

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**5,6-DİAMİNO-1,10-FENANTROLİNDEN YENİ
vic-DİOKSİM LİGANDLARI ve BAZI METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU**

Kimyager İbrahim ERDEN

F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında
Hazırlanan

106705

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet Gül

Prof. Dr. Ahmet Gül

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nebahat Demirhan

Nebahat Demirhan

Prof. Dr. Ulu, Avcıoğlu

İSTANBUL, 2001

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

*Doç. Dr. Nebahat
Demirhan*

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1 Oksimler	3
2.1.1 Oksimlerin Özellikleri	4
2.1.2 Oksimlerin Yapısı ve İzomerleri	6
2.1.3 Oksimlerin Sentez Yöntemleri	7
2.1.4 Oksimlerin Kimyasal Özellikler	12
2.1.5 Oksim Ligandları ve Kompleksleri	20
2.1.6 Oksimlerin Spektral Özellikleri	25
2.1.7 Oksimlerin ve Oksim Komplekslerinin Kullanımı.....	26
3 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE CİHAZLAR	
3.1 Kimyasal Maddeler	28
3.2 Çözeltiler	28
3.3 Kullanılan Cihazlar.....	28
3.4 Uygulanan Yöntemler	29
3.4.1 Potansiyometrik titrasyon yöntemi ile stabilite sabitinin tayini.....	29
3.4.2 Magnetik susseptibilite ile magnetik özelliklerin incelenmesi.....	30
4. DENEYSEL KISIM	
4.1 Sentezler	32
4.1.1 Daha Önce Sentezlenmiş Olan Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	32
4.1.1.1 5-Nitro-1,10-fenantrolinin sentezi	32
4.1.1.2 5-Nitro-6-amino-1,10- fenantrolinin sentezi	33
4.1.1.3 5,6-Diamino-1,10- fenantrolinin Sentezi	33
4.1.1.4 Klor amfi-glioksim sentezi	34
4.1.1.5 Anti-Kloroglioksim sentezi	35
4.1.1.6 Anti-Dikloroglioksin sentezi	36
4.1.1.7 Klor-isonitroso aseton sentezi	36
4.1.1.8 Anti-Klorometilglioksim sentezi	37

4.1.2	Yeni Maddelerin Sentezi	38
4.1.2.1	1,10-fenantrolino(5,6-b)2,3 dihidroksiimino(1,4)diazin (L ₁).....	38
4.1.2.2	1,10-fenantrolino(5,6-b)2,3 dihidroksiimino(1,4)diazin'in Kobalt kompleksinin Sentezi (L ₁ -Co).....	39
4.1.2.3	1,10-fenantrolino(5,6-b)2,3 dihidroksiimino(1,4)diazin'in Nikel kompleksinin Sentezi (L ₁ -Ni).....	40
4.1.2.4	1,10-fenantrolino-5,6-bis (2,3-dihidroksiimino-1-aza)propan (L ₂).....	41
4.1.2.5	1,10-fenantrolino-5,6-bis (2,3-dihidroksiimino-1-aza)propan Kobalt Kompleksinin Sentezi (L ₂ -Co)	42
4.1.2.6	1,10-fenantrolino-5,6-bis (2,3-dihidroksiimino-1-aza)propan Kobalt Kompleksinin Sentezi (L ₂ -Ni)	42
5.	TARTIŞMA VE SONUÇLAR	44
	KAYNAKLAR	78
	EKLER.....	54
	Ek 1 Şekiller.....	54
	Ek 2 Çizelgeler.....	74
	ÖZGEÇMİŞ	81

KISALTMA LİSTESİ

B.M.	: Bohr Magnetonu
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
IR	: Kızıl ötesi (Infrared)
L	: Ligand
M	: Metal, molar
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetik Rezonans)
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
UV	: Morötesi (ultraviole)
VİS	: Görünür (Visible)
MS	: Kütle spektroskopisi



ŞEKİL LİSTESİ

sayfa

Şekil Ek1.1	5-Nitro-1,10-fenantrolinin IR Spektrumu.....	54
Şekil Ek1.2	5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolinin IR Spektrumu.....	55
Şekil Ek1.3	5,6-Diamino-1,10-fenantrolinin IR Spektrumu.....	56
Şekil Ek1.4	5,6-Diamino-1,10-fenantrolinin UV Spektrumu.....	57
Şekil Ek1.5	L ₁ Ligandının Sentezi.....	58
Şekil Ek1.6	L ₁ -Co(II) Kompleksini.....	58
Şekil Ek1.7	L ₁ -Ni(II) Kompleksi.....	58
Şekil Ek1.8	L ₁ Ligandının UV Spektrumu.....	59
Şekil Ek1.9	L ₁ Ligandının ve L ₁ -Co(II), L ₁ -Ni(II) Komplekslerinin UV Spektrumu.....	59
Şekil Ek1.10	L ₁ Ligandının IR Spektrumu.....	60
Şekil Ek1.11	L ₁ -Co(II) Kompleksinin IR Spektrumu.....	61
Şekil Ek1.12	L ₁ -Ni (II) Kompleksinin IR Spektrumu.....	62
Şekil Ek1.13	L ₁ Ligandının ¹ H NMR Spektrumu.....	63
Şekil Ek1.14	L ₁ -Co(II) Kompleksinin MS Spektrumu.....	64
Şekil Ek1.15	L ₁ Ligandının Dağılım Diyagramı.....	65
Şekil Ek1.16	L ₁ -Co(II) Kompleksinin Dağılım Diyagramı.....	65
Şekil Ek1.17	L ₂ Ligandının Sentezi.....	66
Şekil Ek1.18	L ₂ - Co(II) Kompleksi.....	66
Şekil Ek1.19	L ₂ -Ni(II) Kompleksi.....	66
Şekil Ek1.20	L ₂ Ligandının UV Spektrumu.....	67
Şekil Ek1.21	L ₂ Ligandının ve L ₂ -Co(II), L ₂ -Ni(II) Komplekslerinin UV Spektrumu.....	67
Şekil Ek1.22	L ₂ Ligandının IR Spektrumu.....	68
Şekil Ek1.23	L ₂ - Co(II) Kompleksinin IR Spektrumu.....	69
Şekil Ek1.24	L ₂ - Ni (II) Kompleksinin IR Spektrumu.....	70
Şekil Ek1.25	L ₂ Ligandının ¹ H NMR Spektrumu.....	71
Şekil Ek1.26	L ₂ Ligandının Dağılım Diyagramı.....	72
Şekil Ek1.27	L ₂ - Co(II) Kompleksinin Dağılım Diyagramı.....	72

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Bazı oksimlerin X-ışını ile Belirlenen Bağ Uzunlukları	5
Çizelge Ek2.1 Ligandlar ve Co(II), Ni(II) Komplekslerinin Saptanan Fiziksel Değerleri	73
Çizelge Ek2.2 L ₁ ve L ₂ Ligandlarının ¹ H NMR Spektrumu.....	73
Çizelge Ek2.3 Ligand ve Komplekslerin Karakteristik IR Bantları.....	74
Çizelge Ek2.4 L ₁ ve L ₂ ligandının ve Co(II), Ni(II) kompleksleri (DMSO'da UV-vis elektronik geçiş değerleri	74
Çizelge Ek2.5 Sentezlenen Komplekslerin Magnetik Süsebtibiliteleri.....	74
Çizelge Ek2.6 L ₁ Ligandına Ait Stabilite Sabiti Değerleri.....	75
Çizelge Ek2.7 L ₁ -Co Kompleksine Ait Stabilite Sabiti Değerleri.....	75
Çizelge Ek2.8 L ₁ -Ni Kompleksine Ait Stabilite Sabiti Değerleri.....	75
Çizelge Ek2.9 L ₂ Ligandına Ait Stabilite Sabiti Değerleri.....	76
Çizelge Ek2.10 L ₂ -Co Kompleksine Ait Stabilite Sabiti Değerleri.....	76
Çizelge Ek2.11 L ₂ -Ni Kompleksine Ait Stabilite Sabiti Değerleri.....	76

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın yanında Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde çalışma hayatına başladığım andan itibaren her türlü yardımı sağlayan ve değerli önerileri ile bana yol gösteren tez yöneticim Sn. Doç.Dr. Nebahat DEMİRHAN'a ve değerli hocam Sn. Prof. Dr. Ulvi AVCIATA'ya;

Çalışmalarım süresince her türlü yardımlarını esirgemeyen İstanbul Teknik Üniversitesinden değerli hocam Sn. Prof. Dr. Ahmet Gül'e;

Eğitim ve öğrenimimde hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan Annem ve Babama;

Saygı ve Teşekkürlerimi Bir Borç Bilirim.



ÖZET

Koordinasyon bileşikleri, analitik kimya, biyokimya, boya ve ilaç kimyasındaki gibi geniş kullanım alanının oluşundan, son yıllarda pek çok araştırmacıya konu olmuştur. Özellikle, koordinasyon kimyasında 1,2-dioksimlerin (vic-dioksim) kompleksleri önemli bir yer tutar. vic-Dioksimlerin geçiş metal kompleksleri biyolojik model bileşik olma özelliğine sahiptir. vic-Dioksimler, geçiş metalleri ile kararlı şelat tipi kompleksler oluşturduğundan büyük önem taşımaktadır. Değişik amaçlar için oldukça kararlı vic-dioksim kompleksleri hazırlanmıştır.

Bizim çalışmamızda ilk olarak 1,10-fenantrolinden dumanlı nitrik asit ve sülfat asidi ile 5-nitro-1,10-fenantrolin sentezlendi. İkinci basamakta 5-nitro-1,10-fenantrolinin, hidrosilamin hidroklorür ile indirgemesinden 5-nitro-6-amino-1,10-fenantrolin elde edildi. Sonraki basamakta ise 5-nitro-6-amino-1,10-fenantrolinin hidrazin hidratın Pd/aktif karbon katalizörlüğünde indirgenmesinden 5,6-diamino-1,10-fenantrolin elde edildi. Çalışmamızda, 5,6-diamino-1,10-fenantrolin ve sırasıyla (E,E)anti-dikloroglioksim ve (E,E)anti-klorometilglioksim ile 1,10-fenantrolino(5,6-b)2,3- dihidroksiimino(1,4)diazin (L_1) ve 1,10-fenantrolino-5,6-bis (2,3-dihidroksiimino-1-aza)propan (L_2) ligantlarının sentezi açıklanmaktadır. Daha sonra elde edilen ligantların, Co(II) ve Ni (II) tuzları ile, Co(II) ve Ni (II) kompleksleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen yeni bileşikler elementel analizle birlikte FTIR, $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6), MS, UV-vis spektrofotometre ve magnetik susseptibilite ile karakterize edildi. Ligandların ve Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin protonasyon sabitleri ve toplam teşekkül sabitleri potansiyometrik olarak, TITFIT bilgisayar programı kullanılarak hesaplandı.

L_1 ligandının Co(II) ve Ni (II) komplekslerinin metal/ligant oranları, Co(II)/ L_1 : 1/1 ve Ni (II)/ L_1 : 1/1 olarak bulundu. L_1 ve L_2 ligandlarının Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin paramagnetik olduğu ve bunların magnetik susseptibilite değerleri sırası ile Co(II)- L_1 :7.5 ve Ni (II)- L_1 : 5. 55 BM.

Anahtar Kelimeler : Oksimler, vic-oksimler, 1,10-fenantrolin

ABSTRACT

Recently, with the increasing use of coordination compounds in analytical, biological, pigment and medical chemistry, many investigators have studied these topics. Especially the important role of the complexes of 1,2-dioximes in coordination chemistry. The transition metal complexes of vic-dioximes are of particular interest as biological model compounds. vic-Dioximes have great importance since they are used as chelating agents because of their stable complexes with transition metals. vic- Dioximes have great importance since they are used as chelating agents because of their stable complexes with transition metals. The high stability of the complexes prepared with vic-dioximes ligands have been used extensively for various purposes.

The first step in our work is the synthesis of the 5-nitro-1,10-phenanthroline from the 1,10-phenanthroline with the fuming nitric acid and sulphuric acid (oleum). In the second step, 5-nitro-1,10-phenanthroline and hydroxylamine hydrochloride with reduction reaction to obtain 5-nitro-6-amino-1,10-phenanthroline. The other step, 5-nitro-6-amino-1,10-phenanthroline and hydrazine hydrate were reacted to obtain 5,6-diamino-1,10-phenanthroline. In this reaction Pd- activated C was used as catalyst. Here in we report the synthesis of new dioxime ligands; 1,10-phenanthrolino(5,6-b)2,3-dihydroxyimino(1,4)diazin (L_1) ve 1,10-phenanthrolino-5,6-bis(2,3-dihydroxyimino-1-aza)propane (L_2) starting from 5-6-diamino-1,10-phenanthroline with (E,E)anti-dichloroglyoxime and (E,E)anti-chloromethylglyoxime respectively. The resulting ligands were reacted with and Co(II) ve Ni(II) salts and synthesised Co(II) and Ni(II) complexes.

Synthesised new components have been characterized with FTIR, ^1H NMR (DMSO-d_6), MS, UV spectro and magnetic susceptibility. Ligands and cobalt(II) and nickel(II) complexes have been studied potentiometrically. Protonation constants of the ligand and overall formation constants have been calculated from potentiometric data using the program TITFIT.

Metal to ligand ratio of the Ni(II) and Co(II) complexes were found for L_1 , Co(II)/ L_1 : 1/1, Ni(II)/ L_1 : 1/1. Co(II), Ni(II) complexes of L_1 and L_2 ligands are paramagnetic and their susceptibility values are for L_1 -Co(II): 7.5, L_1 -Ni(II): 5.55 BM.

Keywords : oximes, vic-oximes, 1,10-phenantrolin

1. GİRİŞ

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen dalı koordinasyon kimyasıdır. Koordinasyon kimyasının temeli, 1895 yılında A. Werner tarafından atılmıştır. Bu alandaki çalışmalar, bu yüzyılın ilk on yılından itibaren büyük bir ilerleme göstermiştir.

Koordinasyon bileşikleri organik ve anorganik karakterlerin bir bileşimi olarak ortaya çıkar. Bu tür bileşikler genel olarak metal olan bir merkez atomunun etrafının iyon veya moleküllerle sarılıp bağ teşkili ile oluşur.

Koordinasyon bileşiklerinde, bir metal iyonu bir elektron verici (elektron donör) grupla bağ oluşturmuş durumdadır. Bu şekilde meydana gelen maddeye kompleks ya da koordinasyon bileşiği denir. Metal iyonu ile reaksiyona giren maddede iki veya daha fazla donör özelliğe sahip gruplar varsa bu durumda reaksiyon sonucunda bir veya daha fazla halka meydana gelir. Meydana gelen molekül, çelat bileşiği veya metal çelat olarak adlandırılır. Metal iyonu ile reaksiyona giren maddeye de çelat teşkil edici denir.

Ligantların donör özelliklerinin bağ teşkilinde önemli olması sebebiyle, oluşacak olan koordinasyon bağı metal ve ligantların özelliklerine bağlı olarak değişik iyonik ve kovalent karakterlere sahiptir. Bu sebeple kompleks veya çelat bileşiğinin gösterdiği özellikler, reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Bu sebepten dolayı koordinasyon bileşikleri,

Koordinasyon bileşiklerinin çok önemli bir grubunu oluşturan vic-dioksimler ve makrosiklik bileşiklerin gösterdikleri çeşitli özellikler, bu grup bileşiklerin bilimsel ve ticari bakımdan çok önemli bir duruma gelmesine neden olmuştur. Koordinasyon bileşiklerinin bu grubu; boyar maddeler ve lak sanayiinde, otooksidasyon katalizörlerinde, polimerizasyon endüstrisinde, analitik reaktifler olarak, su geçirmezlik ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, ilaç sanayiinde, cevher zenginleştirmede, metal ekstraksiyonunda, biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadır. Biyolojik mekanizmaların aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılan ve anti-tümör tesirinden dolayı kanser araştırmalarında da önem kazanan vic-dioksimler ve kompleksleri üzerinde gün geçtikçe daha fazla araştırma yapılan bileşiklerden olmuştur.

Son yıllarda anti-klorogliksim ve anti-diklorogliksim kullanılarak çok çeşitli amino ve tio glioksimler sentezlenmiş, bunların ve komplekslerinin yapıları UV-VIS, IR, ¹H-NMR ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

Çalışmamızda, 1,10-fenantrolin başlangıç maddesinden çeşitli ara basamaklardan geçilerek literatürde belirtildiği gibi (Simith vd.,1947 ; Amouyal vd., 1990 ; Bolger vd.,1996 ; Camren vd., 1996) 5-nitro-1,10- fenantrolin, 5-nitro-6-amino-1,10-fenantrolin ve 5,6-diamino-1,10-fenantrolin sentezlendi. 5,6-diamino-1,10-fenantrolinin anti-diklorogliksim ve anti-klorometilgliksim ile kondenzasyonu sonucu elde edilen vic-dioksim ligantlarını sentezlemeyi, bu ligantlar ile metal kompleksleri oluşturup yapılarını elementel analiz, IR, ¹H-NMR, UV-VIS spektrometre, kütle spektrumu, magnetik ve potansiyometrik titrasyon (TITFIT programı kullanarak) teknikleri ile aydınlatmayı amaçladık.

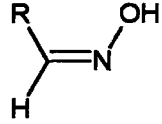
Çalışmamızda oksim ligantlarının ve komplekslerinin ilk defa sentezlenmiş olmaları nedeni ile kullanım alanlarının araştırılmasının gerektiğini düşünmekteyiz.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Oksimler

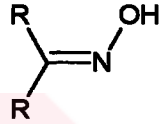
Oksimler, aldehit ve ketonlardan türetilen bileşiklerdir.

Aldehitden türeyen oksimlere aldoksim adı verilir.



(2. 1)

Ketonlardan türeyen oksimlere ketoksim adı verilir.

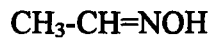


(2. 2)

Oksim adı oksi ve imin kelimelerinin birleşmesiyle oluşmuştur (-C=NOH). Bu gruba oxiimino grubu denir. Oksim kelimesi bu maddeler için genel bir adlandırmadır.

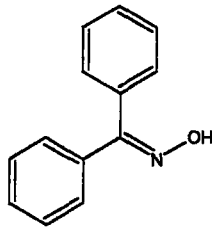
Oksimler ilk önceleri aldehit ve ketonlardan sentezlendikleri için aldehit ve keton adının sonuna “oksım” kelimesi getirilerek adlandırılıyordu (Smith, 1966).

Örneğin;



(2. 3)

Asetaldehitoksım



(2. 4)

Benzofenon oksım

Yeni literatürlerde oksimler adlandırılırken “hidroksiimino” eki yardımıyla da adlandırılmaktadır.

Örneğin;



2-Hidroksiimino propiyonik asit



4-(Hidroksimino)-1-metil-2,5-sikloheksadien-1-karboksilli asit

Oksimler yapılarında taşıdıkları oksim grubu sayısına göre monoksim, dioksim, trioksim, olarak adlandırılabilirler.

2.1.1. Oksimlerin Özellikleri

Oksimler genellikle kristal katılardır, bu yüzden aldehit ve ketonların tanınmasında yararlı türevlerdir. Genelde renksizdirler. Orta derecede eriyen maddeler olup suda ve alkolde az çözünürler. Oksimler, sulandırılmış soğuk asit yada bazlarda sudakinden çok daha iyi çözünür. Oldukça kararlı maddelerdir ancak ışık ve hava etkisi altında bozunabilir (Noler, 1960; Cram, 1964).

Oksimler, amfoter bileşiklerdir. Oksimlerin yapısındaki azometin ($\text{C}=\text{N}$) grubu zayıf bazik özellik gösterirken, yapıda bulunan OH grupları nedeniyle zayıf asidik özellik gösterirler. Monoksimler zayıf asit karakteri gösterirler. α -dioksimler monoksimlerden daha kuvvetli asidik özelliğe sahiptirler (Elliot, 1950; Patai, 1975).

Değişik oksimlerin pKa değerleri şöyledir;

Dimetilglioksim	pKa: 10,72
Glioksim	pKa: 9,11
Dietil α -hidroksiminomalonat	pKa: 5,48
Asetoksim	pKa: 12,42

Oksimler, primer aminların ve alkil siyanitlerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılırlar (Noler, 1960).

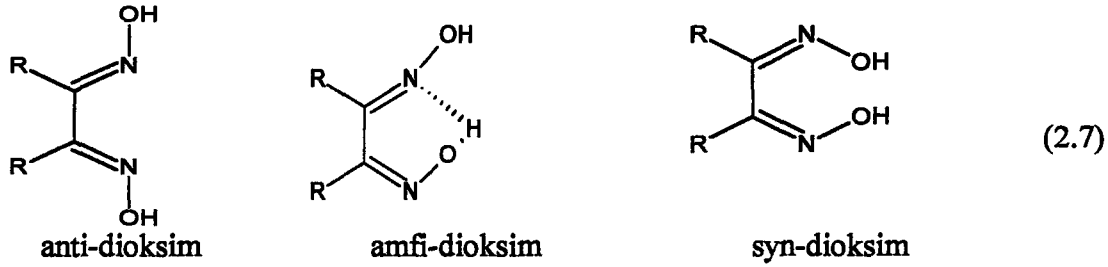
Bazı oksimlerin C=N bağ uzunluğu raman frekansları yoluyla bazı ketonların C=O bağ uzunluğuyla karşılaştırılmak suretiyle çıkarılmıştır. Hesaplanan bağ uzunluklarında kovalent yarıçap ve elektronegativite değerleri dikkate alınmıştır. Sonuç olarak C=O bağı için 1,215 Å, C=N bağı için 1,24 Å, N-O bağı için 1,44 Å olarak belirlenmiştir. Bu belirlenen değerler bağlı olan substitüentlerle değişiklik gösterebilir (Layton vd., 1956; Boyer vd., 1957; Gnichetel, 1972). (C=N) sistemi zayıf bir kromofordur, ultraviyole alanda absorpsiyon gösterir.

Çizelge 2.1: Bazı oksimlerin X-ışınları analiz yöntemleri ile belirlenen bağ uzunlukları şöyledir (Smith, 1966).

Bileşik	Bağ Uzunluğu(Å)		Bağ Açısı(°)
	<u>C=N</u>	<u>N-O</u>	
Formaldehit	1,27	1,40	110

2.1.2. Oksimlerin Yapısı ve İzomerleri

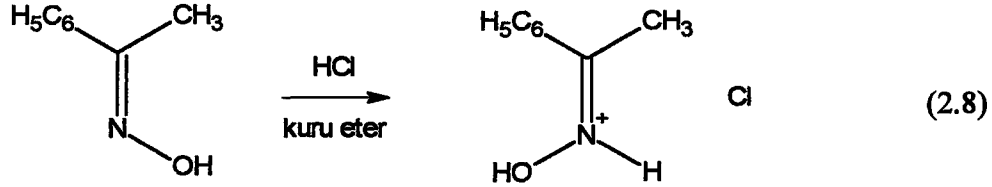
Spektral metotların gelişmesiyle oksimlerin yapıları kesin olarak belirlenmiştir. Oksim ve türevlerinin geometrik izomerleri syn-, anti- ve amfi- şeklinde gösterilebilir. Adlandırmada OH^- gruplarının birbirine göre konumları dikkate alınır (Nesmeyanov, 1976; Shirley, 1966).



Hantzsch ve Werner (1890) tarafından oksimlerin geometrik izomerliğinin nedeni, $\text{C}=\text{N}$ bağı etrafında serbest dönmenin olmadığı ve $(\text{C}=\text{N})$ 'ne bağlı grupların uzaydaki farklı konumlarından ileri geldiği şeklinde belirtilmiştir. $(\text{C}=\text{N})$ bağına teşkil eden karbon atomu iki farklı grubu ihtiva ederse geometrik izomeri mümkün olmaktadır. Asetoksimlerde olduğu gibi karbon atomu aynı iki grubu ihtiva ettiğinde, $\text{OH}'a$ göre anti- durumdaki grubun bağ uzunluğu ve açı değerleri syn- durumdaki grubun değerlerinden daha farklı olmasına rağmen tek ürün vardır (Layer, 1962; Fınar, 1973).

Genellikle oksim konfigürasyonlarında anti- formu, amfi- formuna göre daha düşük enerjilidir ve bu nedenle daha karardır. Anti-formlarının erime noktası amfi ve syn formlarına göre daha yüksektir (Ploty and Steinbeck, 1902). Geometrik izomerizasyon oksimlerin farklı asidik karakter göstermesine neden olur. Anti- formu, amfi formuna göre daha asidiktir (Nesmeyanov, 1976).

Oksim stereoizomerlerinin birbirine dönüşümü tuz oluşumundan sonra olur. Amfi- ve syn- formları HCl ile reaksiyona girip hidroklorür oluşumundan sonra anti- formuna dönerler (Smith, 1966).



2.1.3. Oksimlerin Sentez Yöntemleri

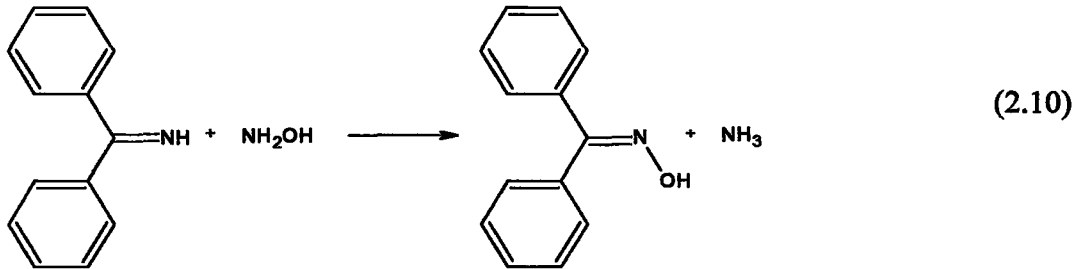
1. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan;

Oksimlerin en eski sentez yöntemlerinden biridir. Reaksiyon sulu alkali ortamda, optimum pH'larda ve genellikle oda sıcaklığında aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir (Smith, 1966).



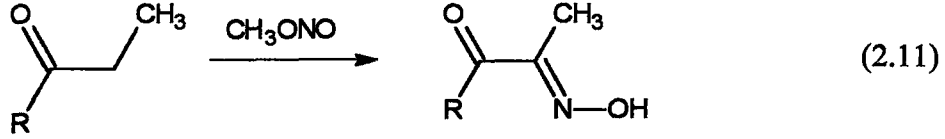
2. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan;

Oksimler, ketonlara oranla, ketiminlerden daha kolay elde edilir (Angeli, 1890 ; Feist, 1894).



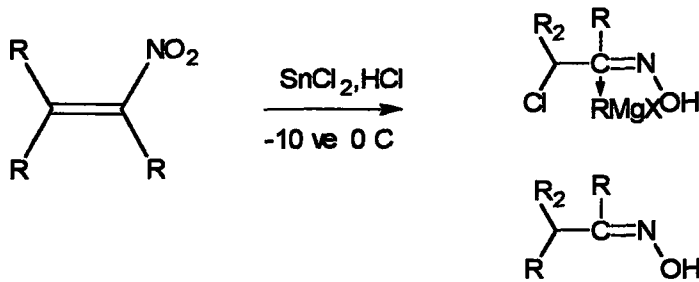
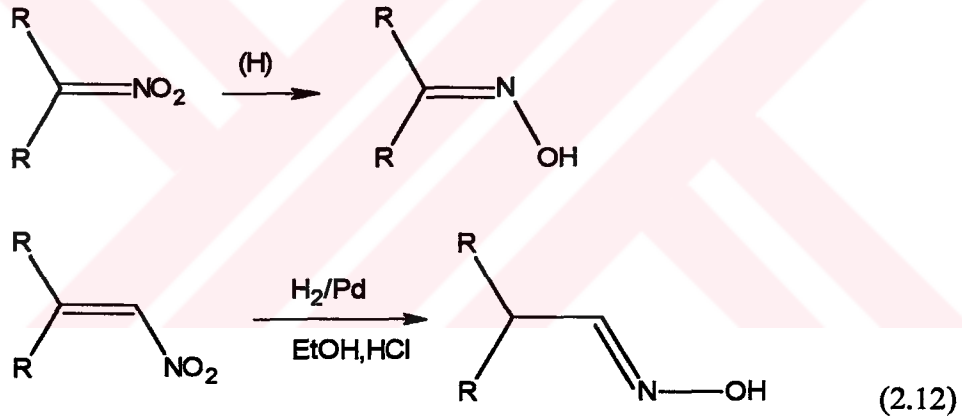
3. C-Nitrolama yöntemiyle;

C-nitrosolama, aktif metilen grubuna ihtiyaç duyar ve ketonlardan α -ketoksimlerin hazırlanışında en kullanışlı yoldur (Bischoff ve Nastvogel, 1890).



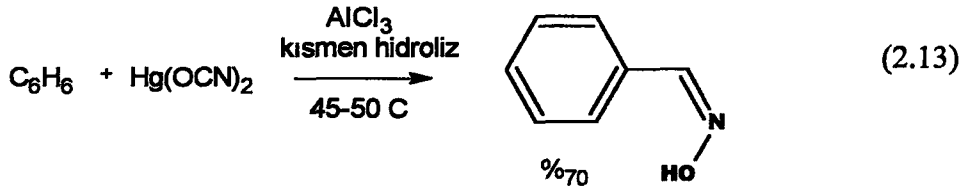
4. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesinden;

Kalay klorür, alüminyum amalgamı, sodyum amalgamı, sodyum, alkol ve çinko indirgen aracı olarak kullanılır (Bischoff ve Nastvogel, 1890).

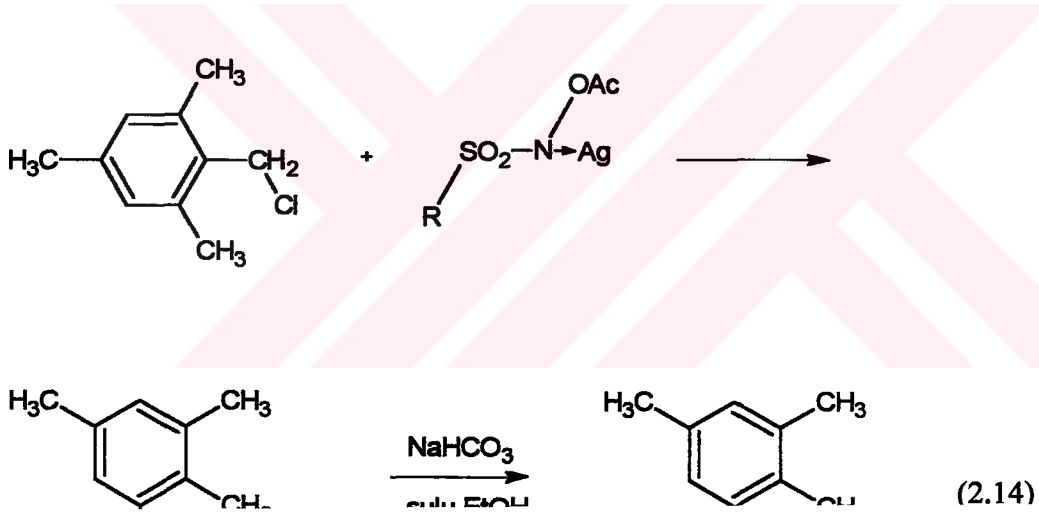


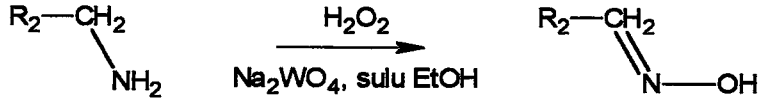
5. Fulmirik asit ile Friedel –Crafts tipi reaksiyonlar yoluyla;

Uygulanan metot direkt olmasına rağmen kimyacıların çoğu ihtiyaç duyulan reaktiflerden dolayı bu yoldan sakınır (Serin, 1980).

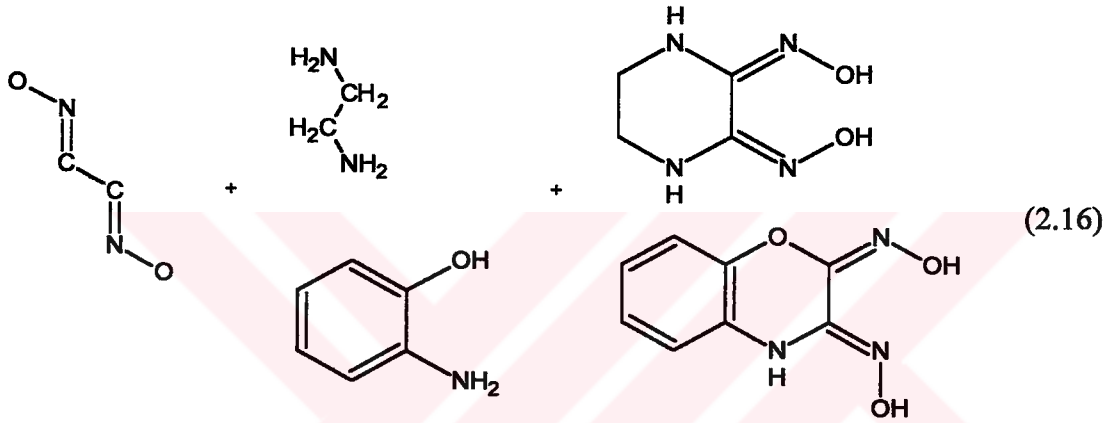


6. o-asetil benzensülfon hidroksamik asidin alkillenmesi ve hidrolizi ile gerçekleştirilen oksim teşekkülü yoluyla (Serin, 1980).

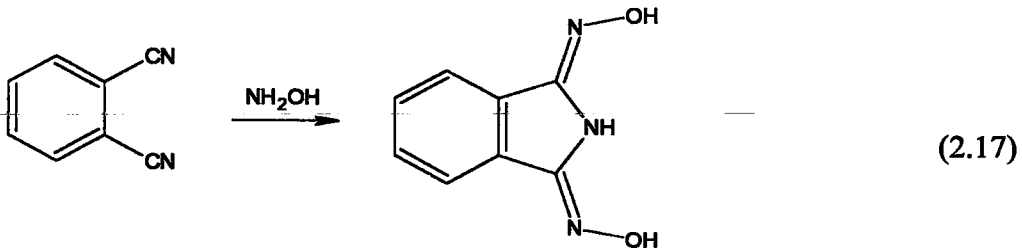




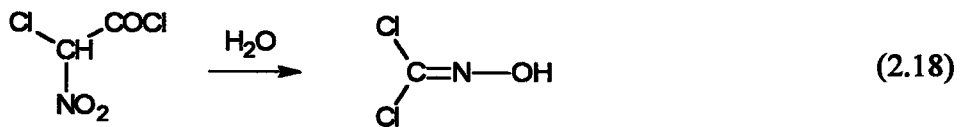
8. Disiyan-di-N-oksit Katılmasıyla (Grundman vd., 1965; Grundman vd., 1966).



9. Aromatik nitril bileşiklerinden de oksim elde edilmektedir.

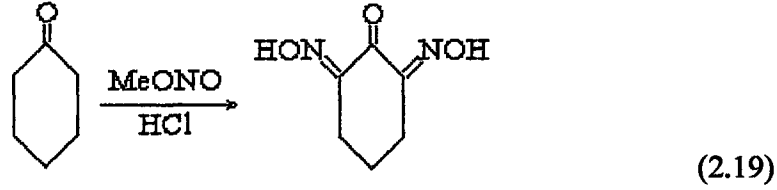


10. Klor nitroasetil klorürden çok zehirli fosgenoksım elde edilir.

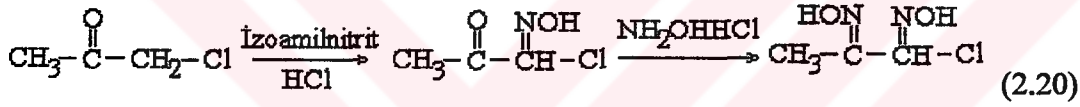


11. Alkil nitrit ile Ketonların Reaksiyonundan;

Halkalı ketonlardan Sikloheksanon ile metilnitritin HCl'li ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan keton grubu korunarak dioksim sentezi mümkündür (Macit, 1996).

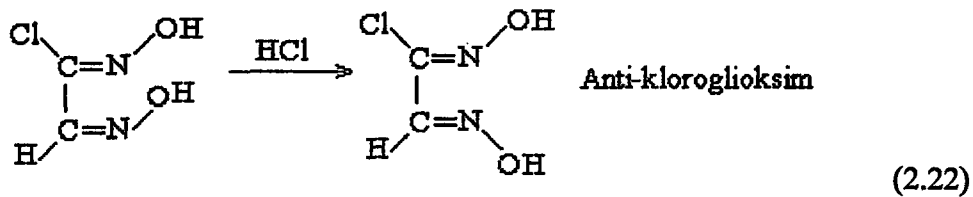
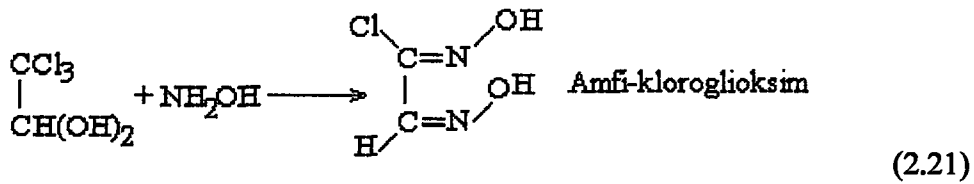


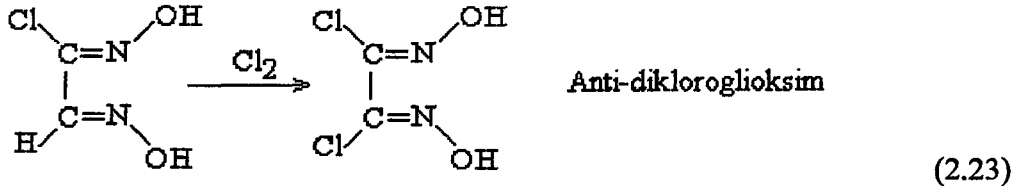
Bu reaksiyonu benzer şekilde keton grubuna komşu CH₂ içeren düz zincirli ketonlarda alkilnitrit ile HCl'li ortamda keton grubu korunarak oksimlenebilir. Örneğin;



12. Kloralhidrattan;

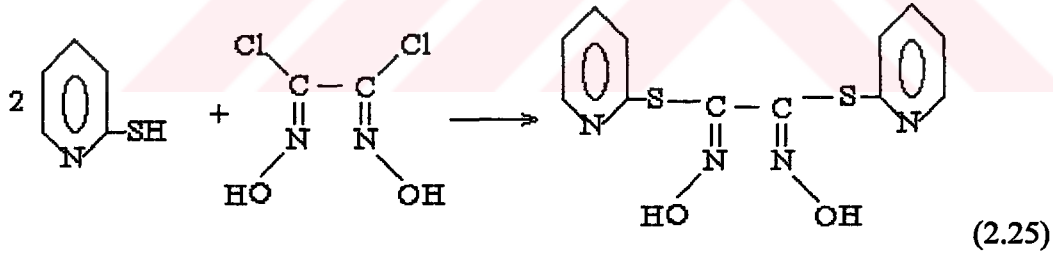
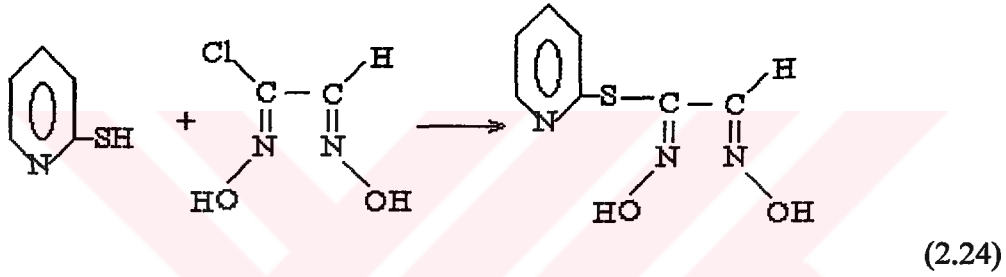
Kloralhidratın hidroksilaminhidroklorür ile reaksiyonundan dioksimler sentezlenebilir. Bu yolla sentez çok kullanılmakta olup bir kaç ara basamak sonucunda anti-klorogliksime ve anti-diklorogliksime kadar yürütülebilir.





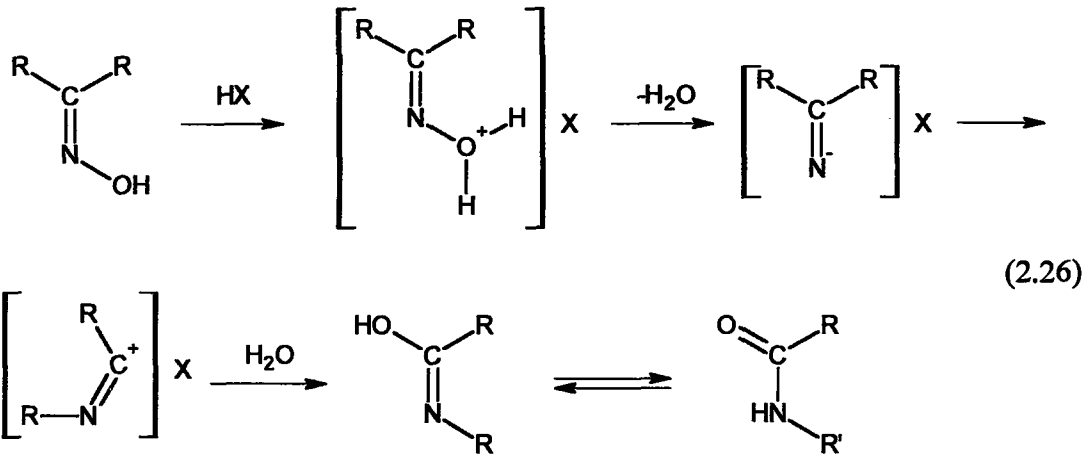
13. Klorogliksim ve Diklorogliksim ile Süstitüsyon Reaksiyonlarından;

Üzerinde oynak proton taşıyan ArNH_2 ve ArSH gibi bileşikler diklorogliksim ve klorogliksim ile reaksiyon verirler. Sonuçta amino ve tiyo gliksimler oluşur. Bu yolla birçok dioksim bileşiği sentezlenmiştir (Uçan, 1993).

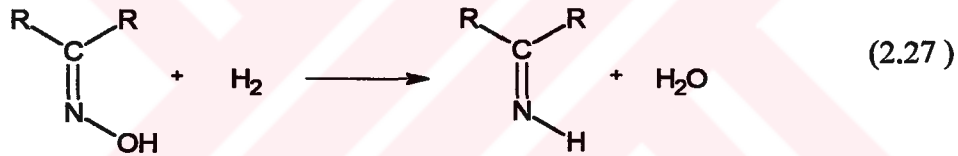


2.1.4 Oksimlerin Kimyasal Özellikleri

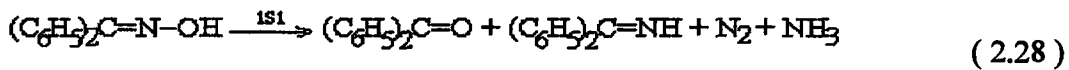
1. Oksimlerin en çok bilinen reaksiyonu Beckmann dönüşümüdür. Ketoksimler asitlerle reaksiyona sokulunca amid yapısına dönüşürler. Beckmann çevrilmesinde sülfat asiti, polifosforik asit, fosfor pentaklorür gibi maddeler reaktif olarak kullanılır (Fınar, 1973).



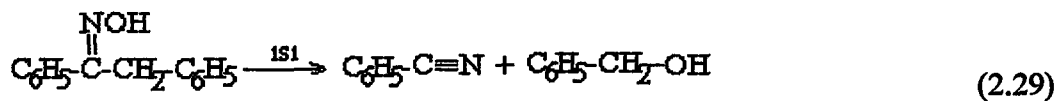
2. Alifatik ve aromatik ketonların oksimleri, hidrojen ve nikel ile basınç altında ketiminlere indirgenebilir. Asetofenon oksim %30 verimle imini verir (Layer, 1962)



3. Oksimler oldukça kararlı bileşikler olmalarına rağmen uzun süre ışık ve havadan korunmadıkları takdirde karbonil ve azotlu organik maddeler oluşturarak bozunurlar. Kuvvetli ısıtmalarda bozunlara sebep olur. Örneğin Benzofenonoksim ısıtma sonucu benzofenon ve imine ayrılmaktadır (Smith, 1966).



α -Hidrojeni taşıyan oksimler ısı etkisi ile alkol ve nitrile ayrışır.



4. Kuvvetli mineral asitler oksimleri tuzlarına çevirirler. Oksimlerin izomer dönüşümleri için asit tesirinden yararlanılır. Amfi izomer HCl ile etkileştirildiğinde anti izomerine dönüşür

$$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ | \\ \text{H}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \end{array} \xrightarrow{\text{HCl}} \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl}^- \\ | \quad | \\ \text{C}=\text{N}^+ \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}=\text{N}^+ \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{Cl}^- \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ | \\ \text{H}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \end{array} + 2\text{HCl}$$

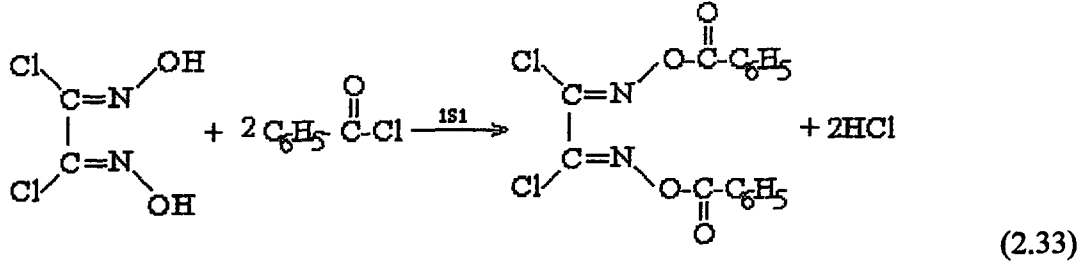
Anti-klorogliksim (2.30)

(2.31)

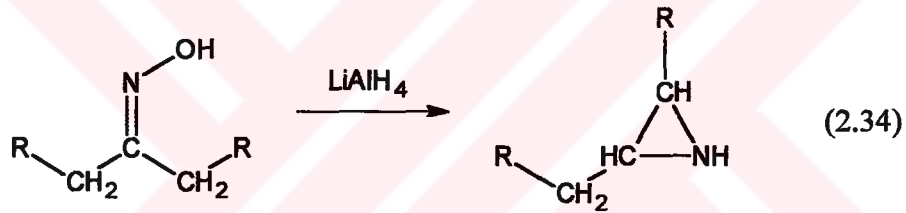
5. Diazonyum bileşikleri bazik ortamda oksimlere karşı elektrofil olarak davranırlar ve azota yönelirler. Reaksiyon ortamında bakır bileşikleri varsa oksim hidrojeni diazonyum bileşiğinin aril grubu ile yer değiştirerek serbest radikal oluşumu şeklinde reaksiyonun yürümesini sağlar.

$$\begin{array}{c}
 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH=NOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH=N}^+\text{N=N-C}_6\text{H}_5 \\
 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH=N}^+\text{N=N-C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH=NO}^- \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH(OH)N=N-C}_6\text{H}_5 \\
 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{O} \\
 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad | \\
 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{N=CH-C}_6\text{H}_5
 \end{array}
 \quad (2.32)$$

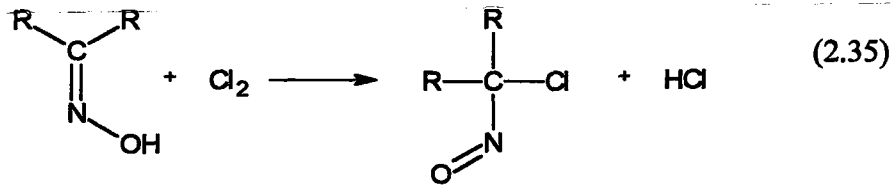
6. Açılme reaktifleri oksimler ile reaksiyona girerek açıl türevlerini oluşturur. Doğrudan açılasyon reaksiyonundan oksimlerin açıl türevleri elde edilir. Bunlar bazık ortamda hidroliz olarak oksimlere dönüşürler.



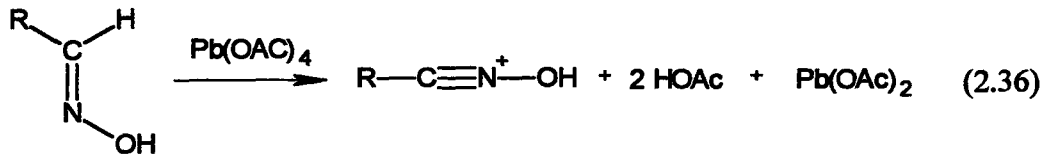
7. Oksimler ile LiAlH_4 'ün reaksiyonundan aziridinler oluşur (Kotera ve Kitahonoki, 1969)



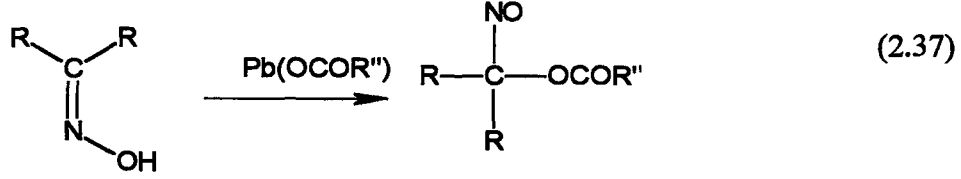
8. Ketoksimler; klorür, nitrozilklorür veya hipoklorit ile reaksiyonundan α -kloronitrozo bileşiklerine dönüşür (Ploty ve Steinback, 1894 ; Boyer, 1969)



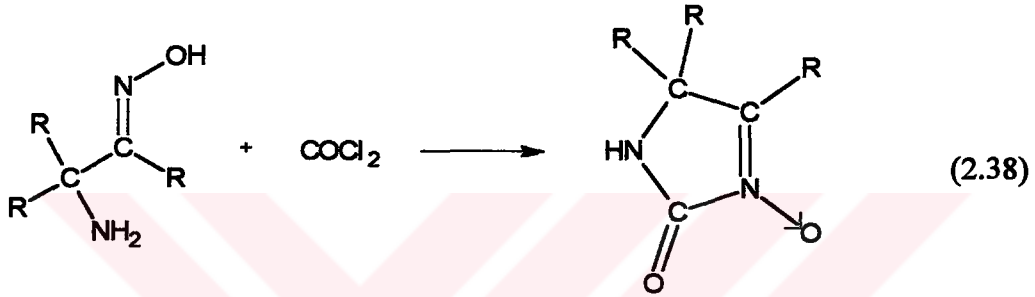
9. Syn-aldoksimler, Kurşuntetraasetat $[\text{Pb}(\text{OAc})_4]$ ile yüksek bir verimle nitril oksitlere dönüşürler (Just ve Dahl, 1968; Butter vd., 1973).



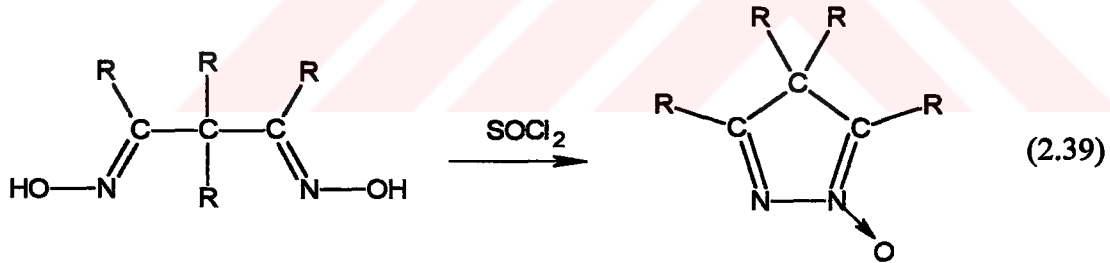
Alifatik ve alisiklik ketooksimlerin Pb(OCOR) ile oksidasyonu sonucu gem-nitroso asetatlar oluşur.



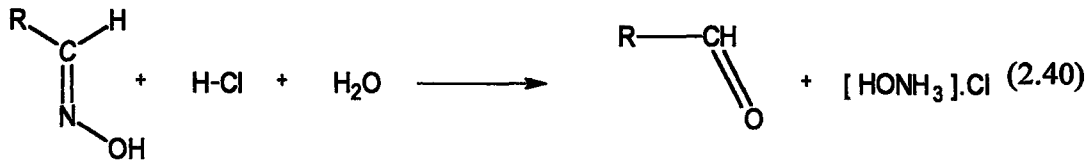
10. α -amino ketooksimler fosgenle halkalı yapıdaki oksitlere dönüşürler (Gnichetel vd.,1972).

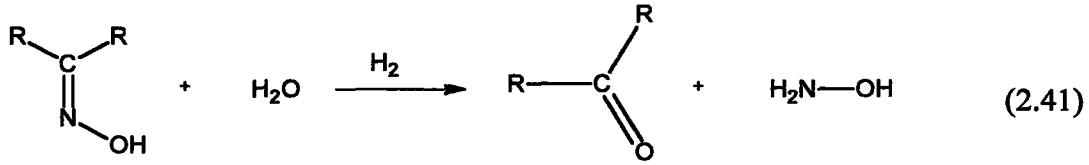


1,3-dioksimler tiyonil klorür (SOCl_2) ile N-oksitlere dönüşür (Pilgrim, 1970).

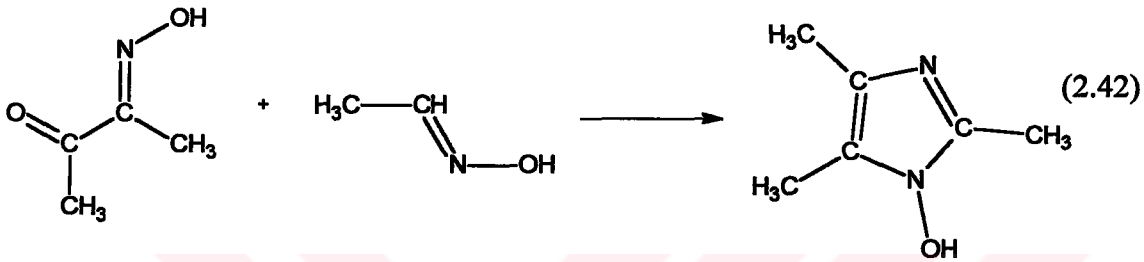


11. Oksimler, sulu HCl asitle ısıtıldıkları zaman, hidroksilamin hidroklorür ve aldehit yada keton oluşumu ile hidroliz olurlar.

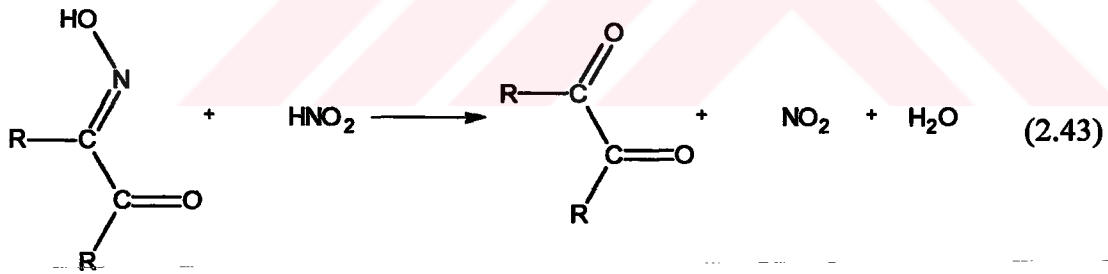




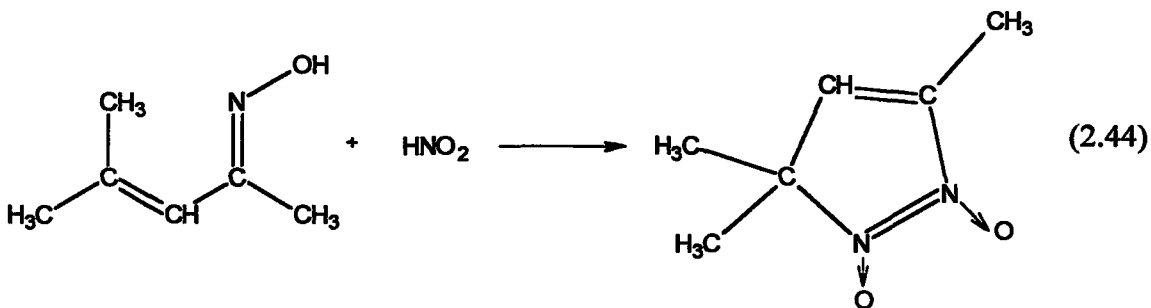
12. α -keto oksimlerin aldoksimlerle kondenzasyonu sonucu N'-hidroksiimidazol N-oksitler oluşur (Wright,1964).



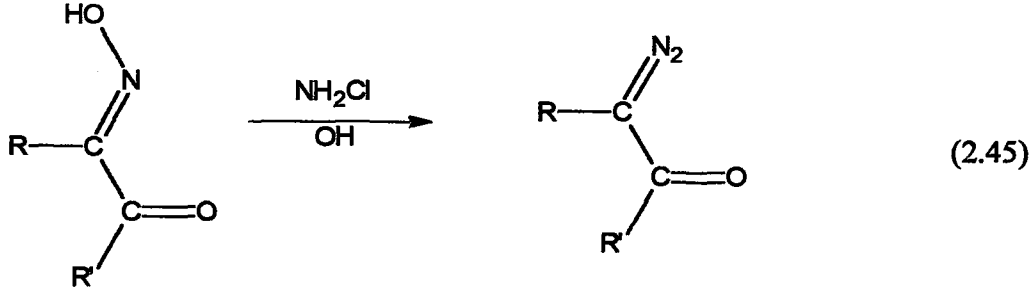
13. Claisen ve Manasse, α -oximino ketonları nitrik asit ile α -diketonlara dönüştürdü (Manning ve Stansbury, 1959 ; Jeremian, 1973).



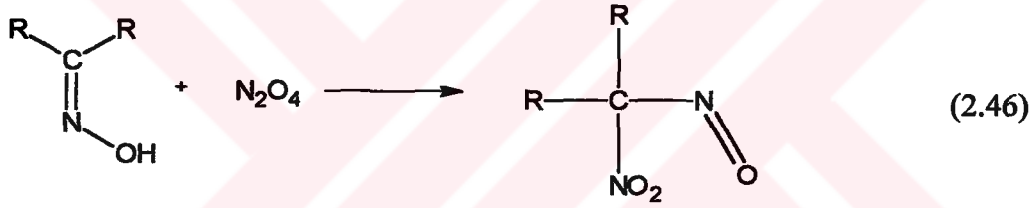
α - β doymamış oksimler, nitro bileşikleriyle muamelesi ile yeni heterosiklik bileşiklere dönüşür.



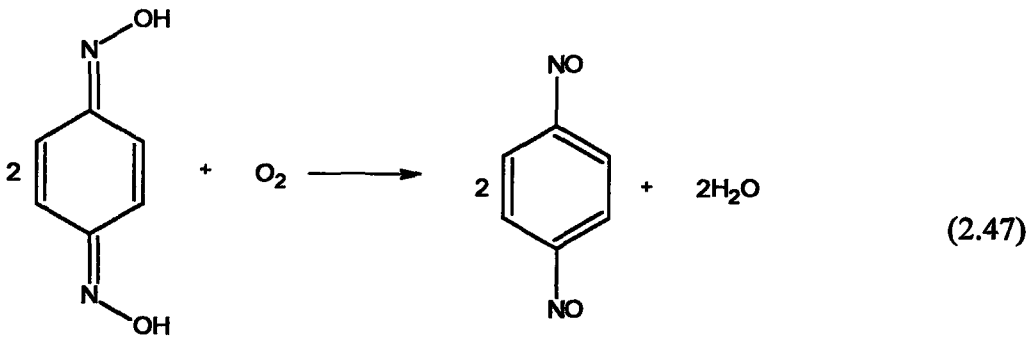
14. Oksimler, alkali ortamda kloramin (NH_2Cl) yada hidroksilamin-o-sülfonik asit'in etkisiyle diazoalkanlara dönüştürülür. Bu reaksiyon Forster reaksiyonu olarak bilinir (Forster, 1915).



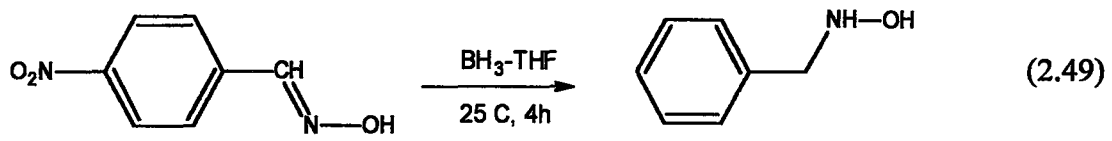
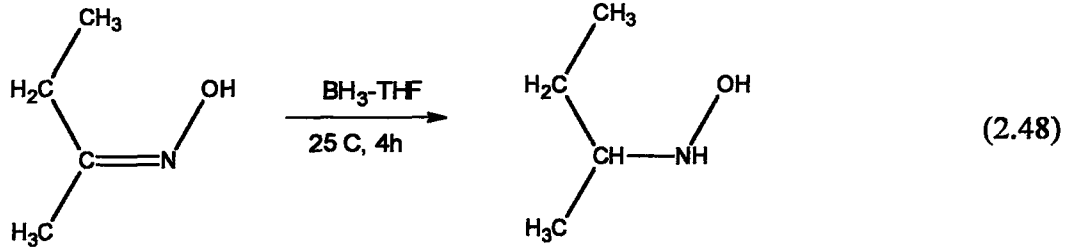
15. Birçok alifatik ketoksimler, eter içinde dinitrogen tetroxide (N_2O_4) ile muamelesi sonucu gem-nitronitroso bileşiklerine dönüştür (Riebsomer, 1945).



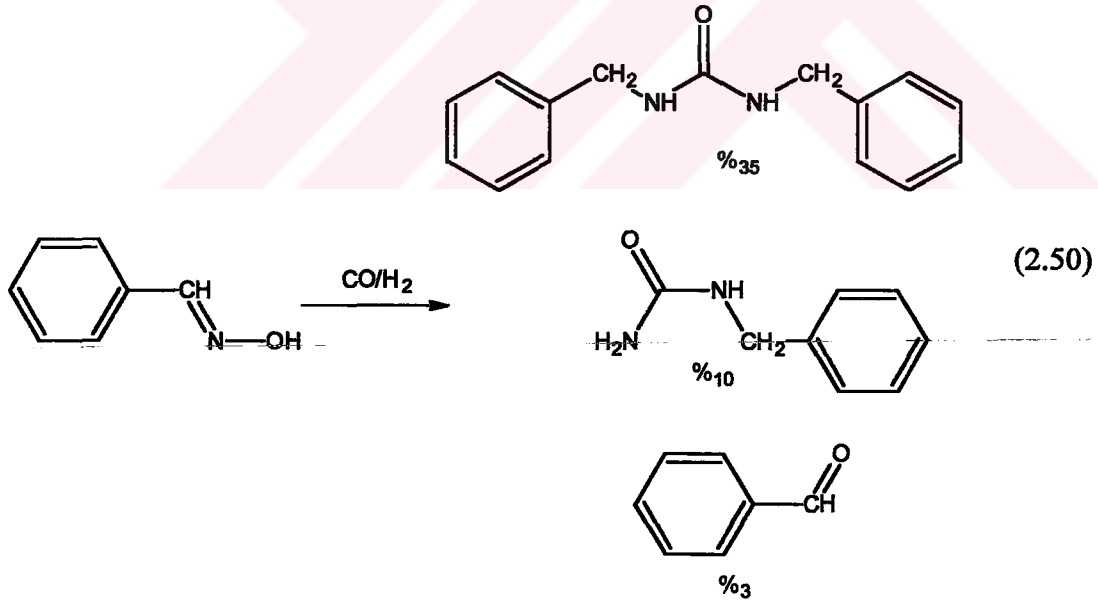
16. Farklı türdeki kinon dioksimlerin kolay elektron sunma özelliğinden yararlanarak, dinitroso benzen türevlerine dönüştürülebilir (Freeman, 1973).



17. Aldoksimler ve ketoksimler, $\text{BH}_3\text{-THF}$ ile kolayca indirgenerek N-monosubstituted hidroksilaminler sentezlenebilir (Freeman, 1973).

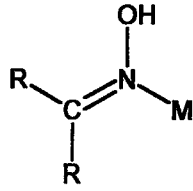


18. syn-benzaldoksim, CO ve H_2 ile benzen içinde ve dikobalt okta karbonil varlığında 300 atm. basınçta ve 220°C , N,N'-dibenzil üre ve az oranda benzaldehit karışımı ele geçer.

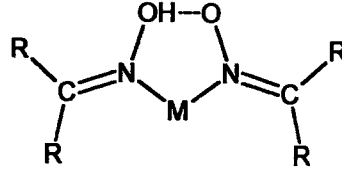


2.1.5. Oksim Ligandları ve Kompleksleri

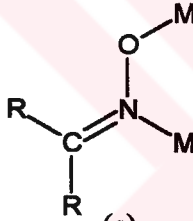
Oksimler, geçiş metallerinin çoğu ile sağlam kompleksler verirler. Komplekslerde azot veya oksijen atomları üzerinden farklı şekillerde koordinasyon bağı yaparlar. Oksim komplekslerinin büyük bir çoğunluğunda koordinasyon genellikle azot atomu üzerinden olur. Yapılan çalışmalarda metal-oksım bağlarının oluşum olasılıkları aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



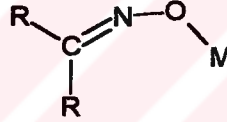
(a)



(b)



(c)

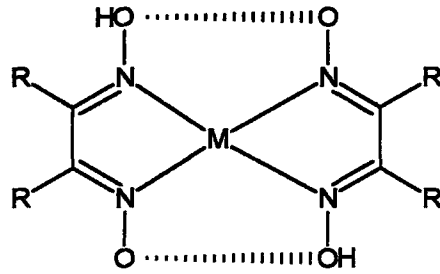


(d)

Oksimler, (a) yapısında olduğu gibi hidrojen atomunun olduğu veya olmadığı şekilde veya (b)'de olduğu gibi ikinci bir oksim molekülüyle hidrojen köprüsü oluşturacak şekilde reaksiyon verirler. (a) ve (b) formları en çok bilinen şekillerdir. (c) ve (d) formları ise yaygın değildir (Feigl,1949 ; Sarısaban,1975).

Basit oksimlerde bir oksim grubu ligant olarak etki eder. Bunların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) tuzlarıyla $M(\text{oksım})_n X_2$ ($n:2,4$; $X:Cl$) tipinde kompleksler verirler.

Metal vic-dioksimerin yapıları X-ışınları çalışmaları ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin pek çoğunda iki dioksım molekülündeki dört azot atomuyla koordinasyon yapan metal iyonu aynı düzlemindedir ve oluşan iki tane hidrojen köprüsü kompleksin kararlılığını artırır (Godycki ve Rundle,1953).



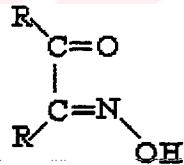
Metal ve metalin oksidasyon derecesine bağlı olarak düzleme dik olarak eksenel bir veya iki tane ligant olabilir. Kompleksleşme sonucunda N-O bağı kısalırken , C=N bağı pek etkilenmez.

OH---O gerilme ve eğilme titreşimleri genellikle $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ ve $1400-1700\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenir. Her iki band da geniş ve zayıftır.

Monooksimler:

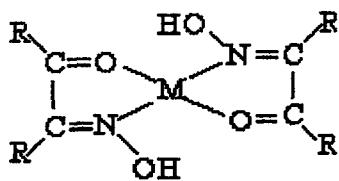
a) Karbonil oksimler:

Bu bileşikler komşu karbon üzerinde oksim karbonili bulundurlar.

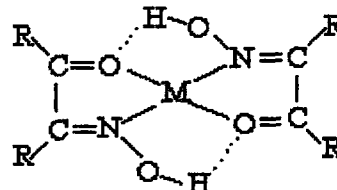


(2.51)

Karbonil oksimler geçiş metalleri ile $(\text{LH})_2\text{M}$ şeklinde kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler genellikle karedüzlem veya tetrahedral yapıdadır.



Tetrahedral

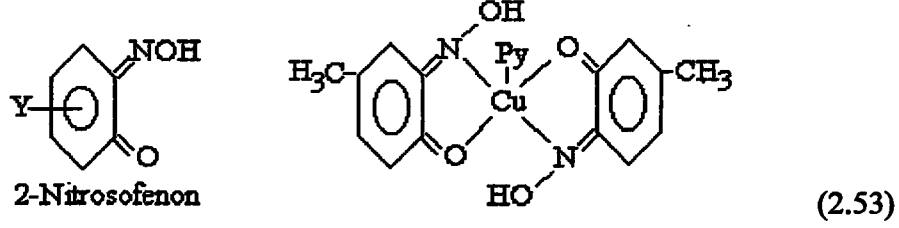


Kare Düzlem

(2.52)

b) Nitrozofenonlar (Guinonmonooksimler):

Halkalı yapıda olan bu bileşikler Cu(II) ile tetrahedral yapıda bileşikler oluşturur. Ancak ortamda pridin bulunması halinde oluşan kompleks kare piramidal yapıdadır.



Ni(II) ise dimerik yapıda kompleks oluşturur.

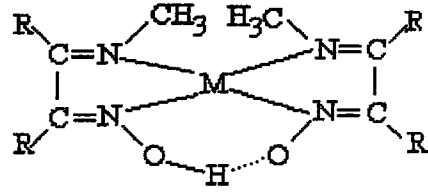


c) İminoksimler;

İminoksimler içerdikleri donör grup sayısına bağlı olarak metal iyonlarına iki, üç veya dört dişli ligandlar halinde bağlanarak kompleksler oluştururlar. Bağlanma imin üzerindeki Y grubuna göre değişiklik gösterir.



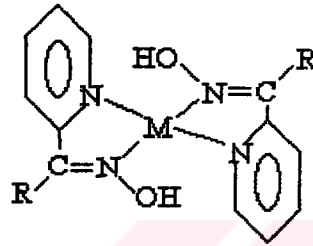
Molekülde Y=CH₃ ise ligand iki dişli olarak davranır ve metal atomuna N üzerinden bağlanır.



(2.56)

d) Piridin oksimler;

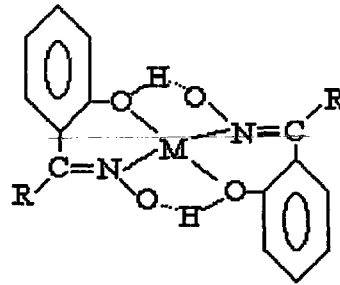
Bu tür ligand'larda metale bağlanma halkadaki ve oksim grubundaki azotlar üzerinden olur.



(2.57)

e) Hidroksioksimler:

İki dişli olarak davranan bu oksimler, metallere oksijen ve azot atomları üzerinden bağlanır.

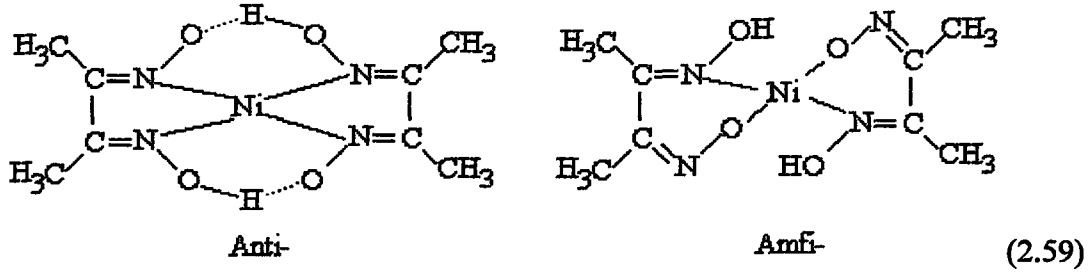


(2.58)

Dioksimler ;

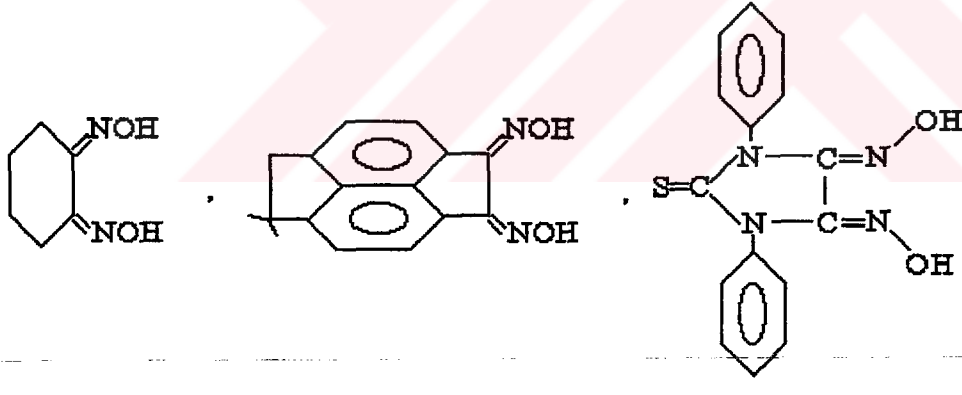
Dioksimler yapılarında iki tane $-C=NOH$ grubu bulunduran bileşiklerdir. Dioksimlerin metallere koordinasyonu dioksimin anti veya amfi durumunda olmasına göre farklı veya aynı donör atomlar üzerinden gerçekleşebilir. Ligandların anti formundan sentezlenen $Ni(II)$ kompleksleri genellikle kırmızı renkli ve kare düzlemdir. Amfidioksimlerden

sentezlenen Ni(II)'de liganda N ve O atomları üzerinden bağlanır ve sarı-yeşil renkte kompleks oluşturur. Dioksimler üzerine çalışmalar 1905 yılında Tschugaff'ın Nikel dimetilglioksimi sentezlemesi ile başlamıştır.



a)Halkasal dioksimler;

Bunlar doğrudan halka üzerinde birbirlerine komşu iki tane oksim grubu bulunduran bileşiklerdir.



b)Halkasal olmayan dioksimler;

Bu bileşikler kloroglioksim ve dikloroglioksimin NH_2 , SH gibi grupları içeren bileşiklerle etkileşiminden elde edilebilirler. Dikloroglioksimden elde edilen oksim ligandları simetrik yapıya sahiptir. NH_2 , SH gibi grupları içeren bileşiklerin disiyandi-N-oksit ile katılma reaksiyonu vererek simetrik oksimleri oluşturur.

2.1.6.Oksimlerin Spektral Özellikleri

Oksimlerin yapısını aydınlatmak için infrared spektrumları oldukça faydalıdır. Aldoksimler ve ketoksimler O-H, N-O ve C=N absorpsiyonları ile karakterize edilir. OH gerilme titreşimleri $3300-3150\text{ cm}^{-1}$ civarında, C=N titreşimleri $1600-1610\text{ cm}^{-1}$ civarında ve yine oksimler için karakteristik olan N-O titreşimleri $980-920\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenir.

Oksimlerin OH pikleri çözücüye veya KBr tablette çekilmesine bağlı olarak değişik yerlerde çıkabilir. vic-Dioksim komplekslerinin IR spektrumlarında hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle OH gerilme ve bükülme titreşimleri 2350 ve 1700 cm^{-1} civarına kaymaktadır.

Doymuş konjuge olmayan oksimlerde C=N gerilme bandı $1685-1650\text{ cm}^{-1}$ 'de görülürse vic-dioksimlerde 1600 cm^{-1} 'e kadar kayabilir. Oksimlerde bir çift bağa komşu (N-O) gerilme titreşimi $970-923\text{ cm}^{-1}$ arasında şiddetli bir pik gözlenir. (N-O) frekansı konfigürasyonuna bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez.

H-NMR spektrumlarında hidroksil protonunun kimyasal kayması oksim grubuna bağlı sübstitüentlere göre karakteristik değerler gösterir. Alifatik keton ve aldehitlerin oksimleri için tespit edilen OH kimyasal kaymaları $11,00-10,00\text{ ppm}$ arasındadır. Aromatik ve heteroaromatik oksimlerde $12,5-11,00\text{ ppm}$ arasında değerler alır (Bovey, F.A, 1967).

vic-dioksimlerde stereoizomerlerin tanınmasında H-NMR spektrumları yararlı olmaktadır. Anti-dioksimlerde OH piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, amfi-dioksimlerde (O-H---O) hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle protonlardan bir tanesi daha zayıf alana kaymakta , diğeri normal yerinde çıkmaktadır (Nakamoto,1970).

Oksimlerin UV-VIS spektrumlarında görülen en önemli karakteristik absorpsiyon bandı C=N grubunun $n\rightarrow\pi^*$ elektronik geçişine ait band olup yaklaşık olarak $250-300\text{ nm}$

aralığında görülür. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturdıkları komplekslerde $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait bandlar bir miktar uzun dalga boyuna kaymaktadır.

Komplekslerin UV-VIS spektrumları kompleks geometrilerinin açıklanmasında yararlı olan d-d geçişlerini de içermektedir. Ancak bu geçişlerin yasaklı olması nedeni ile şiddetleri düşüktür. Ayrıca komplekslerin organik çözücülerde çözünürlüğünün düşük olması yapı aydınlatılmasında UV-VIS spektrumlarının kullanılmasını güçleştirmektedir. Ayrıca komplekse ait d-d geçişlerine ait bandlar bazen ligandlara ait bandlarla çakışabilmekte, bu ise bu spektrumların kullanılmasını daha da güçleştirmektedir.

Alkol veya su gibi solventlerde 230 nm civarında glioksimler tek geniş bir band verirler. Bu bant çözeltinin pH'sına bağlıdır. Eğer pH:7'den büyükse 230 nm'deki molar absorptivite azalır ve 280 nm'de yeni bir maksimum pik ortaya çıkar.

2.1.7. Oksimlerin ve Oksim Komplekslerini Kullanımı

Oksim bileşiklerinin çelat oluşturabilme, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme özelliklerinin yanı sıra fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlar, antioksidan ve polimer başlatıcı reaktif, yakıtlarda oktan sayısının ayarlanması (vuruntu azaltıcı), boyar maddeler için ara ürün olarak, değerli metallerin geri kazanılmasında, deri ve dokuma sanayinde su geçirmeme özelliğinin sağlanmasında, magnetik teyp bantlarının yapısında, böcek öldürücü ilaçlarda, bazı antibiyotik ilaçlarda, hormonlarda, fotoğrafçılıkta, UV-stabilizatörlerde, tatlandırıcılarda, parfümerilerde, kozmetik nemlendiriciler olmak üzere pek çok kullanım alanı olması bu maddelere olan ilgiyi gittikçe arttırmaktadır.

Vic-dioksimler ligant olarak koordinasyon kimyasında, bazı geçiş metallerinin kantitatif tayininde kullanılması nedeni ile analitik kimyada oldukça önemli yer tutmaktadır. Son yıllarda ülkemizde vic-dioksimler ve onların metal kompleksleri üzerinde oldukça geniş çalışmaların yapıldığı görülmektedir.

vic-dioksimlerin geçiş metal kompleksleri biyolojik model bileşikler olarak özellik göstermesi oldukça ilgi çekicidir. Canlı sistemlerdeki stabil kobalt-carbon σ bağı, mekanizmaları izahı için canlı hayat dışında model bileşiklerle yapılmıştır. Örneğin Cyano-pyridinatocobaloxime vitamin B12 modeli kabul edilir (Schrauzer and Kohne, 1964 ; Chakravorty, 1974).

Oksim ligandları kullanılarak metallerin sulu çözeltiden organik faza ekstraksiyonu ile ilgili önemli çalışmalar yapılmıştır. Standart olarak hazırlanan metal tuzları, organik fazda hazırlanan ligand çözeltisi ile organik faza ekstrakte edilmiş ve sulu fazda kalan metal derişimi AAS ile tayin edilmiş. Sonuçta organik faza ekstraksiyon verimi hesaplanarak kalibrasyon eğrileri çizilmiştir (Macit, 1996).



3. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE CİHAZLAR

3.1. Kimyasal Maddeler

1,10 Fenantrolin monohidrat, H_2SO_4 (oleum, %25 SO_3), dumanlı HNO_3 hidroksiaminhidroklorür, aktif karbon Pd/C (%10 Pd), hidrazin hidrat (%80) kloral hidrat, kloroaseton, isoaminnitril, potasyum hidroksit, potasyum permanganat, sodyum hidroksit, sodyum bikarbonat, sodyum karbonat, derişik HCl, dioksan, eter, silikajel tabakalar, Merck firmasının, etil alkol, Riedel firmasının, saf çözücü ve kimyasal maddeleridir.

3.2. Çözeltiler

Potansiyometrik çalışmada aşağıdaki çözeltiler hazırlanmıştır:

A çözeltisi: $HClO_4$ (2.5 ml, 0.1 M), KNO_3 (5 ml, 1.0 M), etanol (17.5 ml)

B çözeltisi: $HClO_4$ (2.5 ml, 0.1 M), KNO_3 (5 ml, 1.0 M) LH_2 'nin etanoldeki çözeltisi (2.5 ml, 0.01M), etanol (15 ml)

C ve D çözeltisi: $HClO_4$ (2.5 ml 0.1 M), KNO_3 (5 ml, 1.0 M), LH_2 'nin Etanol deki çözeltisi (2.5 ml, 0.01M), $CoCl_6.H_2O$ ve $Ni (CH_3COO)_2.2H_2O$ 'ün sulu çözeltisi (2.5 ml, 0.01 M), etanol (15 ml).

3.3. Kullanılan Cihazlar

- 1- FTIR Spektrofotometre: Mattson 1000 FTIR (KBr tekniği ile) (YTÜ).
- 2 - 1H -NMR Spektrofotometre: Brucker AC-200 MHz (Çözücü olarak DMSO- d_6) (TÜBİTAK).
- 3 - Elementel Analiz: Carlo Erba 1106 (TÜBİTAK).
- 4 - Kütle Spektrofotometresi (MS): VG Zap Spect-FAB (TÜBİTAK).
- 5 - UV- Vis Spektrofotometre: Philips PU 8700 UV-visible, Küvet, 10-10.45 mm Hellma, 100-QS (YTÜ).
- 6 - Magnetik susseptibilite ölçümlerinde "Sherwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance" kullanıldı (YTÜ).
- 7- TLC'de UV-VIS model, 50 Hz UVP (ultraviyole lamba) kullanıldı (YTÜ).

- 8 - Elde edilen saf maddelerin erime noktaları "Electrothermal IA 9100" dijital erime noktası cihazında tayin edildi (YTÜ).
- 9 - Potansiyometrik titrasyonda titratör olarak Metrohm E-415 dosimat ve Metrohm E-510 pH metre, PH ve e.m.f. ölçümlerinde Metrohm 6.0204.000 kombine cam elektrot ve reaksiyon ortamında sabit ısının temininde, termostatik su banyosu ile ısıyı ayarlanabilen su ceketli titrasyon kabı kullanıldı (YTÜ).
- 10 - Su Banyosu Heisbad.
- 11- Destile Su Cihazı Maxima Ultra- Pure Water.
- 12 - Analitik Terazı Agust Sauter D- 7470.

3.4 Uygulanan Yöntemler

3.4.1 Potansiyometrik titrasyon yöntemi ile stabilite sabitinin tayini

M^{n+} ve B^{m-} gibi iki iyon, çözeltide reaksiyona girerek M_mB_n genel formülü ile ifade edilen bir kompleks teşkil eder. Stabilite iki veya daha fazla maddenin dengede bulunduğu çözeltilerdeki assosiasyon miktarını ifade eder. Verilen şartlar altında assosiasyon ne kadar büyükse, oluşan kompleks o derece sağlamdır (Bekaroğlu,1972).

Stabilite sabitlerini tayin etmek için kinetik veya dengeye dayanan medotlar vardır. İlk defa Bjerrum tarafından uygulanan denge medotları arasında potansiyometrik, polarografik, optik ve spektroskopik metodlar en çok kullanılandır. Stabilite sabiti assosiasyon derecesinin bir ölçümüdür. Büyük stabilite sabitleri, kompleks konsantrasyonunun onu meydana getiren bileşenlerin konsantrasyonlarına oranla daha büyük olduğunu belirtir.

Genellikle metal komplekslerinin stabilitesi, metal iyonunun yükü, merkez iyonunun çapının küçüklüğü ve elektron ilgisi ile birlikte artar. Bunun sonucu, alkali metal iyonları kompleks teşkiline çok az eğilim gösterirler. Buna karşılık eğilimi en fazla olanlar geçiş metallerinin iyonlarıdır (Thöm ve Hancock,1985).

Ligandın tabiatının kompleksin stabilitesi üzerine olan etkisi ligandın bazikliği, ligand başına düşen metal şelat halka sayısı, şelat halkalarının büyüklüğü, sterik etki, rezonans etkileri ve donör atomunun cinsi gibi faktörlere bağlıdır.

Ligandın ve ligandın metal iyonlarıyla vermiş olduğu komplekslerin stabilitelerini tayin etmek için potansiyometrik titrasyon metodu uygulanmıştır. 1.0 M KNO₃ ile iyonik şiddet sabit tutuldu. Tüm titrasyon çözeltileri toplam hacim 25 cm³ olacak şekilde hazırlandı ve sıcaklık 25°C'de sabit tutuldu. Titrasyon kabındaki çözelti azot atmosferinde magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Tüm titrasyon karışımlarının seyreltme işlemlerinde aynı miktarda etanol kullanıldı.

Hazırlanan 25'er ml lik çözeltiler belirli hacimlerde 0.1'er M NaOH ile titre edilip pH ve potansiyel sabit kalana kadar beklendi ve tesbit edilen değerler kaydedildi. Çözeltideki pH değişimleri ölçülerek proton aktivitesi tesbit edildi. Daha sonra deneysel titrasyon değerlerinden yararlanarak ligand ve komplekslerinin stabilite sabitleri potansiyometrik olarak "TITFIT" bilgisayar programı yardımıyla elde edildi.

3.4.2 Magnetik susseptibilite ile magnetik özelliklerin tayini

Kompleksin magnetik tetkiklerinde Gouy terazisinden yararlanıldı.

Deneyde;

$C_{Bal} = C_{tüp} / (R - R_0)$ bağıntısından C_{Bal} düzeltme faktörü bulundu.

$C_{Tüp}$: Standart üzerinde yazan değer (988)

R_0 : Standart üzerinde yazan değer (-33)

W_0 : Boş numune tüpünün ağırlığı

W : En az 1.5 cm olacak şekilde numune tüpüne doldurulmuş maddenin ağırlığı

m : $W - W_0$ 'dan tüpün içindeki madde miktarı

L : tüp içerisindeki madde yüksekliği

R_b : Madde dolu iken tübün aletten okunan değeri

$$\chi_g = \frac{C_{Bal} \cdot L / (R_m - R_b)}{10^9 \text{ m}} \quad (2.61)$$

eşitliği kullanılarak χ_g kütle magnetik susseptibilitesi hesaplanır.

Molar susseptibilite $\chi_m : \chi_g \cdot M_w$

$$\overline{\chi_m} : \chi_m - \chi_D$$

χ_D : Paskal sabitlerinden atomlara ve moleküler yapıya ait düzeltme değeri

M_w : Maddenin molekül ağırlığı, T: Ölçüm şartlarındaki ısı.

Diamagnetik bileşikler için χ negatif paramagnetik bileşikler için χ pozitifdir.

$\mu_{eff} : 2.828 \sqrt{\overline{\chi_m}} \cdot T$ bağıntısından efektif mag. moment elde edilir.

$\mu_{eff} : \sqrt{n(n+2)}$ değeri BM Bağıntısından, n değerinden eşleşmemiş elektron sayısı bulunur.

4. DENEYSEL KISIM

4.1 Sentezler

4.1.1 Daha önce sentezlenmiş olan başlangıç maddeleri

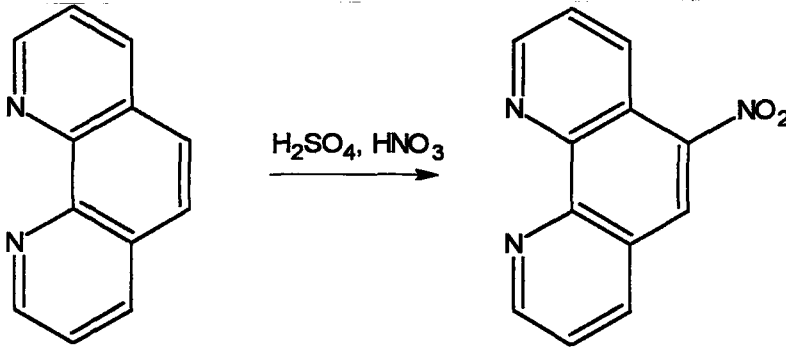
4.1.1.1 5-nitro-1,10-fenantrolin sentezi

30 g (166.6 mmol) 1,10-fenantrolin monohidrat 150 ml oleumda (%25 SO₃) çözülür ve derişik HNO₃'ün (d=1.42 g/cm³, yaklaşık %72) 80 ml si karıştırılarak ilave edilir. İlave öyle ayarlanmalıdır ki sıcaklık 170°C nin üstüne çıkmamalıdır. Nitrik asitin ilavesinden sonra 30 dakika daha sürekli karıştırılır. Reaksiyon karışımı dikkatli bir şekilde 2000 g. kırılmış buz üzerine dökülür. Kuvvetli asit çözeltisiyle muamele sonucunda, buz eridikten sonra nötral reaksiyon karışımı elde edilinceye kadar pH-kağıdı ile kontrol edilerek %30 luk NaOH çözeltisiyle muamele edilir. Aşırı durumda turnusol kağıdının rengi dönünceye kadar yeterli sulandırılmış HNO₃ ilave edilir. 5-Nitro-1,10-fenantrolin çöker. Çökelti gooch krozesi kullanılarak süzülür. Reaksiyonun çözünebilir maddelerini ayırabilmek için ürün soğuk suyla yıkanır. 5- Nitro-1,10-fenantrolin açık sarı kristal yapılı bir bileşiktir. Oda sıcaklığında veya 60 °C kurutulabilir.

Formül : C₁₂H₇N₃O₂

Erime noktası : 197-198 °C

Verim : % 60



(4.1)

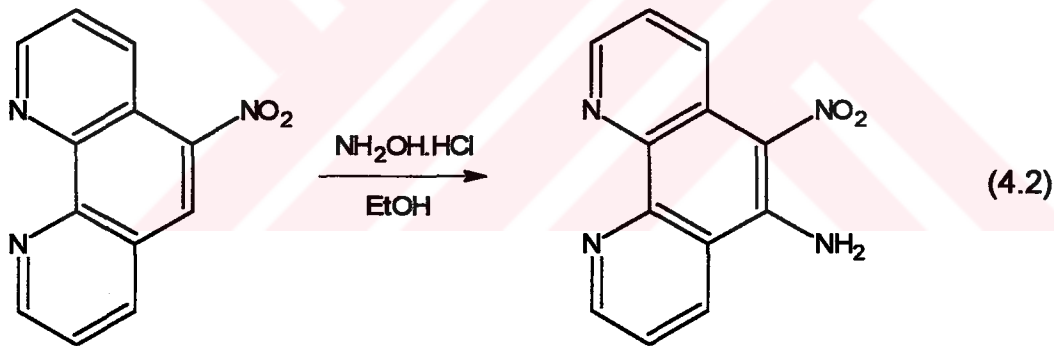
4.1.1.2 5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolin sentezi

4.0 g (17.8 mmol) 5-nitro-1,10-fenantrolin ve 8.0 g (118.9mmol) hidroksilamin hidroklorürün 100 ml. etanol içindeki süspansiyonuna 15 dak. reflüx yaptırılır. Damlatma hunisi ile 100 ml etanol içinde hazırlanmış 9.0 g (160.4 mmol) KOH' in çözeltisi 45 dak. içinde damla damla ilave edilir. Reaksiyon karışımı 30 dak. daha reflüx yaptırılarak soğumaya bırakılır ve 300 ml buz-soğuk su karışımına dökülür. Çökelti süzülür ve soğuk su sonra metanol ve CHCl_3 ile yıkanır ve kurutulur. Ürün etil alkolde ve CHCl_3 'de çözünüyor.

Formül : $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$

Erime Noktası : 300 °C

Verim : % 70



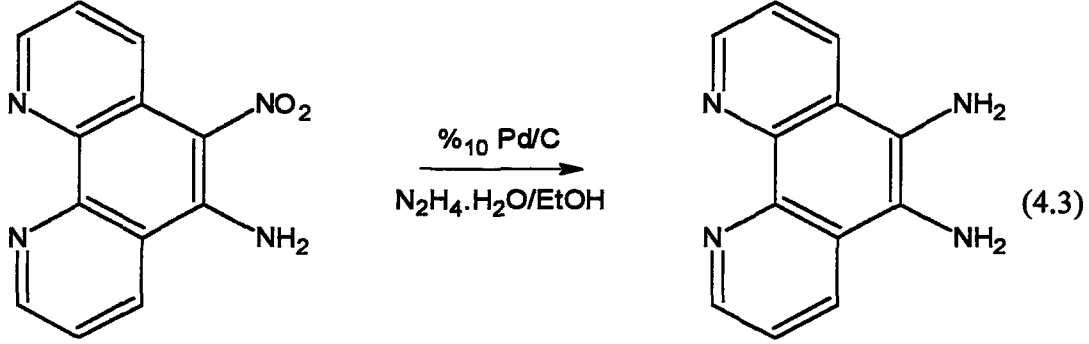
4.1.1.3 5,6-Diamino –1,10- fenantrolin sentezi

0.2 g (0.83 mmol) 5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolinin ve 0.1 g Pd/C (%10 Pd)'in 200ml etanol içindeki karışımına reflüx yaptırılırken 1.0 ml (17.2 mmol) hidrazin hidrat damla damla 15 dak. ilave edilir. Reaksiyon karışımı 3-4 saat daha reflüx edilir ve sıcakken süzülür. Vakum altında konsantre hale getirildikten sonra sarı renkteki ürün petrol eteri ilavesiyle soğuk filtrat'tan çöktürülür. Çökelti süzülür ve soğuk su sonra metanol ve CHCl_3 ile yıkanır ve kurutulur.

Ürün Formül : $C_{12}H_{10}N_4$

Erime Noktası : 300 °C üzerinde.

Verim : % 55



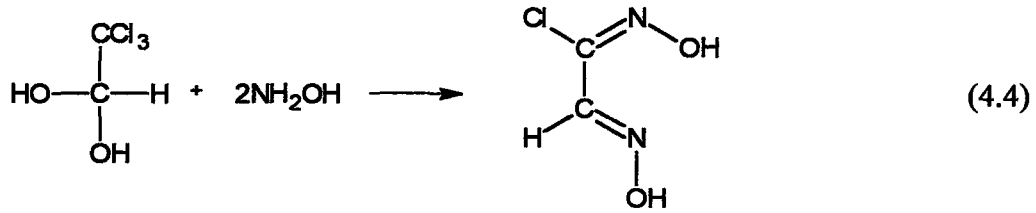
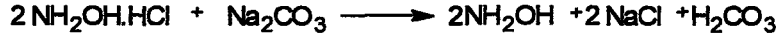
4.1.1.4 Amfi-kloro glioksim

61 g (0.877 mol) hidroksilamin hidroklorür 125 ml suda çözülür. Bu çözeltiye 48 g (0.453 mol) susuz sodyum karbonat yavaş yavaş ve karıştırarak (mekanik karıştırıcı ile) eklenir. Karıştırma işlemi bittikten sonra 50 g (0.302 mol) kloral hidrat yine yavaş yavaş ilave edilir. Bu karışım buzdolabında bir gece bekletilir. Kıvamlı bir hale gelen karışıma 54g sodyum hidroksitin 100 ml sudaki çözeltisi iç sıcaklık -5°C 'yi geçmeyecek şekilde damlatılır. Bu ilave sonunda çözeltinin rengi beyazdan sarıya döner ve kloroform açığa çıkar. Daha sonra karışıma 32-35 ml H_2SO_4 yine iç sıcaklık -5°C 'nin altında olacak şekilde damlatılır. Bu kez çözeltinin rengi beyaza dönüşür. Karışım yarım saat kadar soğukta karıştırıldıktan sonra süzülür. Çökelti süzgeç kağıdında açıkta kurutulur ve eterle 5-6 kez ekstrakte edilir. Eter fazı sodyum sülfat ile kurutulup banyo sıcaklığı 35°C 'yi geçmeyecek şekilde döner buharlaştırıcıda eteri ayrılır. Eter ekstraksiyonu sonucu geriye kalan çökelti suda çözülür (çoğu sodyum sülfattır) ve ayırma hunisinde eterle ekstrakte edilir. Eter fazları birleştirilir. Tüm eter uzaklaştırıldıktan sonra bej renkli kristaller halinde amfi-kloro glioksim elde edilir (Hantzsch,1892 ; Houben ve Kaufmann, 1913 ; Panzio ve Baldracco, 1930).

Formül : $C_2H_3ClN_2O_2$

Erime noktası : madde $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gaz çıkışıyla bozular.

Verim : % 94,40

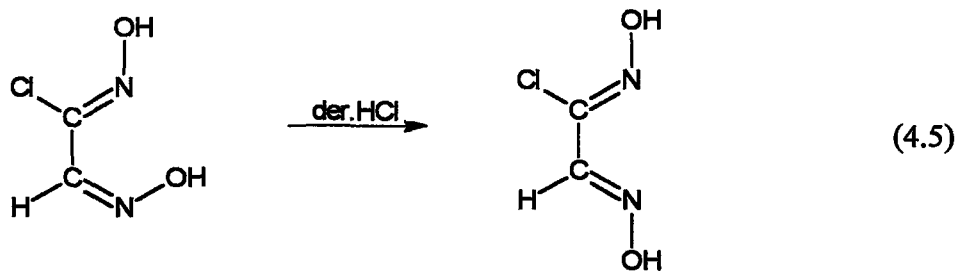


4.1.1.5 Anti-klorogliksim

28 g (0,236 mol) klor amfi-gliksim havanda iyice öğütülüp 40 ml der. HCl ile yarım saat oda sıcaklığında karıştırılır. Bu esnada karışımın rengi bejden beyaza döner. Böylece amfi- formundan anti- formuna dönüşümünü tamamladığı anlaşılır. Oluşan beyaz renkli ince çökeltiler süzülür, filtre üzerinde asidi iyice vakumla emdirilir ve desikatörde kurutulur (Panzio ve Baldracco, 1930; Brintzinger ve Titzmann, 1952).

Verim : %83,3

Erime Noktası : Madde $161\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gaz çıkışıyla bozunur.



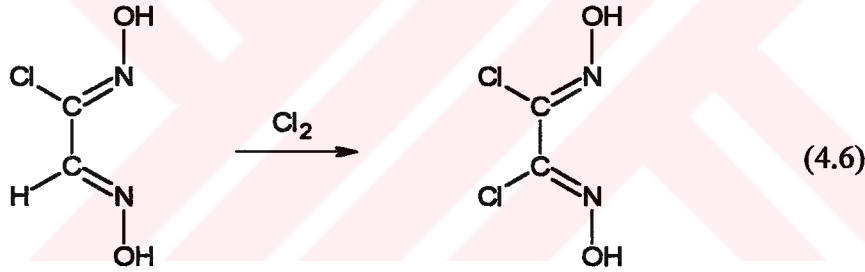
4.1.1.6. Anti-diklorogliksim

29 g (0.236 mol) klor anti-gliksim 150 ml dioksanda çözülür ve 0 °C'de klor gazı geçirilir. Bu esnada çözeltinin rengi sarıdan yeşile döner. Klor gazı geçmeye başlayınca beyaz ipliksi kristaller halinde madde çöker. Bu çökelti süzülür. Diklor metanla yıkanarak etüvde 100-110°C'de kurutulur. Dioksanlı süzüntüden tekrar klor gazı geçirilir. Çökme varsa yine süzülür. Böylece hiç çökme olmayıncaya kadar klor gazı geçirmeye devam edilir. Oluşan çökelti birleştirilerek toluen:etanol karışımından (400 ml toluen + 25ml etanol) kristallendirilir (Panzio and Baldracco,1930 ; Brintzinger and Titzmann,1952).

Formülü : $C_2H_2Cl_2N_2O_2$

Erime noktası : 212-214 °C

Verim : %40.5



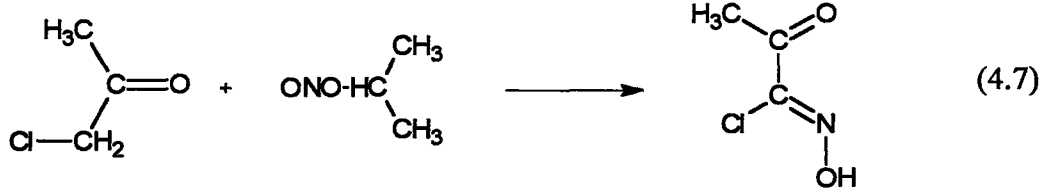
4.1.1.7 Klor- isonitroso aseton

Klor suyuyla doyurulmuş 100 ml eter içindeki 9.2 g monokloroaseton çözeltisine yavaş yavaş buzlu su ile soğutulmuş 11.7 g. isoamilnitril ilave edilir. Koyu kırmızı bir çözelti oluşur. Kalsiyum klorürün bulunduğu ortamda bir gece bekletilir. Kalsiyum klorür süzülerek ortamdan uzaklaştırılır. 60°C'de vakumda eter buharlaştırılarak uzaklaştırılır, yüksek verimle bir çökelti elde edilir. Nuche erleni üzerinde petrol eteri ile yıkanır. (Hesse ve Krehbiel, 1955 ; Uçan ve Karataş, 1993).

Formülü : $C_3H_4ClNO_2$

Erime Noktası : 107-108 °C

Verim : %61



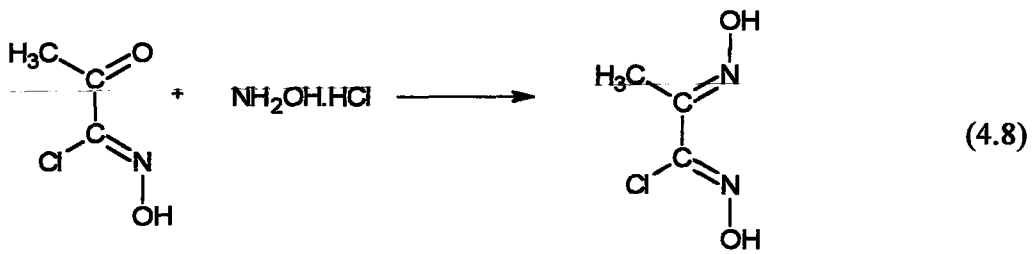
4.1.1.8 Anti-klorometilgliksim

Klor-isonitroso aseton ile hidroksilamin hidrokloridin'in su ile konsantre çözeltisi hazırlanır. İğne şeklinde kristaller oluşur (Hesse ve Krehbiel, 1955 ; Uçan ve Karataş, 1993).

Ürün Formülü : $C_3H_5ClN_2O_2$

Erime noktası : 181-182 °C'dir.

Verim : % 72



4.1.2 Yeni Maddelerin Sentezi

4.1.2.1 1,10-Fenantrolino(5,6-b)2,3 dihidroksiimino(1,4)diazin (L₁)

1.6 mmol (0.336 g) 5,6 diamino-1,10-fenantrolinin 100ml mutlak etanoldeki çözeltisine aşırı katı NaHCO₃ katılıp, 30 dakika karıştırılır. Bu karışıma 0.437g anti-dikloroglioksim 10 ml etanoldeki çözeltisi 1 saat içinde damlatılır ve yaklaşık 65 °C de 1.5 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulur ve süzülür. Etanolde fraksiyonlu kristallendirerek saflaştırılır. 40°C'de Vakum etüvünde kurutulur. Sentez reaksiyonu Şekil Ek 1.5'de görülmektedir.

Formülü : C₁₄H₁₀N₆O₂

Verim : % 48

Erime Noktası : > 350 °C

Çözünürlük : Bu bileşik etanolde ve kloroform'da çok az, DMSO'da az çözünmektedir.

IR (KBr tablet): $\bar{\nu}$ =3200 (OH), 3400 (NH), 3040 (Ar-CH), 1625 (C=N),

961 (N- O) cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ =9.81 (s, N-OH), 7.80 (m, Ar-H), 8.99(m, Ar-H)

9.24 (s, C-NH).

Elementel Analiz: C₁₄H₁₀N₆O₂ (294 g/mol)

Hesaplanan : C, 57 ; H, 3.4 ; N, 28.5

Bulunan : C, 58.3 ; H, 3.58 ; N, 27.25

**4.1.2.2 1,10-Fenantrolino(5,6-b)2,3 dihidroksiimino(1,4)diazin kobalt(II)
kompleksinin sentezi (L₁ -Co)**

0.320 g (1 mmol) L₁ ligandı 60 °C'de 200 ml etanolde reflüx ettirilerek çözünür. 1 mmol (0.238 g) CoCl₂ . 6H₂O 10 ml mutlak alkoldeki çözeltisi ilave edilir. 60 °C'de 30 dak. karışım reflüx edilir. pH=6'ya gelene kadar 0.05 N NaOH ilave edilerek. Co(II) kompleksinin tamamen çökmesi sağlanır. Çökelti etil alkol ile saflaştırılır.

Formülü : C₂₈H₂₄N₁₂O₇Co₂

Erime Noktası : >350°C;

Verim : %30.18

Çözünürlük : Ürün etanol, kloroform ve DMSO'da çok az çözölmektedir.

IR (KBr): ν = 3640 (OH), 3113 (Ar-CH), 1651 (C=N), 1421(OH---O), 1100 (N-O) cm⁻¹

¹H-NMR: Çözünürlüğü DMSO ve CDCl₃'da çok az olduğundan ¹H-NMR ile yapısı aydınlatılamadı.

Kütle Spektroskopisi (MS): Moleküler iyon (M+1) ait pik, m/z 758.9 olarak belirlenmiştir

Magnetik Ölçümler :

Hesaplanan değer : μ = 7.6 B.M.

Bulunan değer : μ = 7.5 – 8.0 B.M.

4.1.2.3 1,10-Fenantrolino(5,6-b)2,3 dihidroksiimino(1,4)diazin nikel (II) kompleksinin sentezi (L₁-Ni)

1 mmol (0.320 g) L₁ ligantı 60 °C'de 200 ml etanolde reflüx ettirilerek çözünür. 1 mmol (0.238 g) nikel asetat'ın 10 ml mutlak alkoldeki çözeltisi ilave edilir. 60 °C'de 30 dakika karışım reflüx edilir. pH=6'ya gelene kadar 0.05 N NaOH ilave edilerek Ni(II) kompleksinin tamamen çökmesi sağlanır. Çökelti etil alkol ile saflaştırılır.

Ürün Formülü : C₂₈H₁₈N₁₂O₄Ni₂

Verim : %28.69

Erime noktası : >350°C

Çözünürlük : Ürünün DMSO ve kloroformda çözünürlüğü oldukça az.

IR(KBr): ν = 3650 (NH), 3113 (Ar-CH), 1630 (C=N), 1421(OH---O), 1038 (N-O) cm⁻¹

¹H-NMR: Çözünürlüğü DMSO ve CDCl₃'da çok az olduğundan ¹H-NMR ile yapısı aydınlatılamadı.

Magnetik Ölçümler:

Hesaplanan değer : μ = 5.6 B.M.

Bulunan değer : μ = 5.5 – 6.0 B.M.

4.1.2.4 1,10-Fenantrolino-5,6-bis (2,3-dihidroksiimino-1-aza)propan (L₂)

1.6 mmol (0.336g) 5,6 diamino-1,10-fenantrolinin 100 ml mutlak etanoldeki çözeltisine aşırı katı NaHCO₃ katılır. 30 dak. karıştırılır. Bu karışıma 0.874 g anti-klorometilglioksim 10 ml etanoldeki çözeltisi damlalıkla 1 saat içinde katılır. Yaklaşık 65 °C de 1.5 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulur ve süzülür. Etanolde fraksiyonlu kristallendirmeye tabi tutularak saflaştırılır. 40°C'de vakum etüvünde kurutulur. Sentez reaksiyonu Şekil Ek 1.17'de görülmektedir.

Formülü : C₁₈H₁₈N₈O₄

Verim : % 36.4

Erime noktası : >350°C

Çözünürlük : Ürünün etanol, DMSO ve kloroformda çözünürlüğü oldukça az.

IR (KBr tablet) : $\nu = 3452$ (OH), 3030 (Ar-CH), 1625 (C=N), 961 (N- O) cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆) : $\delta = 11.90$ ve 12.45 (s, N-OH), 9.24 (s, C-NH), 7.9 (m, Ar-H), 2.20 (s, CH₃),

Elementel Analiz : C₁₈H₁₈N₈O₄ (410 g/mol)

Hesaplanan : C, 52.6 ; H, 4.4 ; N, 27

Bulunan : C, 53.2 ; H, 4.8 ; N, 27.8

4.1.2.5 1,10-Fenantrolino-5,6-bis (2,3-dihidroksiimino-1-aza)propan kobalt (II) kompleksinin sentezi (L₂-Co)

1 mmol (0.294 g) L₂ ligantı 60 °C'de 200 ml etanolde reflüx yaptırılarak çözünür. 1 mmol (0.238 g) CoCl₂ .6 H₂O 10 ml mutlak alkoldeki çözeltisi ilave edilir. 60°C'de 30 dak. karışım reflüx edilir. pH=6'ya gelene kadar 0.05 N NaOH ilave edilerek Co(II) kompleksinin tamamen çökmesi sağlanır. Çökekti etil alkol ile saflaştırılır.

Formülü : C₃₆H₃₂N₁₆O₈Co₃

Verim : %25,8

Erime noktası : >350°C

Çözünürlük : Ürünün alkol, DMSO ve kloroformda çözünürlüğü oldukça az.

IR (KBr tablet): $\bar{\nu}$ = 3560 (NH), 3090 (Ar-CH), 1651 (C=N), 1422 (OH---O),
1110 (N- O) cm⁻¹.

Magnetik Ölçümler:

Hesaplanan değer : μ = 11.4 B.M.

Bulunan değer : μ = 11.78 B.M.

4.1.1.6 1,10-Fenantrolino-5,6-bis (2,3-dihidroksiimino-1-aza)propan nikel(II) kompleksinin sentezi (L₂-Ni)

Formülü : $C_{36}H_{32}N_{16}O_8Ni_3$

Verim : %23.2

Erime noktası : $>350^{\circ}C$

Çözünürlük : Ürünün alkol, DMSO ve kloroformda çözünürlüğü oldukça az.

IR (KBr tablet) : $\bar{\nu} = 3650$ (NH), 1630 (C=N), 1038 (N-O), 1421 (OH---O)

Magnetik Ölçümler :

Hesaplanan değer : $\mu = 8.4$ B.M.

Bulunan değer : $\mu = 8.81$ B.M.



5. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Deneysel çalışmaya 1,10-fenantrolinin der. sülfirik asit ve dumanlı nitrik asit ile nitrolama reaksiyonu sonucunda, 5-nitro-1,10-fenantrolin (4.1) sentezi ile başlanmış, daha sonra, 5-nitro-1,10-fenantrolin KOH'li ortamda, hidroksilamin hidroklorürün etanoldeki çözeltisi ile aminlenmiş 5-nitro-6-amino-1,10-fenantrolin (4.2) elde edilmiş ve 5-nitro-6-amino-1,10-fenantrolin hidrazin hidrat ve Pd/C ile indirgenerek, 5,6-Diamino-fenantrolin (4.3) literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir (Simith vd., 1947 ; Amouyal vd., 1990 ; Bolger vd.,1996 ; Camren vd., 1996). 5,6-diamino-fenantrolin ile laboratuvarımızda literatürde belirtildiği gibi sentezlenen (Uçan, İ. ve Karataş İ.,1993; Hesse, G. and Krehbiel, G.,1955; Panzio,G.,1930; Brintzinger, H.,1952) oksim türevleri olan, anti-diklorogliksim (E,E-diklorogliksim) ve anti-klorometilgliksimin reaksiyonundan, teşekkül eden HCl'i nötürleştirmek için karışıma aşırı NaHCO₃ katılarak %54 verimle koyu kahve renkte, kristalize halde 1,10-fenantrolino(5,6-b)2,3-dihidroksiimino (1,4)diazin (L₁) ve %49 verimle açık kahve renkte kristalize halde 1,10-fenantrolino-5,6-bis(2,3-dihidroksiimino-1-aza)propan (L₂) ligandları sentezlenmiştir. Ligantlar etil alkol ile fraksiyonlu kristalizasyon yardımı ile saflaştırılmış, hidroskopik özeliğe sahip olduklarından 60°C'de vakum etüvünde kurutulmuştur. Elde edilen her iki ligand da vic-dioxim yapısındadır ve yaptığımız literatür taramasına göre, sentezi ve özellikleri ile ilgili herhangi bir yayına rastlanmamıştır.

L₁ ve L₂ ligandları ile CoCl₂.6H₂O ve Ni(CH₃COO)₂'ın mutlak etanoldeki çözeltilerinin reflux işlemi sonunda, 0.05M NaOH (etanol'de) ile uygun pH'a getirilerek Co(II) ve Ni(II) kompleksleri elde edildi.

Ligandlar ve kompleksleri, elementel analiz, UV-Vis, FTIR, ¹H NMR ve MS spektrofotometri, magnetik süsseptibilite ve potansiyometrik tetkikler ile tanımlandı.

Elementel Analiz Değerleri

Çizelge Ek 2.1’de sentezlenen maddelere ait elementel analiz ve saptanan fiziksel değerler görülmektedir. L_1 ve L_2 ligandlarının elementel analiz değerleri ile teorik değerlerinin uygunluk gösterdiği saptanmıştır. Ancak, Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin, elementel analiz değerleri teorik değerlerden farklıdır. Bu farklılığın, komplekslerin nem çekici özelliğinden, verimin çok düşük oluşundan ve safsızlıkların varlığından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

^1H NMR Değerleri

Komplekslerin çözünürlükleri CHCl_3 ve DMSO’da denediğimiz diğer solventlere göre biraz daha fazla ancak ^1H NMR ölçümü için yetersiz kaldığından L_1 ve L_2 komplekslerinin, ^1H NMR tetkikleri yapılamamıştır.

L_1 ligandının ^1H NMR spekturumundan 3 çeşit proton tesbit edilmiş, 9.81 ppm’de N-OH’a ait singlet, 7.80-8.99 ppm de iki farklı yerde Ar-H’e ait multiplet ve 9.22 ppm’de C-NH’e ait singlet görülmüştür. D_2O ilavesinden sonra N-OH ve NH protonlarına ait piklerin kaybolduğu gözlenmiştir (Şekil Ek 1.13, Çizelge Ek 2.2)

L_2 ligandının ^1H NMR spekturumundan 4 çeşit proton tesbit edilmiş, 11.90 ve 12.45 ppm’de iki farklı yerde asimetric N-OH’a ait siglet, 7.9-9.10 ppm’de , Ar-H’e ait multiple 2.2 ppm de $-\text{CH}_3$ ait singlet ve 9.20 ppm’de C-NH’a ait singlet görülmüştür. D_2O ilavesinden sonra $-\text{NH}$, N-OH protolarına ait piklerin kaybolduğu gözlenmiştir (Şekil Ek 1.25, Çizelge Ek 2.2)

UV-Vis Spektrum Değerleri

Ligandların ve kompleks gruplarının UV spektrofotometrik tetkiki için uygun çözücüler saptandı. L_1 ligandı için, DMSO, etanol ve kloroform çözücü olarak denendi. L_1 ligandının ve L_1 -Co kompleksinin, seçilen çözücülerdeki doymuş çözeltilerinin UV spektrumlarının tetkikinden, DMSO’daki çözeltinin daha şiddetli ve ayrıntılı absorbsiyon

vermesi nedeni ile çözücü olarak DMSO seçildi. L_1 ligandı, L_1 -Co ve L_1 -Ni komplekslerinin DMSO'lu ortamda UV spektrumları incelendiğinde çözünürlüklerinden dolayı L_1 , L_1 -Co ve L_1 -Ni sırasına göre absorbanlarının düştüğü gözlenmiş, ligandın ve komplekslerinin yük-transfer geçişleri aynı dalga boyuna rastladığından bu geçişlerin belirgin bir farklılık gözlenememiştir (Şekil Ek 1.8, Ek 1.9). L_2 ligandı ve kompleksleri için DMSO ve etanol çözücüleri denendi en uygun çözücünün etanol olduğu görüldü. L_2 , L_2 -Co, L_2 -Ni komplekslerinin etanoldeki UV spektrumları karşılaştırıldığında L_1 ' de olduğu gibi L_2 ve kompleksleri aynı renkte olduğundan, spektrumlarında belirgin bir farklılık gözlenmedi (Şekil Ek 1.20, Ek 1.21).

Sentezlenen ligandların ve komplekslerinin UV-Vis spektrum değerleri, literatürde belirtilen benzer oksim ligandı ve komplekslerine ait spektrum değerlerine benzemektedir. UV spektrofotometrik tetkiklerden ligand ve komplekslerde yer alan $C=N$ ' a ait 350 nm'den aşağıda ($n \rightarrow \pi^*$) ve ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişlerine ait kuvvetli bantlar görülmektedir (Çizelge Ek 2.4).

IR Değerleri

L_1 liganda ait KBr'lü tabletlerinin IR spektrumunda NOH'e ait pik 3200 cm^{-1} , NH'a ait 3400 cm^{-1} 'de, Ar-CH'e ait pik 3040 cm^{-1} , $C=N$ 'e ait pik 1625 cm^{-1} , C-N'e ait pik 1089 cm^{-1} , N-O'e ait pik 961 cm^{-1} gözlenmiştir (Şekil Ek 1.10, Çizelge Ek 2.3). Ligandın oluşumu, 5,6-diamino-1,10-fenantroline ait Şekil Ek 1.3'de görülen $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ aralığında NH_2 'ye ait pikin simetrik ve asimetrik titreşimlerinin kaybolup, 1625 cm^{-1} 'de oldukça belirgin $C=N$ ait pikin ortaya çıkması ile karakterize edildi.

L_2 ligandının IR spekturumunda NOH'a ait pik 3452 cm^{-1} , Ar-CH'e ait pik 3030 cm^{-1} , CH'a ait pik $2960\text{-}2883\text{ cm}^{-1}$, $C=N$ 'e ait pik 1651 cm^{-1} , N-O'ya ait pik 1010 cm^{-1} de gözlenmiştir (Şekil Ek 1.22, Çizelge Ek 2.3).

L_1 ve L_2 komplekslerinin IR spektrumunda $C=N$, N-O gibi karakteristik gruplara ait absorbsiyon bandlarının yerlerinin hemen hemen hiç değişmedi. Ancak, $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ 'deki O-H gerilim bandı zayıflayıp, 1421 cm^{-1} 'de belirginleşti ve 3565 cm^{-1} 'de N-H bandı kuvvetlendi. Yaptığımız literatür araştırmasına göre, gözlenen değişim moleküler

arası hidrojen bağından (intermoleküler) kaynaklanmaktadır (Silverstein vd.,1974 ; Sutherland, 1940) (Şekil Ek 1.11, Ek 1.12, Ek 1.23, Ek 1.24).

MS Değerleri

Şekil Ek 1.14'de görülen, L_1 -Co kompleksinin FAB (hızlı atom bombardımanı) yöntemi ile elde edilen kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon a ait pik, m/z : 758.9 ($M+1$) olarak belirlenmiştir. L_1 -Co kompleksinin molekül formülünün, daha ziyade MS ve magnetik özelliklerini dikkate alarak geometrik şeklinin Şekil B2'da görüldüğü gibi, kapalı formülünün: $C_{28}H_{22}O_{24}N_{12}O_7Co_2$, buradan da molekül ağırlığının 758 olduğunu düşünmekteyiz.

Magnetik Süsseptibilite Değerleri

Sentez edilen komplekslerin magnetik süsseptibiliteleri ölçülerek elde edilen değerlerden magnetik özellikler saptandı. Hesaplanan değerler teorik değerlerle karşılaştırılarak metallerin değerlik tabakasındaki eşleşmemiş elektron sayıları, hibrit türü, koordinasyon sayısı ve geometrisi bulunmaya çalışıldı (Çizelge Ek 2.5).

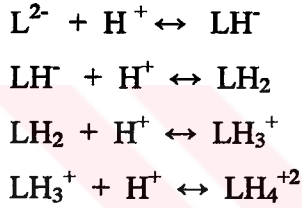
Magnetik tetkiklerden sonra elde edilen sonuçlara göre, her bir Co(II) atomu üç, Ni(II) atomu iki eşleşmemiş elektrona sahiptir. Eşleşmemiş elektron sayılarından, L_1 ligandının, Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin high spin yapıda, sp^3 hibritini oluşturacak şekilde tetrahedral geometride olduğu saptanmıştır (Şekil Ek 1.6, Ek 1.7).

L_2 ligandının Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin sentezinde verim çok düşük olduğundan, magnetik süsseptibilite ölçümleri için yeterli olan miktara ulaşamamış, ancak, her iki kompleksin'de paramagnetik olduğundan, Ni(II) kompleksin sp^3 hibritini oluşturacak şekilde tetrahedral geometride olduğu saptanmış, Co(II) kompleksinin geometrisi diğer verilere göre tahmin edilmeye çalışılmıştır (Şekil Ek 1.18, Ek 1.19).

Potansiyometrik Tetkikler

Ligandların Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin stabilite ve protonasyon sabiti değerleri potansiyometrik titrasyon metodu kullanılarak, TITFIT bilgisayar programı ile hesaplanmıştır. Bu titrasyon ortamının iyonik şiddetini sabit tutmak için 0.1M NaNO₃ çözeltisi, titrasyon sırasında pH ölçümleri için kombine cam elektrod kullanılmıştır. pH tetkiklerinde, kalibrasyon işlemleri pH: 4 ve 7 tamponları ile yapılmıştır.

L₁ ligandı için protonasyon sabitlerinin değerleri logK₁= 10.67, logK₂= 6.31, logK₃= 4.87 ve logK₄= 4.44 olarak hesaplanmıştır (Şekil Ek 1.15, Çizelge Ek 2.6). Bunlarla ilgili denklemler aşağıdaki gibidir.



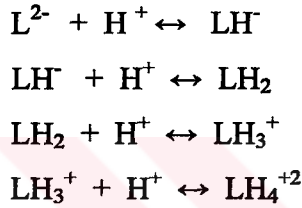
Şekil Ek 1.15'deki dağılım diyagramı incelendiğinde, H₄L²⁺ ligand türü pH: 2–6 arasında oluşmaktadır. H₃L⁺ ligand türü pH: 2–7 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH: 5'dir. H₂L ligand türü pH: 4–8.5 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH: 6'dir. pH arttıkça ortadan kaybolmakta ve en son pH : 8.5'de yok olmaktadır. HL⁻ ligand türü pH: 5-12 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH: 9'dir. pH arttıkça ortadan kaybolmakta ve en son pH: 12'de yok olmaktadır. L₁ ligand türü pH: 8.5'de oluşmakta ve artan pH ile birlikte konsantrasyonu artmaktadır.

Co(II) ile L₁'nin titrasyon datalarından TITFIT programı yardımıyla protonlu, nötral ve hidroks komplekslerinin oluşum özellikleri incelenmiştir. L₁-Co(II) kompleksinin değişik pH'lardaki oluşumlarına ait dağılım diagramları, Şekil Ek 1.16 ve Çizelge Ek 2.7'de görülmektedir. Co²⁺, pH: 2–8 arasında mevcut bulunmakta. Artan pH ile birlikte ortamda azalmaktadır. CoLH kompleksi pH: 4-8.5 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH: 6'dir. pH arttıkça ortadan kaybolmakta ve en son pH: 8.5'de yok olmaktadır. CoL kompleksi pH: 5-10 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH: 8'dir. pH arttıkça ortadan kaybolmakta ve en son pH: 10'da yok olmaktadır.

CoL(OH)₂ kompleksi pH: 8'de oluşmakta ve artan pH ile birlikte konsantrasyonunda büyümektedir.

L₁-Ni'nin titrasyon datalarından TITFIT programı yardımıyla protonlu, nötral ve hidrokso komplekslerinin oluşum özellikleri incelenmiştir. Değişik pH'lardaki kompleks oluşum değerleri belirlenmiş ve Çizelge Ek 2.8'de gösterilmiştir.

L₂ ligandı için protonlaşma sabitlerinin değerleri logK₁= 9.64, logK₂= 7,36, logK₃= 6 ve logK₄= 5 olarak hesaplanmıştır (Çizelge Ek 2.9). Bunlarla ilgili denklemler aşağıdaki gibidir.



Şekil Ek 1.26 incelendiğinde, H₄L²⁺ ligand türü pH: 2–6.5 arasında oluşmaktadır. H₃L⁺ ligand türü pH: 2–8 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH: 5.5'dir. H₂L ligand türü pH: 4–9.5 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH: 7'dir. pH arttıkça ortadan kaybolmakta ve en son pH: 9'da yok olmaktadır. HL⁻ ligand türü pH: 5.5-12 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH: 9'dir. pH arttıkça ortadan kaybolmakta ve en son pH: 12'de yok olmaktadır. L₂ ligand türü pH: 7.5'de oluşmakta ve artan pH ile birlikte konsantrasyonunda büyümektedir.

Co(II) ile L₂'nin titrasyon datalarından TITFIT programı yardımıyla protonlu, nötral ve hidrokso komplekslerinin oluşum özellikleri incelenmiştir. L₁-Co(II) kompleksinin değişik pH'lardaki oluşumlarına ait dağılım diagramları, Şekil Ek 1.27 ve Çizelge Ek 2.10'da görülmektedir. Co₂L pH: 5–12 arasında mevcut bulunmakta. Artan pH ile birlikte ortamda azalmaktadır. Co₂LH kompleksi pH: 4-7 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH: 5.5'dir. Co₂LH₂ kompleksi pH: 3.5-6 arasında oluşmaktadır. En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH: 4.5'dir. Co₃L₂ kompleksi pH: 5.5-8'de oluşmakta ve En iyi oluştuğu pH şartları ise yaklaşık pH:7'dir.

L_2 ve L_2 -Ni(II) kompleksinin titrasyon datalarından TITFIT programı yardımıyla protonlu, nötral ve hidrokso komplekslerinin oluşum özellikleri incelenmiştir. Değişik pH'lardaki kompleks oluşum değerleri belirlenmiş ve Çizelge Ek 2.11'de gösterilmiştir.

Diğer Bulgular

L_1 ligandının Co(II), Ni(II) komplekslerinin M/L oranlarının, sırası ile 1/1, 1/1 olduğu MS ve magnetik tetkikler yardımı ile bulunmuştur. Bu oranların saptanmasında Devamlı Değişim ve AAS yöntemleri, ligantların ve komplekslerinin aynı renkte, görünür bölgedeki absorbanlarının çok zayıf, ligantların molekül ağırlığının çok büyük, nem çekici oluşundan ve belirli molaritede çözeltisinin hazırlanamamış olmasından uygulanamamıştır.

L_1 ligantı, N_4 donör atomlarına sahiptir. Ligandın, 1H NMR ve potansiyometrik tetkiklerinden LH_2 yapısında ve iki değiştirilebilen protona sahip olduğu saptanmıştır.

L_2 ligandı N_6 donör atomlarına sahiptir. Ligandın, 1H -NMR ve potansiyometrik tetkiklerinden LH_4 yapısında ve dört değiştirilebilen protona sahip olduğu saptanmıştır.

L_1 -Co(II), L_1 -Ni(II), L_2 -Co(II) ve L_2 -Ni(II) kompleksleri, iyonik komplekslerdir . Etil alkol çözücü olarak kullanılıp, iletkenlik değerleri bulunmaya çalışılmıştır. İletkenlik özelliklerinin olduğu ancak, komplekslerin çözünürlüklerini çok küçük oluşundan, iletkenliğin sayısal değerleri net olarak belirlenememiştir.

KAYNAKLAR

Amouyal, E., Hamsi, A., Chambron, J.C. ve Sauvage, J.P. (1990), "The 5-NO₂-phen. Obtained was recrystallized", J.Chem. Soc. Dalt. Trans., 1841-1845.

Angeli, A. (1890), Ber. Dtsch. Chem. Ges., 23, 1358.

Bamberger, E. and Seligman, R. (1903), Ber. Dtsch. Chem. Ges. , 36, 3831.

Bekaroğlu, Ö. (1972), Koordinasyon Kimyası, İ.Ü.Kimya Fakültesi, İstanbul.

Bischoff, A.C., Nastvogel, O. (1890), Ber. Dtsch. Chem. Ges., 23. 2027.

Brintzinger, H., Titzmann, R. (1952), "Some Halogenated Aliphatic Oximes" Chem. Ber., 85,344-345.

Bolger, J., Gourdon, A., Ishow, E., Lavray, J.P. (1996), "Tetrapyrrodo Phenazine Rethenium and Osmium Complexes" Inorg. Chem., 35, 2937.

Bovey, F.A. (1967), "NMR Data Tables For Organik Compounds", John-Wiley & Sons, Interscience, 1, 168.

Boyer, J.H., Toggweiler, U., Stoner, G.A. (1957), "Spektrophotometric Reletions Between Furoxans and Nitroso Compounds" J.Am. Chem. Soc., 79, 1748-1751.

Boyer, J.H. (1969), "The Chemistry of the Nitro and Nitroso Group" H.Feuer, Ed., Interscience, New York, 235.

Butler, R.N, Scott, F.L. and D'mahony T.A.F. (1973), "Reactions of Lead Tetraasetate with Substitued Azomethines", Chemical Reviews, 73, 97-98.

Camren, H., Chang, M.Y., Zeng, L., Mc Guire, M.E. (1996), "Synthesis of Novel Substitued 1,10-Phenanthrolines", Synth. Commun., 26(6), 1247-1252.

Chakravorty, A. (1974), "Structual Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes" Coord. Chem. Rev., 13. 1-46.

David, A. S. (1966), Organic Chemistry, 318-319.

Donald, J.C., Hammond, G.S. (1964), Organic Chemistry, Mc Graw-Hill Book Company, 378-379.

Elliot, R.A. (1950), Principles of Ionic Organic Reactions, John Wiley & Sons, New York, 72-75.

Feigl, F. (1946), Chemistry of Spesifik Selektive on Sensetive Reactions, Academic Press, New York. 5, 408.

Feist, F. (1894), Ber.Dtsch. Chem. Ges., 27 , 213.

- Finar, T.L., B.Sc., Ph.D (london), A.R.I.C. (1973), Organic Chemistry, 1, 754-755.
- Forster, M.O. (1915), J.Chem.Soc., 107, 260.
- Freeman, J.P. (1973), "Less Familiar Reaction of Oximes", Chem. Rev., 73, 283-292.
- Gnichetel, H. , Walentowski, R. , ve Scuhuster, K.E. (1972), Chem. Ber., 105, 1701.
- Godyckl, E. ve Rundle, R.E. (1953), Acta Cryst., 6, 487.
- Grundmann, C., Mini, V., Dean, J.M. ve Frommeld, H. D. (1965), Ann. Chem. 687, 191-21.
- Grundmann , C. (1966), "VI Some Novel Addition Reactions of Aromatic Nitrile Oxides. J.Org. Chem.,31,157-162.
- Hantzsch, A. (1892), Ber.Dtsch. Chem. Ges., 25, 708-709.
- Hense, G. ve Krehbiel, G. (1955), Chem. Ber., 88, 130.
- Houben, J. ve Kaufmann, H. (1913), "Chloroglyoximes, Oxime Derivatives of Oxalyl Chloride and Oxalyl Hemichloride and Cynoformyl Chloride Oxime" Ber. Dtsch. Chem. Ges., 46, 2821-2824.
- Jeremian, P. (1973), Frieeman Chemical Reviews, 4,73.
- Just, G. ve Dahl, K. (1968), "Bis(phenylsulfonyl) Diazomethane was obtained by LTA Oxidation of The Corresponding Hydrazone" Tetrahedron, 24, 5251.
- Kotera, K. ve Kitahonoki, K. (1969), Org. Prep. Proced., 1, 305.
- Layer, R. W. (1962), The Chemistry of Imines, 490-491,
- Layton, M.E., Kross, D. R. ve Fassel, A.V. (1956), "Correlation of Bond Lenght with Stretching Frequency for Carbon-Oxygen and Carbon-Nitrogen Systems" Journal of Chemical Phisics, 25, 135-138.
- Manning, D.T. ve Stansbury, H.A. (1959), J.Amer.Chem.Soc., 81, 4885.
- Nakamato, K. (1970), "Infrared Spectra of Inorganik and Coordination Compounds", 2nd Edit., John-Wiley & Sons Interscience, New York.
- Nesmeyanov, A.N. (1981), Fundamentals of Organik Chemistry ,3,167-181,Moscow
- Noller, R.C. (1960), Chemistry of Organik Compounds, W.B.Saunders Company, 210-211.
- Panzio, G. ve Baldracco, F. (1930), "Dioximes" Gazz. Chem. Ital., 60, 415-429

Patai, S. (1975), The Chemistry of The Hydrazo, Azo and Azoxy Groups, John-Wiley & Sons, Inc., 212-213.

Pilgrim, K. (1970), J. Org. Chem., 35, 1165.

Ploty, O. ve Steinback, H. (1894), Ber. Dtsch. Chem. Ges., 27, 2193-2201.

Ploty, O. ve Steinback, H. (1902), Ber.Dtsch. Chem. Ges., 35, 313.

Riemsomer, J. L. (1945), Chem. Rev., 36, 157.

Schrauzer, G.N. ve Kohne, J. (1964), Ber. Dtsch. Chem. Ges. 97, 3056.

Serin, S. (1980), "1,3-Difenil-2-Tio-4,5-Bishidroksimino1,2,4,5,-Tetrahidro İmidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri ve Bazı Transisyon Metalleri İle Kompleks Formasyonları" K.T.Ü. Doktora Tezi.

Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C. (1974), Spektrometric Identification of Organik Compound, John Wiley Sons. Inc., New York.

Smith, P.A.S. (1966), The Chemistry of Open-Chain Organik Nitrogen Compounds Benjamin New York, 2, 29-68.

Smith, G.F. , Cagle, F.W. (1947), J. Org. Chem., 12, 781.

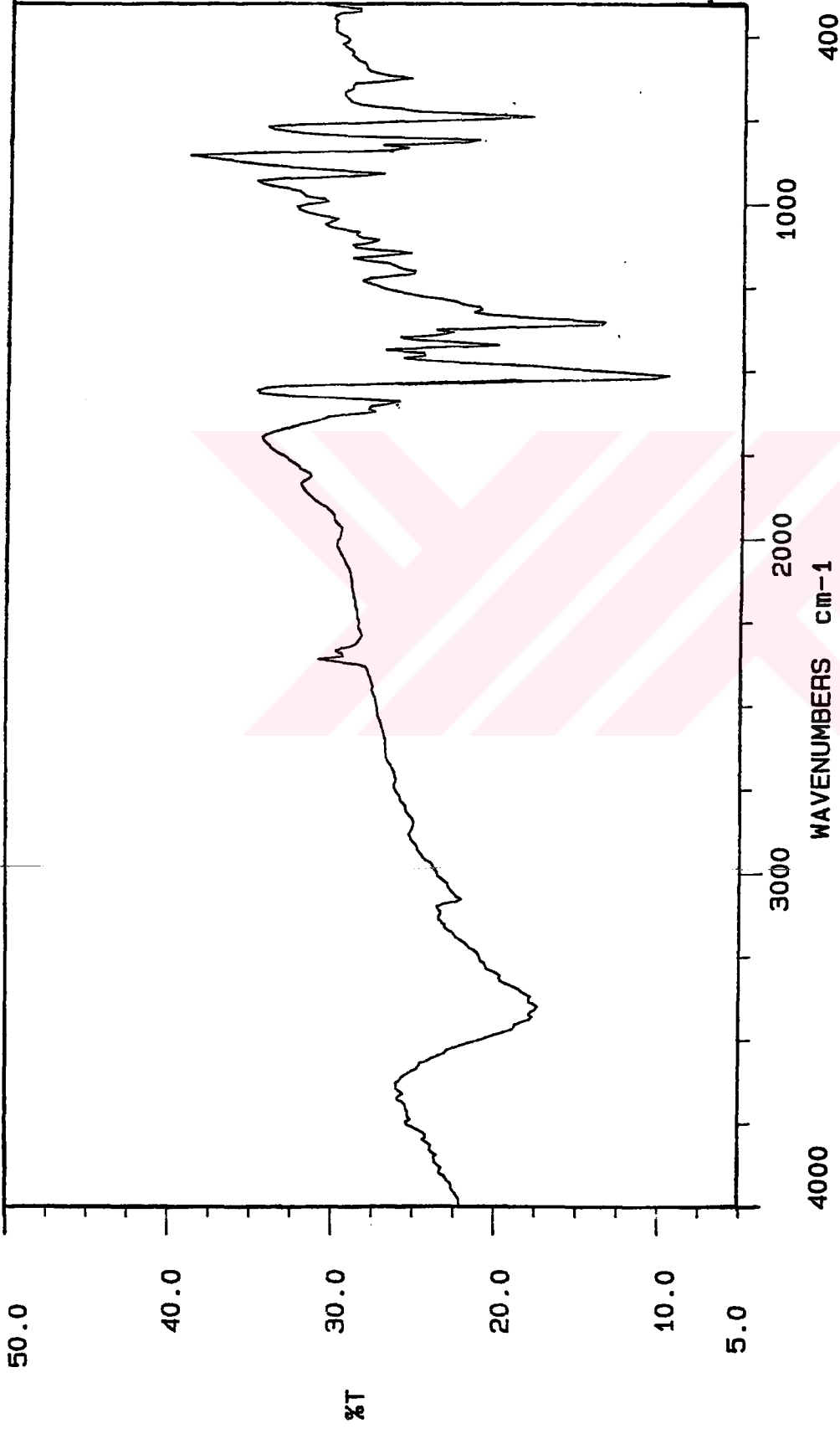
Sutherland, B.G. (1940), Trans. Faraday. Soc.,36.

Thöm, V.J. ve Hancock, T.R. (1977), "The Stability of Nickel (II)Complexes of Tetra-aza Macrocycles", J.Chem. Soc. Dalton Trans., 1877.

Uçan, H.İ. ve Karataş, İ. (1993), "Syntesis of Six New Substituted Aminomethyl Glyoximes and Some of Their Transition Metal Complexes Synth. React.", Inorg. Met. Org. Chem., 23(10), 1781-1791.

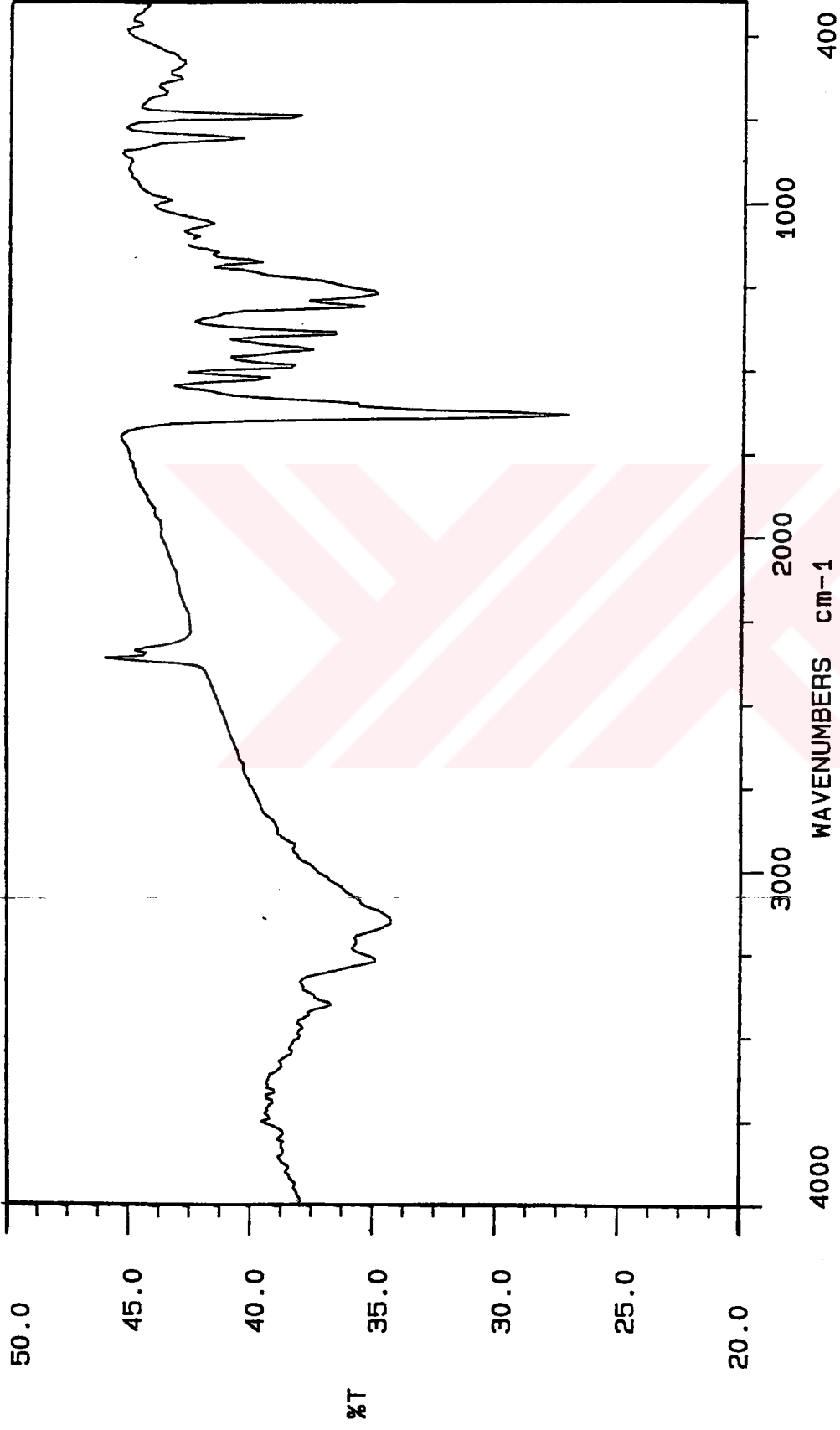
Wright, J.B. (1964), J.Org.Chem., 29, 1620.

EK 1 ŞEKİLLER



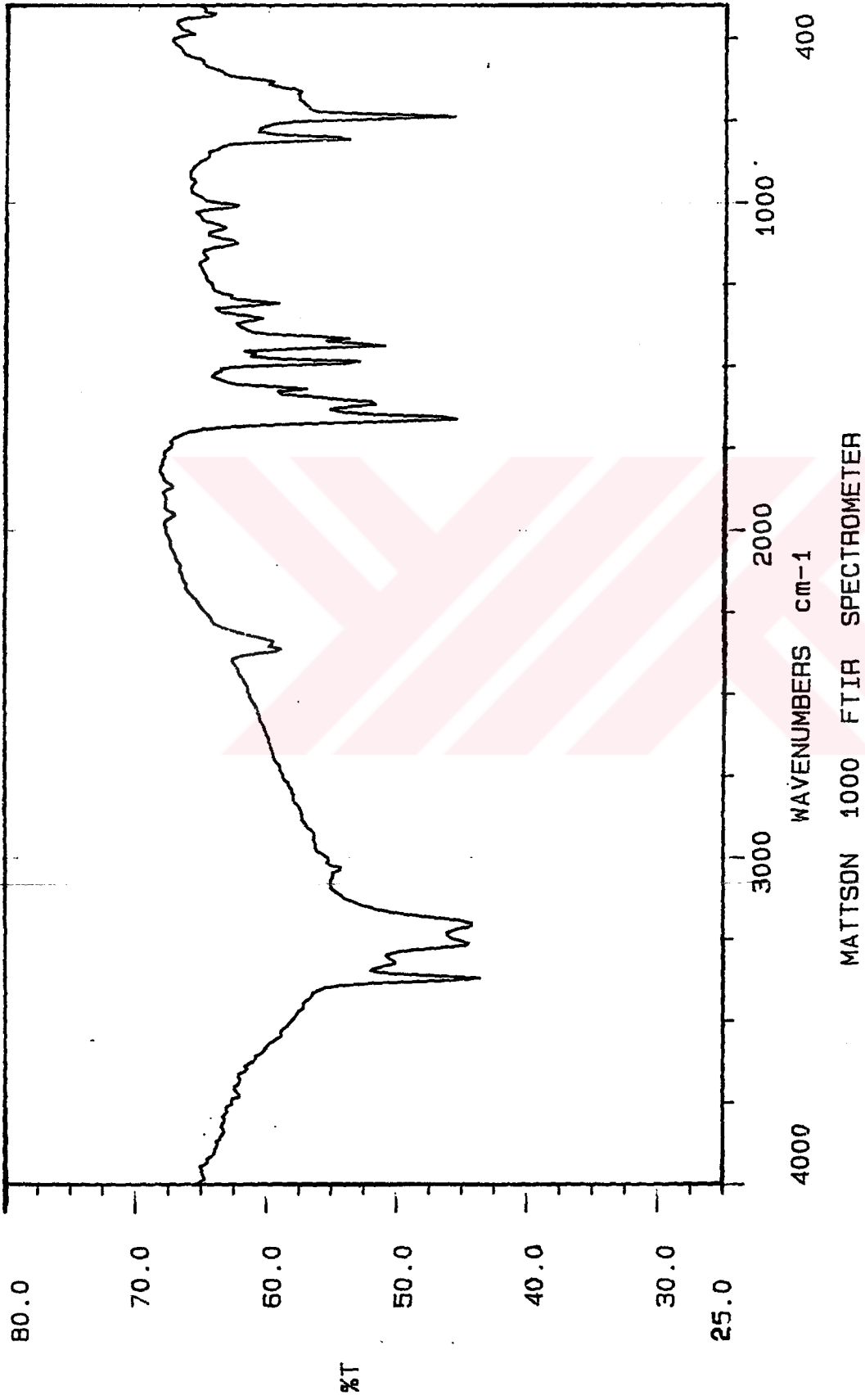
MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

Şekil Ek 1.1 5-Nitro-1,10-fenantrolinin IR Spektrumu

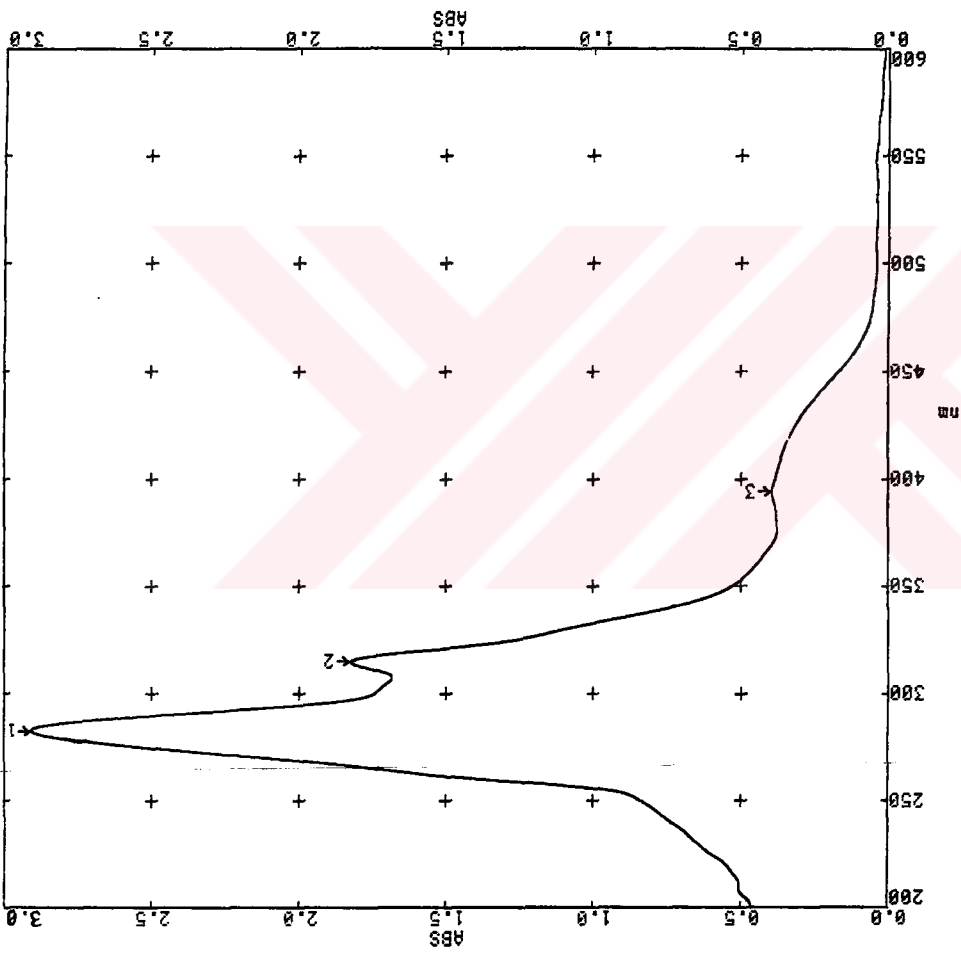


MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

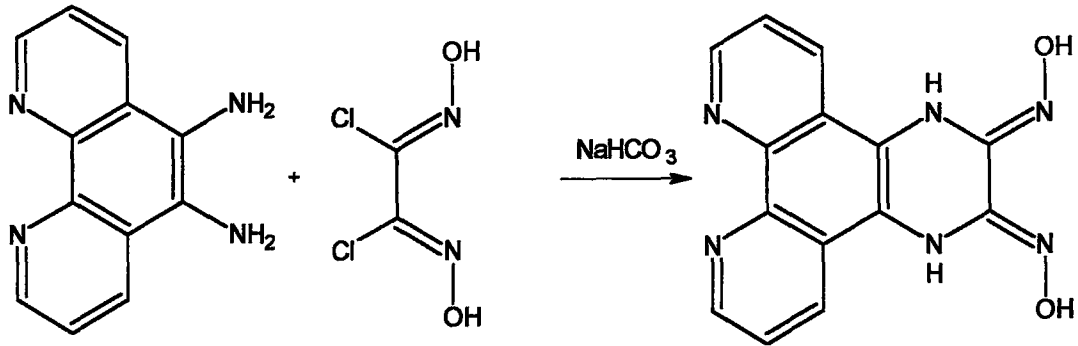
Şekil Ek 1.2 5-Nitro-6-amino-1,10-fenantrolinin IR Spektrumu



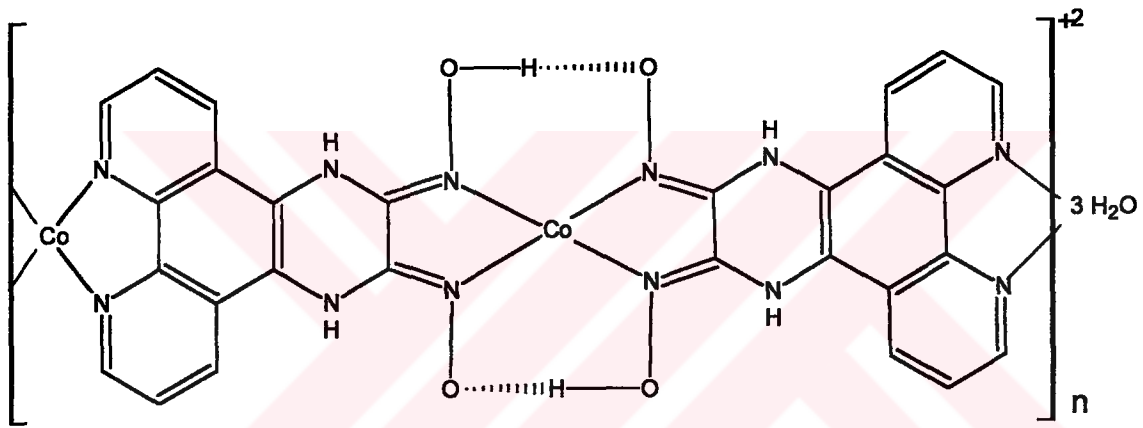
Şekil Ek 1.3 5,6-Diamino-1,10-fenantrolinin IR Spektrumu



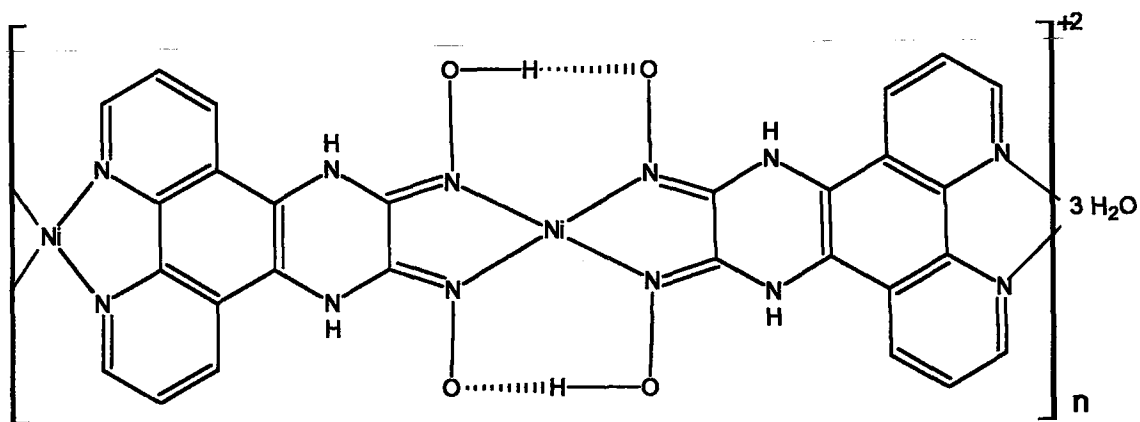
Şekil Ek 1.4 5,6-Diamino-1,10-fenantrolinin UV Spektrumu



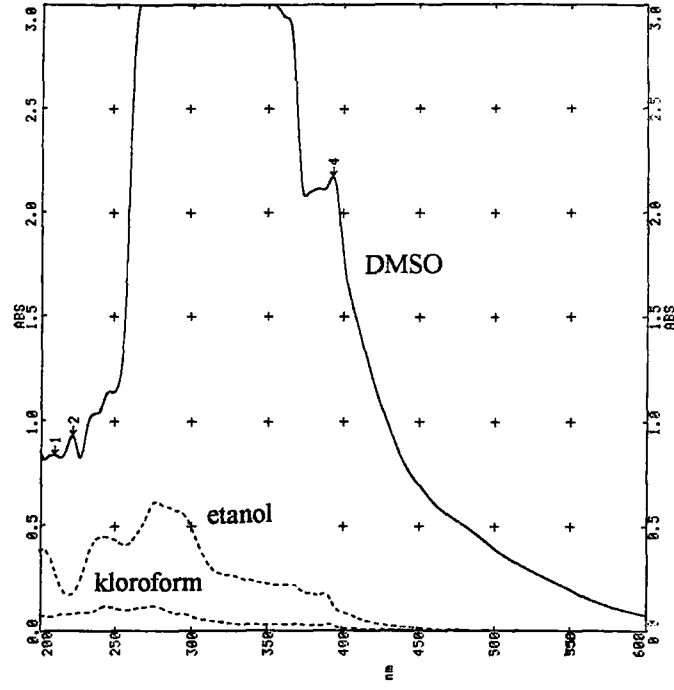
Şekil Ek 1.5 L₁ Ligandının Sentezi



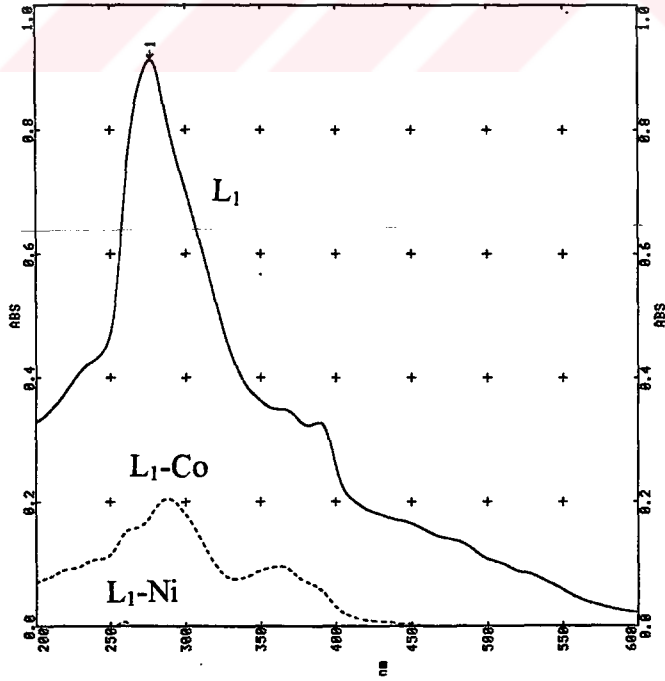
Şekil Ek 1.6 L₁-Co(II) Kompleksi



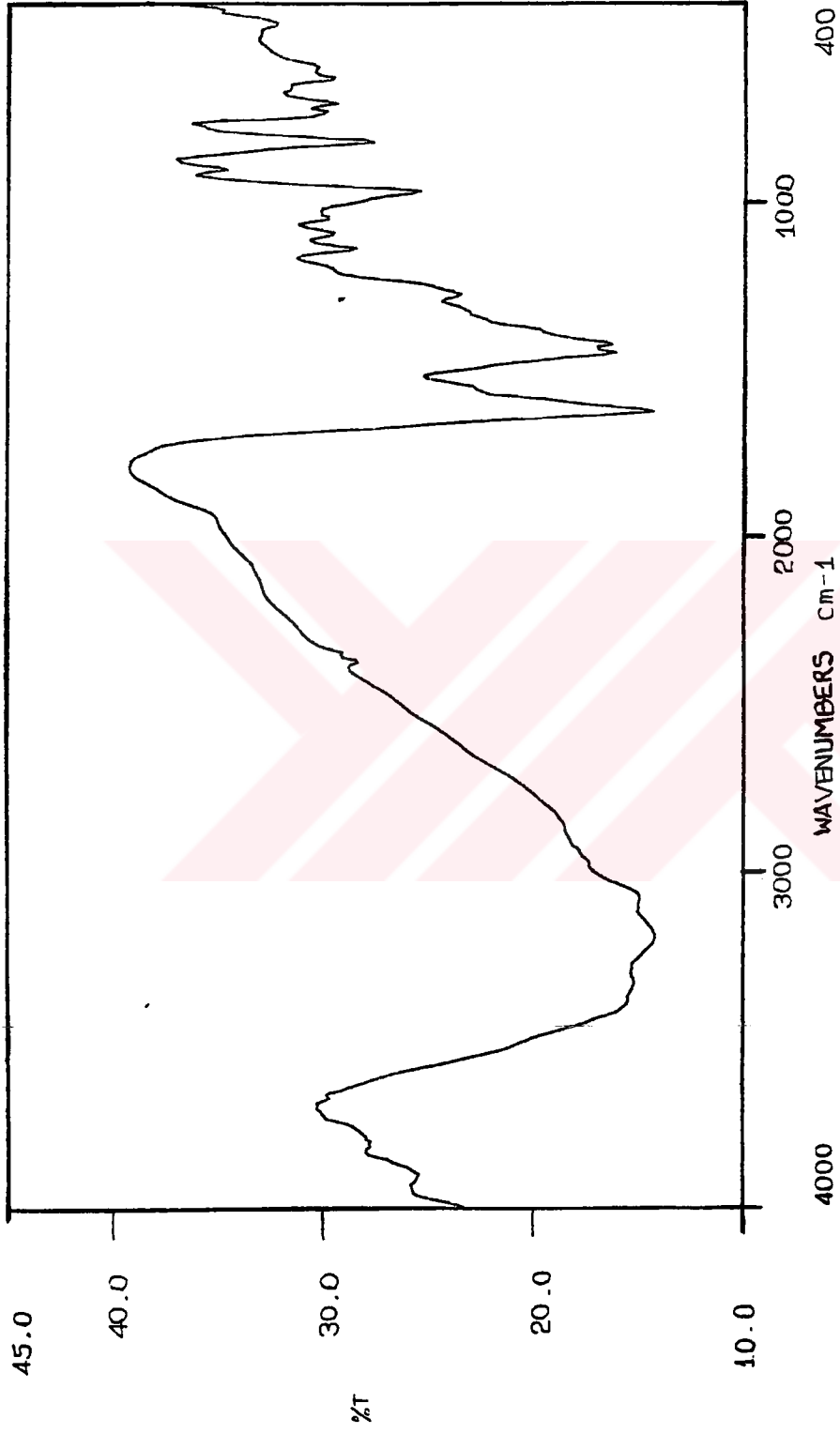
Şekil Ek 1.7 L₁-Ni(II) Kompleksi



Şekil Ek 1.8 L_1 Ligandının UV Spektrumu

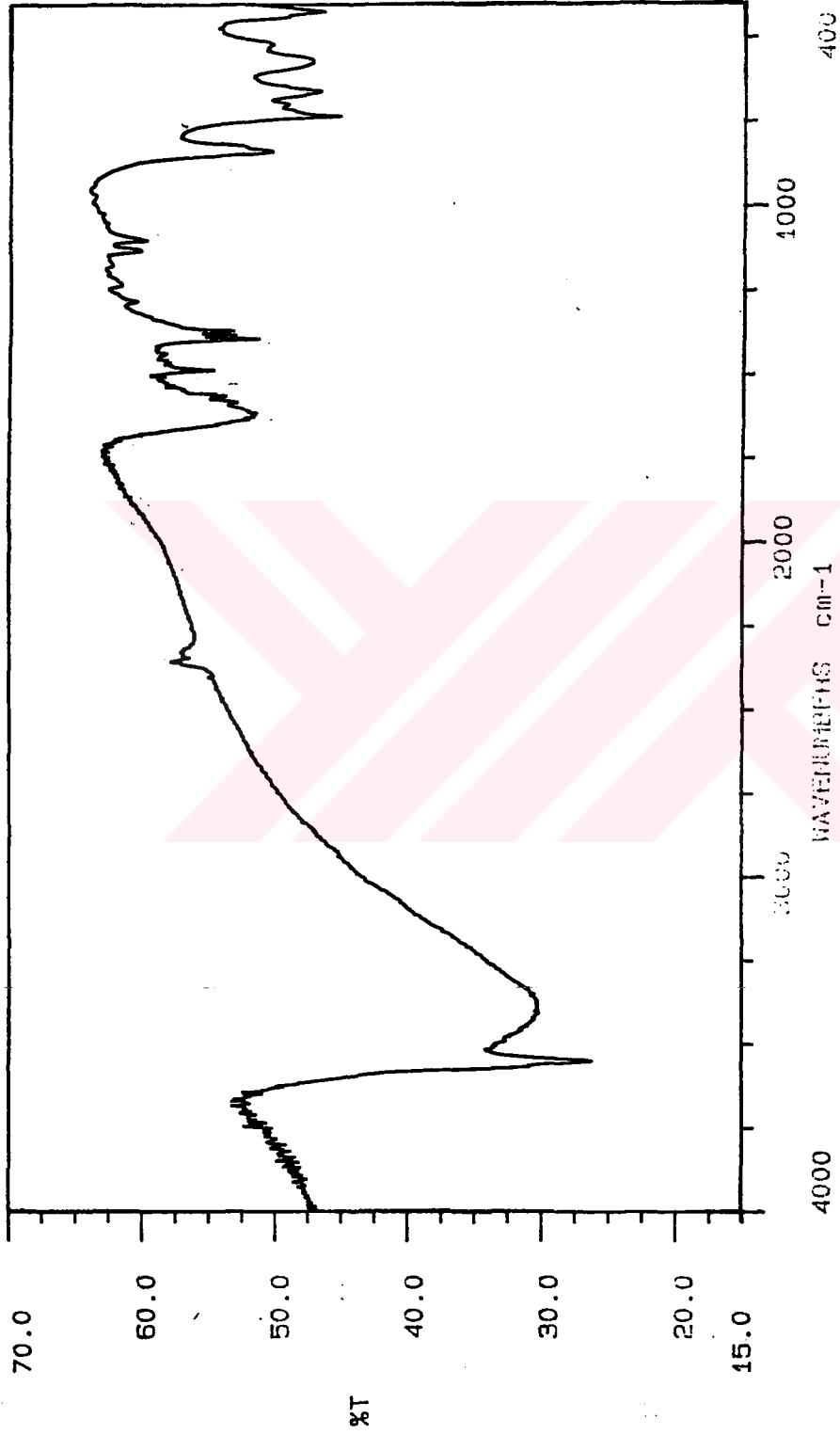


Şekil Ek 1.9 L_1 Ligandının ve $L_1-Co(II)$, $L_1-Ni(II)$ Komplekslerinin UV Spektrumu

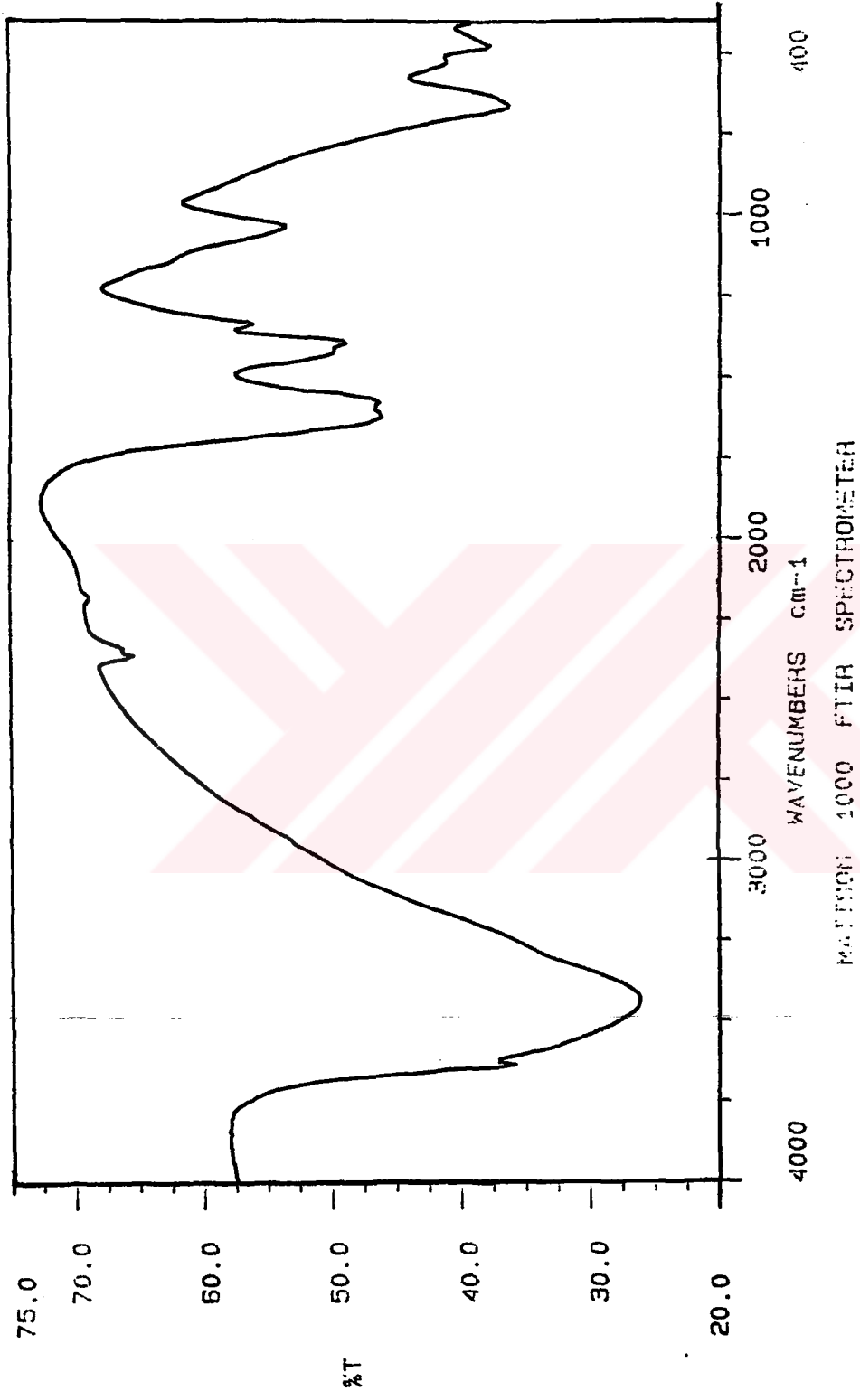


MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

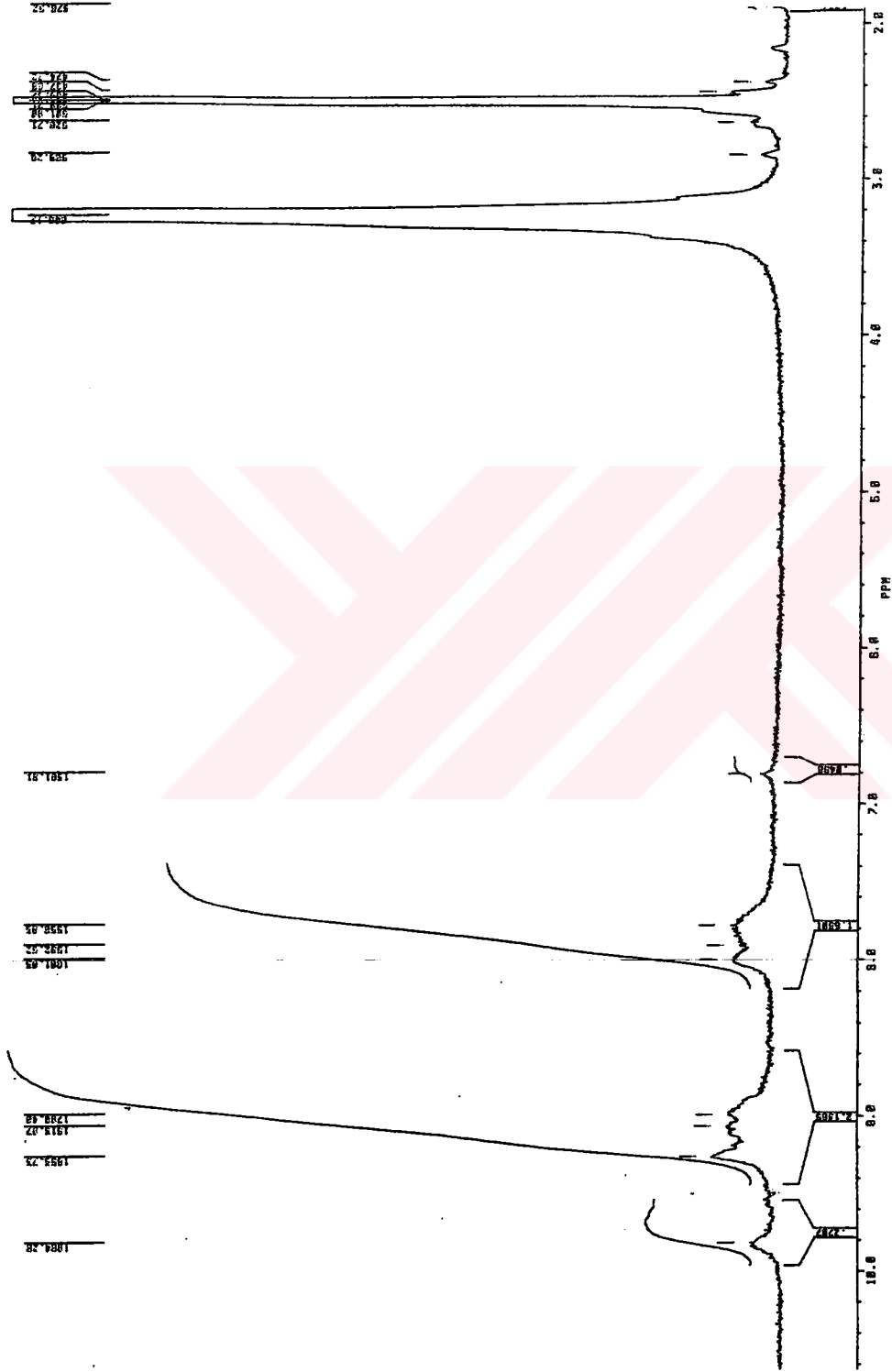
Şekil Ek 1.10 L₁ Ligandının IR Spektrumu



Şekil Ek 1.11 L₁-Co(II) Kompleksinin IR Spektrumu

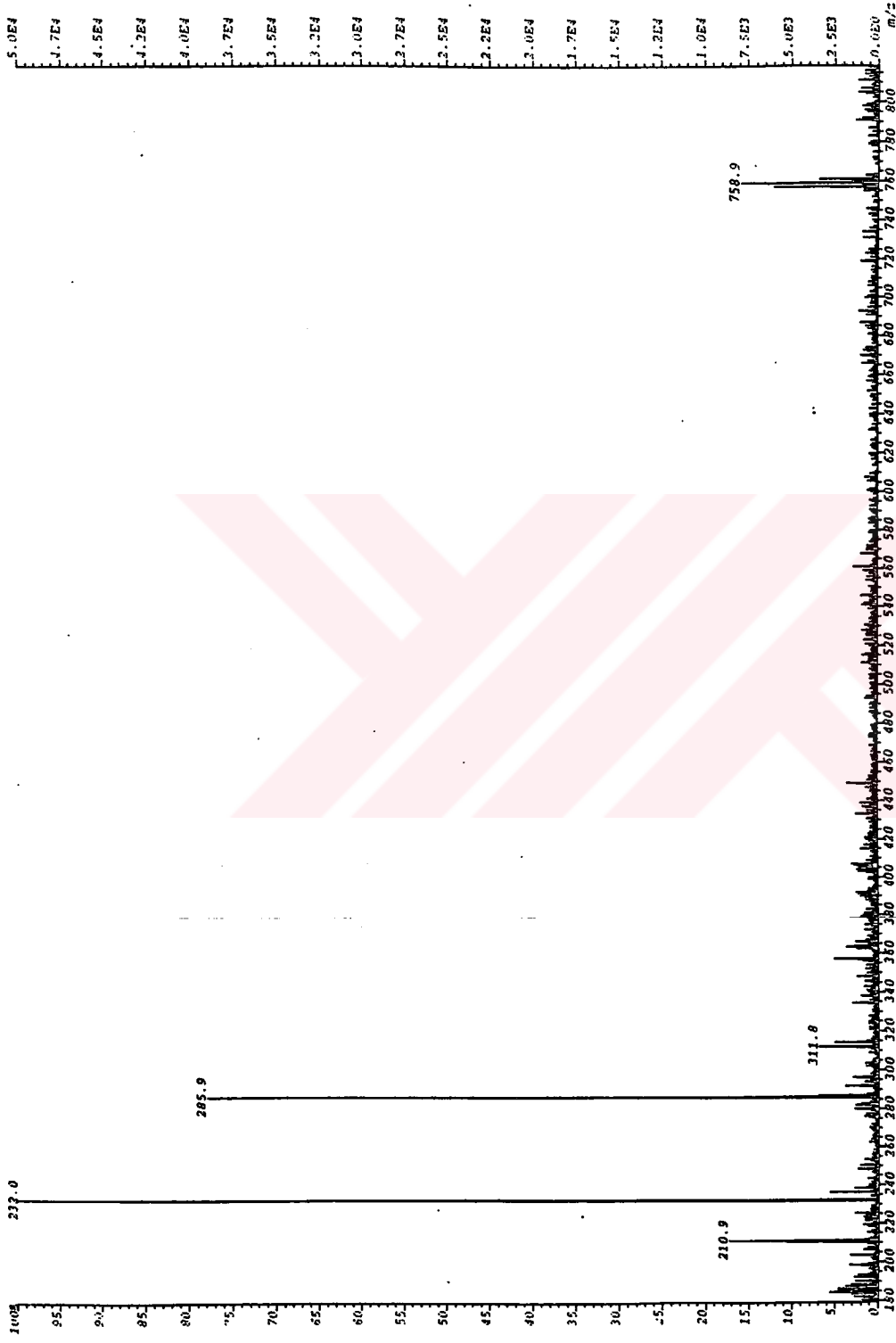


Şekil Ek 1.12 L₁-Ni(II) Kompleksinin IR Spektrumu

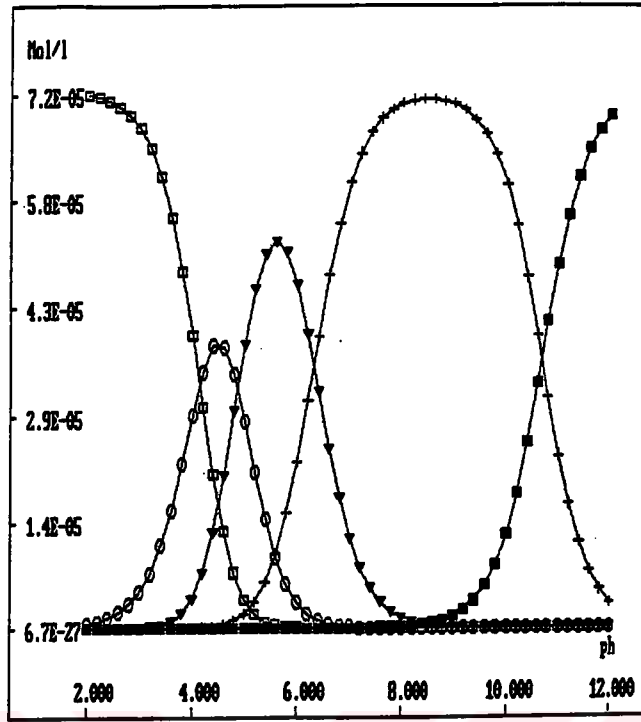


Şekil Ek 1.13 L_1 Ligandının ^1H NMR Spektrumu

File: JUN-13-FAB-1 Ident: 437-127_134 SW01.5) Acq: 26-JUN-2000 15:01:20 +36.46 Cal: JUN-26-FAB
 DataSpec FAB+ Magnet Bp1:1018140 TIC:2618273

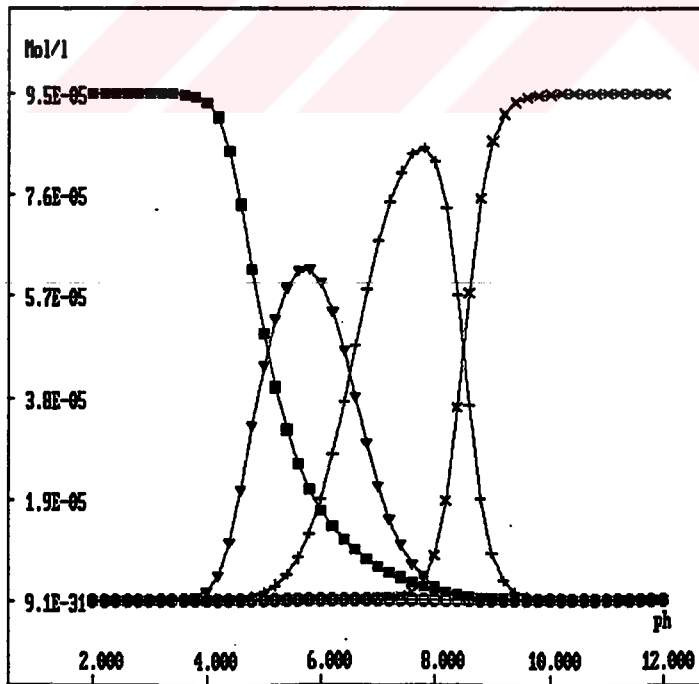


Şekil Ek 1.14 L₁-Co(II) Kompleksinin MS Spektrumu



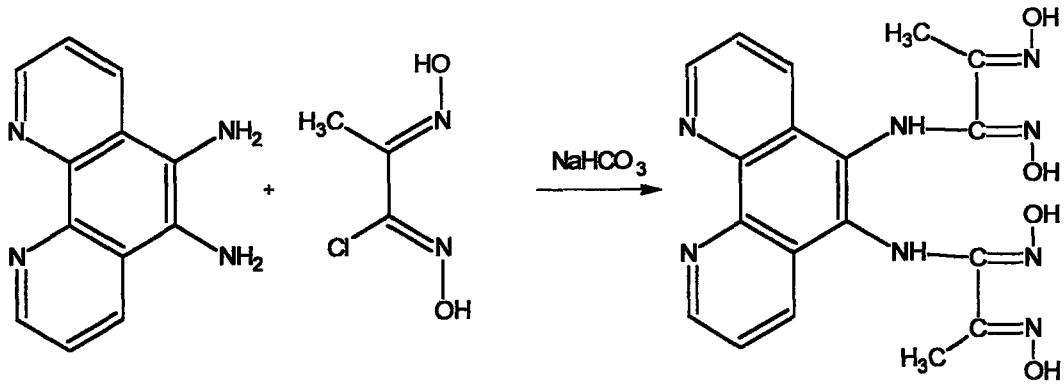
Şekil Ek 1.15 L_1 Ligandının Dağılım Diyagramı

($\square$ $H_4L_1^{2+}$, $\circ$ $H_3L_1^+$, $\blacktriangledown$ H_2L_1 , $++$ HL_1^- , $\blacksquare$ L^{2-})

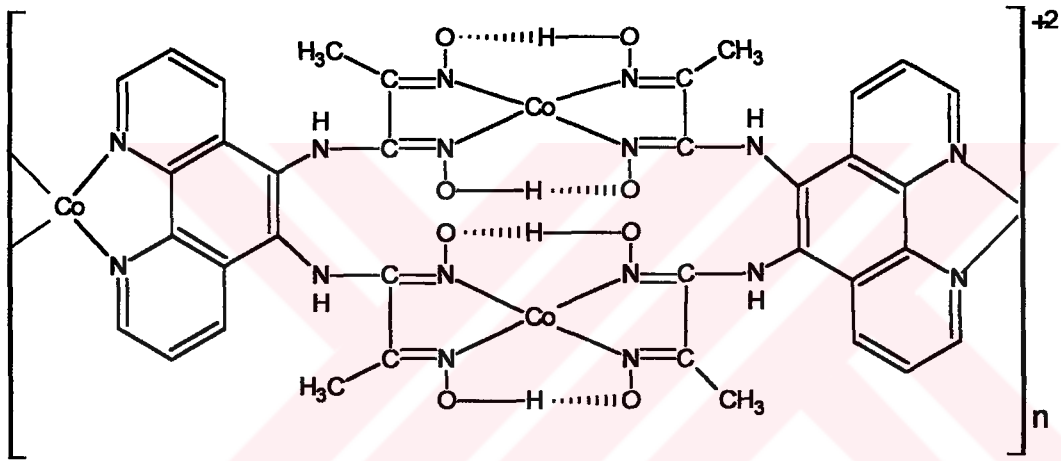


Şekil Ek 1.16 L_1 -Co(II) Kompleksinin Dağılım Diyagramı

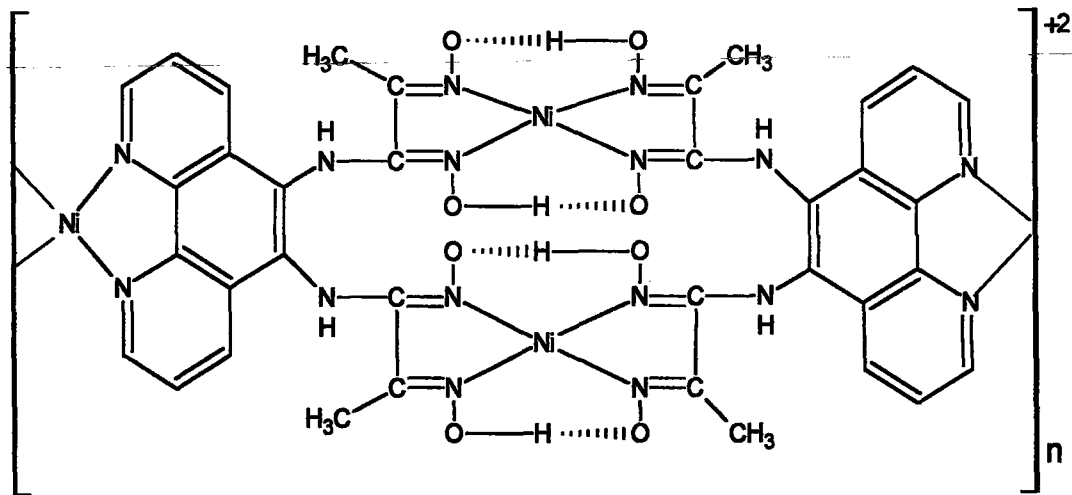
($\blacktriangledown$ $CoLH$, $++$ CoL^- , xx $CoL(OH)_2$)



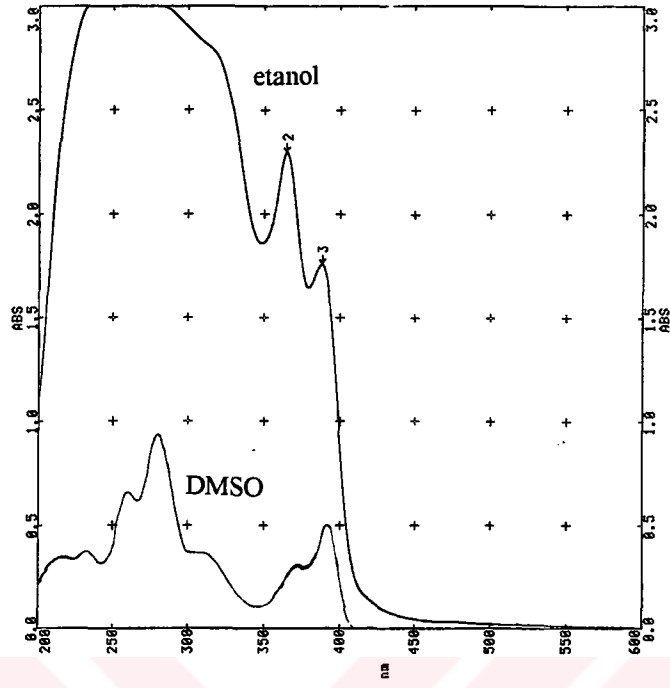
Şekil Ek 1.17 L_2 Ligandının Sentezi



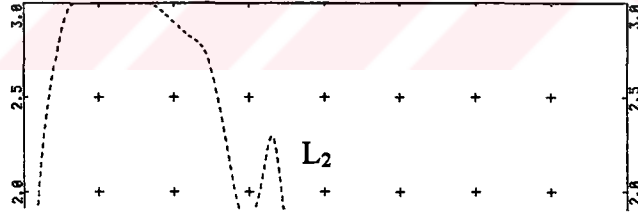
Şekil Ek 1.18 L_2 - Co(II) Kompleksi

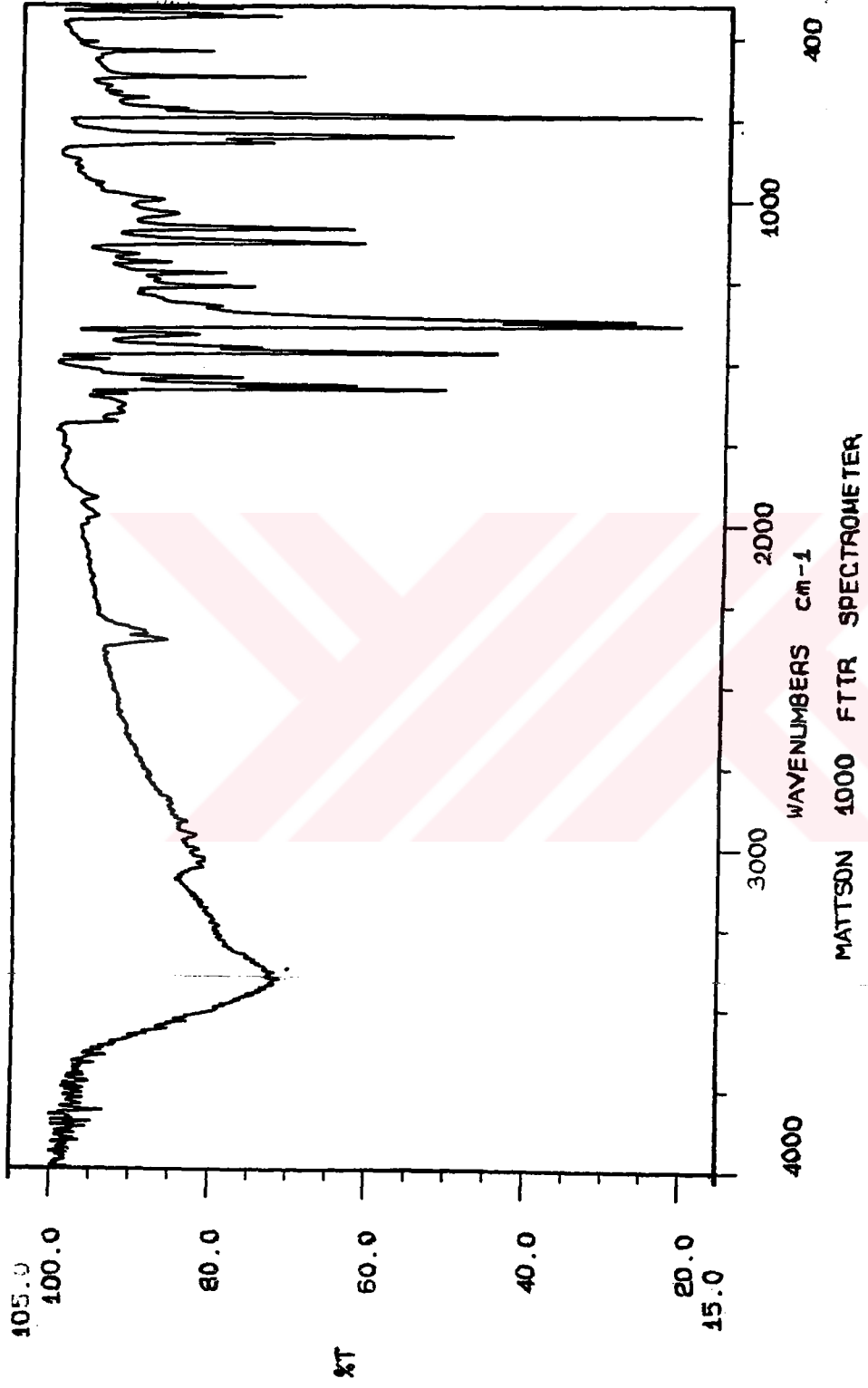


Şekil Ek 1.19 L_2 -Ni(II) Kompleksi



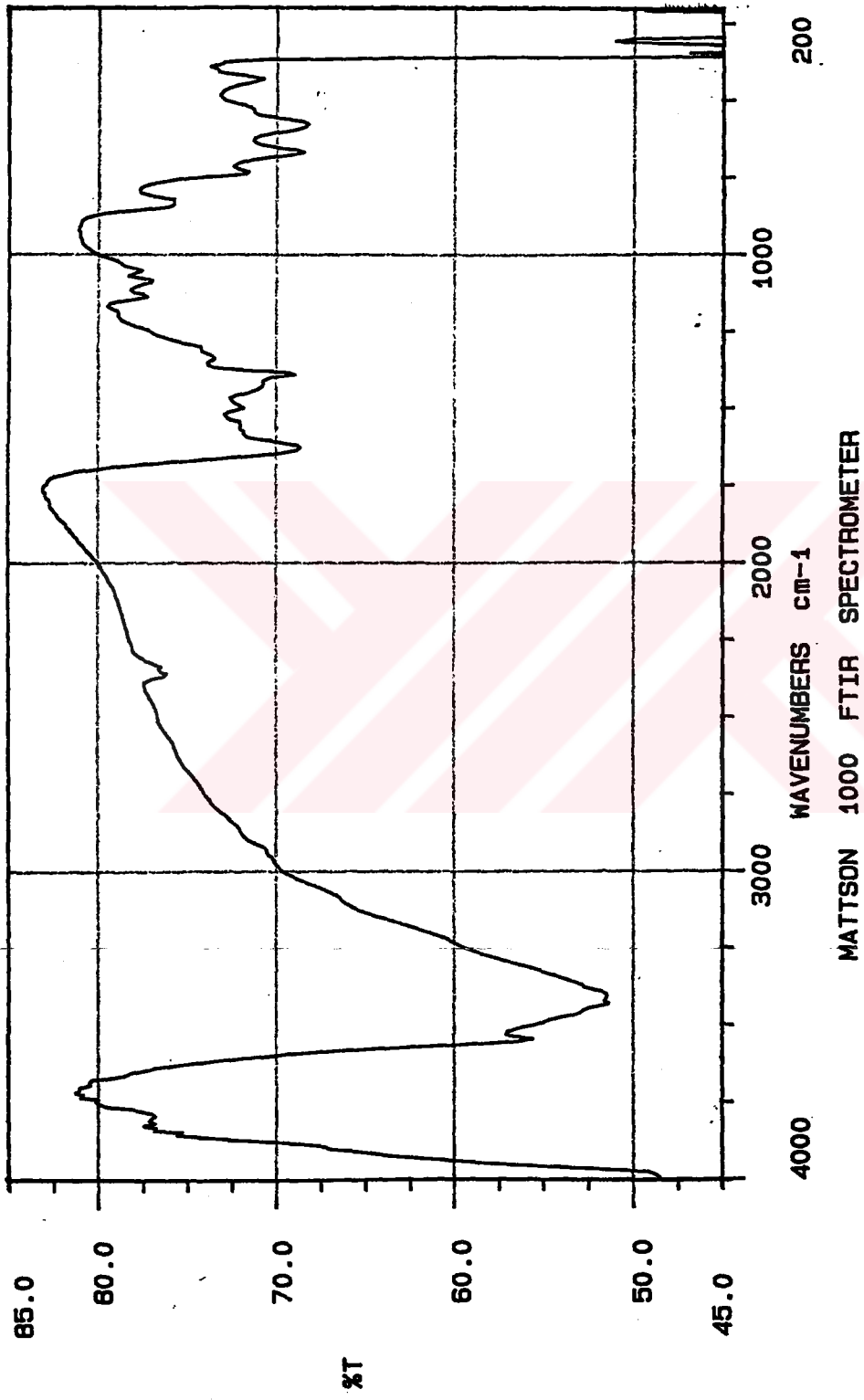
Şekil Ek 1.20 L₂ Ligandının UV Spektrumu





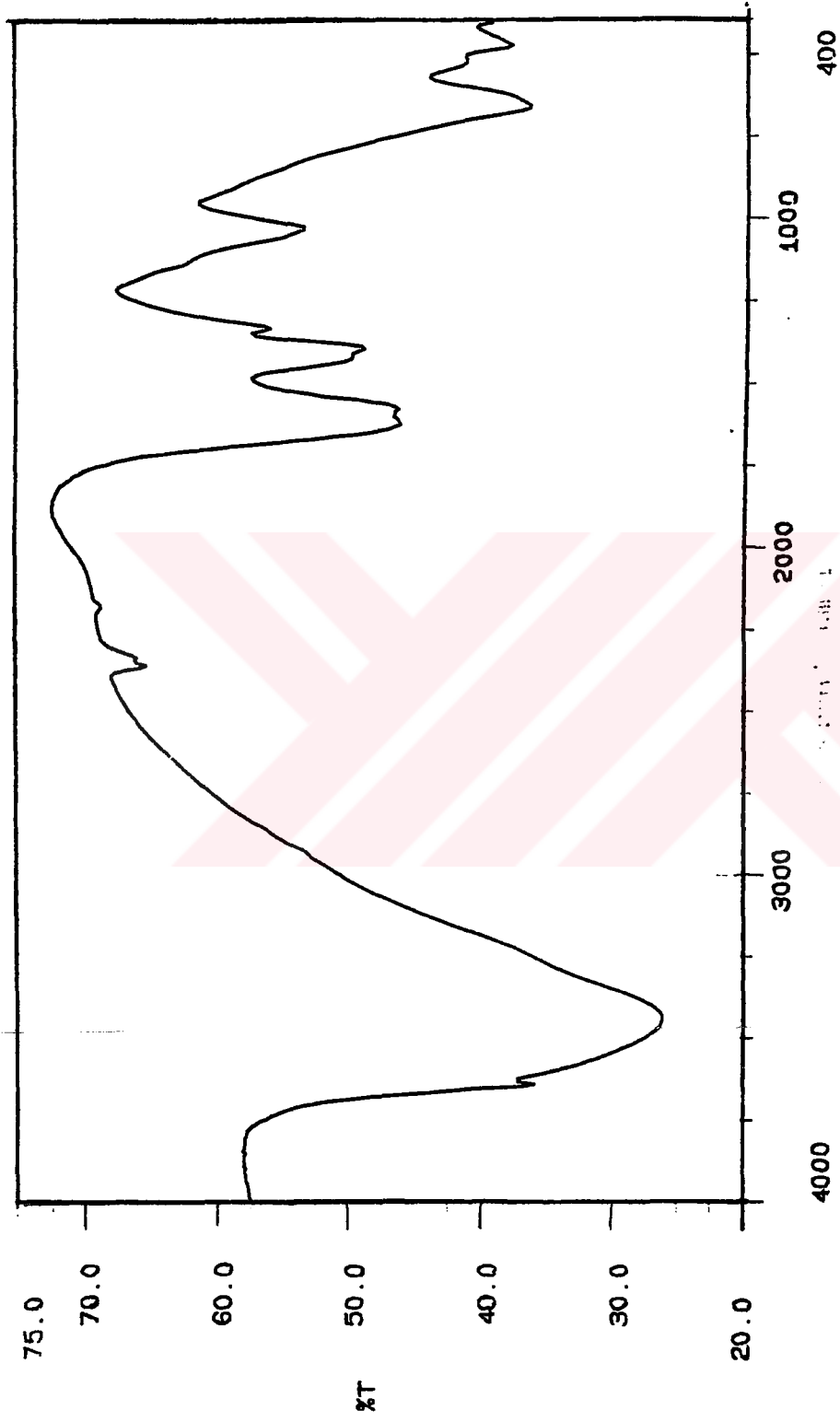
MATTSON 4000 FTIR SPECTROMETER

Şekil Ek 1.22 L₂ Ligandının IR Spektrumu

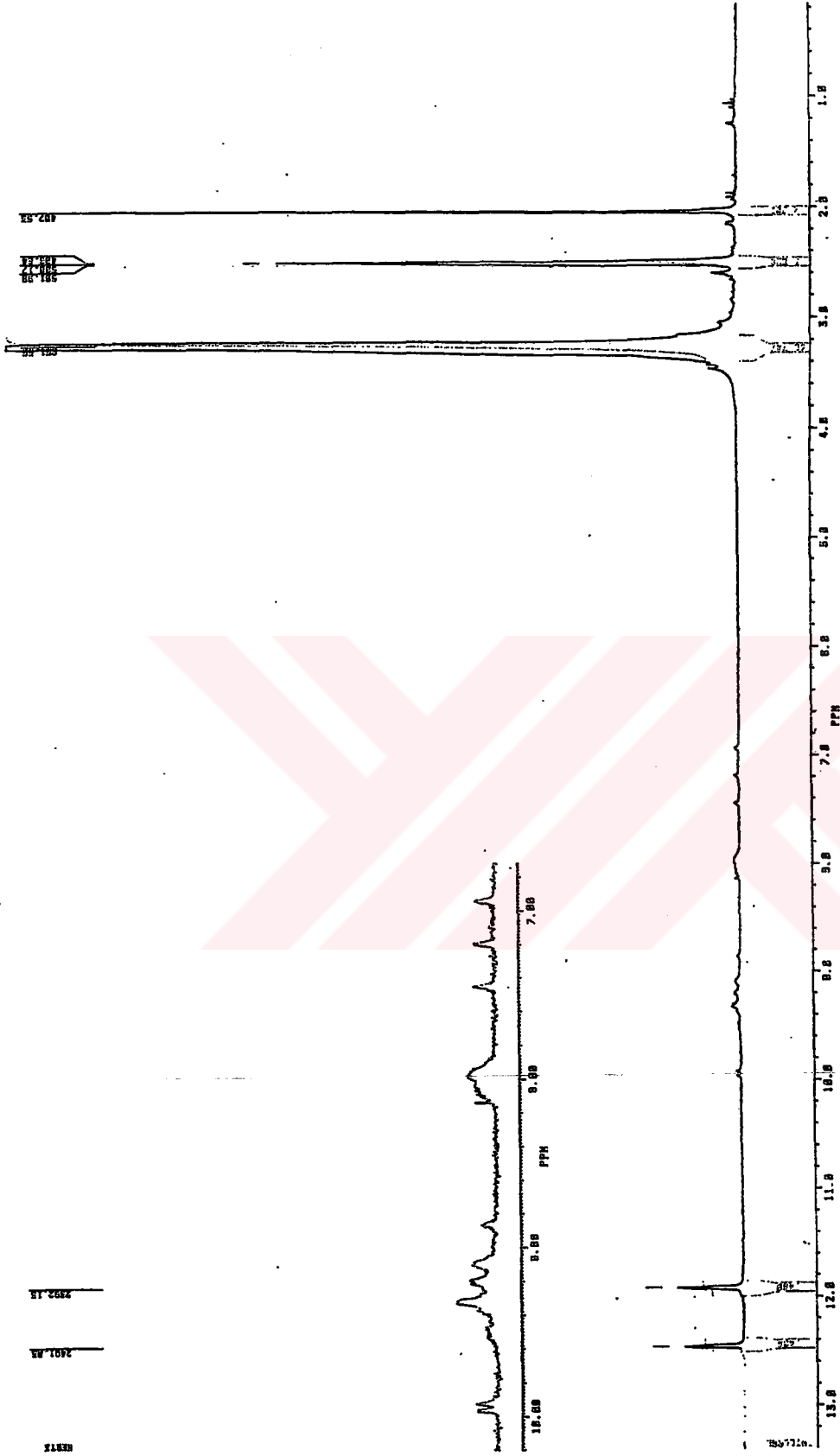


MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

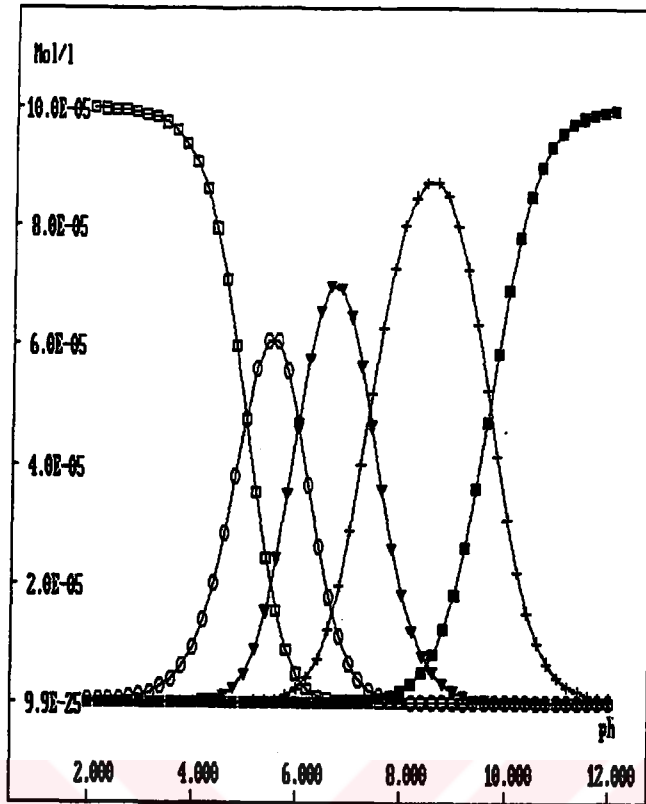
Şekil Ek 1.23 L₂-Co(II) Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil Ek 1.24 L₂-Ni(II) Kompleksinin IR Spektrumu

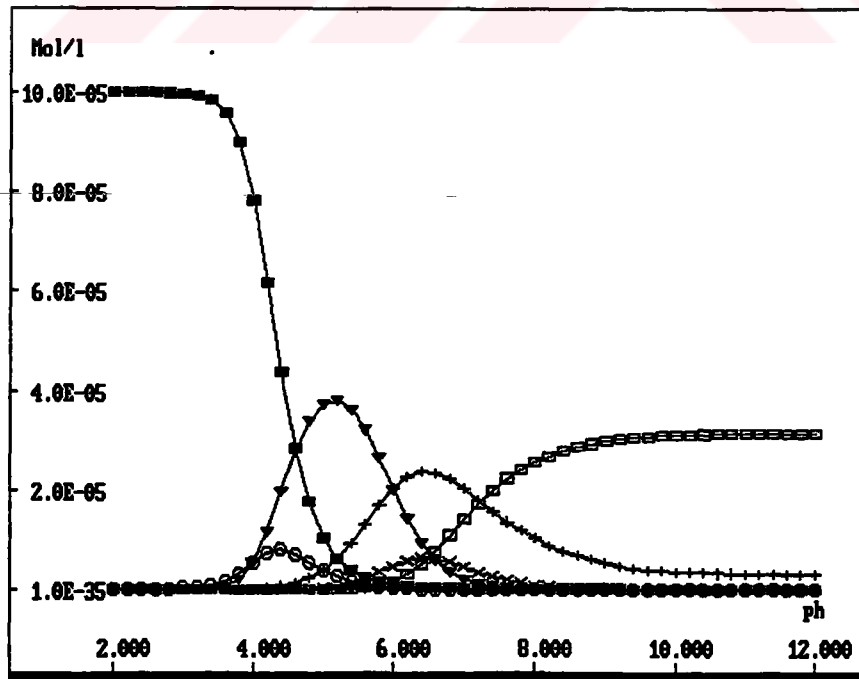


Şekil Ek 1.25 L₂ Ligandının ¹H NMR Spektrumu



Şekil Ek 1.25 L_2 Ligandının Dağılım Diyagramı

($\square\square H_4L_2^{2+}$, $\circ\circ H_3L_2^+$, $\blacktriangledown\blacktriangledown H_2L_2$, $++ HL_2^-$, $\blacksquare\blacksquare L^{2-}$)



Şekil Ek 1.26 L_2 -Co(II) Kompleksinin Dağılım Diyagramı

($++Co_2L$, $\blacktriangledown\blacktriangledown Co_2LH$, $\circ\circ Co_2LH_2$, $xx Co_3L_2$)

EK 2 ÇİZELGELER

Çizelge Ek 2.1 Ligandlar ve Co(II), Ni(II) Komplekslerinin Renk, Formül ağırlığı, Verim, Erime noktaları.

Bileşikler	Renk	Formül Ağırlığı	Verim %	E.N (°C)	Elementel Analiz		
					%C	% H	%N
L ₁	Koyu-Kah.	294	48	> 350°C	58.32 Hesap. (58.00)	3.58 (3.40)	27.25 (28.50)
L ₁ -Co	“ “	758	30.18	> 350°C	-----	-----	-----
L ₁ -Ni	“ “	704	28.69	> 350°C	-----	-----	-----
L ₂	Açık kahve	410	36.4	> 350°C	53.22 Hesap. (52.60)	4.87 (4.40)	27.83 (27.0)
L ₂ -Co	“ “	-----	25.8	> 350°C	-----	-----	-----
L ₂ -Ni	“ “	-----	23.2	> 350°C	-----	-----	-----

Çizelge Ek 2.2 L₁ ve L₂ Ligandlarının DMSO-d₆'da (ppm) Alınan ¹H NMR Spektrumu

	-OH	-NH	Ar-CH	-CH ₃
L ₁	9.81 (s)	9.22 (s)	7.80-8.99(m)	-
L ₂	11.90, 12.45(s)	9.2 (s)	7.9-9.1(m)	2.20(s)

Çizelge Ek 2.3 Ligand ve Komplekslerin Karakteristik IR Bantları (λ : cm^{-1}) (KBr Tablet).

Bileşik	OH	N-H	C=N	N-O	OH.....H	C-H Arom.
L ₁	3200	3400	1625	961	-----	3040
L ₂	3452	-----	1651	1010	-----	3030
L ₁ -Co	-----	3640	1651	1100	1421	-----
L ₁ -Ni	-----	3650	1630	1038	1421	-----
L ₂ -Co	-----	3560	1651	1110	1422	-----
L ₂ -Ni	-----	3650	1630	1038	1421	-----

Çizelge Ek 2.4 L₁ ligandının ve Co(II), Ni(II) komplekslerinin DMSO'da, L₂ ligandının ve Co(II), Ni(II) komplekslerinin etanolde UV-Vis elektronik geçiş değerleri (λ : nm).

L ₁	267.8 $\pi - \pi^*$	-----	-----	392.5 yük-trans.
L ₁ -Co(II)	288.8 $\pi - \pi^*$	-----	-----	363.2 yük-trans.
L ₁ -Ni(II)	258.8 (düşük abs.)	-----	-----	-----
L ₂	236.1 $\pi - \pi^*$	365.2 n- π^*	-----	387.9 yük-trans.
L ₂ -Co(II)	212.4 $\pi - \pi^*$	277.6 n- π^*	364.8 n- π^*	383.9 yük-trans.
L ₂ -Ni(II)	219.6 $\pi - \pi^*$	274.9 n- π^*	-----	388.0 yük-trans.

Çizelge Ek 2.5 Sentezlenen Komplekslerin Magnetik Süsebtibilitelerine ait değerler

Bileşik	m	l	R _m	R _b	R _o	M _A	μ Den	μ Teo	n
L ₁ Ni	0.02	0.4	771	-52	868	758	5.55	5.65	4
L ₁ Co	0.0485	1.5	1533	-32	914	758	7.8	7.74	6

Çizelge Ek 2.6 L_1 ligandına Ait Stabilite Sabiti Değerleri.

Metal iyon	Species	$\log \beta$	σ (standart sapma)
H^+	HL^-	10.67	0.05
	H_2L	16.98	0.08
	H_3L^+	21.85	0.02
	H_4L^{2+}	26.00	0.05

Çizelge Ek 2.7 L_1 -Co Kompleksine Ait Stabilite Sabitlerinin Değerleri

Metal iyon	Species	$\log \beta$	σ (standart sapma)
Co^{2+}	ML	9.99	0.08
	MLH	16.32	0.02
	$ML(OH)_2$	-5.00	0.05

Çizelge Ek 2.8 L_1 -Ni Kompleksine Ait Stabilite Sabitlerinin Değerleri

Metal iyon	Species	$\log \beta$	σ (standart sapma)
Ni^{2+}	ML	10.28	0.05
	MLH	17.20	0.08
	$ML(OH)_2$	-2.75	0.05

Çizelge Ek 2.9 L_2 ligandına Ait Stabilité Sabiti Değerleri.

Metal iyon	Species	$\log \beta$	σ (standart sapma)
H^+	HL^-	9.64	0.05
	H_2L	17	0.08
	H_3L^+	23	0.02
	H_4L^{2+}	28	0.05

Çizelge Ek 2.10 L_2 -Co Kompleksine Ait Stabilité Sabitlerinin Değerleri

Metal iyon	Species	$\log \beta$	σ (standart sapma)
Co^{2+}	M_2L	17	0.016
	M_2LH	23	0.016
	M_2LH_2	27	0.016
	M_3L_2	31.5	0,016

Çizelge Ek 2.11 L_2 -Ni Kompleksine Ait Stabilité Sabitlerinin Değerleri

Metal iyon	Species	$\log \beta$	σ (standart sapma)
Ni^{2+}	M_2L	17.5	0.019
	M_2LH	24.2	0.019
	M_2LH_2	27.5	0.019
	M_3L_2	32	0.019

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	18.06.1975	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1990-1993	Bağcılar Lisesi
Lisans	1993-1997	19 Mayıs Üniversitesi Fen-Edb.Fak. Kimya Bölümü
Yüksek lisans	1998-2001	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Çalıştığı Kurum

1999-devam ediyor Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri
Enstitüsü Araştırma Görevlisi

