)	16.95 (16.59)
$C_{36}H_{40}O_{14}N_{12}Ni_2$ [$Ni_2(L^3H_4)_2$]·2H ₂ O	982.16	Kiremit rengi	300 ^d	83.59	44.04 (44.34)	4.08 (4.02)	17.13 (17.41)
$C_{40}H_{48}O_{18}N_{12}Co_2$ [$Co_2(L^3H_4)_2(OAc)_2$]·2H ₂ O	1102.75	Petrol mavisi	285 ^d	81.64	43.57 (43.29)	4.39 (4.14)	15.24 (15.02)
$C_{40}H_{46}O_{17}N_{12}Zn_2$ [$Zn_2(L^3H_4)_2(OAc)_2$]·H ₂ O	1097.64	Koyu sarı	300 ^d	70.53	43.77 (43.63)	4.22 (4.34)	15.31 (15.40)
$C_{40}H_{48}O_{18}N_{12}Cd_2$ [$Cd_2(L^3H_4)_2(OAc)_2$]·2H ₂ O	1209.70	Sarı	310	68.75	39.71 (39.49)	4.00 (3.75)	13.89 (13.63)

d: Bozunma noktaları

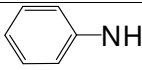
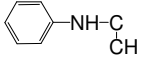
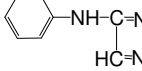
Tablo 4.2. Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin FT-IR Spektrum Değerleri

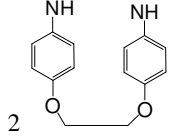
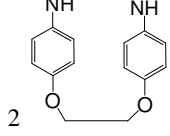
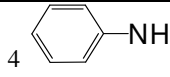
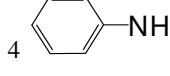
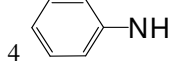
B.N	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{OH}\cdots\text{O})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu_{\text{Ar}}(\text{C-H})$	$\nu_{\text{Al}}(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{N-O})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-O})$	$\nu(\text{M-H}_2\text{O})$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{Sübs.})$
L ¹ H ₄	3400	–	3208	–	2923-2873	1670	1511	1375	1067	–	–	–	1237	–	–	825
Cu	3434	1728 w	3214	3071	2923-2868	1659	1509	1390	1063	521	458	–	1229	1536	1354	828
Ni	3412	1737 w	3247	–	2928-2873	1643-1616	1509	1382	1064	518	458	–	1227	1554	1365	829
Co	3439	–	3203	3049	2928-2862	1661-1607	1511	1366	1067	515	460	838	1240	1541	1299	826
Zn	3429	1739 w	3197	3065	2923-2862	1641-1604	1508	1375	1062	514	458	–	1243	1552	1367	828
Cd	3428	1709 w	3214	3060	2928-2873	1654-1606	1506	1372	1067	518	463	–	1237	1538	1351	827
L ² H ₄	3370	–	3203	3065	2930-2857	1593	1494	1375	1078	–	–	–	1259	–	–	690
Cu	3346	1664 w	3211	3060	2923-2862	1596	1491	1374	1061	524	466	–	1256	–	–	695
Ni	3368	1676 w	3207	3065	2927-2862	1599	1493	1371	1062	518	452	–	1267	–	–	686
Co	3362	1679 w	3208	3054	2926-2862	1596	1494	1371	1062	521	450	–	1256	1530	1344	686
Zn	3368	1684 w	3208	3060	2927-2851	1596	1494	1371	1062	524	450	847	1259	–	–	686
Cd	3367	1646 w	–	3076	2923-2868	1599	1492	1374	1061	518	455	850	1260	–	–	696
L ³ H ₄	3423	–	3247	3087	2923-2857	1615	1500	1382	1053	–	–	–	1248	–	–	746
Cu	3423	1720 w	3241	3054	2924-2851	1597	1505	1396	1050	522	–	–	1245	–	–	752
Ni	3439	1665 w	3363	3065	2928-2868	1597	1503	1396	1047	525	–	–	1255	–	–	747
Co	3450	1681 w	3359	3054	2917-2868	1598	1501	1393	1048	518	458	–	1253	1527	1342	745
Zn	3439	1690 w	3376	3060	2912-2862	1599	1504	1401	1055	516	455	–	1252	1536	1347	745
Cd	3450	1659 w	3241	3060	2926-2868	1598	1500	1404	1048	520	458	–	1253	1539	1351	744

Tablo 4.3. Sentezlenen Komplekslerin Magnetik Süsseptibilite Ölçümleri ve UV-Vis Spektrum Sonuçları

Bileşikler	μ_{eff} (B.M.)	UV-Vis	
		Liganda ait geçişler (nm)	Komplekse ait geçişler (nm)
$[\text{Cu}_2(\text{L}^1\text{H}_4)_2(\text{OAc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.31	250-300 $\pi \rightarrow \pi^*$	560 ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$
$[\text{Ni}_2(\text{L}^1\text{H}_4)_2(\text{OAc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.73	250-300; 371 $\pi \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \pi^*$	872 ${}^3\text{T}_1({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_2({}^3\text{F})$
$[\text{Co}_2(\text{L}^1\text{H}_4)_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.85	250; 311 $\pi \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \pi^*$	525; 654 ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$; ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$
$[\text{Zn}_2(\text{L}^1\text{H}_4)_2(\text{OAc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dia	263; 316 $\pi \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \pi^*$	370-430 $\text{L} \rightarrow \text{M}$
$[\text{Cd}_2(\text{L}^1\text{H}_4)_2(\text{OAc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Dia	264; 314 $\pi \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \pi^*$	368-425 $\text{L} \rightarrow \text{M}$
$[\text{Cu}_2(\text{L}^2\text{H}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dia	262-318 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	800 d-d
$[\text{Ni}_2(\text{L}^2\text{H}_4)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	Dia	267-304 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	420 ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{1g}$
$[\text{Co}_2(\text{L}^2\text{H}_4)_2(\text{OAc})_2]$	Dia	268-314 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	424; 494 ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$; ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$
$[\text{Zn}_2(\text{L}^2\text{H}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dia	268-314 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	380-454 $\text{L} \rightarrow \text{M}$
$[\text{Cd}_2(\text{L}^2\text{H}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dia	259-319 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	369-426 $\text{L} \rightarrow \text{M}$
$[\text{Cu}_2(\text{L}^3\text{H}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.93	265-319 $\pi \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \pi^*$	439-1045 d-d
$[\text{Ni}_2(\text{L}^3\text{H}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.10	269-304 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	515-530 ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{1g}$
$[\text{Co}_2(\text{L}^3\text{H}_4)_2(\text{OAc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.66	268-317 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	1082; 545 ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$; ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$
$[\text{Zn}_2(\text{L}^3\text{H}_4)_2(\text{OAc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Dia	261-310 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	366-454 $\text{L} \rightarrow \text{M}$
$[\text{Cd}_2(\text{L}^3\text{H}_4)_2(\text{OAc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dia	266-307 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	386-405 $\text{L} \rightarrow \text{M}$

Tablo 4.4. Sentezlenen Komplekslere Ait TGA-DTA Değerleri

Kompleksler ve Bozunma sonrası Kalan Ürünler	Bozunma Basamakları (°C)	% Kütle Kaybı Teorik (Deneysel)	Ayrılan Gruplar
$C_{40}H_{46}O_{18}N_{12}Cu_2$ $[Cu_2(L^1H_4)_2(OAc)_2] \cdot 2H_2O$	43.48-152.17	3.25 (2.96)	2 H ₂ O
$C_{40}H_{42}O_{16}N_{12}Cu_2$	152.17-286.96	10.82 (11.11)	2 O-CH ₂ -CH ₂ -O
$C_{36}H_{34}O_{12}N_{12}Cu_2$ $C_{12}H_{18}O_{12}N_{12}Cu_2$	286.96-765.22	27.41 (26.67)	4 
$C_{40}H_{46}O_{18}N_{12}Ni_2$ $[Ni_2(L^1H_4)_2(OAc)_2] \cdot 2H_2O$	56.52-169.57	3.38 (2.96)	2 H ₂ O
$C_{40}H_{42}O_{16}N_{12}Ni_2$	169.57-295.65	10.92 (10.37)	2 O-CH ₂ -CH ₂ -O
$C_{36}H_{34}O_{12}N_{12}Ni_2$ $C_{12}H_{14}O_{12}N_8Ni_2$	295.65-452.17	33.12 (33.33)	4 
$C_{44}H_{60}O_{24}N_{12}Co_2$ $[Co_2(L^1H_4)_2(OAc)_4(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$	30.43-108.69	2.95 (2.96)	2 H ₂ O
$C_{40}H_{56}O_{22}N_{12}Co_2$	108.69-286.96	12.59 (12.77)	2 H ₂ O ve 2 O-CH ₂ -CH ₂ -O
$C_{36}H_{44}O_{16}N_{12}Co_2$ $C_{12}H_{28}O_{16}N_{12}Co_2$	286.96-460.87	24.88 (24.44)	4 
$C_{40}H_{48}O_{18}N_{12}Zn_2$ $[Zn_2(L^1H_4)_2(OAc)_2] \cdot 2H_2O$	60.87-178.26	3.24 (2.96)	2 H ₂ O
$C_{40}H_{44}O_{16}N_{12}Zn_2$	178.26-296.65	10.76 (11.11)	2 O-CH ₂ -CH ₂ -O
$C_{36}H_{36}O_{12}N_{12}Zn_2$ $H_6O_8N_8Zn_2$	296.65-452.17	52.34 (52.59)	2 CH ₃ COO ⁻ ve 4 
$C_{40}H_{46}O_{17}N_{12}Cd_2$ $[Cd_2(L^1H_4)_2(OAc)_2] \cdot H_2O$	65.22-113.04	1.52 (1.48)	1 H ₂ O
$C_{40}H_{44}O_{16}N_{12}Cd_2$	113.04-239.13	10.10 (9.63)	2 O-CH ₂ -CH ₂ -O
$C_{36}H_{36}O_{12}N_{12}Cd_2$ $H_6O_8Cd_2$	239.13-430.43	58.42 (58.52)	2 CH ₃ COO ⁻ ve 4 

$C_{36}H_{40}O_{14}N_{12}Cu_2$ [Cu ₂ (L ² H ₄) ₂]·2H ₂ O	43.75-168.75	3.64 (3.70)	2 H ₂ O
$C_{36}H_{36}O_{12}N_{12}Cu_2$ $C_8H_8O_8N_8Cu_2$	168.75-581.25	48.89 (48.15)	
$C_{36}H_{39}O_{13.5}N_{12}Ni_2$ [Ni ₂ (L ² H ₄) ₂]·1.5H ₂ O	25-137.5	2.78 (2.96)	1.5 H ₂ O
$C_{36}H_{36}O_{12}N_{12}Ni_2$ $C_8H_8O_8N_8Ni_2$	—	—	
$C_{40}H_{42}O_{16}N_{12}Co_2$ [Co ₂ (L ² H ₄) ₂ (OAc) ₂]	37.56-118.75	—	Kütle kaybı yok
$C_{40}H_{42}O_{16}N_{12}Co_2$	118.75-362.5	11.27 (11.11)	2 O-CH ₂ -CH ₂ -O
$C_{36}H_{30}O_{10}N_{12}Co_2$ $C_{12}H_{10}O_{10}N_8Co_2$	362.5-912.5	37.06 (37.77)	
$C_{36}H_{44}O_{16}N_{12}Zn_2$ [Zn ₂ (L ² H ₄) ₂ (H ₂ O) ₂]·2H ₂ O	68.75-125.0	3.49 (2.96)	2 H ₂ O
$C_{36}H_{40}O_{14}N_{12}Zn_2$	125.0-231.25	15.15 (14.81)	2 H ₂ O ve 2 O-CH ₂ -CH ₂ -O
$C_{32}H_{28}O_8N_{12}Zn_2$ $C_8H_8O_8N_8Zn_2$	231.25-762.5	35.34 (36.29)	
$C_{36}H_{44}O_{16}N_{12}Cd_2$ [Cd ₂ (L ² H ₄) ₂ (H ₂ O) ₂]·2H ₂ O	43.7-150.0	3.20 (3.70)	2 H ₂ O
$C_{36}H_{40}O_{14}N_{12}Cd_2$	150.0-368.75	13.88 (14.07)	2 H ₂ O ve 2 O-CH ₂ -CH ₂ -O
$C_{32}H_{28}O_8N_{12}Cd_2$ $C_8H_8O_8N_8Cd_2$	368.75-743.75	32.38 (32.59)	
$C_{36}H_{40}O_{14}N_{12}Cu_2$ [Cu ₂ (L ³ H ₄) ₂]·2H ₂ O	42.86-95.24	3.64 (3.70)	2 H ₂ O
$C_{36}H_{36}O_{12}N_{12}Cu_2$	95.24-266.67	12.12 (11.85)	2 O-CH ₂ -CH ₂ -O
$C_{32}H_{28}O_8N_{12}Cu_2$ $C_8H_{12}O_8N_{12}Cu_2$	266.67-704.76	30.71 (30.37)	
$C_{36}H_{40}O_{14}N_{12}Ni_2$ [Ni ₂ (L ³ H ₄) ₂]·2H ₂ O	46.15-169.23	3.67 (3.70)	2 H ₂ O
$C_{36}H_{36}O_{12}N_{12}Ni_2$	169.23-323.04	12.22 (11.85)	2 O-CH ₂ -CH ₂ -O

$C_{32}H_{28}O_8N_{12}Ni_2$ $C_8H_{12}O_8N_{12}Ni_2$	323.04-561.52	30.99 (30.37)	4 
$C_{40}H_{48}O_{18}N_{12}Co_2$ $[Co_2(L^3H_4)_2(OAc)_2] \cdot 2H_2O$	53.84-115.38	3.27 (2.96)	2 H_2O
$C_{40}H_{44}O_{16}N_{12}Co_2$	115.38-292.24	21.60 (22.22)	2 O-CH ₂ -CH ₂ -O ve 2 CH ₃ COO ⁻
$C_{32}H_{30}O_8N_{12}Co_2$ $C_{16}H_{28}O_{16}N_{12}Co$	292.24-611.52	27.59 (26.67)	4 
$C_{40}H_{46}O_{17}N_{12}Zn_2$ $[Zn_2(L^3H_4)_2(OAc)_2] \cdot H_2O$	46.08-146.08	1.64 (1.48)	1 H_2O
$C_{40}H_{44}O_{16}N_{12}Zn_2$ $C_{32}H_{30}O_8N_{12}Zn_2$	146.08-411.52	21.95 (21.72)	2 O-CH ₂ -CH ₂ -O ve 2 CH ₃ COO ⁻
$C_{40}H_{48}O_{18}N_{12}Cd_2$ $[Cd_2(L^3H_4)_2(OAc)_2] \cdot 2H_2O$	23.04-134.56	2.98 (2.22)	2 H_2O
$C_{40}H_{44}O_{16}N_{12}Cd_2$ $C_{32}H_{30}O_8N_{12}Cd_2$	134.56-361.52	19.70 (18.92)	2 O-CH ₂ -CH ₂ -O ve 2 CH ₃ COO ⁻

Tablo 4.5. Sentezlenen ligandlara ait ^1H -NMR değerleri

Ligand	O-H	N-H	C-H(Ar.)	HC=N	-CH ₂	O-CH ₂
L^1H_4	10.75,10.50, 10.38, 10.25 (4H, s)	5.75, 5.44 (2H, s)	7.12-6.50 (8H, m)	8.75, 8.31 (2H, s)	1.75-1.12 (2H, m)	4.62-4.08 (2H, m)
L^2H_4	11.92,11.45, 10.89, 10.07 (4H, s)	6.49, 6.11 (2H, s)	7.32-6.76 (8H, m)	8.27, 7.96 (2H, s)	1.88-1.18 (2H, m)	4.27-4.15 (2H, m)
L^3H_4	12.08,11.36, 10.82, 10.14 (4H, s)	6.44, 6.19 (4H, s)	7.21-6.67 (8H, m)	8.54, 8.13 (2H, s)	1.79-1.12 (2H, m)	4.72-4.24 (2H, m)

5. TARTIŞMA

Yapısında hem amin hem de oksim içiren ligandlar ve onların komplekslerinin sentezlenmesi amacı ile yapılan, literatürde kaydı bulunan 11 bileşik, literatürde kaydı bulunmayan 3 yeni ligand ve bunların beşer metal kompleksi olmak üzere 29 bileşik elde edilmiştir. *Anti*-klorogliksim, o, m, p diamin bileşikleriyle reaksiyona sokularak üç yeni amino *vic*-dioksim ligandları elde edilmiştir. Bu L^1H_4 , L^2H_4 ve L^3H_4 ligandları literatürde belirtildiği şekilde sentezlenmiştir. Analitik ve deneysel sonuçlar literatür ile uyum içindedir.

Elde edilen üç yeni ligandın (L^1H_4 , L^2H_4 ve L^3H_4) her biri beş basamakta elde edilmiştir. Elde ediliş basamakları detaylı olarak önceki bölümlerde açıklanmıştır.

Bu üç yeni ligandın Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Cd(II) asetat tuzları ile kompleksleri sentezlenmiştir. Ligandların ve komplekslerin yapıları; FT-IR, ^1H -NMR, UV-Vis, TGA-DTA, elementel analiz ve magnetik susseptibilite teknikleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak ligandlar ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.

5.1. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen yeni üç ligand ve bu ligandlara ait komplekslerin IR spektrum değerlendirilmesi aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

Oksimlerde serbest OH; $3600-3500\text{ cm}^{-1}$ 'de, O-H gerilmesi eğer O-H-X (X= Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Cd(II)) bağı oluşmuş ise daha düşük frekansta, $1670-1593\text{ cm}^{-1}$ 'de C=N gerilmesi (halkalı olması nedeniyle karbonil bileşikler gibi şiddetli), $1081-1047\text{ cm}^{-1}$ 'de N-O gerilmesine ait pikler görülmektedir [87].

L^1H_4 , L^2H_4 ve L^3H_4 ligandlarında dört ayrı C=N grubu bulunmaktadır. Bunların hepsi oksim (C=N-OH) grubu bulunduran $\nu(C=N)$ yapılarıdır.

L^1H_4 ligandında oksim grubunun C=N gerilmesi 1670 cm^{-1} 'de keskin bir pik halinde, Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinde ise oksim grubuna ait C=N gerilimi $1661-1641\text{ cm}^{-1}$ aralığında, azometin grubuna ait C=N gerilimi de $1616-1604\text{ cm}^{-1}$ aralığında iki ayrı keskin pikin ortaya çıkması, C=N gruplarındaki azot atomlarından birinin metal iyonu ile koordinasyona girdiğini, diğerinin ise koordinasyona girmediğini göstermektedir. Kompleks oluşumunda piklerin zayıf alana kayması, metal iyonlarının azot atomu üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir [88-93].

L^2H_4 ligandına ait C=N gerilme titreşimleri ile komplekslerine ait C=N gerilme titreşimleri arasında belirgin bir kayma gözlenmemektedir. Bu durum ise liganda ait oksim gruplarının merkez atomuna bağlanmasının sadece azot atomu üzerinden değil, oksijen atomu üzerinden de olduğunu göstermektedir [94].

Azometin ($>C=N-$) grubuna karşılık gelen ve L^1H_4 ve L^3H_4 ligandlarında 1670 ve 1615 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin, bu ligandların komplekslerinde $15-25\text{ cm}^{-1}$ kadar düşük alana kayması komplekslerin azot atomları üzerinden koordinasyona katıldığını göstermektedir [94,95].

Ligandlarda O-H gerilmesine ait pikler $3423-3370\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş bandlar halinde gözlenmiştir. Ligandların IR spektrumları incelendiğinde O-H ve N-H gerilme titreşimlerinin $3450-3197\text{ cm}^{-1}$ aralığında birbirini örterek geniş bir band olarak gözlenmiştir. L^1H_4 ve L^3H_4 ligandlarının metal komplekslerinde O-H piklerinin $3450-3412\text{ cm}^{-1}$ 'e kaydığı görülmüştür [88,90,96-98]. Yine L^3H_4 ligandının Cu ve Ni kompleksi haricindeki diğer kompleksleri ile L^1H_4 ve L^2H_4 ligandlarının bütün komplekslerine ait IR spektrumları incelendiğinde, $3450-3412\text{ cm}^{-1}$ aralığında O-H gerilmesine ait piklerin N-H gerilme titreşimlerinden ayrı olarak belirgin bir şekilde gözlenmesi, bu komplekslerde köprü hidrojen bağı ile birlikte serbest halde bulunan oksim O-H'lerinin varlığına bir delil olarak gösterilebilir. Aynı zamanda bu komplekslerin ^1H -NMR spektrumlarında da hidrojen köprülerine ait protonların kimyasal kaymalarıyla beraber singlet halinde serbest halde bulunan oksim O-H protonlarına ait kaymaların da bulunması önerdiğimiz yapıları destekler niteliktedir. Bu durumda L^3H_4 ligandının Cu ve Ni kompleksleri haricindeki bütün komplekslerde hem O-H...O hem de serbest oksim OH gruplarının bulunduğu söylenebilir [73,94].

Komplekslerde, O-H...O gerilme titreşimlerine ait 1720 cm^{-1} civarında bandların gözlenmemesi hidrojen köprülerinin oluşmadığını, gözlenmesi ise oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca L^1H_4 ligandının Co kompleksi haricindeki bütün komplekslerde $1739-1646\text{ cm}^{-1}$ aralığında O-H...O gerilme titreşimlerinin gözlenmesi bu komplekslerimizin yapılarında hidrojen köprülerin oluştuğunu doğrulamaktadır [93].

L^1H_4 ve L^3H_4 ligandlarında N-O gerilme titreşimleri $1067-1053\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenmektedir. Bu ligandların komplekslerin ise N-O bandlarında fazla bir değişiklik gözlenmemektedir. Bu sonuçlar ışığında komplekslerin *anti*-formunda, metallerin de azot atomu üzerinden koordinasyona katıldığını doğrulamaktadır [98]. L^2H_4 ligandına ait N-O gerilme titreşimi ise 1078 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Bu liganda ait bütün komplekslerde N-O titreşimine ait piklerde liganda göre yaklaşık $16-17\text{ cm}^{-1}$ kadar düşük frekansa kayma gözlenmesi, metal iyonlarının azot atomu ile beraber oksijen atomları üzerinden de

koordinasyona katıldığına ve önerdiğimiz kompleks yapılarının doğruluğuna işaret etmektedir [13,68,73].

FT-IR spektrumlarında 3363-3203, 3087-3049, 2930-2851, 1670-1577 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pikler sırasıyla N-H, (C-H)_{Arom.}, (C-H)_{Alif.} ve C=C gerilme titreşimlerine aittir. Bu bağlar kompleks oluşumunda, birinci derecede etkilenmedikleri için, ligand ve kompleks bandları yaklaşık aynı bölgede çıkmakta veya merkez atomuna bağlı olarak çok az kayma görülmektedir. Aromatik ya da alifatik olsun C-H grupları koordinasyona katılmadıklarından çok fazla bir kayma beklemememiz gerekir [91,94].

Komplekslerde metal-heteroatom bağlarına ait IR bandlarının dağılım aralığı metal-azot (M-N) bağları için titreşim bandları 514-525 cm^{-1} 'de, metal-oksijen (M-O) bağları için 450-466 cm^{-1} 'de, asimetrik metal-asetat (M-OAc) bağları için 1554-1527 cm^{-1} 'de ve simetrik metal-asetat (M-OAc) bağları için ise 1367-1342 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu piklerin ligand IR'lerinde görülmeyip komplekslerde ortaya çıkması metal atomlarının azot ve oksijen atomu üzerinden bağlandığını ayrıca asetatlarında koordinasyona girdiğini göstermektedir [90-93,97,100,101].

Ligandlarda N-H grubuna ait titreşim bandları 3247-3203 cm^{-1} arasında gözlenirken (bu pikler L^3H_4 ligandında O-H gerilme titreşimleri tarafından kapatılmıştır) komplekslerde 3376-3197 cm^{-1} aralığında çeşitli değerlerde ortaya çıkmıştır [99,101].

$[\text{Co}_2(\text{L}^1\text{H}_4)_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}_2(\text{L}^2\text{H}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cd}_2(\text{L}^2\text{H}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde, metale koordine bağlı su molekülüne ait M-H₂O piki sırasıyla 838, 847 ve 850 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. IR bandlarında gözlenen bu değerler, koordine su moleküllerinin metal iyonuna doğrudan bağlı ve koordinasyon küresi içinde olduğunun bir delili olarak gösterilebilir [102]. Ayrıca aynı kompleksler için diğer komplekslerden farklı olarak IR spektrumlarında sırasıyla 2240, 2258 ve 2232 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise yapılarında bulunan su moleküllerinin köprü şeklinde bağlandığını açıklamaktadır [103].

CH_3COOH 'da 1720 cm^{-1} 'de gözlenen C=O bandı, asetat tuzlarında yaklaşık 1609-1550 cm^{-1} 'de asimetrik gerilme titreşimi ve 1453-1427 cm^{-1} 'de simetrik gerilme titreşimi olarak gözlenirken komplekslerde 1554-1527 cm^{-1} 'de asimetrik gerilme titreşimi ve 1367-1342 cm^{-1} 'de de simetrik gerilme titreşimi olarak gözlenmiştir. Düşük enerjiye kayma ile sonuçlanan bu durum, asetatin komplekslere bağlanmasıyla asetik asit yapısındaki C=O bağının kompleks yapısında zayıflamasından ileri gelmektedir [104-107].

L^1H_4 ligandına ait bütün kompleksler ve L^3H_4 ligandına ait Co(II) kompleksi 4 mol, Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri yapılarında 2 mol CH_3COO^- iyonu içermektedirler. Bu komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde $[\text{Co}_2(\text{L}^1\text{H}_4)_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi hariç diğer komplekslerin $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ ve $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ piklerin frekansları arasındaki farkın $\Delta\nu = 182-189 \text{ cm}^{-1}$

aralığında gözlenmesi CH_3COO^- grubunun yapılara köprü olarak bağlandığına işaret etmektedir [108-111]. $[\text{Co}_2(\text{L}^1\text{H}_4)_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde ise bu fark $\Delta\nu = 242 \text{ cm}^{-1}$ civarındadır. Bu durumda CH_3COO^- iyonlarının bu komplekse monodentat olarak bağlandığı söylenebilir [103,108,110,111].

5.2. Magnetik Süsseptibilite ve UV-Vis Bulgularının Değerlendirilmesi

Magnetik süsseptibilite ölçümleri komplekslerin geometrik yapıları hakkında bilgi vermektedir. Komplekslere ait magnetik süsseptibilite ölçümleri ve UV-Vis spektrum sonuçları aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

L^1H_4 , L^2H_4 ve L^3H_4 ligandlarının UV-Vis spektrumları incelendiğinde 270-320 nm aralığında benzen halkası ve azometin ($\text{C}=\text{N}$) grubundaki çift bağlara ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmiştir. Yine ligandlarımızda 350-400 nm aralığında gözlenen bandlar ise yapılarda bulunan azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektronların $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bu $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri komplekslerin elektronik spektrumlarında kısa dalga boylarına kaydığı izlenmiştir. Bu düşük enerji bölgesine kayma ligandın metal ile koordinasyona girdiğini göstermektedir. Ligand ve komplekslerin hepsi DMSO-DMF karışımı içerisinde çözülmüştür.

$[\text{Cu}_2(\text{L}^1\text{H}_4)_2(\text{OAc})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin Gouy Metodu ile yapılan magnetik süsseptibilite analizi sonucunda μ_{eff} değeri 0.31 B.M olarak tesbit edilmiştir. Magnetik değerinin düşük çıkmasının nedeni, moleküller arası etkileşimlerden ve/veya $\text{Cu}(\text{II})$ iyonları arasındaki güçlü anti-ferromagnetik etkileşimden kaynaklanmaktadır [11,113]. Komplekse ait UV-Vis geçişleri incelendiğinde 560 nm'de yayvan bir band gözlenmiştir. Bu band ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ geçiştir ve oktahedral yapıyı göstermektedir. $\text{Cu}(\text{II})$ komplekslerinde 250-300 nm aralığında çift bağlardan kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri UV-Vis spektrumunda gözlenmiştir [114].

$[\text{Ni}_2(\text{L}^1\text{H}_4)_2(\text{OAc})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin magnetik süsseptibilite değeri 1.73 olarak ölçülmüştür. Bu değer beklenen değerden küçük çıkmasını, Ni atomları ile komşu moleküller arasındaki antiferromagnetik etkileşimlerin varlığıyla açıklayabiliriz [112,115,116]. Liganda 270-320 nm aralığında gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri komplekste 250-300 nm aralığında gözlenmiştir. Bu durumun benzen halkalarına ve $\text{C}=\text{N}$ gruplarına ait çift bağlardan kaynaklandığı söylenebilir. Ligandan farklı olarak 371 nm'de gözlenen $n \rightarrow \pi^*$ geçişi metalin azometin azotu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca komplekste 872 nm'de gözlenen ${}^3\text{T}_1({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_2({}^3\text{F})$ geçişi de tetrahedral yapıyı desteklemektedir [84,115].

$[\text{Co}_2(\text{L}^1\text{H}_4)_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin magnetik süsseptibilite değeri 2.85 olarak ölçülmüştür. Komplekste 250 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, 311 nm'de $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri

gözlenmiştir. Diğer yandan 525 ve 654 nm’de sırasıyla ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ ve ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ geçişleri gözlenmiştir. Bu değerlerde gözlenen geçişler oktahedral yapıyı desteklemektedir [117].

$[Zn_2(L^1H_4)_2(OAc)_2] \cdot 2H_2O$ ve $[Cd_2(L^1H_4)_2(OAc)_2] \cdot H_2O$ kompleksleri diamagnetiktir ve bu komplekslerin yapıları diğer analiz sonuçlarına göre tetrahedral olarak önerilmiştir. Bu komplekslerin UV spektrumlarında 400-465 nm aralığında geçişler gözlenmiştir. Bu bandlar $L \rightarrow M$ yük aktarımı geçişlerine aittir [57,67].

$[Cu_2(L^2H_4)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksinin magnetik süsseptilite analizi sonucunda μ_{eff} değeri diamagnetik olarak tesbit edilmiştir. Binükleer Cu(II) kompleksinde 800 nm’de d-d geçişleri gözlenmiştir. 300 nm’nin altında gözlenen bandlar liganda ait geçişlerdir. Diamagnetik davranış gösteren binükleer Cu(II) kompleksi, Cu(II)-Cu(II) çifti arasında güçlü anti-ferromagnetik etkileşim gösterirler. Bu durumda bulunan değerlere göre kompleks yapısı bozunmuş kare düzlem olarak önerilebilir. Bu sonuçlar literatürle uyum içerisindedir [114].

$[Ni_2(L^2H_4)_2] \cdot 1.5H_2O$ kompleksinin magnetik süsseptilite analizi sonucunda μ_{eff} değeri diamagnetik olarak tesbit edilmiştir. Bu komplekse ait UV-Vis spektrumunda 420 nm’de ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ geçişi karedüzlem yapının oluştuğunu göstermektedir [115,118].

$[Co_2(L^2H_4)_2(OAc)_2]$ kompleksi Gouy Metodu ile yapılan magnetik süsseptibilite analizi sonucunda diamagnetik olarak tesbit edilmiştir. Bu değer kompleksteki atomun Co(III) olduğunu göstermektedir. Bu sonuca göre biz Co^{2+} ’nın reaksiyon ortamında Co^{3+} ’ya yükseldiğini ve kompleksin diamagnetik olduğunu söyleyebiliriz. Bu durumda bu metal d^6 yapısında ve tüm elektronları çiftleşmiş haldedir. Co(III) kompleksinin elektronik spektrumunda, 424 nm ve 494 nm’de bandlar gözlenmiştir. Bu bandlar sırasıyla ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ ve ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ geçişleridir. Bu da gösterir ki bu kompleks kuvvetli alan ve oktahedral bir geometriye sahiptir [96,99,118,119].

$[Zn_2(L^2H_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ ve $[Cd_2(L^2H_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksleri diamagnetiktir ve bu komplekslerin yapıları diğer analiz sonuçlarına göre oktahedral olarak önerilmiştir. Bu komplekslerin UV spektrumlarında 400-465 nm aralığında geçişler gözlenmiştir. Bu pikler $L \rightarrow M$ yük aktarımı geçişlerine aittir [120,121].

$[Cu_2(L^3H_4)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksinin magnetik süsseptibilite değeri 0.93 B.M. olarak ölçülmüştür. Magnetik değerinin düşük çıkmasının nedeni moleküler etkileşimlerden ve/veya Cu(II) iyonları arasındaki güçlü anti-ferromagnetik etkileşimlerden kaynaklanmaktadır [98,118]. Elementel analiz ve UV-Vis spektrum sonuçları bu komplekte Cu(II) iyonunun oluştuğu söylenebilir. Komplekse ait UV- geçişleri 439-315 nm aralığında gözlenen bandlar metalden liganda yük aktarım geçişlerini ve d-d geçişlerini göstermektedir. 439-1045 nm’de gözlenen geniş bandlar karakteristik tetrahedral Cu(II) kompleksine işaret etmektedir [122-124].

$[\text{Ni}_2(\text{L}^3\text{H}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin magnetik süsseptibilite değeri 1.10 B.M. olarak ölçülmüştür. Bu değerin beklenen değerden küçük çıkmasını, Ni atomu ile komşu moleküller arasındaki antiferromagnetik etkileşimlerin varlığıyla açıklayabiliriz [112,115,116]. Ni(II) kompleksine ait UV-Vis spektrumundaki 530-515 nm aralığında gözlenen absorpsiyon bandı bu kompleks için önerilen kare düzlem yapıyı $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{B}_{1g}$ geçişi ile desteklemektedir [112,125].

$[\text{Co}_2(\text{L}^3\text{H}_4)_2(\text{OAc})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin magnetik süsseptibilite değeri 3.66 B.M. olarak ölçülmüştür. Kompleksin UV spektrumunda 1082 ve 545 nm’de bandlar gözlenmiştir. Bu bandlar sırasıyla $^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ ve $^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ geçişleridir ve önerilen yüksek spinli oktahedral yapıyı desteklemektedir [68,121].

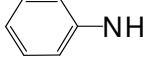
$[\text{Zn}_2(\text{L}^3\text{H}_4)_2(\text{OAc})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cd}_2(\text{L}^3\text{H}_4)_2(\text{OAc})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri diamagnetiktir ve bu komplekslerin yapıları diğer analiz sonuçlarına göre oktahedral olarak önerilmiştir. Bu komplekslerin UV spektrumlarında 400-465 nm aralığında geçişler gözlenmiştir. Bu pikler $\text{L} \rightarrow \text{M}$ yük aktarımı geçişlerine aittir [120,121].

5.3. Komplekslerin TGA- DTA Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen komplekslere ait TGA-DTA değerleri aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

$[\text{Cu}_2(\text{L}^1\text{H}_4)_2(\text{OAc})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA-DTA ölçümüne 21.74°C’de başlanmıştır ve 43.48-152.17°C aralığında ilk 2 mol su kaybı gözlenmiştir. İkinci basamakta 152.17-286.96°C aralığında 2 mol $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ organik grubunun ayrıldığı görülmüştür. Üçüncü basamağında ise iki ayrı grup şeklinde 4 mol  grubunun 286.96-765.22°C arasında koptuğu gözlenmiştir. Teorik olarak I. basamakta % 3.25’lik, deneysel olarak % 2.96’lık; II. basamakta teorik olarak % 10.82’lik, deneysel olarak da % 11.11’lik; III. basamakta da teorik olarak % 27.41’lik, deneysel olarak % 26.67’lik bir kütle kaybı gözlenmiştir. Toplamda teorik olarak % 41.48’lik, deneysel olarak ise % 40.74’lük madde kaybı tespit edilmiştir. DTA eğrisindeki ekzotermik ve endotermik pikler bu bozunmaları desteklemektedir. Bozunmalar 1000°C’de halen devam etmektedir. Sonuç olarak, yapımızdan 2 mol koordinasyon küresi dışındaki suyun 43.48-152.17°C arasında yapıyı terk ettiği söylenebilir. Bu değerler yapımızı desteklemektedir.

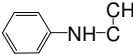
$[\text{Ni}_2(\text{L}^1\text{H}_4)_2(\text{OAc})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA-DTA ölçümüne 26.09°C’de başlanmıştır ve 56.52-169.57°C aralığında hidrate 2 mol suyun uzaklaştığı gözlenmiştir. İkinci basamakta 169.57°C’den 2 mol $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ organik grubunun 295.65°C’ye kadar ayrıldığı görülmüştür.

Üçüncü basamakta ise iki ayrı grup şeklinde 4 mol  grubunun 295.65°C ile 452.17°C arasında koptuğu gözlenmiştir. Teorik olarak I. basamakta % 3.38’lik, deneysel olarak % 2.96’lık; II. basamakta teorik olarak % 10.92’lik, deneysel olarak % 10.37’lik;

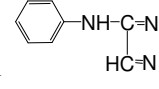
III. basamakta ise teorik olarak % 33.12'lik, deneysel olarak % 33.33'lük bir kütle kaybı gözlenmiştir. Toplamda teorik olarak % 47.32'lik, deneysel olarak ise % 46.66'luk kütle kaybı tespit edilmiştir. DTA eğrisindeki ekzotermik ve endotermik pikler bu bozunmaları desteklemektedir. Bozunmalar 1000°C'de halen devam etmektedir. Sonuç olarak, yapımızdan 2 mol koordinasyon küresinin dışındaki suyun 56.52-169.57°C arasında yapıyı terk ettiği söylenebilir. Bu değerler yapımızı desteklemektedir.

$[\text{Co}_2(\text{L}^1\text{H}_4)_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA-DTA ölçümüne 30.43°C'de başlanmıştır ve 108.69°C'ye kadar 2 mol hidrate suyun uzaklaştığı gözlenmiştir. İkinci basamakta 108.69-286.96°C sıcaklık aralığında 2 mol koordinasyon küresinin içindeki su ile 2 mol O-CH₂-CH₂-O organik grubunun ayrıldığı görülmüştür. Üçüncü basamakta ise iki ayrı

grup şeklinde 4 mol  grubunun 286.96°C ile 460.87°C arasında koptuğu gözlenmiştir. Teorik olarak I. basamakta % 2.95'lik, deneysel olarak % 2.96'lık; II. basamakta teorik olarak % 12.77'lik, deneysel olarak % 12.59'luk; III. basamakta ise teorik olarak % 24.88'lik, deneysel olarak % 24.44'lük bir kütle kaybı gözlenmiştir. Toplamda teorik olarak % 40.60'lık, deneysel olarak ise % 39.99'luk kütle kaybı tespit edilmiştir. DTA eğrisindeki ekzotermik ve endotermik pikler bu bozunmaları desteklemektedir. Bozunmalar 1000°C'de halen devam etmektedir. Sonuç olarak, yapımızdan 2 mol koordinasyon küresinin dışındaki su ile 2 mol de küredışındaki suyun 30.43-286.96°C arasında yapıyı terk ettiği söylenebilir. Bu değerler yapımızı desteklemektedir.

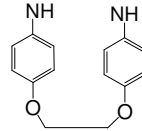
$[\text{Zn}_2(\text{L}^1\text{H}_4)_2(\text{OAc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA-DTA ölçümüne 30.43°C'de başlanmıştır ve 60.87-178.26°C aralığında hidrate 2 mol suyun uzaklaştığı gözlenmiştir. İkinci basamakta 178.26°C'den 2 mol O-CH₂-CH₂-O organik grubunun 295.65°C'ye kadar ayrıldığı görülmüştür. Üçüncü basamakta ise iki ayrı grup şeklinde 2 mol CH₃COO⁻ ve 4 mol  grubunun 296.65°C ile 452.17°C arasında koptuğu gözlenmiştir. Teorik olarak I. basamakta % 3.24'lük, deneysel olarak % 2.96'lık; II. basamakta teorik olarak % 10.79'luk, deneysel olarak % 11.11'lik; III. basamakta ise teorik olarak % 52.34'lük, deneysel olarak % 52.59'luk bir kütle kaybı gözlenmiştir. Toplamda teorik olarak % 66.37'lik, deneysel olarak ise % 66.66'luk kütle kaybı tespit edilmiştir. DTA eğrisindeki ekzotermik ve endotermik pikler bu bozunmaları desteklemektedir. Bozunmalar 1000°C'de halen devam etmektedir. Sonuç olarak, yapımızdan 2 mol koordinasyon küresinin dışındaki suyun 60.87-178.26°C arasında yapıyı terk ettiği söylenebilir. Bu değerler yapımızı desteklemektedir.

$[\text{Cd}_2(\text{L}^1\text{H}_4)_2(\text{OAc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA-DTA ölçümüne 30.43°C'de başlanmıştır ve 65.22-113.04°C aralığında hidrate 1 mol suyun uzaklaştığı gözlenmiştir. İkinci basamakta 113.04°C'den 2 mol O-CH₂-CH₂-O organik grubunun 239.13°C'ye kadar ayrıldığı görülmüştür.



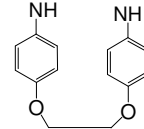
Üçüncü basamakta ise iki ayrı grup şeklinde 2 mol CH_3COO^- ve 4 mol HC=N grubunun 239.13°C ile 430.43°C arasında koptuğu gözlenmiştir. Teorik olarak I. basamakta % 1.52'lik, deneysel olarak % 1.48'lik; II. basamakta teorik olarak % 10.10'luk, deneysel olarak % 9.63'lük; III. basamakta ise teorik olarak % 58.42'lik, deneysel olarak % 58.52'lik bir kütle kaybı gözlenmiştir. Toplamda teorik olarak % 66.37'lik, deneysel olarak ise % 66.66'lık kütle kaybı tespit edilmiştir. DTA eğrisindeki ekzotermik ve endotermik pikler bu bozunmaları desteklemektedir. Bozunmalar 1000°C 'de halen devam etmektedir. Sonuç olarak, yapımızdan 1 mol koordinasyon küresinin dışındaki suyun $65.22-113.04^\circ\text{C}$ arasında yapıyı terk ettiği söylenebilir. Bu değerler yapımızı desteklemektedir.

$[\text{Cu}_2(\text{L}^2\text{H}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA-DTA ölçümüne 25.00°C 'den başlanmıştır ve $43.75-168.75^\circ\text{C}$ 'de ilk basamakta dehidrasyon oluşarak zayıf bir hidrojen bağıyla yapıya bağlı bulunan yani koordinasyon küresinin dışında bulunan 2 mol suyun uzaklaştığı görülmüştür.



İkinci basamakta ise iki ayrı grup halinde 2 mol organik grubunun $168.75-581.25^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ayrıldığı tespit edilmiştir. Teorik olarak I. basamakta % 3.64'lük, deneysel olarak % 3.70'lik; II. basamakta teorik olarak % 48.89'luk, deneysel olarak % 48.15'lik kütle kaybı tespit edilmiştir. Toplamda teorik olarak % 52.53'lük, deneysel olarak % 51.85'lik yapı ayrılması gözlenmiştir. Bozunmalar 1200°C 'de halen devam etmektedir. DTA eğrisindeki endotermik ve ekzotermik pikler de bu bozunmaları desteklemektedir. Sonuç olarak bu bozunmalardan $43.75-168.75^\circ\text{C}$ arasında 2 mol hidrate suyun ayrıldığı söylenebilir. Bu değerler önerdiğimiz yapıyı desteklemektedir.

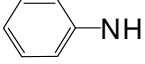
$[\text{Ni}_2(\text{L}^2\text{H}_4)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA-DTA ölçümüne 25.00°C 'den başlanmıştır ve 137.5°C 'de ilk basamakta dehidrasyon reaksiyonu oluşarak koordinasyon küresinin dışındaki



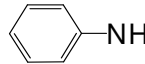
1.5 mol suyun uzaklaştığı gözlenmiştir. İkinci basamakta ise 2 mol organik grubunun $137.50-818.75^\circ\text{C}$ aralığında yapıyı terk ettiği gözlenmiştir. Teorik olarak I. basamakta % 2.78'lik, deneysel olarak % 2.96'lık; II. basamakta teorik olarak % 49.79'luk, deneysel olarak % 48.88'lik kütle kaybı görülmüştür. Toplamda ise teorik olarak % 52.57'lik, deneysel olarak da % 51.84'lük bozunma gözlenmiştir. DTA eğrisindeki ekzotermik ve endotermik pikler de bu bozunmaları desteklemektedir. Bozunmalar 1200°C 'de tamamlanmamıştır. Sonuç olarak 25-

137.5°C aralığında 1.5 mol küre dışındaki suyun ayrıldığı söylenebilir. Bu veriler tarafımızdan önerilen yapıyı desteklemektedir.

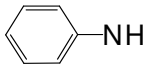
$[\text{Co}_2(\text{L}^2\text{H}_4)_2(\text{OAc})_2]$ kompleksinin TGA-DTA ölçümüne 37.36°C’de başlanmıştır ve 37.36°C ile 118.75°C aralığında kompleks kararlılık göstermiştir. Bozunma bu sıcaklıktan itibaren başlamıştır. Bu durum da yapıda hidrate (koordinasyona girmeyen, küredışı) suyun olmadığını göstermektedir. Kompleksin bozunmasının ilk basamağında 118.75°C’de 2 mol O-CH₂-CH₂-O organik grubunun 362.50°C’ye kadar ayrıldığı görülmüştür. İkinci basamağında

ise iki ayrı grup şeklinde 4 mol  grubunun 362.50°C ile 912.50°C arasında koptuğu gözlenmiştir. Teorik olarak I. basamakta % 11.27’lik, deneysel olarak % 11.11’lik; II. basamakta teorik olarak % 37.06’lık, deneysel olarak da % 37.77’lik bir kütle kaybı gözlenmiştir. Toplamda teorik olarak % 48.53, deneysel olarak ise % 48.88’lik kütle kaybı tespit edilmiştir. DTA eğrisindeki ekzotermik pikler net net görülmemesine rağmen bu bozunmaları desteklemektedir. Bozunmalar 1200°C’de halen devam etmektedir. Sonuç olarak, yapımızdan 2 mol koordinasyon küresinin içindeki suyun 118.75-362.50°C arasında yapıyı terk ettiği söylenebilir. Bu değerler yapımızı desteklemektedir.

$[\text{Zn}_2(\text{L}^2\text{H}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA-DTA ölçümüne 31.25°C’de başlanmıştır ve 68.75-125.00°C aralığında ilk su kaybı gözlenmiştir. İkinci basamakta 125.00-231.25°C aralığında koordinasyona giren 2 mol su ile 2 mol O-CH₂-CH₂-O organik grubunun ayrıldığı

görülmüştür. Üçüncü basamağında ise iki ayrı grup şeklinde 4 mol  grubunun 231.25-762.50°C arasında koptuğu gözlenmiştir. Teorik olarak I. basamakta % 3.49’luk, deneysel olarak % 2.96’lık; II. basamakta teorik olarak % 15.15’lik, deneysel olarak da % 14.81’lik; III. basamakta da teorik olarak % 35.34’lük, deneysel olarak % 36.29’luk bir kütle kaybı gözlenmiştir. Toplamda teorik olarak % 53.98’lik, deneysel olarak ise % 54.06’lık kütle kaybı tespit edilmiştir. DTA eğrisindeki ekzotermik pikler net net görülmemesine rağmen bu bozunmaları desteklemektedir. Bozunmalar 1200°C’de halen devam etmektedir. Sonuç olarak 2 mol su koordinasyona katılırken 2 mol su da yapıda koordinasyon küresinin dışında bulunarak önerdiğimiz yapıyı desteklemektedir.

$[\text{Cd}_2(\text{L}^2\text{H}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA-DTA ölçümüne 43.70°C’den başlanmıştır ve 43.70-150.00°C’ye kadar ilk basamakta dehidrasyon reaksiyonu oluşarak zayıf bir hidrojen bağıyla yapıya bağlı bulunan koordinasyon küresinin dışındaki 2 mol örgü suyunun uzaklaştığı görülmüştür. İkinci basamakta 150.00-368.75°C aralığında küre içindeki 2 mol su ile 2 mol O-CH₂-CH₂-O organik grubunun ayrıldığı görülmüştür. Üçüncü basamakta ise 368.75-743.75°C

sıcaklık aralığında iki ayrı grup şeklinde 4 mol  grubunun yapıdan ayrıldığı tesbit

edilmiştir. Teorik olarak I. basamakta % 3.20'lik, deneysel olarak % 3.70'lik; II. basamakta teorik olarak % 13.88'lik, deneysel olarak % 14.07'lik; III. basamakta ise teorik olarak % 32.38'lik, deneysel olarak % 32.59'luk kütle kaybı gözlenmiştir. Toplamda, teorik olarak % 49.46'lık, deneysel olarak % 50.36'lık kütle kaybı tesbit edilmiştir. DTA eğrilerindeki ekzotermik ve endotermik pikler bu durumu desteklemektedir. Bozunmalar 1200°C'de tamamlanmamıştır. Sonuç olarak 2 mol su koordinasyona katılırken 2 mol su da yapıda koordinasyon küresinin dışında bulunarak önerdiğimiz yapıyı desteklemektedir.

$[\text{Cu}_2(\text{L}^3\text{H}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA-DTA ölçümüne 28.57°C'de başlanmıştır ve 42.86-95.24°C'ye kadar 2 mol hidrate suyun uzaklaştığı gözlenmiştir. İkinci basamakta 95.24-266.67°C sıcaklık aralığında 2 mol O-CH₂-CH₂-O organik grubunun ayrıldığı görülmüştür.

Üçüncü basamakta ise iki ayrı grup şeklinde 4 mol  grubunun 266.67°C ile 704.76°C arasında koptuğu gözlenmiştir. Teorik olarak I. basamakta % 3.64'lük, deneysel olarak % 3.70'lik; II. basamakta teorik olarak % 12.12'lik, deneysel olarak % 11.85'lik; III. basamakta ise teorik olarak % 30.71'lik, deneysel olarak % 30.37'lik bir kütle kaybı gözlenmiştir. Toplamda teorik olarak % 46.47'lik, deneysel olarak ise % 46.02'lik kütle kaybı tespit edilmiştir. DTA eğrisindeki ekzotermik ve endotermik pikler bu bozunmaları desteklemektedir. Bozunmalar 1000°C'de halen devam etmektedir. Sonuç olarak, yapımızdan 2 mol koordinasyon küresinin dışındaki suyun 42.86-95.24°C arasında yapıyı terk ettiği söylenebilir. Bu değerler yapımızı desteklemektedir.

$[\text{Ni}_2(\text{L}^3\text{H}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA-DTA ölçümüne 26.92°C'de başlanmıştır ve 46.15-169.23°C'ye kadar 2 mol hidrate suyun uzaklaştığı gözlenmiştir. İkinci basamakta 169.23-323.04°C sıcaklık aralığında 2 mol O-CH₂-CH₂-O organik grubunun ayrıldığı görülmüştür. Üçüncü basamakta ise iki ayrı grup şeklinde 4 mol  grubunun 323.04°C ile 561.52°C arasında koptuğu gözlenmiştir. Teorik olarak I. basamakta % 3.67'lik, deneysel olarak % 3.70'lik; II. basamakta teorik olarak % 12.22'lik, deneysel olarak % 11.85'lik; III. basamakta ise teorik olarak % 30.99'luk, deneysel olarak % 30.37'lik bir kütle kaybı gözlenmiştir. Toplamda teorik olarak % 46.88'lik, deneysel olarak ise % 45.92'lik kütle kaybı tespit edilmiştir. DTA eğrisindeki ekzotermik ve endotermik pikler bu bozunmaları desteklemektedir. Bozunmalar 800°C'de halen devam etmektedir. Sonuç olarak, yapımızdan 2 mol koordinasyon küresinin dışındaki suyun 46.15-169.23°C arasında yapıyı terk ettiği söylenebilir. Bu değerler yapımızı desteklemektedir.

$[\text{Co}_2(\text{L}^3\text{H}_4)_2(\text{OAc})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TGA-DTA ölçümüne 26.92°C'de başlanmıştır ve 53.84-115.38°C'ye kadar 2 mol hidrate suyun uzaklaştığı gözlenmiştir. İkinci basamakta 115.38-292.24°C sıcaklık aralığında 2 mol O-CH₂-CH₂-O ile 2 mol CH₃COO⁻ organik grubunun

ayrıldığı görülmüştür. Üçüncü basamakta ise 4 mol  grubunun 292.24°C ile 611.52°C arasında koptuğu gözlenmiştir. Teorik olarak I. basamakta % 3.27'lik, deneysel olarak % 2.96'lık; II. basamakta teorik olarak % 21.60'lık, deneysel olarak % 22.22'lik; III. basamakta ise teorik olarak % 27.59'luk, deneysel olarak % 26.67'lik bir kütle kaybı gözlenmiştir. Toplamda teorik olarak % 52.56'lık, deneysel olarak ise % 51.85'lik kütle kaybı tespit edilmiştir. DTA eğrisindeki ekzotermik ve endotermik pikler bu bozunmaları desteklemektedir. Bozunmalar 800°C'de halen devam etmektedir. Sonuç olarak, yapımızdan 2 mol koordinasyon küresinin dışındaki suyun 53.84-115.38°C arasında yapıyı terk ettiği söylenebilir. Bu değerler yapımızı desteklemektedir.

$[Zn_2(L^3H_4)_2(OAc)_2] \cdot H_2O$ kompleksinin TGA-DTA ölçümüne 34.56°C'de başlanmıştır ve 46.08°C ile 146.08°C aralığında ilk olarak 1 mol hidrate suyun ayrıldığı gözlenmektedir. Kompleksin bozunmasının ikinci basamağında 100°C'den itibaren koordinasyona giren 2 CH_3COO^- ile 2 mol $O-CH_2-CH_2-O$ organik grubunun 411.52°C'ye kadar ayrıldığı görülmüştür. Teorik olarak I. basamakta % 1.64'lük, deneysel olarak % 1.48'lik; II. basamakta teorik olarak % 21.95'lik, deneysel olarak da % 21.72'lik bir kütle kaybı gözlenmiştir. Toplamda teorik olarak % 23.59, deneysel olarak ise % 24.16'lik kütle kaybı tespit edilmiştir. DTA eğrisindeki ekzotermik ve endotermik pikler bu bozunmaları desteklemektedir. Bozunmalar 800°C'de halen devam etmektedir. Sonuç olarak, yapımızdan 2 mol hidrate suyun 46.08-146.08°C arasında yapıyı terk ettiği söylenebilir. Bu değerler yapımızı desteklemektedir

$[Cd_2(L^3H_4)_2(OAc)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksinin TGA-DTA ölçümüne 23.04°C'de başlanmıştır ve 23.04°C ile 134.56°C aralığında ilk olarak 2 mol hidrate suyun ayrıldığı gözlenmektedir. Kompleksin bozunmasının ikinci basamağında 94.56°C sıcaklığından itibaren koordinasyona giren 2 CH_3COO^- ile 2 mol $O-CH_2-CH_2-O$ organik grubunun 361.52°C'ye kadar ayrıldığı görülmüştür. Teorik olarak I. basamakta % 2.98'lik, deneysel olarak % 2.22'lik; II. basamakta teorik olarak % 19.70'lik, deneysel olarak da % 18.92'lik bir kütle kaybı gözlenmiştir. Toplamda teorik olarak % 21.14, deneysel olarak ise % 22.68'lik kütle kaybı tespit edilmiştir. DTA eğrisindeki ekzotermik ve endotermik pikler bu bozunmaları desteklemektedir. Bozunmalar 800°C'de halen devam etmektedir. Sonuç olarak, yapımızdan 2 mol hidrate suyun 23.04-134.56°C arasında yapıyı terk ettiği söylenebilir. Bu değerler yapımızı desteklemektedir.

5.4. ¹H-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

N,N'-[4,4'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(4,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L¹H₄) ligandının DMSO-d₆ çözücüsü içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda oksim grubuna (N-OH) ait protonların dört singlet şeklindeki pikleri 10.75, 10.50, 10.38, 10.25 ppm'lerde görülmektedir [11,39,40,57,64,76]. 8.75 ve 8.31 ppm'lerde gözlenen singletler N=CH grubuna, 7.12-6.50 ppm aralığında bulunan multipletler aromatik halkalardaki protonlara, 5.75-5.44 ppm aralığındaki multiplet pikleri -NH grubundaki protonlara, 1.75 ve 1.12 ppm'lerdeki singlet pikler -CH₂-CH₂- grubuna aittir. O-CH₂ gruplarına ait protonlar ise 4.62-4.08 ppm aralığındaki multiplet pikleri olarak gözlenmiştir. Bu değerler şekil 4.5'deki önerdiğimiz ligandımıza ait yapıyı desteklemektedir [11,39,69,78,98,126].

N,N'-[3,3'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(3,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L²H₄) ligandının DMSO-d₆ çözücüsü içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda oksim grubuna (N-OH) ait protonların dört singlet şeklindeki pikleri 11.92, 11.45, 10.89, 10.07 ppm'lerde görülmektedir [59,71,98,127]. 8.29 ve 7.96 ppm'lerde gözlenen singletler N=CH grubuna, 7.32-6.76 ppm aralığında bulunan multipletler aromatik halkalardaki protonlara, 6.49-6.11 ppm aralığındaki multiplet pikleri -NH grubundaki protonlara, 1.88 ve 1.18 ppm'lerdeki singlet pikler -CH₂-CH₂- grubuna aittir. O-CH₂ gruplarına ait protonlar ise 4.27-4.15 ppm aralığındaki multiplet pikleri olarak gözlenmiştir. Bu değerler şekil 4.31'deki önerdiğimiz ligandımıza ait yapıyı desteklemektedir [11,39,69,78, 98,126].

N,N'-[2,2'-{etan-1,2-diilbis(oksi)bis(2,1-fenilen)}bis(N'-hidroksi)-2-(hidroksiimino)asetimidamid] (L³H₄) ligandının DMSO-d₆ çözücüsü içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda oksim grubuna (N-OH) ait protonların dört singlet şeklindeki pikleri 12.08, 11.36, 10.82, 10.14 ppm'lerde görülmektedir [59,71,98,127]. 8.54 ve 8.13 ppm'lerde gözlenen singletler N=CH grubuna, 7.21-6.67 ppm aralığında bulunan multipletler aromatik halkalardaki protonlara, 6.44-6.19 ppm aralığındaki multiplet pikleri -NH grubundaki protonlara, 1.79 ve 1.12 ppm'lerdeki singlet pikler -CH₂-CH₂- grubuna aittir. O-CH₂ gruplarına ait protonlar ise 4.72-4.24 ppm aralığındaki multiplet pikleri olarak gözlenmiştir. Bu değerler şekil 4.57'deki önerdiğimiz ligandımıza ait yapıyı desteklemektedir [11,39,69,78,98,126].

O-H...O köprü içeren komplekslerin bu protona ait singlet piki 14.75-15.31 ppm aralığında gözlenmiştir. Bu değerler literatürle uyum içerisindedir [15,34,46,57]. Ancak (L¹H₄) ligandının Cd(II) kompleksine ait ¹H-NMR spektrumu ölçümü O-H...O köprü pikinin yaklaşık gözlenebildiği aralığa kadar yapılmadığı için (Cd(II) kompleksi için bu ölçüm 11.00 ppm'e kadar yapılmıştır) bu pik gözlenememiştir.

¹H-NMR spektrumlarında elde edilen üç ligand için vic-dioksim grubu (N-OH) protonlarına ait dört farklı değerde singlet piklerin gözlenmesi bize sentezlenen ligandların anti-formunda ve asimetrik olduğunu göstermektedir [61,128]. Bununla beraber her üç ligandın Ni(II) iyonu ile kırmızıya yakın kompleks vermesi de bu sonucun doğruluğuna işaret etmektedir [29,121,129].

Anti-izomerli üç ligandımızın metal iyonları ile vermiş olduğu bazı komplekslerin çözünürlüklerinin az olması nedeni ile ¹H-NMR spektroskopisinden yararlanılamamıştır.

Bu tez çalışmasında, 11'i literatürde kayıtlı olan, 18'i orijinal, 3 yeni amino vic-dioksim ligandı ile bunlara ait 15 adet kompleksi, toplam 29 bileşiğin sentezi yapılarak, kimyasal yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Donör atom olarak azot içeren vic-dioksim ligandlarının metal kompleksleri antiviral, bakterisidal ve kanser durdurucu aktivitelere sahip olduğu bilinmekte olup sentezlenen bu bileşiklerin de bu özellikleri ayrıca incelenecektir. Sentezlenen bu ligandlara ait bazı komplekslerin kristalleşme özelliği tespit edilmiş olup bu maddelerin uygun single kristalleri elde edilerek X-Işını Kristalografi analizlerinin yapılması da ayrıca amaçlanmaktadır.

Metal içeren oksim kompleksleri ilaçlarda, özellikle vic-dioksimin teknetiyum(V) ve bakır(II) kompleksleri beyin ve kalp kası ağrılarının tedavisinde kullanılmaktadır. Bu doğrultuda elde edilen yeni bileşiklerin bakır(II) kompleksleri üzerinde de bu alanda incelemeler yapılmalıdır.

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

KAYNAKLAR

1. Şekerci, M., 1997, 1,3-Dioksolan alkilamino grupları içeren ligandların metal komplekslerinin eldesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
2. Gündüz, T., 1994, Koordinasyon Kimyası, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Ankara.
3. Çolak, A.T., 2006, Yeni iminooksim türevlerinin ve kompleks yapılarının aydınlatılması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
4. Huheey, E.J, 1972, Inorganic Chemistry, Principles of structure and reactivity, Happer and Row, New York.
5. Bekaroğlu, Ö., Tan, N., 1990, Anorganik Kimya I, Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.
6. Griffith, J.S., Orgel, L.E., 1957, Ligand-field theory, Quart. Revs., 11, 381-389.
7. Porterfield, W.W., 1986, Inorganic chemistry, Addison Wesley Publishing Company, 286, Sydney-Canada.
8. Barclay, G.A. and Hoskins, B.F., 1965, J. Chem. Soc. Chem., 13,854.
9. Smith, P.A.S., 1966, The chemistry of open-chain organic nitrogen compounds, III, Benjamin, New York.
10. Sarıkahya, Y., Güler, Ç., Sarıkahya, F., 1987, Genel Kimya II, Bük Basımevi, Bornova/İzmir.
11. Canpolat, E., and Kaya, M., 2005, Studies on mononuclear chelates derived from substituted Schiff base ligands: Synthesis and characterization of a new 5-Methoxysalicylidene-p-aminoacetophenoneoxime and its complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II), Russ. J. Coord. Chem., 31,11, 790-794.
12. Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1990, Organic chemistry, Brooks/Cole Publishing Company Pasific Grove, California, 823-852.
13. Tunalı, N.K., Özkar, S., 1993, Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Yayınları, 185, Ankara.
14. Serin, S., 2000, New vic-dioxime transition metal complexes, Trans. Met. Chem., 26, 363-369.
15. Şekerci, M., 1999, Synthesis and complexation of new unsymmetrical 1,2-dihydroxyimino-3,7-diaza-8-phenyloctane, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 29(3), 487-497.
16. Gök, Y., 1996, Polyhedron, 15, 1355.

17. Gök, Y., Karaböcek, S., Karaböcek, N., and Atalay, Y., 1995, *New J. Chem.*, 19, 1275.
18. Vaciago, A., and Zambonilli, L., 1970, *J. Chem. Soc., A* 218; Bowman, K., Gaughan, A.P. and Dori, Z., 1972, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 727.
19. Lions, F., and Martin, K.V., 1957, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 A, 2733.
20. Costa, G., Puxedu, A., and Reisenhoffer, E., 1972, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1519.
21. Batschelet, W.H., and Rose, N.G., 1983, *Inorg. Chem.*, 22, 2078; Warren, L.F., 1977, *Inorg. Chem.*, 16, 2814.
22. Efe, G.E., and Schlemper, E.O., 1992, *Polyhedron*, 11, 2447.
23. Lloret, F., Castro, I., Fous, J., Julve, M., and Latune, J., 1991, *New J. Chem.*, 15, 47.
24. Gül, A., Okur, I., Cihan, A., Tan, N., and Bekaroğlu, Ö., 1986, *J. Chem. Research (S)*, 90-91.
25. Singh, R.B., Garg, B.S. and Singh, R.P., 1978, Oximes as a spectrophotometric reagent a review, *Talanta*, 26, 425-444.
26. Gök, Y., Bekaroğlu, Ö., 1981, The Synthesis and complex formation of stereoisomers of some new α -dioximes, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 11, 621-631.
27. Hosseinzadeh, A., and İrez, G., 1991, Synthesis of five new substituted aryldiaminogloximes and their complexes with copper(II), nickel(II), and cobalt(II), *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 21, 301-312.
28. Gök, Y., 1981, Yeni α -dioksim sentezleri, geometrik izomerleri ve bazı metallerle kompleks formasyonlarının incelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Trabzon.
29. Chakravorty, A., 1974, Structure chemistry of transition metal complexes of oximes, *Coord. Chem. Rev.*, 13, 1-46.
30. Taş, E., Çukurovalı, A., and Kaya, M., 1999, The synthesis and Co(II), Co(III), Cu(II), Ni(II) and UO₂(VI) complexes of a new symmetrical vic-dioxime containing 1,3-dioxalane, 46, 479-490.
31. Serin, S., 1980, 1,3-Difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksiimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol eldesi, geometrik izomerleri geçiş metal kompleks formasyonları, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Trabzon.
32. Nesmeyanov, A.N. and Nesmeyanov, N.A., 1974, *Fundamental of organic chemistry*, 2, 166, Moskow Mir Published (1976).

33. Bekaroğlu, Ö., 1972, Koordinasyon Kimyası, İ.Ü. Kimya Fakültesi Yayınları, İstanbul.
34. Özkan, E.G., Canpolat, E., and Kaya, M., 2005, Synthesis of new glyoxime derivatives, characterization and investigation of their complexes with Co(II), Ni(II) and Cu(II) metals and thermal studies, Russ. J. Coord. Chem., 31, 7, 506-510.
35. Ertaş, M., Koray, R., and Bekaroğlu, Ö., 1987, A novel dithioferrocenophane with a vic-dioxime moiety in the bridging chain, J. Org.-Met. Chem., 319, 197-199.
36. Papafil, M.A., Kleinstein, A., and Macovei, 1956, The colorimetric determination of copper with diphenyl-di-O-tolyl-oxamidine, Analele Stiint University, Al. I. Cuza Iasi, Sect., 1. (N.S.), 2, 241-250.
37. Serin, S., and Bekaroğlu, Ö., 1983, The synthesis and coplex formation of stereoisomers of 1,3-diphenyl-2-thioxa-4,5-bis(hydroxyimino)imidozdine, Z. Anorg. Allg. Chem., 496, 197-204.
38. Kandaz, M., and Katmer, O., 2006, Alcohol-soluble functional vic-dioxane bearing alcoholhexylsulfanyl moieties: Preparation, spectroscopy and electrochemistry, Trans. Met. Chem., 31, 889-896.
39. Büyüktaş, B.S., and Aktaş, Ö., 2006, Complexation of titanium n-butoxide $Ti(OBu^n)_4$ and zirconium n-butoxide $Zr(OBu^n)_4$ with some oxime ligands and structural analysis of the complexes, Trans. Met. Chem., 31, 56-61.
40. Kandaz, M., Koca, A., and Özkaya, A.R., 2004, A new redox-active multisite ligand: Synthesis, spectroscopy and electrochemistry of its mono and dinuclear complexes and the interaction of (E,E)M (M=Ni) complex with Pd^{II} and Ag^I , Polyhedron, 23, 1987-1996.
41. Grundmann, C., Mini, V., Dean, S.M., and Frammeld, H.D., Dicyan-di-N-oxy, Liebigs Annual Chemistry, 687, 191-214.
42. Kurtoğlu, M., 1999, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
43. Canpolat, E., 2001, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
44. Bizchoff, A.C., and Nastvogel, O., 1980, Diphenyl α,γ - and α,β -diacipiperazin, Dtsch., Chem. Ges., 23, 2027-2037.
45. Macit, M., 1996, Bazı yeni substitüe glioksim bileşikleri ve komplekslerinin sentezi ve N-(2,6-Dimetilfenil)aminoglioksim ile nikel ve bakırın

- spektrofotometrik tayini, Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
46. Güngör, O., 2001, Vic-dioksim türevlerinin sentezi, karakterizasyonu ve bazı geçiş metal komplekslerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
 47. Tan, N., and Bekaroğlu, Ö., 1983, Synthesis of some organo-metallic compounds of 1,2-aceanphtylene-dion dioxime and comparison with B model compounds, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13, 666-682.
 48. Caton, J.E., and Bank, C.V., 1967, Hydrogen bonding in some copper(II) and nickel (II) vic-dioximes, *J. Inorg. Chem.*, 6, 1670.
 49. Gök, Y., and Özcan, E., 1991, Synthesis and characterization of 2,3-bis(hidroxyimino)-1,2,3,4-tetrahydro-pyrido[2,3-b]pyrazine and its nickel(II), cobalt(II), copper(II), palladium(II), cadmium(II) and cobalt(III) complexes, *Trans. Met. Chem.*, 16, 393-396.
 50. Avram, M., and Mateescu, G.D., 1972, *Infrared spectroscopy*, New York, Willey-Interscience.
 51. Panja, P.K., Bala, S., Pal, C., 1991, Infrared spectroscopic studies of Dimethylglyoxime chelates of Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) and Pt(II), *J. Mol. Struc.*, 249, 277.
 52. Burger, K., 1973, *Coordination chemistry experimental methods*, London Butter Worths, 122.
 53. Pata, S., 1970, *The chemsitry of the carbon-nitrogen double bond*, 386.
 54. İrez, G., ve Bekaroğlu, Ö., 1983, *Synt. and React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13(6), 781-797.
 55. Sevindir, C., 1992, Değişik substitüent ihtiva eden vic-dioksimlerin sentezi, ve bunların geçiş metal komplekslerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
 56. Uçan, İ., 1993, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
 57. Yıldırım, B., Özcan, E., and Deveci, P., 2007, New glyoxime derivatives and their transition metal complexes, *Russ. J. Coord. Chem.*, 33, 6, 417-421.
 58. Gök, Y., Şentürk, H.B., Ocak, U., ve Kantekin, H., 1994, *J. Chem. Res(S)*, 258.
 59. Uysal, Ş., Coşkun, A., Koç, Z.E., Uçan, M., and Uçan, H.İ., 2007, Synthesis and characterization of some vic-dioxime and its mononuclear complexes, 33, 5, 351-357.
 60. Tschugaff, L., 1907, *Ber. Dtsch. Chem. Ces.*, 40, 3498.

61. Gök, Y., Demirbaş, A., 1989, The synthesis and complex formation of Dibenzo[e,k]-2,3-bis(hidroxyimino)-1,4-diaza-7,10-dithia-2,3,8,9-tetrahydrocyclododecine, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 19, 681-698.
62. Ertas, M., Ahsen, V., Gül, A., and Bekaroğlu, Ö., 1987, Synthesis of bis(ferrocenylamino)glyoxime and its nickel(II) complexes, *J. Met.-Org. Chem.*, 333, 383-385.
63. Cihan, A., and Uysal, S., 2004, Synthesis and complexation of a novel vic-dithioglyoxime, *Synth. React. Inorg. and Met.-Org. Chem.*, 34, 10, 1825-1833.
64. Arslan, H., 2001, Cobalt, nickel and copper complexes of benzylamino-p-chlorophenylglyoxime, *J. Thermal Anal. and Colorimetry*, 66, 399-407.
65. Sevindir, H.C., 1995, Synthesis and complex formation of substituted Thio-p-tolyglyoximes of unsymmetrical vic-dioximes, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 25(3), 429-436.
66. Durmuş, M., Ahsen, V., Luneau, D., and Pecaut, J., 2004, Synthesis and structures of morpholine substituted new vic-dioxime ligand and its Ni(II) complexes, *Inorg. Chim. Acta*, 357, 588-594.
67. Canpolat, E., and Kaya, M., 2005, Synthesis and characterization of a new 5-Hydroxysalicylidene-p-aminoacetophenoneoxime and its complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II), *Turk J. Chem.*, 29, 409-415.
68. Canpolat, E., and Kaya, M., 2005, Synthesis and formation of a new vic-dioxime complexes, *J. Coord. Chem.*, 58(14), 1217-1224.
69. Kılıç, A., Taş, E., Gümgüm, B., and Yılmaz, İ., 2007, Three new vic-dioxime ligands: Synthesis, characterization, spectroscopy and redox properties of their mononuclear nickel(II) complexes, *Heteroatom Chemistry*, 18(6).
70. Kesimli, B., Topacı, A., Topacı, C., Gümüş, G., Gürol, İ., Ahsen, V., 2005, Langmuir monolayers with some vic-dioxime ligands and their complexation behaviour, *Colloids on Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 256, 137-143.
71. Şekerci, M., 2000, Synthesis and complexation of new unsymmetrical 1,2-dihydroxyimino-3,6-diaza-7-phenylheptane, *Zhurnal Neorganicheskoi khimii*, 45, 1, 59-64.
72. Şekerci, M., 2000, Synthesis of (Z,Z)-1,2-Dihydroxyimino-3,6-diamino-8,9-O-O-cyclopentylidenenonane-8,9-diol and its complexes with copper(II), nickel(II), cobalt(II) and uranyl (VI), *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 30(2), 191-204.

73. Özcan, E., Karapınar, E., and Demirtaş, B., 2002, Synthesis of four new vic-dioximes and their nickel(II), cobalt(II), copper(II) and cadmium(II) complexes, *Trans. Met. Chem.*, 27, 557-561.
74. Martin, J.D., Abboud, K.A., and Dahmen, K.H., 1998, Characterization and crystal structure of nickel complexes of imine oximes containing tautomerized enolate ligands, *Inorg. Chem.*, 37, 5811-5815.
75. Karapınar, E., Karapınar, N., and Özcan, E., 2006, Synthesis and characterization of substituted Aminobiphenylglyoximes and their complexes with some transition metals, *Russ. J. Coord. Chem.*, 32, 12, 885-890.
76. Kandaz, M., Yılmaz, İ., Keskin, S., Koca, A., 2002, Synthesis, spectroscopy and redox properties of a novel (E,E) vic-dioxime and its mono-, di- and trinuclear complexes bearing on 18-membered N₂O₂S₂ macrocycle, *Polyhedron*, 21, 825-834.
77. Taş, E., Aslanoğlu, M., Kılıç, A., and Kara, Z., 2006, Synthesis, spectroscopic and electrochemical studies of copper(II) and cobalt(II) complexes of three unsymmetrical vic-dioximes ligands, *J. Coord. Chem.*, 59, 8, 861-872.
78. Şekerci, M., 2000, Synthesis, magneto-spectral and thermal studies of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of new unsymmetrical 1,2-dihydroxyimino-3,8-diaza-9-phenylnonane, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 45(10), 1525-1530.
79. Kurtoğlu, M., and Dağdelen, M.M, 2006, Synthesis and biological activity of novel (E,E)-vic-dioximes, *Trans. Met. Chem.*, 31, 382-388.
80. Kılıç, A., Taş, E., Gümgüm, B., Yılmaz, İ., 2006, Synthesis, spectral characterization and electrochemical properties of new vic-dioxime complexes bearing carboxylate, *Trans. Met. Chem.*, 31, 645-652.
81. Ponzio, G., Baldrocco, F., 1930, *Gazz. Chim. Ital.*, 60, 415.
82. Temel, H., and Şekerci, M., 2001, Novel complexes of manganese (III), cobalt(II), copper(II) and zinc(II) with Schiff base derived from 1,2-Bis(p-amino-phenoxy)ethane and salicylaldehyde, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 31(5), 849-857.
83. Demirbaş, Ü., 2003, 1,2-Bis(p-aminofenoksi)etan ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
84. Temel, H., Soran, S., Şekerci, M., 2007, Spectroscopic studies of new Co(II), Cu(II) and Ni(II) complexes with 1,2-Bis(m-aminophenoxy)ethane, *Russ. J. Inorg. Chem.* 52, 5, 709-712.

85. Temel, H., Çakır, Ü., Uğraş, H.İ., and Şekerci, M., 2003, The synthesis, characterization and conductance studies of new Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes with the Schiff base derived from 1,2-Bis(o-aminophenoxy)ethane and salicylaldehyde, *J. Coord. Chem.*, 56, 11, 943-951.
86. Tokmak, N., 2003, 1,2-Bis(o-aminofenoksi)etan ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
87. Erdik, E., 1993, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 531.
88. Djebbar-Sid, S., Baitich, B.O. and Delaume, J.P., 1997, Synthesis, characterization and electrochemical behaviour of some copper(II) complexes with linear and tripodal tetradentate ligands derived from Schiff bases, *Polyhedron*, 16, 13, 2175-2182.
89. El-Ayaan, U., El-Reash, G.A., and Kenawy, İ., 2003, Synthesis, spectroscopic and magnetic properties of some transition metal complexes with 4-(2-pyridyl)-1-(diacetylmonoxime)-3-thiosemicarbazide, *Synth. React. Inorganic and Met.-Org. Chem.*, 33, 2, 327-342.
90. Sönmez, M., 2004, Template synthesis of Fe(III) and Cr(III) acyclic complexes derived from diacetyl or benzil and 1-amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-one, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 34, 4, 733-741.
91. Şekerci, M., Sönmez, M., 2004, The template synthesis, characterization and thermal investigation of new heterocyclic binucleating Schiff base complexes, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 34, 9, 1551-1561.
92. Reddy, K.H., Prasad, N.B.L., and Reddy, T.S., 2003, Analytical properties of 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone: Simultaneous spectrophotometric determination of copper(II) and nickel(II) in edible oils and seeds, *Talanta*, 59, 425-433.
93. Deveci, M.A., 1994, İminooksim türevlerinin eldesi ve onların bazı geçiş elementleri ile metal kompleks yapılarının incelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
94. Karipcin, F., 2001, Bis(fenilglioksim)metan türevleri ve metal komplekslerinin sentezi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
95. Karaböcek, S., Bilgin, A., and Gök, Y., 1997, A new vicinal-dioxime and its mono and trinuclear complexes containing the monoaza tetraoxa macrocyclic moiety, *Trans. Met. Chem.*, 22, 420.

96. Sarkar, S., and Dey, K., 2005, Synthesis and spectroscopic characterization of some transition metal complexes of a new hexadentate N₂S₂O₂ Schiff base ligand, *Spect. Chim. Acta Part A*, 1-10.
97. Lee, F.P., Yang, C.T., Fan, D., Vittal, J.J., and Ranford, J.D., 2003, Synthesis characterization and physicochemical properties of copper(II) complexes containing salicaldehyde semicarbazone, *Polyhedron*, 22, 2781-2786.
98. Orhan, G., 1995, Substitue fenilglioksimerin sentezi ve bunların geiş metal komplekslerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
99. Chikate, C.R., and Padhye, B.S., 2005, Transition metal quinone-thiosemicarbazane complexes 2: Magnetism, ESR and behaviour of iron(II), iron(III), cobalt(II) and copper(II) complexes of 2-thiosemicarbazido-1,4-naphthoquinone, *Polyhedron*, 24, 1689-1700.
100. Uren, H.F., Illan-Cabeza, A.N., Moreno-Carretero, M.N., Penas-Chamarro, L.A., and Fawre, R., 2000, Ni(II), and Cu(II) comolexes with the dianionnic N,N,O-tridentate Schiff base 6-amino-5-formyl-1,3-dimethyluracil-benzoylhydrazone. Crystal structure of the monodimensionally hydrogen-bonded aqua-[6-amino-1,3-dimethyl-uracilato-benzoylhydrazone (2)-N⁶,N⁵¹,O⁵²]-copper(II) hydrate, *Polyhedron*, 19, 689-693.
101. Siddalingaiah, A.H.M., Naik, S.G., Sherigara, B.S. and Swamy, K.E.B., 2002, Spectral characterization and electrochemical investigation of some divalent transition metal comolexes of di(4-fluorophenyl)carbazone, *J. Mol. Struc. (Theochem)*, 582, 69-75.
102. Mohamed G. G., Sharaby, C. M., 2007, Metal complexes of Schiff base derived from sulphametrole and o-vanilin synthesis, spectral, thermal, characterization and biological activity, *Spectrochimica Acta Part A*, 66, 949-958.
103. Ye, H-B., Williams, I.D. and Li, X-Y., 2002, Syntheses and characterization of aqua-bridged dimetallic complexes, M₂(μ-H₂O)(μ-OAc)₂(Im)₄(OAc)₂ (M= Mg²⁺, Mn²⁺ and Ni²⁺) Structural models for the active sites of dimetallic hydrolases, *Journal of Inorg. Biochem.* 92, 128-136.
104. Şekerçi, M., 1999, The synthesis and Co(II), Ni(II), Cu (II) and UO₂(VI) complexes of new amino containing 1,3-dioxalane, *Russ J. Inorg. Chem.* 44, 7, 1147-1151.

105. Şekerci, M., 2000, Spectrophometric studies, synthesis and magnetic properties Co(II), Ni(II), Cu (II) and UO₂(VI) complexes of 1,2-O-isopropylidene -4-aza-7-aminoheptane, Russ J. Inorg. Chem., 45, 1348.
106. Şekerci, M., and Alkan C., 1999, The synthesis and Co(II), Ni(II), Cu (II) and UO₂(VI) complexes of 1,2-O-benzal-aza-7-aminoheptane, Synt. Inorg. Met.- Org. Chem., 29, 1685.
107. Şekerci, M., and Taş, E., 2000, The synthesis and characterization of 1,2-O-cyclohexylidene-4-aza-8-amino and Some of its transition metal complexes, heteroatom Chem., 11, 254.
108. Zurowska, B., Mrozinski J., Ciunik, Z., 2007, Structure and magnetic properties of a copper (II) compound with syn-anti carboxylato and linear Cu-Cl-Cu chloro-bridges, Polyhedron, 26, 3085-3091.
109. Deacon, G.B., Philips, R.J., 1980, Coord. Chem. Rev., 33, 227.
110. Nakamoto, K., 1986, Infrared in Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds 4ty ed., Wiley, New York.
111. Duman, S., 2002, 1,3-Dioksolan grubu içeren amino bileşiklerinin geçiş metal asetatları ile komplekslerinin hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
112. El-Metwall, M.N., Gabr, I.M., Shallaby, A.M., and El-Asmy, A.A. 2005, Synthesis and Spectroscopic characterization of new mono- and binuclear complexes of some NH(1) thiosemicarbazide, J. Coord. Chem., 58, 13, 1145-1159.
113. El-Tabl, A.S., and Issa, R.M., 2004, Preparation and characterization of new nickel(II), cobalt(II) and copper(II) complexes of 3,11-diacetyl-2,12-dioxo-5,9-diazatrideca-3,11-diene; reactivity towards ammonia, 1,2-diaminopropane, hydroxylamine and copper(II) acetylacetonate compounds, J. Coord. Chem., 57, 6, 509-524.
114. El-Dissouky, A., Al-Fulij, O., and Kandil, S.S., 2004, Cobalt(II) and copper(II) complexes of (2-thiophene)-(5,6-diphenyl)-[1,2,4]-triazin-3-yl-9-hydrazone, J. Coord. Chem., 57, 7, 605-614.
115. Kasumov, V.T., 2002, Synthesis, Spectroscopic and redox properties of nickel(II) salicylaldimine complexes containing sterically hindered phenols, Trans. Met. Chem., 27, 228-233.

116. Al-awadi, N., Shuaib, N.M., El-Dissouky, A., 2006, Synthesis and characterization of nickel(II) complexes of 1-benzotriazol-1-yl-[(p-X-phenyl)hydrazon]propan-2-one, *Spectrochim. Acta Part A*, 65, 36-43.
117. Sönmez, M., Levent, A., and Şekerci, M., 2004, Synthesis, characterization and thermal investigation of some metal complexes containing polydentate onoheterocyclic schiff base ligand, *Puss. J. Coord. Chem.* 30, 9, 655-659.
118. Temel, H., İlhan, S., Şekerci, M., and Ziyadanoğulları, R., 2002, The Synthesis and spectral characterization of new Cu(II), Ni(II), Co(III) and Zn(II) complexes with schiff base, *Spect. Letters*, 35(2), 219-228.
119. Guillon, E., Deschamps-Olivier, I., Mohamadov, A., and Barbier, J.P., 1998, Synthesis and spectroscopic characterization of copper, nickel and cobalt complexes with N-N'',N''-Disubstituted-aminothiocarbonyl-N'-sustituted benzamidines, *Inorg. Chim. Acta*, 268, 13-19.
120. Patel, S.H., Parekh, H.M., Panchal, P.K., and Patel M.N., 2007, polymeric Coordination compounds derived from transition metal(II) with tetradentate Schiff- base ; Synthetic , spectroscopic, magnetic and thermal approach., *J. Macromol. Science, Part A*, 44, 559-603.
121. Sharaby, C.M., 2007, Synthesis, spectroscopic, thermal and antimicrobial studies of some novel metal complexes of Schiff base derived from [N'-(4-methoxy-1,2,5-thiadiazol(-3-yl)sulfanil] and 2-thiophene carboxyaldehyde, *Spect. Chim. Acta Part A*, 66, 1271-1278.
122. Olar, R., Badea, M., Stanica, N., Cristurean E. and Marinescu, D., 2005, Synthesis, Characterisation and Thermal Behaviour of Some Complexes with Ligands Having 1,3,4-Thiadiazole Moieties, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 82, 417-422.
123. Yılmaz, V. T., Hamamcı, S. and Andac, Ö., 2003, Mono-and binuclear copper(II) complexes of saccharin with 2-pyridinepropanol synthesis, spectral, thermal and structural characterization, *Transition Metal Chemistry* 28: 676-681.
124. Alkan, C., Şekerci, M., Saydam, S., Karataş, F., Aydoğdu, Y., Yakuphanoglu, F., 2000, 6,7-O-sikloheksiliden-1-amino-4-azaheptan ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin sentezi ve elektrokimyasal, termal ve magnetik özelliklerinin incelenmesi, *F. Ü. Fen ve Müh. Bilimleri Dergisi*, 12(1), 193-200.
125. Mustafa, S.I., Bekher, M.M., 2000, *Chem.. Pharm. Bull.*, 48, 266.

126. Uçan, H.İ., and Karataş, İ., 1993, Synthesis of six new substituted aminomethyl glyoximes and some of their transition metal complexes , Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 23(10), 1781-1791.
127. Kurtoğlu, M., and Baydemir S.A, 2007, Studies on mononuclear transition metal chelats derived from a novel (E,E)-dioxime; Synthesis and characterization and biological activity, J. Coord. Chem. 60, 6, 655-665.
128. Sarıkavaklı, N., 1998, Hidrazonların ve tiyosemikarbazonların vic-dioksimli türevlerinin elde edilmesi ve özelliklerinin araştırılması, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
129. Ahsen, V., and Bekaroglu Ö., 1985, Synthesis of 1,3-diphenylamine-4,5-bis(hydroximino)imidazolyne and its complexes with nickel(II), cobalt(II), copper(II), palladium(II) and Uranyl(VI), Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. 15, 81.