

**T.C.  
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇOK DIŞLI DİOKSİMLER ve  
BUNLARIN BAZI KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU**

**BÜLENT DEDE**

**Danışman: Prof.Dr. Mustafa CENGİZ**

**II. Danışman: Yrd.Doç.Dr. Fatma KARİPCİN**

**DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİMDALI  
ISPARTA – 2007**

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne

Bu çalışma jürimiz tarafından KİMYA ANABİLİM DALI'nda oybirliği/oyçokluğu ile DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. İbrahim KARATAŞ

Selçuk Üniv. Fen-Edb. Fak. Kimya Böl./KONYA

Üye : Prof.Dr. Mustafa CENGİZ (Danışman)

Süleyman Demirel Üniv. Fen-Edb. Fak. Kimya Böl./ISPARTA

Üye : Prof.Dr. A.Güleren ALSANCAK

Süleyman Demirel Üniv. Fen-Edb. Fak. Kimya Böl./ISPARTA

Üye: Doç.Dr. Ahmet GÜLCE

Selçuk Üniv. Mühendislik Fak. Kimya Müh. Böl./KONYA

Üye : Doç.Dr. İsmail ÖZMEN

Süleyman Demirel Üniv. Fen-Edb. Fak. Kimya Böl./ISPARTA

Üye : Yrd.Doç.Dr. Fatma KARİPCİN (II. Danışman)

Süleyman Demirel Üniv. Fen-Edb. Fak. Kimya Böl./ISPARTA

Üye : Yrd.Doç.Dr. Esengül KIR

Süleyman Demirel Üniv. Fen-Edb. Fak. Kimya Böl./ISPARTA

ONAY

Bu tez 24/08/2007 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda, yukarıdaki jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

...../...../20...

**Prof. Dr. Fatma GÖKTEPE**

**Enstitü Müdürü**

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Koordinasyon Bileşikleri.....	1
1.2. Friedel-Crafts Reaksiyonları.....	3
1.2.1. Friedel-Crafts Halojenleme Reaksiyonu.....	3
1.2.2. Friedel-Crafts Alkilleme Reaksiyonu.....	4
1.2.3. Friedel-Crafts Açılma Reaksiyonu.....	4
1.2.4. Friedel-Crafts Katalizörleri.....	5
1.3. Oksimler.....	6
1.3.1. Yapısı ve Özellikleri.....	6
1.3.2. Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu.....	8
1.3.3. Oksimlerin Eldesi.....	11
1.3.3.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonu.....	11
1.3.3.2. Nitrosolama Metodu.....	11
1.3.3.3. $\alpha$ -Ketoksimlerin Hidroksilaminle Reaksiyonu.....	11
1.3.3.4. Kloralhidrat ile Hidroksilaminin Reaksiyonu.....	12
1.3.3.5. Nitriloksit Katılması.....	12
1.3.3.6. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi.....	13
1.3.3.7. Disiyan-di-N-Oksit Katılması.....	13
1.3.3.8. Primer Aminlerin Yükseltgenmesi.....	14
1.3.4. Oksimlerin Reaksiyonları.....	14
1.3.4.1. Oksimlerin İndirgenmesi.....	14
1.3.4.2. Oksimlerin Yükseltgenmesi.....	15
1.3.4.3. Isı ve Işık Etkisi.....	15

1.3.4.4. Beckmann Çevrilmesi.....	15
1.3.4.5. Oksimlerin Klorlanması.....	16
1.3.4.6. Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonu.....	17
1.3.5. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri ve Metal Kompleksleri.....	17
1.4. Schiff Bazları.....	18
1.4.1. Schiff Bazlarının Özellikleri.....	19
1.4.2. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması.....	22
1.4.3. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri.....	23
1.4.4. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	28
1.4.4.1. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması.....	29
1.4.5. Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları.....	32
1.5. Homo- ve Hetero-Polimetalik Kompleksler.....	33
1.6. Termal Analiz Yöntemleri.....	37
1.6.1. Termogravimetrik Analiz Metotları (TG).....	38
1.6.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	38
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	40
2.1. Literatür Özetleri.....	40
2.2. Çalışmanın Amacı.....	43
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	49
3.1. Kullanılan Maddeler.....	49
3.2. Kullanılan Aletler.....	49
3.3. Deneysel Bölüm.....	50
3.3.1. Oksimlerin Sentezi.....	50
3.3.1.1. 4-(Kloroasetil)bifenilin Sentezi.....	50
3.3.1.2. 1-(4-Fenilfenil)-2-kloro-2-hidroksiimino-1-etanon'un Sentezi.....	51
3.3.1.3. 1-(4-Fenilfenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon Türevlerinin Sentezi.....	51
3.3.2. Ligandların [H <sub>2</sub> L] Sentezi.....	52
3.3.3. Komplekslerin Sentezi.....	53
3.3.3.1. Mononükleer Cu(II) Komplekslerinin [CuH <sub>2</sub> L] Sentezi.....	53
3.3.3.2. Homodinükleer Cu(II) Komplekslerinin [Cu(L)Cu(phen) <sub>2</sub> ] Sentezi.....	53

3.3.3.3. Heterodinökleer Cu(II)-Mn(II) Komplekslerinin [Cu(L)Mn(phen) <sub>2</sub> ] Sentezi.....	53
3.3.3.4. Heterodinökleer Cu(II)-Co(II) Komplekslerinin [Cu(L)Co(phen) <sub>2</sub> ] Sentezi.....	54
3.3.3.5. Homotrinoökleer Cu(II) Komplekslerinin [Cu <sub>3</sub> (L) <sub>2</sub> ] Sentezi.....	54
4. ARAŖTIRMA BULGULARI.....	55
5. TARTIŖMA VE SONUÇ.....	67
5.1. <sup>1</sup> H- ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları.....	68
5.2. FT-IR Spektrumları.....	72
5.3. Termogravimetrik (TG-DTG) Analiz.....	74
5.4. Manyetik Susseptibilite.....	80
5.5. İletkenlik Ölçümleri.....	81
5.6. Sonuç.....	82
6. KAYNAKLAR.....	88
EKLER.....	97
ÖZGEÇMİŖ.....	134

## ÖZET

Doktora Tezi

### ÇOK DIŞLI DİOKSİMLER ve BUNLARIN BAZI KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

Bülent DEDE

Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

**Juri:** Prof.Dr. İbrahim KARATAŞ  
Prof.Dr. Mustafa CENGİZ (Danışman)  
Prof.Dr. A.Güleren ALSANCAK  
Doç.Dr. Ahmet GÜLCE  
Doç.Dr. İsmail ÖZMEN  
Yrd.Doç.Dr. Fatma KARİPCİN (II. Danışman)  
Yrd.Doç.Dr. Esengül KIR

Bu çalışmada ilk olarak 4-(kloroasetil)bifenil, Friedel-Crafts açillemesine göre alüminyum klorür katalizörlüğünde kloroasetil klorür ve bifenilden hazırlanmıştır. Kuru HCl gazı varlığında 4-(kloroasetil)bifenil ile isopentil nitritin reaksiyonuyla 1-(4-fenilfenil)-2-kloro-2-hidroksiimino-1-etanon (kloroketoksim) elde edilmiştir. 1-(4-Fenilfenil)-2-kloro-2-hidroksiimino-1-etanon'un sırasıyla p-kloroanilin, p-toluidin, 4-aminoasetofenon ve piroldin ile ayrı ayrı reaksiyonu sonucu 1-(4-fenilfenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevleri sentezlenmiş ve bu bileşikler etil alkolde kristallendirilmiştir. 1-(4-Fenilfenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevlerinin dietilentriamin ve 1,3-diaminopropan ile reaksiyonundan dioksim ve diimin gruplarını içeren sekiz yeni ligand sentezlenmiştir.

Sonuçta, Cu(II), Mn(II) ve Co(II) metal tuzlarının aseton veya metanolde çözülmüş dördünlü Schiff bazlarına ilavesi sonucu mono-, di-, trinükleer Cu(II), heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) ve Cu(II)-Co(II) Schiff bazı kompleksleri elde edilmiştir.

Sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik susceptibilite, molar iletkenlik, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, ICP-OES, ve TG-DTG çalışmalarıyla aydınlatılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Bakır kompleksleri, heteronükleer, oksim, diimin, homopolinükleer, termal analiz.

2007, 135 sayfa

## ABSTRACT

Ph.D. Thesis

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYDENTATE DIOXIMES AND THEIR SOME COMPLEXES

Bülent DEDE

Süleyman Demirel University Graduate School of Applied and Natural Sciences  
Department of Chemistry

**Thesis Committee:** Prof.Dr. İbrahim KARATAŞ  
Prof.Dr. Mustafa CENGİZ (Supervisor)  
Prof.Dr. A.Güleren ALSANCAK  
Assoc.Prof.Dr. Ahmet GÜLCE  
Assoc.Prof.Dr. İsmail ÖZMEN  
Asst.Prof.Dr. Fatma KARİPCİN (II. Supervisor)  
Asst.Prof.Dr. Esengül KIR

In this study, firstly, 4-(chloroacetyl)biphenyl was prepared from chloroacetyl chloride and biphenyl in the presence of aluminium chloride according to Friedel-Crafts acylation. 1-(4-Phenylphenyl)-2-chloro-2-hydroxyimino-1-ethanone (chloroketo oxime) was obtained by reacting 4-(chloroacetyl)biphenyl with isopentyl nitrite in the presence of dry HCl gase. 1-(4-Phenylphenyl)-2-(alkylamino)-2-hydroxyimino-1-ethanone derivatives were prepared from 1-(4-phenylphenyl)-2-chloro-2-hydroxyimino-1-ethanone reacting with p-chloroaniline, p-toluidine, 4-aminoacetophenone and pyrrolidine respectively and recrystallized from ethyl alcohol. Eight new ligands incorporating a dioxime and diimine moiety were synthesized by reacting 1-(4-phenylphenyl)-2-(alkylamino)-2-hydroxyimino-1-ethanone derivatives with diethylenetriamine and 1,3-diaminopropane respectively.

Finally, mono-, di-, trinuclear Cu(II), heterodinuclear Cu(II)-Mn(II) and Cu(II)-Co(II) complexes with tetradentate Schiff bases were precipitated by the addition of metal salts of Cu(II), Mn(II) and Co(II) to the solution of Schiff base dissolved in acetone or methanol.

All ligands and complexes were characterized by elemental analyses, magnetic susceptibility, molar conductivity, <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, ICP-OES and TG-DTG studies.

**Key Words:** Copper complexes, heteronuclear, oxime, diimine, homopolynuclear, thermal analysis.

2007, 135 pages

## TEŞEKKÜR

Doktora tezimi yöneten, tez konumun belirlenmesinden başlayarak çalışmamın her aşamasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm ve bana her zaman destek olan değerli danışman hocalarım Prof.Dr. Mustafa CENGİZ ve Yrd.Doç.Dr. Fatma KARİPCİN'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez süresince çalışmalarımı izleyen ve yönlendiren Tez İzleme Komitesi Üyeleri Prof.Dr. A.Gülenen ALSANCAK ve Prof.Dr. İbrahim KARATAŞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında daima yanımda olarak beni destekleyen değerli eşime ve bugünlere gelmemde büyük emek ve çabaları olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

961-D-04 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Bülent DEDE  
Isparta, 2007



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Hemoglobin (a), Klorofil-a (b), Klorofil-b (c), Ftalosiyanın (d) ve Vitamin-B <sub>12</sub> (e)'nin kimyasal yapısı.....	2
Şekil 1.2 2-Hidroksiimino propiyonik asit.....	6
Şekil 1.3 Monoksim ve <i>vic</i> -dioksimlerin genel yapısı.....	7
Şekil 1.4 Oksimlerin denge hali.....	8
Şekil 1.5 Oksimlerin bazı izomerlerin isimleri.....	9
Şekil 1.6 <i>vic</i> -Dioksimlerin izomerleri.....	9
Şekil 1.7 Oksimlerin HCl ile formasyon değişimi.....	10
Şekil 1.8 Oksim grubu ile metaller arasındaki bağlanma şekilleri.....	18
Şekil 1.9 Bazı Schiff bazlarında görülen molekül içi hidrojen bağları.....	21
Şekil 1.10 İmin oluşumuna ait reaksiyonun mekanizması.....	22
Şekil 1.11 Metalleri yan yana tutabilen "Compartmental" ligand çeşitleri...	32
Şekil 1.12 Dinükleer (a-c), trinükleer (d-e), ve tetranükleer (f-g) homo- ve heterometal komplekslerinin şematik gösterimi.....	34
Şekil 1.13 Kapatıcı olarak kullanılan bazı ligandların yapıları.....	35
Şekil 1.14 Oksim grubu içeren ligandların heterotrinükleer komplekslerinin genel yapısı.....	36
Şekil 1.15 Oksim grubu içeren ligandların asimetrik dinükleer komplekslerinin genel yapısı.....	36
Şekil 1.16 Polimer maddeler üzerine yapılan termogramların şematik olarak gösterilmesi.....	39
Şekil 2.1. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)- 1-etiliden]-dietilentriamin, H <sub>2</sub> KD, [C <sub>44</sub> H <sub>39</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ].....	44
Şekil 2.2. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)- 1-etiliden]-dietilentriamin, H <sub>2</sub> TD, [C <sub>46</sub> H <sub>45</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ].....	45
Şekil, 2.3. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-asetilanilino)- 1-etiliden]-dietilentriamin H <sub>2</sub> AD [C <sub>48</sub> H <sub>45</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub> ].....	45
Şekil 2.4. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(1-pirolidino)- 1-etiliden]-dietilentriamin, H <sub>2</sub> PD, [C <sub>40</sub> H <sub>45</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ].....	46

Şekil 2.5. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin, H <sub>2</sub> KP, [C <sub>43</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ].....	46
Şekil 2.6. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin, H <sub>2</sub> TP, [C <sub>45</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ].....	47
Şekil 2.7. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-asetilanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin, H <sub>2</sub> AP, [C <sub>47</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ].....	47
Şekil 2.8. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(1-pirolidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin, H <sub>2</sub> PP, [C <sub>39</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ].....	48
Şekil 5.1. Mononükleer Cu(II) komplekslerinin yapıları.....	68
Şekil 5.2. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in homodinükleer Cu(II) kompleksinin yapısı.....	83
Şekil 5.3. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in homodinükleer Cu(II) kompleksinin yapısı.....	83
Şekil 5.4. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) kompleksinin yapısı.....	84
Şekil 5.5. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) kompleksinin yapısı.....	84
Şekil 5.6. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in heterodinükleer Cu(II)-Co(II) kompleksinin yapısı.....	85
Şekil 5.7. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in heterodinükleer Cu(II)-Co(II) kompleksinin yapısı.....	85
Şekil 5.8. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in homotrinükleer Cu(II) kompleksinin yapısı.....	86
Şekil 5.9. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in homotrinükleer Cu(II) kompleksinin yapısı.....	86

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 1.1 Bazı oksim ve türevlerinin özellikleri.....	7
Çizelge 1.2 Bazı aromatik Schiff bazlarının C=N grubuna ait IR spektrumları.....	21
Çizelge 1.3. Bazı aldehit ve keton türevlerinin erime noktaları.....	25
Çizelge 4.1. Ligandların ve bunların metal komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve element analiz sonuçları.....	56
Çizelge 4.2. Ligandların ve bunların metal komplekslerinin karakteristik IR değerleri (cm <sup>-1</sup> ).....	62
Çizelge 5.1. Ligandların <sup>1</sup> H-NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri δ(ppm).....	69
Çizelge 5.2. Ligandların <sup>13</sup> C-NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri δ(ppm).....	71
Çizelge 5.3. Ligandların termal analiz (TG-DTG) sonuçları.....	75
Çizelge 5.4. Metal komplekslerin bazılarının termal analiz (TG-DTG) sonuçları.....	78

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b>g</b>	Gram
<b>mL</b>	Mililitre
<b>cm</b>	Santimetre
<b>M</b>	Molarite
<b><math>\Omega</math></b>	Ohm
<b>S</b>	Siemens
<b>DMF</b>	Dimetilformamit
<b>B.M.</b>	Bohr Magnetonu
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometre
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometre
<b>FT-IR</b>	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometre
<b>ICP-OES</b>	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optiksel Emisyon Spektrometre
<b>TG-DTG</b>	Termogravimetri-Diferansiyel Termogravimetri

## 1. GİRİŞ

Polimetalik koordinasyon bileşikleri, dioksijen taşıma özellikleri, biyolojik aktiviteleri ve manyetik davranışlarıyla, metaloprotein ve metaloenzimlere benzer özellikler gösterirler. Ayrıca bu tür bileşikler, elektronik özellikleri sebebiyle moleküler bazlı mıknatıslar ve inorganik malzemelerin üretiminde de kullanılmaktadırlar. Özellikle polinükleer Cu(II) kompleksleri, orjinal manyetik davranışları ve yaşayan organizmalarda birçok metabolik işlemlerde yer aldıkları için dikkat çekmektedir.

Çok dişli Schiff bazları ve oksim ligandları, farklı donör atomları ile metal iyonlarına çeşitli şekillerde bağlanabildikleri için, farklı stokiometri, yapı ve manyetik özelliklere sahip mononükleer ya da polinükleer kompleksler meydana getirebilmektedirler. Bu ligandlardaki fonksiyonel grupların değişmesi de komplekslerin bazı özelliklerinin değişmesine sebep olmaktadır.

Bu çalışmada oksim ve imin grupları içeren ligandlar ve bunların homo ve heteronükleer Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir.

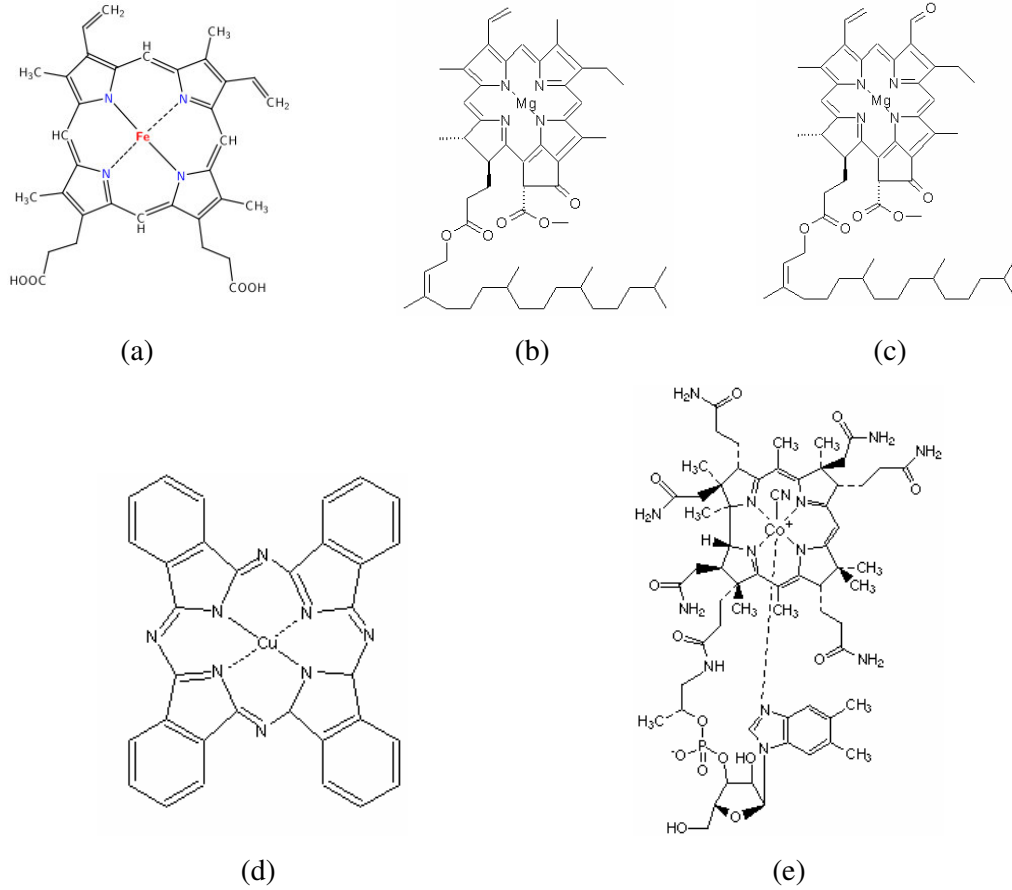
### 1.1. Koordinasyon Bileşikleri

Metal iyonlarının, ligand denilen elektron çifti verici moleküllerle oluşturduğu komplekslerin özelliklerini inceleyen bilim dalına koordinasyon kimyası denir. Koordinasyon kimyasının ilk modern prensiplerle kurucusu 1891 senesinde Alfred Werner olmuştur. Alfred Werner'in koordinasyon kimyası üzerine teorisi önemlidir ve bu teori 1913 yılında Werner'e Nobel ödülünü kazandırmıştır (Basolo, 1998).

Boyarmadde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta,

yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir (Zishen, 1987).

Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri çok büyük bir öneme sahiptir. Hemoglobin ve klorofil bunun tipik örnekleridir. Bilindiği gibi hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerde oksijen üretmesindeki fonksiyonu hayati derecede önemlidir. Hemoglobin  $Fe^{2+}$  iyonunun porfirin ile yaptığı bir kompleksdir (Keskin, 1975). Miyogloblin, ftalosiyanın ve vitamin B<sub>12</sub>'de benzer öneme sahip koordinasyon bileşiklerindedir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Hemoglobin (a), Klorofil-a (b), Klorofil-b (c), Ftalosiyanın (d) ve Vitamin-B<sub>12</sub> (e)'nin kimyasal yapısı

Koordinasyon bileşiklerinde metal iyonu, elektron veren (elektron donör) bir grup ile bağ yapmış durumdadır. Bir metal iyonu elektron çifti verebilen ligandlar ile bağ

yaptığında meydana gelen bileşiğe “Koordinasyon Bileşiği” veya “Kompleks”, metalin iki veya daha fazla donör atoma sahip ligandlar ile reaksiyonu sonucunda oluşan bir veya birden çok halkalı yapıya sahip bileşiklere “Metal Şelat” denir.

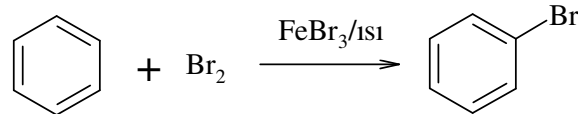
Kompleksler ve şelatlar genellikle bütün metaller tarafından oluşturulabilirler. Halen bilinen çok sayıda ligand olmasına rağmen metal ile birleşebilen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürttür (Black ve Hartshorn, 1972-1973). Elektron alan metalin elektron veren ligandla arasındaki elektron çiftinin oluşturduğu bağ koordine kovalent bağ olup polar kovalent özellik gösterir.

## 1.2. Friedel-Crafts Reaksiyonları

Aromatik bileşiklerin (benzen, bifenil, difenilmetan, difenileter vb.) Lewis katalizörleri eşliğinde, halojen, alkil halojenür, açıl halojenür vb. bileşikler ile verdiği elektrofilik reaksiyonlar "Friedel-Crafts reaksiyonları" olarak adlandırılır. Lewis katalizörü olarak  $AlCl_3$ ,  $BF_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeBr_3$  vb. maddeler kullanıldığı gibi  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HF$  gibi protonlu asitler de kullanılabilir. Friedel-Crafts reaksiyonlarının birçok çeşidi vardır. Bazı önemli Friedel-Crafts reaksiyonları aşağıda açıklanmıştır (Solomons ve Fryhle, 2002).

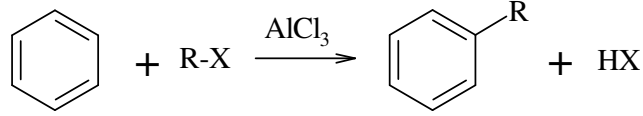
### 1.2.1. Friedel-Crafts Halojenleme Reaksiyonu

Benzen gibi aromatik bileşikler, Lewis asidi katalizörleri varlığında brom veya klor ile reaksiyona girerler. Bu reaksiyon, aromatik bileşiklerin halojenlenmesi olarak bilinir. Klorlama ve bromlama reaksiyonlarında katalizör olarak en çok kullanılan Lewis asitleri, susuz  $FeCl_3$ ,  $FeBr_3$ ,  $AlCl_3$ 'dür.



### 1.2.2. Friedel-Crafts Alkilleme Reaksiyonu

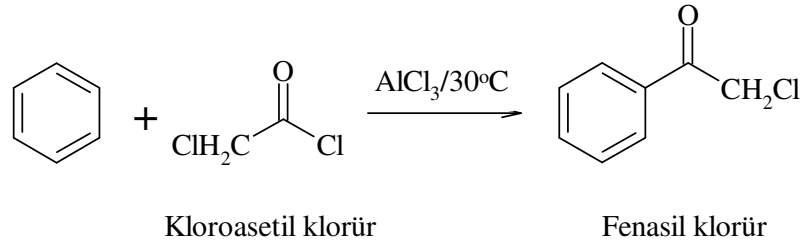
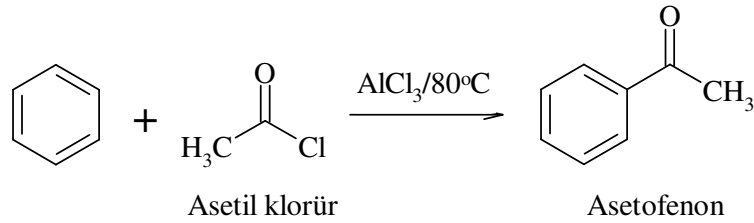
Aromatik bileşiklerin, Lewis asidi katalizörlüğünde alkil halojenürler ile reaksiyonundan, alkil sübtitüe edilmiş aromatik bileşikler elde edilir.



Bu reaksiyonda alkilleme reaktifi olarak alken ve alkoller de kullanılabilir. En etken alkilleme reaktifleri, kolayca karbonyum iyonu oluşturabilen bileşiklerdir. Bu yüzden elektron verici grup bulunduran hidrokarbonlar, Friedel-Crafts Alkilleme Reaksiyonu'nu kolaylaştırırlar. Alkilleme reaktifi olarak alkenler ve alkoller kullanıldığında, katalizör olarak  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ve  $\text{HF}$  gibi anorganik asitler kullanılır.

### 1.2.3. Friedel-Crafts Açılleme Reaksiyonu

Friedel-Crafts açılleme reaksiyonu, açıl ve aril grubunun aromatik halkaya bağlanmasında kullanılır. Reaksiyonda aromatik bir bileşik ile asetil, kloroasetil, propiyonil ve benzoil gibi açıl grupları içeren maddeler kullanılır.

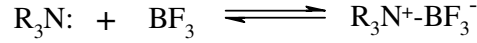




Friedel-Crafts Açılleme Reaksiyonları'nda çevrilme olmaz, çünkü ortamda oluşan açilyum iyonu rezonans yapı ile kararlı hale gelir. Bu yüzden açılleme reaksiyonu, Friedel-Crafts Alkilleme Reaksiyonu'ndan çok daha iyi bir sentetik yöntemdir.

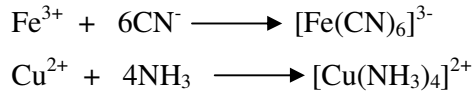
#### 1.2.4. Friedel-Crafts Katalizörleri

Friedel-Crafts reaksiyonlarında katalizör olarak Lewis asitleri kullanılır. G.H. Lewis 1923 yılında asitleri, elektron çifti alan maddeler; bazıları da elektron çifti veren maddeler olarak tanımlamıştır. Bu tanıma göre bir maddenin Lewis asidi olabilmesi için, merkez atomu üzerinde doğrudan veya dolaylı olarak orbital boşluğu olması gerekir. Lewis sistemine göre karakteristik asit-baz reaksiyonuna örnek olarak trialkilamin ile bor triflorür arasındaki reaksiyon verilebilir.

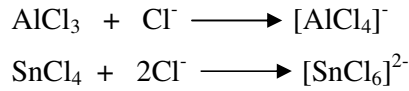


Lewis asitleri üç şekilde sınıflandırılabilir:

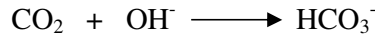
a) Bütün katyonlar elektron çifti alabildiklerinden birer Lewis asididirler.



b) Değerlik orbitallerinde elektron eksikliği olan ve koordinasyon sayısını artırabilen merkez atomu içeren bileşikler Lewis asididirler.



c) Merkez atomlarında bir veya daha çok sayıda çoklu bağ olan CO<sub>2</sub> ve SO<sub>3</sub> gibi moleküller Lewis asidi olarak davranır.



Friedel-Crafts katalizörleri, benzeni alkilleme gücüne göre şöyle sıralanır.

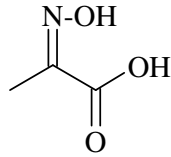


Friedel-Crafts reaksiyonlarında izomerleşmeyi en aza indirmek için aktifliği az olan katalizörler kullanılır. Bu katalizörlerden en pratik olanı  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ 'dır. Bu bileşik susuz saklanamayacak kadar etkin bir bileşiktir ve süblimleştirilerek saflaştırılabilir.

### 1.3. Oksimler

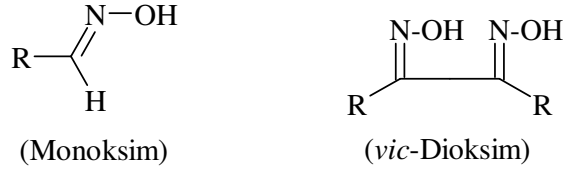
#### 1.3.1. Yapısı ve Özellikleri

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve  $-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$  grubu taşıyan maddeler oksim olarak adlandırılır ve oksi-imin adlarının kısaltılmasıyla elde edilmiştir. Eskiden kolaylık sağlamak amacıyla bazı aldehit ve ketonlardan meydana gelen oksimler bu aldehit ve ketonların sonuna "oksim" kelimesi eklenerek adlandırılıyordu. Bu isimlendirme yöntemine örnek olarak asetaldoksim ( $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$ ) ve benzaldoksim ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$ ) verilebilir. Oksimler sık sık nitrozo bileşiklerinin izomerizasyonundan meydana geldikleri için oksimlerin isimlendirilmelerinde isonitrozo ön eki kullanıldığı gibi ana grup aldehit ve keton olmak kaydıyla hidroksiimino eki ile de isimlendirilebilmektedir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. 2-Hidroksiimino propiyonik asit

Organik bir molekülde, oksim grubu sayısına göre mono, di, tri, tetra oksimler söz konusu olmasına rağmen koordinasyon kimyasında ligand olarak monoksimler ve *vic*-dioksimler daha çok kullanılmaktadır (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Monoksim ve *vic*-dioksimlerin genel yapısı

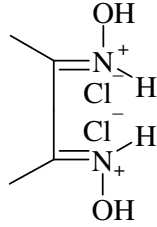
Oksimler çoğunlukla renksiz olup, erime noktaları yüksek olmayan maddelerdir. Suda belirli bir miktarda çözünmektedirler. Oksimler içerisinde sadece molekül ağırlığı küçük olanlar uçucudur (Singh vd., 1978). Oksimler taşıdıkları azometin ( $\text{R}_2\text{C}=\text{N-OH}$ ) grubundan dolayı amfoter maddelerdir. Amit oksimlerde, R gruplarından birinin yerini NH aldığından molekülün bazikliğinin biraz artmasına rağmen bu oksimler de amfoterdir (Chakravorty, 1974.).

Oksimler zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH'de çözünürler ve  $\text{CO}_2$  ile çökerler. Basit oksimlerin pKa değerleri 10-12 arasındadır.  $\alpha$ -Keto grubu dikkate değer derecede asit gücünü artırır (pKa = 7-10). Bazı oksim ve türevlerinin özellikleri Çizelge 1.1.'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Bazı oksim ve türevlerinin özellikleri

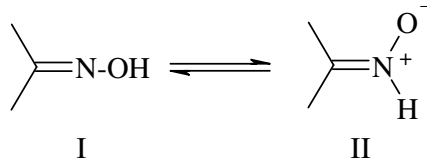
Oksim	EN °C	KN °C/mm Hg	Ka
$\text{CH}_2=\text{N-OH}$	-	84	-
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{N-OH}$	47	115	-
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{N-O-CH}_3$	-	47,5	-
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N-OH}$	61	135/728	$3,8 \times 10^{-13}$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N-O-CH}_3$	-	74	-
<i>syn</i> - $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N-OH}$	35	118-124/14	$2,1 \times 10^{-11}$
<i>anti</i> - $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N-OH}$	132	-	$5 \times 10^{-12}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N-OH}$	144	-	$5 \times 10^{-12}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{C}=\text{N-O-CH}_3$	61	-	-

Oksimlerin çoğu derişik mineral asit çözeltilerinde çözünmektedirler. Fakat çoğu durumda su ile seyreltilince çökerler. Böylece kristal halde hidroklorür tuzları izole edilebilmektedir. Aşağıda dimetilglioksimin HCl ile oluşturduğu “dimetilglioksim hidroklorür tuzu” görölmektedir.



### 1.3.2. Oksimlerin Geometrik İzomerizasyonu

Oksimler, Şekil 1.4.’de göröldüğü gibi I ve II ile gösterilen iki yapı arasında denge halindedir (Singh vd., 1978).

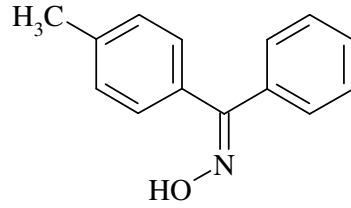
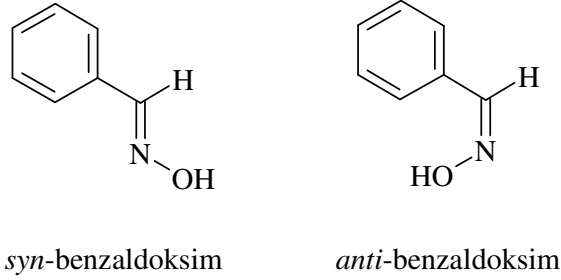


Şekil 1.4. Oksimlerin denge hali

O-H bağı varlığında dimetilglioksim üzerinde yapılan X-ışınları saçılım çalışmasında dengenin Şekil 1.4.’de bulunan II nolu bileşiğin lehine olduğı belirlenmiştir. Oksimler katı halde hidrojen bağları ile bir arada tutulurlar. Oksimlerdeki izomeri ilk defa Werner tarafından tanımlanmıştır. Oksimlerde çifte bağ etrafında dönmenin kısıtlanması ile geometrik izomeri vardır. Monoksimler iki izomeri, dioksimler ise üç izomeri gösterirler (Serin, 1980).

Oksimlerin ve türevlerinin geometrik izomerleri genellikle *syn*- ve *anti*- ön ekleriyle gösterilir. Aldehitlerin *syn*- formunda H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunmaktadır. Bu iki grup ters taraflarda bulunduğunda konfigürasyon *anti*-

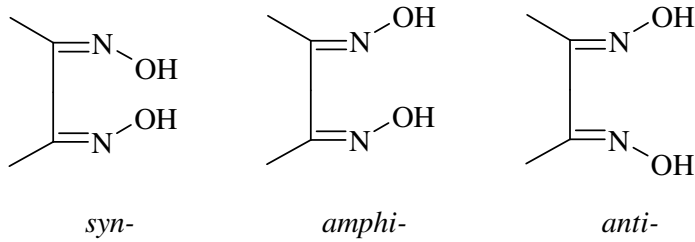
formundadır. Keton türevleri ve ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler, referans olarak kullanılan sübstitüentlerin yerine göre seçilmektedir (Moller, 1966). Şekil 1.5.'de oksimlerin bazı izomerlerinin isimleri verilmiştir.



*syn*-p-tolilfenil ketoksim veya *anti*-fenil-p-tolil ketoksim

Şekil 1.5. Oksimlerin bazı izomerlerin isimleri

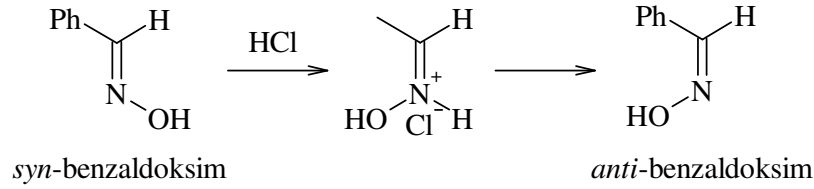
*vic*-Dioksimlerde ise bu ekler, OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak değişmektedir (Nesmeyanov ve Nesmeyanov, 1974). Şekil 1.6.'da sırasıyla *syn*-, *amphi*- ve *anti*- formları görülmektedir.



Şekil 1.6. *vic*-Dioksimlerin izomerleri

İzomerler kromatografik veya spektroskopik yöntemlerle belirlenebilirler. Benzil- $\alpha$ -monoksim, furilmonoksim, furildioksim ile bunların izomerleri ve dimetilglioksim içindeki dimetilmonoksimin ayrılmasında ve yapılarının aydınlatılmasında ince tabaka kromatografisi başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Singh vd., 1978).

Çok sayıda aromatik aldehit ve keton oksimlerin geometrik izomerleri izole edilip karakterize edilmiştir. Bu izomerlerin çoğu birbirine dönüşebilir. Aldoksimleri izomerizasyon ısıları 0,5-5 kcal/mol arasında değişir (Singh vd., 1978). İzomerizasyon ısıları arasındaki fark yapılarına bağlı olarak değişir. Geometrik izomeriye sahip oksimlerin konfigürasyon problemleri uzun süre aydınlatılamamıştır. Fiziksel yöntemlerin gelişmesinden önce ketoksimlerin teşhisi yalnızca Beckman Çevrilmesi ile yapılıyordu. Bu bilgilerin yetersizliği uzun süre yanlış kabullere yol açmış ve bu da ketoksimlerin konfigürasyonlarının yanlış aydınlatılmasına sebep olmuştur. Reaksiyon mekanizmaları konusunda ilk ciddi çalışma, 1921 yılında Meisenheimer tarafından yapılmıştır. Spektroskopik yöntemlerle daha az şüpheli oksim konfigürasyonları çıkarılmış ve reaksiyon şartlarında birbirine dönüşümü incelenmiştir. Stereo izomerlerinin birbirine dönüşümü ile ilgili literatürde karşılaşılan en önemli husus, farklı geometrik izomerizasyonun tuz oluşum ara basamağı üzerinden meydana geldiğidir (Şekil 1.7) (Kaya, 2003).



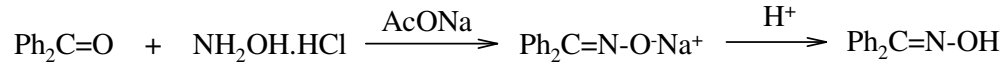
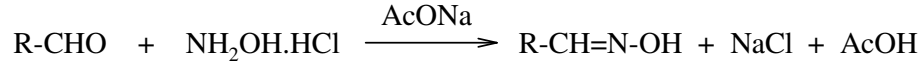
Şekil 1.7. Oksimlerin HCl ile formasyon değişimi

*Syn*- ve *amphi*- izomerleri HCl ile reaksiyona girerek *anti*- izomerlerinin hidroklorürlerini oluşturmaktadırlar.

### 1.3.3. Oksimlerin Eldesi

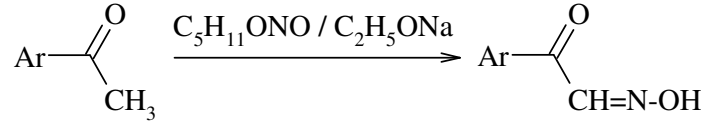
#### 1.3.3.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonu

Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığına kadar ve optimum pH'larda gerçekleştirilir.

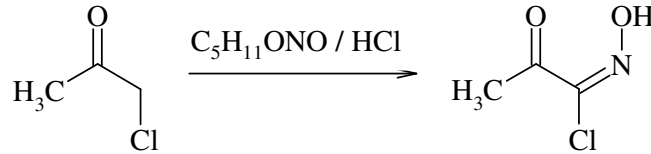


#### 1.3.3.2. Nitrosolama Metodu

$\alpha$ -Ketoksimlerin (isonitroso oksimler) hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen grubu içeren bileşiklerden yararlanır.

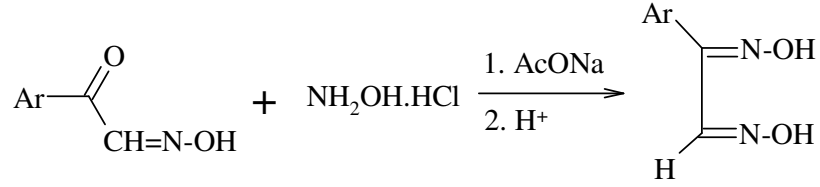


Bu reaksiyona benzer şekilde keton grubuna komşu  $\text{CH}_2$  içeren zincirli ketonlarda alkin nitrit ile HCl'li ortamda keton grubu korunarak oksimler elde edilebilir.

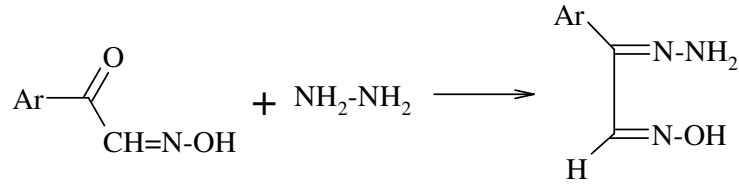


#### 1.3.3.3. $\alpha$ -Ketoksimlerin Hidroksilaminle Reaksiyonu

$\alpha$ -Ketoksimlerin karbonil grubunun hidroksilamin ile reaksiyonundan *vic*-dioksimler elde edilir.

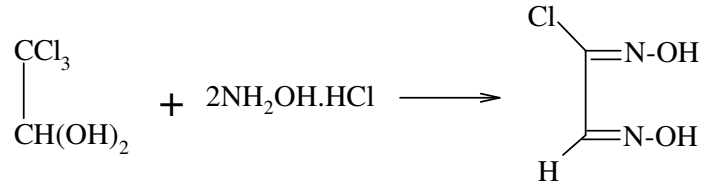


İsonitrosooksimler hidroksilamin ile olduğu gibi hidrazin, dietilentriamin, 1,3-propandiamin vb. bileşikler ile de imin grubu içeren çeşitli oksim türevlerini verirler.



#### 1.3.3.4. Kloralhidrat ile Hidroksilaminin Reaksiyonu

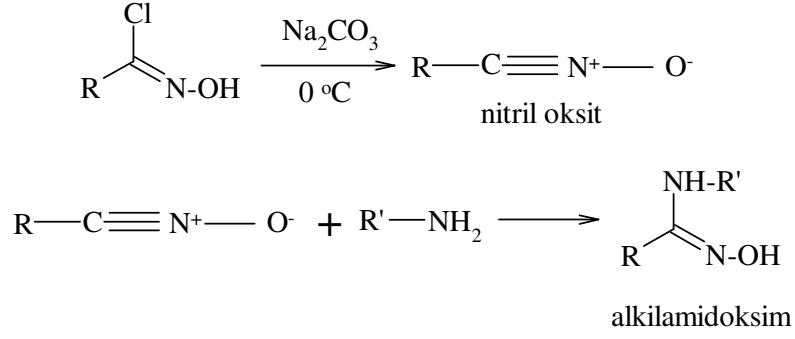
Bu yöntemle *vic*-dioksimlerin önemli bir üyesi olan kloroglioksimin izomerleri elde edilir.



#### 1.3.3.5. Nitriloksit Katılması

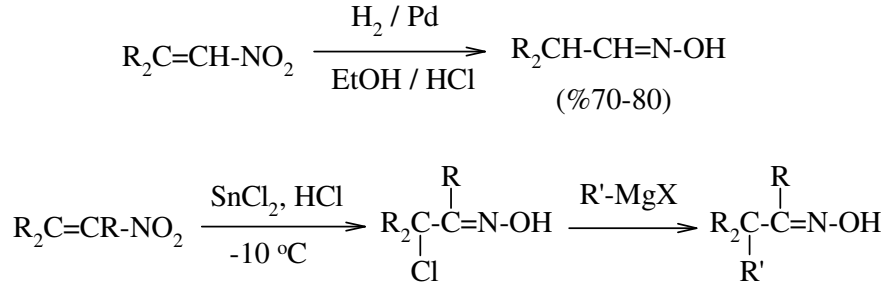
Oksimlerin monoklorürlerinin soğukta ve bazik ortamdaki reaksiyonundan nitril oksitler elde edilir. Bunlar çözelti ortamında kararludur ve oldukça aktif maddelerdir. Nitril oksitlerin çözeltilerine mono ve diaminlerin katılmasıyla monoamidoksimler sentezlenir (Grundman ve Grunanger, 1971).





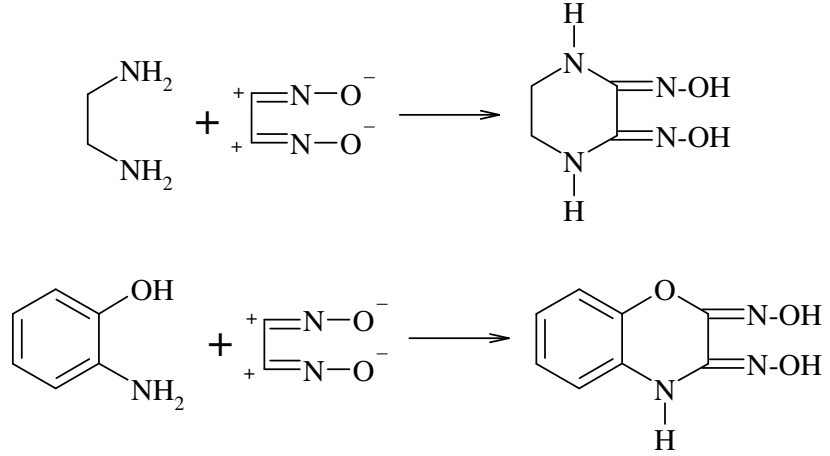
### 1.3.3.6. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi

Bu reaksiyonda indirgen madde olarak kalay klorür, Pd/C, sodyum ve çinko kullanılabilir.



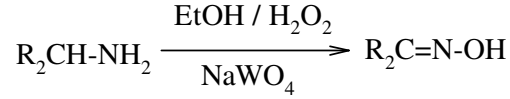
### 1.3.3.7. Disiyan-di-N-Oksit Katılması

Bu yöntem, dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat tehlikeli bir yöntemdir. Her ne kadar siyanojen-di-N-oksit ile daha önce çalışılmış ise de (Bischoff ve Nastvogel, 1890) özellikleri ve reaksiyonları ile ilgili çalışmalar son zamanlarda yapılmıştır. Grundman ve çalışma arkadaşları tarafından aminlere ve 1,2-diaminlere siyanojen-di-N-oksit katılmasından süstitüe amin oksimler elde edilmiştir (Grundman vd., 1965).



### 1.3.3.8. Primer Aminlerin Yükseltgenmesi

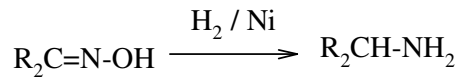
Primer aminler sodyum tungstat varlığında, alkollü ortamda hidrojen peroksit ile yükseltgenerek oksimlere dönüşürler.



### 1.3.4. Oksimlerin Reaksiyonları

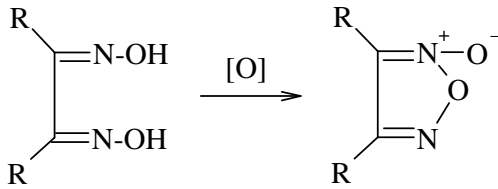
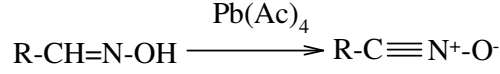
#### 1.3.4.1. Oksimlerin İndirgenmesi

Oksimler kalay klorür ve kuru HCl, Raney Ni, Pd ve Pt katalizörlüğünde H<sub>2</sub> ve LiAlH<sub>4</sub> gibi indirgeme reaktifleri ile indirgenebilirler. İndirgeme, genellikle imin basamağından geçerek aminleri verir. Kullanılan indirgeme reaktifinin özelliğine bağlı olarak, -N-OH, =NH, -NH<sub>2</sub> gruplarını içeren bileşikler elde etmek mümkündür (Smith, 1966). Dialkilmonoksim H<sub>2</sub> / Ni (Raney Ni) ile aşağıdaki reaksiyona göre indirgenir.



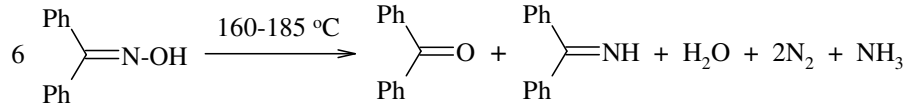
### 1.3.4.2. Oksimlerin Yükseltgenmesi

Aldoksimlerde, C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı değişik ürünler oluşur. Aldoksimler  $-78^{\circ}\text{C}$  de oksitlendiğinde nitril oksitleri, *vic*-dioksimler ise furoksanları verir (Chakravorty, 1974).



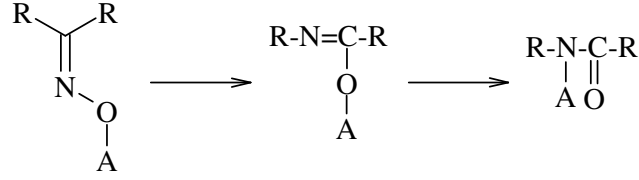
### 1.3.4.3. Isı ve Işık Etkisi

Oksimler oldukça kararlı maddeler olmalarına rağmen, uzun süre ışık ve hava oksijenine maruz kaldıklarında bazı bozunmalar olur. Bozunmalar sonucunda genellikle karbonil bileşiği ile bazı azotlu inorganik maddeler meydana gelir. Örneğin benzofenoksim ısı etkisiyle bozduğunda azot, amonyak, benzofenon ve imine ayırır (Smith, 1966)



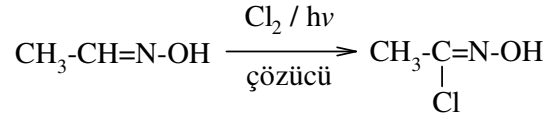
### 1.3.4.4. Beckmann Çevrilmesi

Oksimlerin katalizlenmiş izomerizasyonu ile amite dönüşümüdür. Özellikler ketoksimler, sülfürik asit, polifosforik asit, hidroklorik asit gibi inorganik asitlerle veya fosfor pentaoksit, fosfor pentaklorür gibi maddeler varlığında bir çevrilmeye uğrarlar. Alkil yada aril grubu azot atomu üzerine göç ederek N-sübstitüe amitler meydana gelir (Solomons ve Fryhle, 2002)

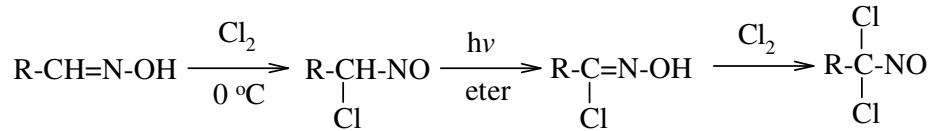


### 1.3.4.5. Oksimlerin Klorlanması

Oksimler bir çözücü içerisinde klorlandığında hidroksamoilklorürleri verirler. Örneğin asetaldoksimin klorlanmasıyla asethidroksamoil klorür elde edilir (Weiland, 1907).

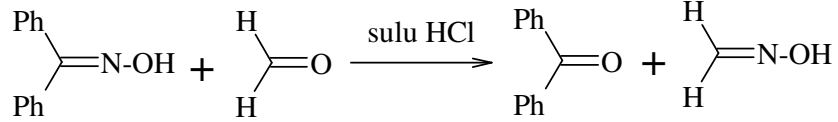


Elektrofilik reaktiflerin çoğu oksimlerin O veya N atomlarına etki ettikleri halde, halojenler oksim karbonuna etki ederek halonitroso bileşiklerini oluştururlar. Bu reaksiyonda ilk etkinin oksijene mi, yoksa azot atomuna mı olduğu bilinmemektedir. Aldoksimlerin normal klorlanmasından, kloro nitroso bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda, hidroksamik asit klorürleri meydana gelir. Eğer, klorlama ileriye gidecek olursa, sararma ile kendini gösteren bir bozunma ürünü olan 1,1-dikloro nitroso bileşikleri oluşur (Rheinboldt ve Schmitz-Dumont, 1925; Karataş ve Tüzün, 1989; Uçan ve Mirzaoglu, 1990).



### 1.3.4.6. Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonu

Oksimler, formaldehitle karıştırıldığında sulu hidrolizde olduğundan çok daha kolay bir şekilde ketona dönüşürler ve aynı zamanda formaldoksim oluştururlar (Smith, 1966).



### 1.3.5. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri ve Metal Kompleksleri

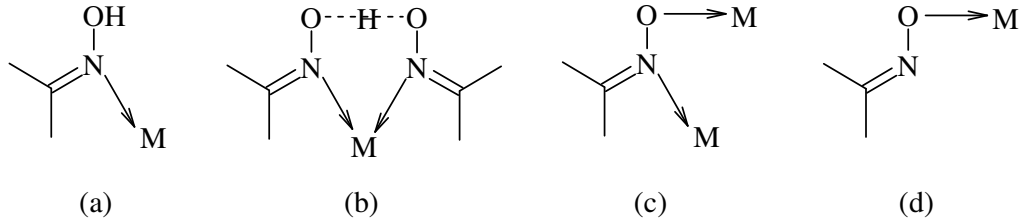
Oksimlerin yapıları manyetik susseptibilite, IR, <sup>1</sup>H-NMR ve X-ışını difraksiyonu gibi yöntemlerle aydınlatılabilmektedir. IR spektrumunda aldoksim ve ketoksimler için 3130-3300 cm<sup>-1</sup>'de -OH, 1600-1660 cm<sup>-1</sup>'de C=N ve 1359-1450 cm<sup>-1</sup>'de N-O titreşimlerine ait karakteristik bantlar görülmektedir. Seyreltik çözelti veya gaz halinde IR spektrumu alındığında oksimin -OH grubuna ait gerilme titreşimine ait bant 3500-3600 cm<sup>-1</sup>'de çıkar ki bunun sebebi -OH grubunun serbest olmasıdır (Blinc ve Hadzi, 1958).

Doymuş konjüge olmayan oksimlerde C=N bandı 1650-1685 cm<sup>-1</sup>'de görülürse de *vic*-dioksimlerde söz konusu bant 1600 cm<sup>-1</sup>'e kadar kayabilir. *anti*-Glioksimlerde C=N titreşiminin 1621 cm<sup>-1</sup> civarında zayıf bir bant olarak görülmesi, merkez simetrik bir yapıda olmalarından ileri gelir. Oksimlerde bir çift bağa komşu N-O titreşimine ait bandın 925-970 cm<sup>-1</sup> arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterdiği, N-O frekansının konfigürasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermediği, ancak oksim grubuna bağlı süstitüentlerin özelliğe göre değiştiği, dimetilglioksimde 952 cm<sup>-1</sup>, *anti*-glioksimlerde 978 cm<sup>-1</sup>, *anti*-dikloroglioksimlerde ise 1000 cm<sup>-1</sup>'de görüldüğü belirtilmiştir (İrez ve Bekaroğlu 1983; Karataş vd., 1991).

Oksimlerin -OH protonlarına ait kimyasal kayma değerleri incelendiğinde alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimlerinin kimyasal kayma değerlerinin 10,00-11,00

ppm arasında, aromatik ve heteroaromatik oksimlerde ise 11,00-12,50 ppm arasında olduğu belirtilmiştir.

Oksimler, geçiş metallere çoğu ile kararlı koordinasyon bileşikler verirler ve bu bileşiklerde metallere azot veya oksijen atomları üzerinden farklı şekillerde koordinasyon bağı yaparlar (Chakravorty, 1974). Şekil 1.8.'de monoksimlerde gözlenen bağı tipleri görülmektedir.



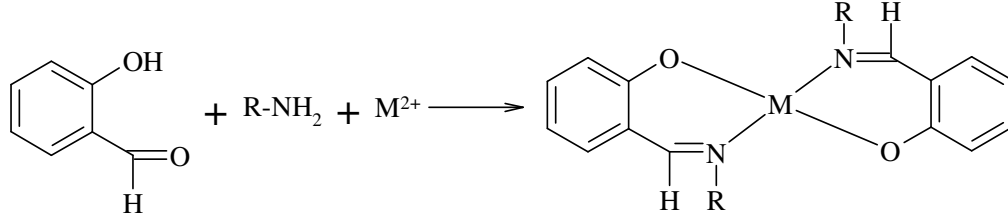
Şekil 1.8. Oksim grubu ile metaller arasındaki bağlanma şekilleri

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

#### 1.4. Schiff Bazları

Aldehit ve ketonların uygun reaksiyon şartlarında primer aminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen ve yapılarında C=N bulunan bileşiklere “Schiff bazları” denir. Genel olarak yapılarında C=N bulunan bileşiklere “azometin ya da imin bileşikleri” ve C=N bağından oluşan fonksiyonel gruba da “Azometin grubu” denir. Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiştir (Schiff, 1869). 1933 yılında ise Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır (Pfeiffer, 1933). Salisilaldehit ile stokiyometrik orandan biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle, alkollü veya sulu-alkollü ortamda, az miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetat varlığında geçiş metalleri ile geri soğutucu altında

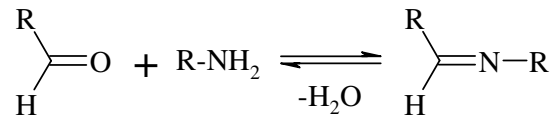
ısıtılması sonucu N-alkil salisilaldiminlerin metal kompleksleri elde edilmiştir (Schiff, 1869).



#### 1.4.1. Schiff Bazlarının Özellikleri

Azometin grubundaki azot atomuna elektron salıcı bir alkil ya da aril grubu bağlandığında azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Azot atomunda -OH taşıyan oksimler, -NH taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, alkil ya da aril sübstütüentini taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize karşı çok daha dayanıklıdır.

Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondensasyonundan oluşan N-alkil veya N-aril sübstütü imin yapısındaki Schiff bazları, hidrolize karşı pek dayanıklı değildir. Özellikle düşük pH'larda kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılır.



Reaksiyon iki yönlüdür ve denge genel olarak hissedilir bir hızla gerçekleşir. Reaksiyon azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminlerle (hidroksilamin, semikarbazit, hidrazin vb.) yapıldığı takdirde tek yönlüdür. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek bir verimle izole edilebilir.

Hidrolize yatkın olmaları nedeniyle Schiff bazlarının elde edilmesinde daha çok susuz ortamda çalışılır. Reaksiyon sonucu meydana gelen su, azeotrop oluşturan bir

çözücü ile uzaklaştırılır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken, reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, aldehit ve dialkil ketonlardan Schiff bazı sentezinde suyun uzaklaştırılmasına ihtiyaç duyulmamaktadır. Buradan diaril ve alkilaril ketiminler hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha az dayanıklı olduğu sonucu çıkarılabilir (Pratt ve Kamlet, 1961).

Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondensasyonunda, para pozisyonunda elektron çekici bir süstitüentin aldehitte bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise reaksiyon hızının azaldığı anlaşılmıştır (Pratt ve Kamlet, 1961).

Aldehitler primer aminlerle kolayca Schiff bazı verebildikleri halde, ketonlardan Schiff bazı elde edilmesi oldukça zordur. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop oluşturan bir çözücü seçilmesi, katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gerekir. Özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazlarını elde edebilmek için, yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir (Billman ve Tai, 1958; Patai, 1970]

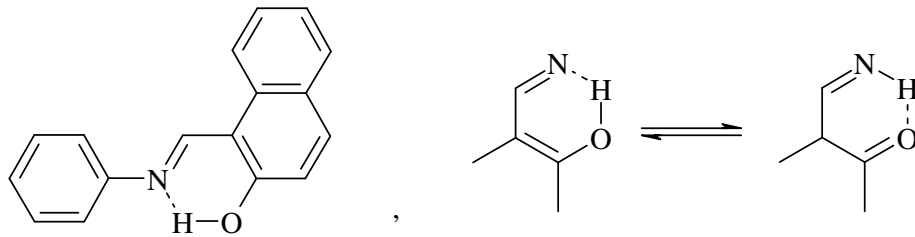
Ar-CH=N-Ar tipindeki bileşiklere son zamanlarda ilgi artmıştır. Moleküller incelendiğinde  $1627-1626\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde frekans verir. Clougherty, Sousa ve Wyman, on iki anilin bileşiğini incelediğinde frekans sıklığını  $1631-1613\text{ cm}^{-1}$  bulmuşlardır (Çizelge 1.2) (Patai, 1970).



Çizelge 1.2. Bazı aromatik Schiff bazlarının C=N grubuna ait IR spektrumları

Bileşikler	cm <sup>-1</sup>
N-benzildinanilin	1631
N-(2-hidroksi)benzildinanilin	1622
N-(4-hidroksi)benzildinanilin	1629
N-(4-metoksi)benzildinanilin	1630
N-(2-nitro)benzildinanilin	1621
N-(4-asetilamino)benzildinanilin	1629
N-(4-dimetilamino)benzildinanilin	1626
N-benzildinanilin-2-aminofenol	1629
N-benzildin-N'-dimetil-4-fenildiamin	1627
N-(2-hidroksi)benzildin-2-aminofenol	1624
N-(4-dimetilamino)benzildin-2-aminofenol	1613
N-N'-dibenzildin-4-fenildiamin	1628

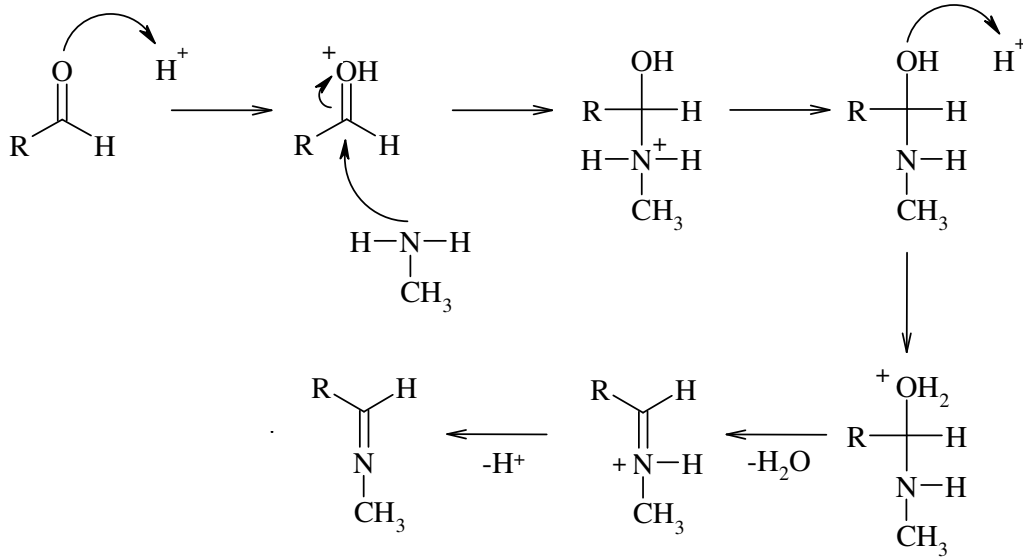
Schiff bazlarında bulunan molekül içi hidrojen bağları hakkında Chearetti, polar çözücülerde molekül içi hidrojen bağı oluşmasının ve molekül içi hidrojen bağı açılmasının mümkün olduğunu açıklamıştır (Şekil 1.9). Burada temel olarak naftalin ve fenantrolin türevleri örneklendirilmiştir. Bu moleküllerin özellikle sıcaklık ve çözücü değişiminde NH/OH tautomerik dengesinin önemli oranda etkilendiği belirtilmiştir (Patai, 1970).



Şekil 1.9. Bazı Schiff bazlarında görülen molekül içi hidrojen bağları

#### 1.4.2. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

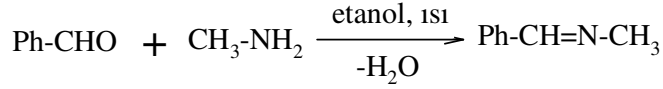
İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaştır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Eğer imin oluşumu için önerilen mekanizma dikkate alınırsa neden asit katalizörün gerekli olduğu anlaşılabilir. Önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak, zayıf ayrılan bir grubu (-OH), iyi ayrılan bir gruba (H<sub>2</sub>O) çevirir. Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksekse tepkime daha yavaş ilerler, çünkü aminin kendisi de önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkidir. Hidronyum iyon derişimi çok az ise, tepkime yine yavaşlar; çünkü protonlanmış aminoalkol derişimi azalır. En uygun koşul 4-5 arasındaki bir pH değeridir (Şekil 1.10) (Solomons ve Fryhle, 2002).



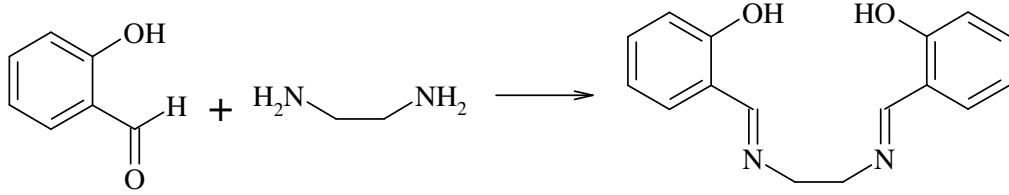
Şekil 1.10. İmin oluşumuna ait reaksiyonun mekanizması

### 1.4.3. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

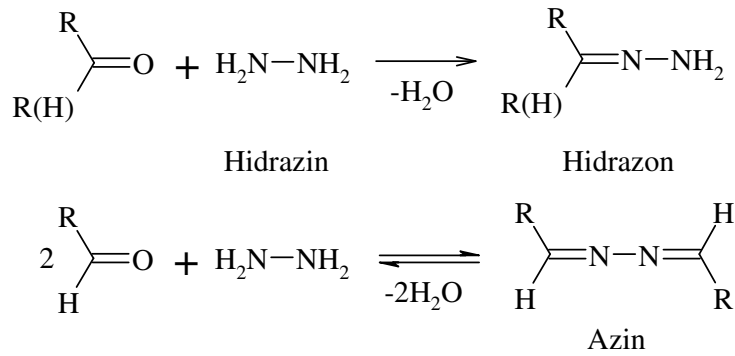
Aldehit ve ketonlar, aminlerle katılma ve eliminasyon reaksiyonlarına girerler. Bunun için amin ve aldehidi veya ketonu alkolde çözüp ısıtmak yeterlidir. Bu reaksiyonda aromatik aldehitler daha iyi sonuç vermektedir.



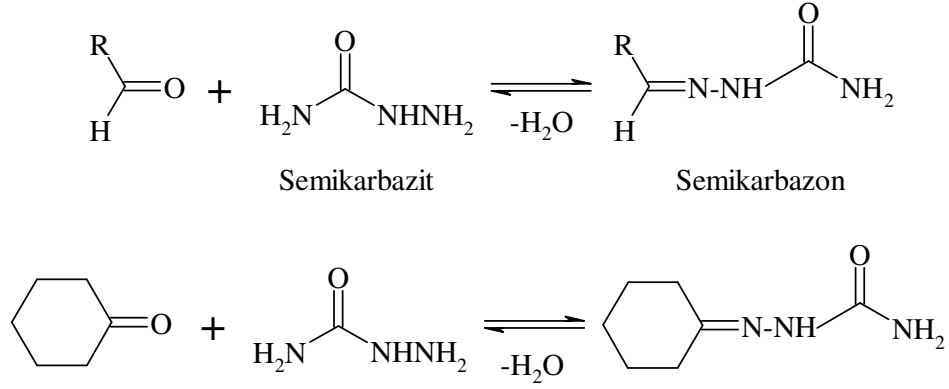
Yukarıdaki reaksiyonda amin yerine diamin kullanılırsa diiminler elde edilir.



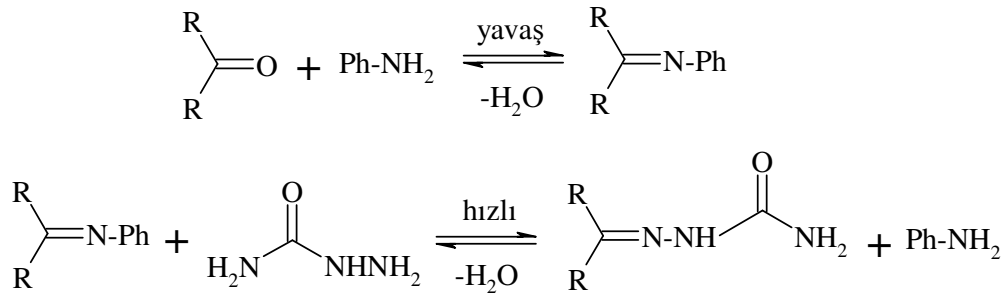
Bir amin türevi olan hidrazinin aldehit ve ketonlarla vermiş olduğu reaksiyon sonucu reaksiyona giren karbonil bileşiğinin mol sayısına bağlı olarak hidrazin ve azinler oluşmaktadır.



Semikarbazitler ve tiyosemikarbazitler karbonil bileşikleriyle yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Semikarbazonlar genellikle oksimler veya hidrazonlara karşılık gelenlerden daha kolay hidroliz olurlar.



Keton ve semikarbazitlerin reaksiyonuyla semikarbazonların oluşumu anilin ile katalizlenmiştir. Bu yüzden mekanizma, semikarbazonların normal genel asit katalizi ile oluşan mekanizmasından farklıdır.



Schiff bazları ile semikarbazitlerin reaksiyon hızı, semikarbazitlerin serbest karbonil grupları ile reaksiyonlarından daha hızlıdır. Bunun, azometin gruplarının türediği ana karbonil gruplarından daha bazik olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

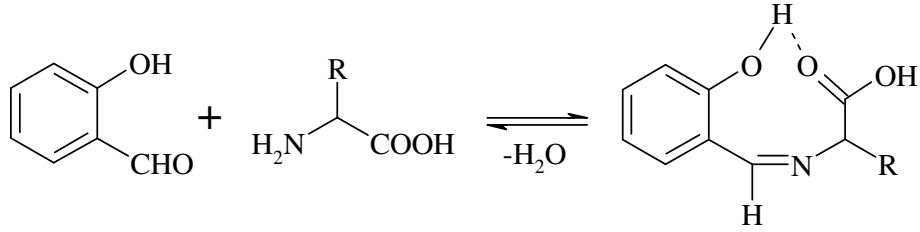
Aldehit ve ketonların, 2,4-dinitrofenilhidrazin, semikarbazit ve hidroksilamin ile reaksiyonları genelde aldehit ve ketonların tanınmasında kullanılmıştır. Bunların türevleri olan 2,4-dinitrofenilhidrazonlar, semikarbazonlar ve oksimler keskin karakteristik erime noktaları gösteren katılardır. Çizelge 1.3.'de bunlara örnekler verilmiştir (Solomons ve Fryhle, 2002).

Çizelge 1.3. Bazı aldehit ve keton türevlerinin erime noktaları

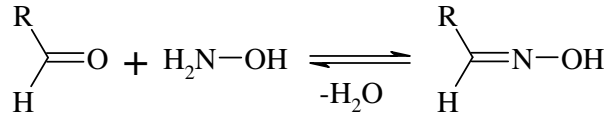
Aldehit veya Keton	2,4-Dinitrofenil hidrazon (°C)	Semikarbazon (°C)	Oksim (°C)
Asetaldehit	168,5	162	46,5
Aseton	128	187*	61
Benzaldehit	237	222	35
o-Tolualdehit	195	208	49
m-Tolualdehit	211	204	60
p-Tolualdehit	233	234	79

\*Bozunma

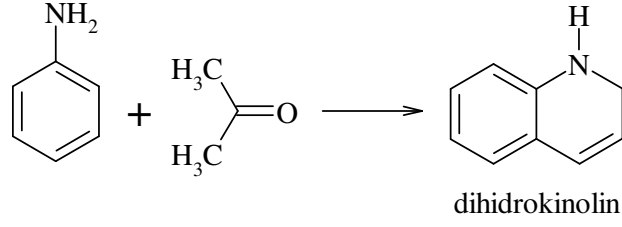
$\alpha$ -Amino asitlerin o-hidroksibenzaldehit veya benzer aldehitlerle verdikleri Schiff bazları molekül içi H köprüsü bağları nedeniyle kararlı olduğundan sentezlenebilmektedir (Gerngross ve Olcay, 1963).



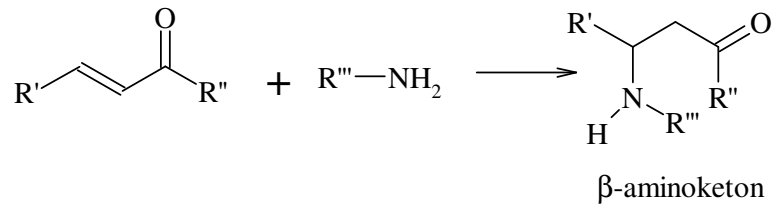
Schiff bazlarının sentezi için hidroksilamin de kullanılabilir.



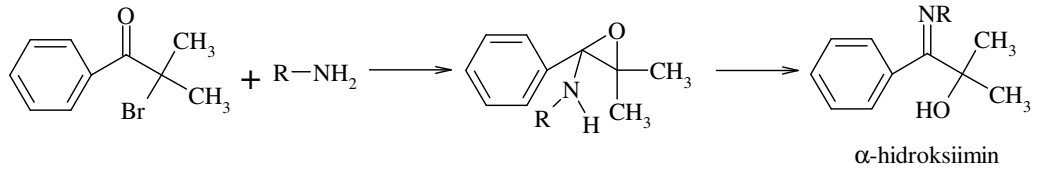
Küçük moleküllü aldehitlerden oluşan Schiff bazları doymamış karakterli olduklarından polimerizasyona uğrar ve halkasal trimer bileşiklerini meydana getirir (Öztürk, 1998). Örnek olarak asetonun aromatik aminlerle süstitüe dihidrokinolin vermesi gösterilebilir.



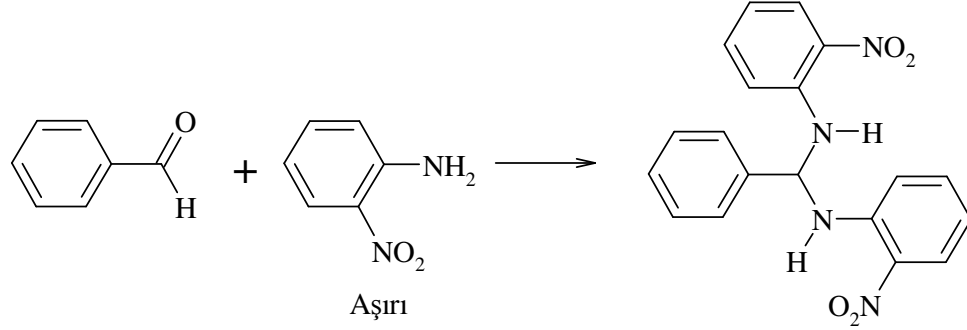
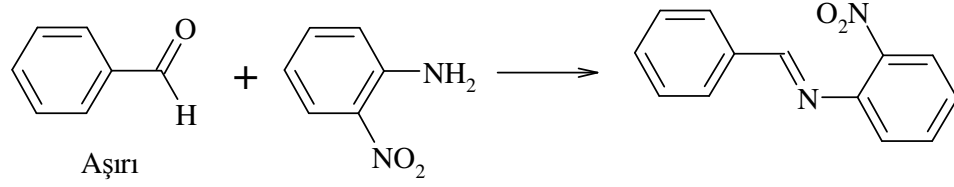
$\alpha$ - $\beta$ -doymamış ketonlar ise aminlerle veya amonyakla azometin bileşikleri vermezler. Fakat çift bağa katılma sonucu  $\beta$ -aminoketonları verirler.



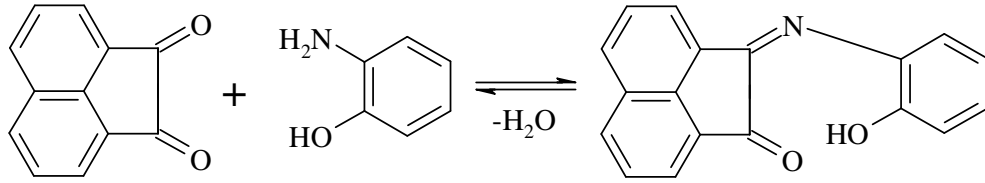
$\alpha$ -bromoketonlar alkilaminlerle  $\alpha$ -hidroksiiminleri vermek üzere reaksiyona girerler. Reaksiyon epoksit ara kademesi üzerinden yürümektedir.



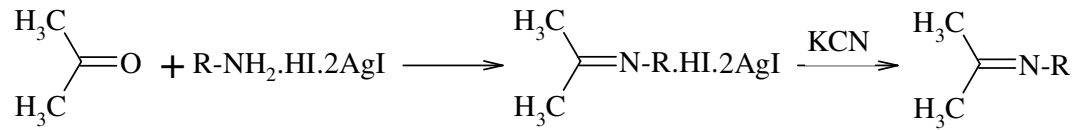
Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi kadar, kullanılan aldehit oranının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin o-nitroanilin benzaldehitte ısıtılırsa Schiff bazı meydana gelir. Aynı reaksiyon o-nitroanilin fazlası ile yapıldığında Schiff bazı oluşmaz (Öztürk, 1998).



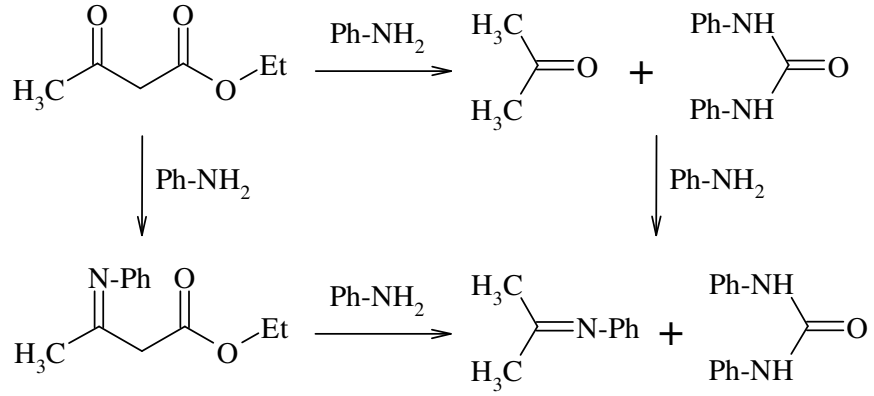
Bir  $\alpha$ -diketon olan asenaftakinonun metanollü çözeltilinde o-aminofenol ile doğrudan reaksiyona girdiğinde, karbonil gruplarından sadece birinin o-aminofenolle azometin bağı oluşturmaktadır (Bıçak, 1980).



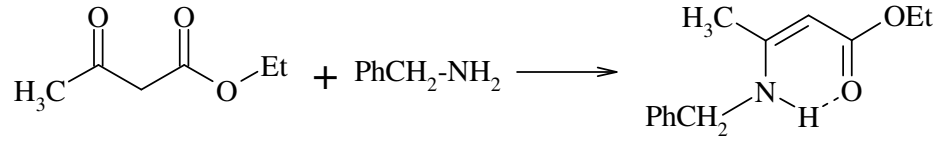
Bu sentez yöntemlerine ilave olarak izopropilen aminlerin Kuhn metodu olarak bilinen yöntemle sentezi de verilebilir. Bu yöntemde, aminin hidrojen iyodür ve gümüş iyonu ile DMF'de çözünen kompleksi kullanılır. Bu, aseton ile azometinin AgI ile çözünmeyen kompleksini meydana getirir. Serbest baz, KCN veya trietilenamin ilavesiyle kompleksten izole edilebilir.



İzopropilenanilin ayrıca anilinin asetoasetik asit ile ester reaksiyonundan elde edilir.



Bir azometin genellikle bir aminin bir aldehitte veya ketonla kondensasyonundan elde edilmesine rağmen, birkaç durumda tautomerik enolik aminler daha karardır ve sadece birisi tercihli olarak elde edilebilir. Örneğin enolik yapılu aminler moleküller arası halkalaşma ile kararlı hale gelirler (Patai, 1970)



#### 1.4.4. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Ligandlar, merkezi atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazlarıdır. İmin bağındaki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır.

Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sistemi de  $\pi$ -orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d-metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuç olarak, azot atomunun da bulunduğu bu grup hem  $\sigma$ -donör hem de  $\pi$  donör akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının nedenidir (Canpolat, 2003).



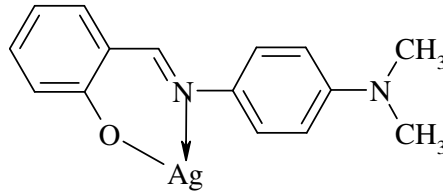
Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör, molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik -OH grubu) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar ki, bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır (Öztürk, 1998).

#### 1.4.4.1. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması

Schiff bazlarının metal komplekslerinin sınıflandırılması, bileşiğin sahip olduğu donör atomlar dikkate alınarak yapılır. Buna göre en çok rastlanan metal kompleksleri: N-O, O-N-O, O-N-S, N-N-O, O-N-N-O, N-N-N-N donör atom sistemine sahip olanlardır. Bu türden Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerine ait örnekler aşağıda gösterilmiştir.

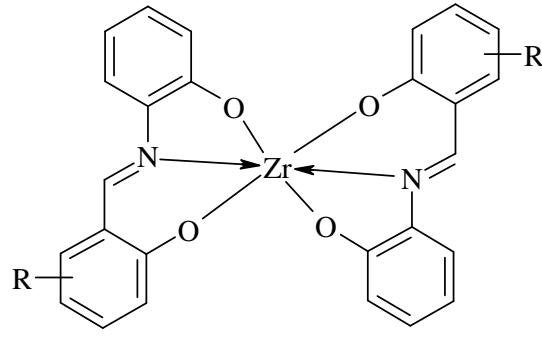
##### a) N-O Tipi Schiff Bazları

Salisilaldehit ile *p*-N,N'-dimetilanilin oluşturduğu N-O tipindeki Schiff bazı iki dişlidir ve Ag<sup>+</sup> iyonu ile 1:1 kompleks oluşturur (Erk ve Baran, 1990).



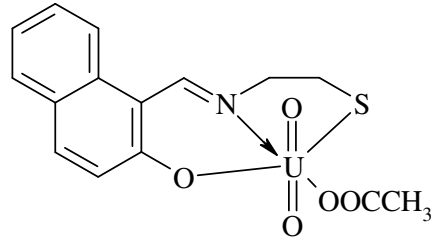
##### b) O-N-O Tipi Schiff Bazları

*o*-Hidroksianilin ile salisilaldehitten türeyen Schiff bazı üç dişli koordinasyon özelliğindedir. Zirkonyum metali ile 2:1 oranında reaksiyon vererek kompleks oluşturur. Zirkonyum kompleksinin tahmin edilen geometrisi aşağıdadır (Nath ve Yadav, 1995).



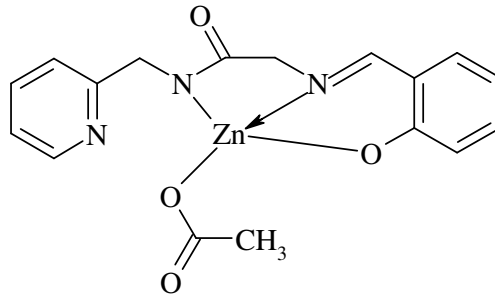
**c) O-N-S Tipi Schiff Bazları**

2-Hidroksi-1-naftaldehit ile 2-aminoantiyolden oluşan üç dişli ve dibazik özellik taşıyan Schiff bazı bu gruba örnek verilebilir (Syamal ve Singhal, 1981).



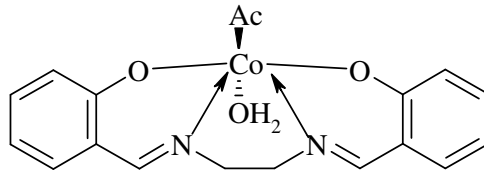
**d) N-N-O Tipi Schiff Bazları**

N-(glisil)- $\alpha$ -pikolilamin ile salisilaldehitten oluşan ürün N-(salisilideniminoaset)- $\alpha$ -pikolil bileşiğinin bir  $Zn^{2+}$  tuzu ile verdiği şelat N-N-O tipi Schiff bazı komplekslerine örnektir (Yüksel ve Bekaroğlu 1982).



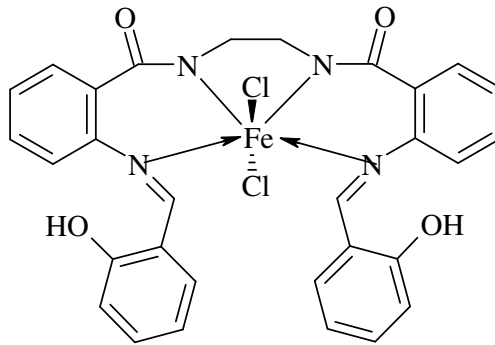
e) O-N-N-O Tipi Schiff Bazları

Süstitüe salisilaldehitten türeyen Schiff bazları bu gruba girer. En tanınmış üyesi salen'dir. Etilendiamin ile salisilaldehitin kondensasyon ürünü olan salen,  $\text{Co}^{2+}$  ile asetohidrato-N,N'-etilenbis(salisilideniminato)kobalt(III) kompleksini verir. Bu bileşiklerin hemen hepsi dört dişli özellik gösterir ve d-elementleri dışındaki bazı metallerle de kompleksler oluşturabilir (Fontaine vd., 1994).



f) N-N-N-N Tipi Schiff Bazları

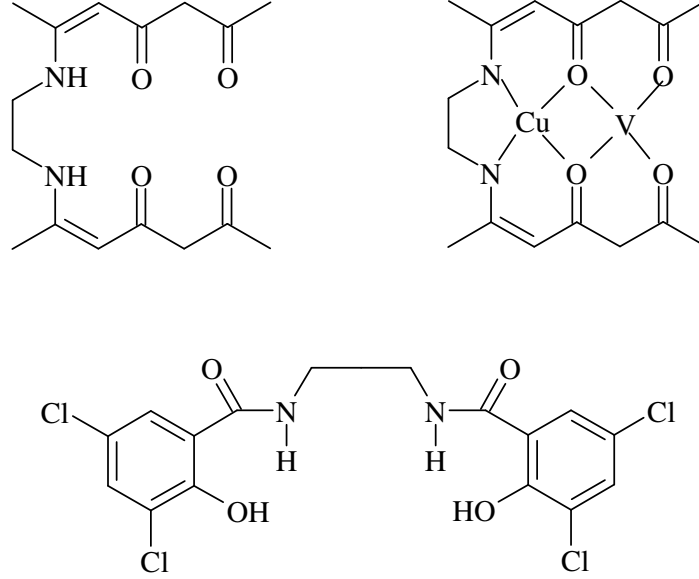
Bu gruba N,N'-bis(2-aminobenzoil)etilendiamin ile salisilaldehitten oluşan N,N'-bis(2-salisilideniminobenzoil)etilendiamin'in  $\text{Fe}^{2+}$  kompleksi örnek olarak verilebilir (Okur ve Bekaroğlu, 1981).



g) Compartmental türündeki Schiff bazları

Ayrıca Schiff baz ligandları  $\text{Mn(II)-Mn(II)}$  ya da  $\text{Mn(II)-Mn(III)}$  metalleri gibi iki metali bir arada tutabilirler. Metalleri yan yana tutabilen ligand çeşitleri

“Compartmental” olarak adlandırılır (Şekil 1.11). Bu tip ligandlar 1,3,5-triketonların  $\alpha,\omega$ -etilendiaminlerle kondensasyonu sonucu elde edilebilir (Koç, 2006).



Şekil 1.11. Metalleri yan yana tutabilen “Compartmental” ligand çeşitleri

#### 1.4.5. Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusunda birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil sektöründe boyarmadde olarak kullanılmaktadır (Serin, 1980).

Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovil vd., 1982; West ve Pannell, 1989). Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında (Singh ve Rana, 1986), bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak (Trafder ve Miah, 1986) kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım alanında, polimer teknolojisinde polimerler için antistatik madde olarak (Allan vd.,

1992) ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak uçak sanayinde, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde (Öztürk, 1998) ve daha birçok sanayi dalında kullanılırlar.

Bazı geçiş metallerinin nükleolitik aktivitelere sahip oldukları bilinmektedir. Bu redoks aktif bileşikler, fizyolojik pH ve sıcaklıkta DNA moleküllerinin fosfodiester iskeletini kırmaktadırlar (Sigman vd., 1979; McLachlan vd., 1996).

Cu(II) kompleksleri biyolojik aktivite bakımından oldukça önemlidir ve antitümör, antiviral ve antiinflamatuvar ajanları olarak bilinmektedirler. Özellikle Schiff baz ligandlarından oluşturulan Cu(II) kompleksleri, biyolojik bakır sistemlerinin fiziksel ve kimyasal davranışlarının incelenmesinde önemli model bileşikler olmuşlardır (Reddy ve Reddy, 2000).

1,10-Fenantrolin'in Cu(II) kompleksi etkili bir şekilde nükleolitik aktivite gösteren ilk sentetik geçiş metal kompleksidir (Pope ve Sigman, 1984). Bleomisin (Kane ve Hecht, 1994), pirol (Borah vd., 1998), tiyoeter (Dülger vd., 2000), oksim (Sağlam vd., 2002), peptit (Garcia vd., 2003), imidazol (Gonzalez-Alvarez vd., 2002), gibi bazı ligandların da bakır kompleksleri DNA-yarıcı aktivite göstermektedirler.

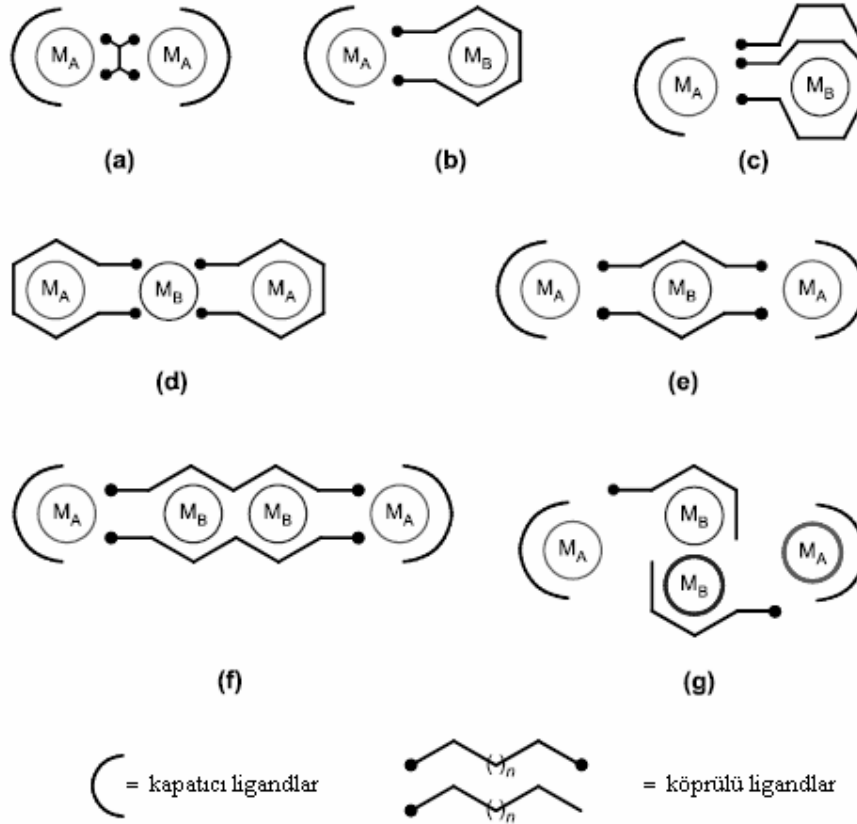
### **1.5. Homo- ve Hetero-Polimetalik Kompleksler**

Polimetalik koordinasyon bileşikleri, yapıları benzediğinden dolayı, dioksijen taşıma özellikleri, biyolojik aktiviteleri ve manyetik davranışlarıyla, metaloprotein ve metaloenzimlere benzer özellikler gösterirler. Ayrıca bu tür bileşikler, manyetik özellikleri sebebiyle moleküler bazlı mıknatıslar ve inorganik malzemelerin üretiminde de kullanılmaktadırlar. Özellikle polinükleer Cu(II) kompleksleri, orjinal manyetik davranışları ve yaşayan organizmalarda birçok metabolik işlemlerde yer aldıkları için dikkat çekmektedir.

Farklı bileşikler (çok dişli Schiff bazları, oksim ligandları vb.) farklı donör atomları ile metal iyonlarına çeşitli şekillerde bağlanabildikleri için, farklı stokiometri, yapı ve manyetik özelliklere sahip mononükleer ya da polinükleer kompleksler meydana

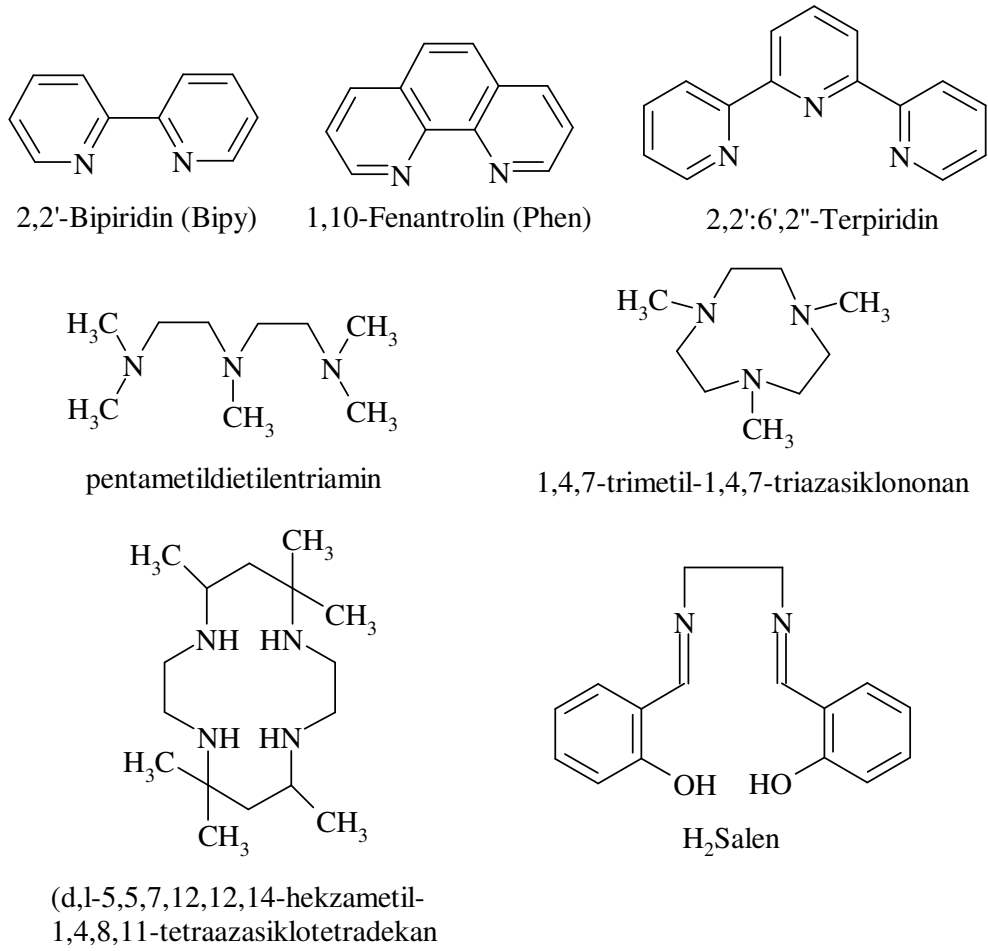
getirebilmektedirler. Bu ligandlardaki fonksiyonel grupların değişmesi de komplekslerin bazı özelliklerinin değişmesine sebep olmaktadır (Chaudhuri, 2003).

Şekil 1.12.'de homo- ve hetero-polinükleer komplekslerin farklı türlerine bazı örnekler verilmiştir.



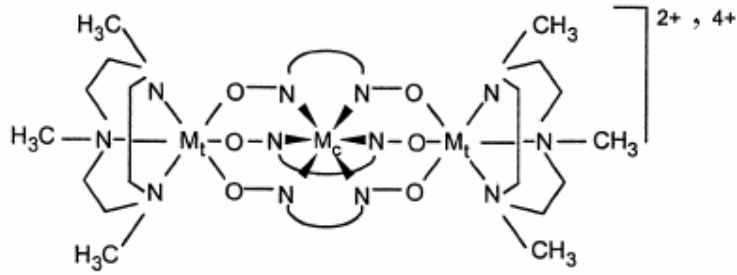
Şekil 1.12. Dinükleer (a-c), trinükleer (d-e), ve tetranükleer (f-g) homo- ve heterometal komplekslerinin şematik gösterimi

Geçiş metalleri ile bağ yapmış ligandlara “kapataıcı”, ortada olanlara ise “köprülü” ligandlar denir. Birkaç farklı kapataıcı ligand belirlenmiştir. Bu gibi ligandların görevi istenmeyen oligomerleşmeyi önlemektir. Bazı di-, tri- ve tetra amin, bipyridin ve fenantrolin içeren poliaminler ticari olarak kolay bulunabildiklerinden dolayı kapataıcı olarak kullanılabilir (Şekil 1.13).



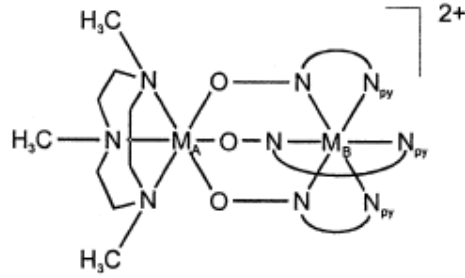
Şekil 1.13. Kapatıcı olarak kullanılan bazı ligandların yapıları

Oksim grubu içeren ligandlardan, simetrik ve asimetrik birimler içeren  $M_A M_A$ ,  $M_A M_B$ ,  $M_A M_B M_A$ ,  $M_A M_B M_B M_A$  ( $M_A$  ve  $M_B$  iki farklı metal olmak üzere) türünde polinükleer kompleksler sentezlenebilmektedir. Diğer köprülü ligandlar için uygun olmamakla birlikte heterotrinerik ve asimetrik dinükleer komplekslerin genel formülleri Şekil 1.14. ve Şekil 1.15.'de gösterilmiştir.



$M_t = \text{Fe(III)}, \text{Mn(III)}, \text{Mn(IV)}, \text{Cr(III)}, \text{Co(III)}$   
 $M_c = \text{Zn(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Mn(II)}$

Şekil 1.14. Oksim grubu içeren ligandların heterotrinerükler komplekslerinin genel yapısı



$M_A = \text{Fe(III)}, \text{Mn(III)}, \text{Mn(IV)}, \text{Cr(III)}, \text{Co(III)}$   
 $M_B = \text{Zn(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Mn(II)}$

Şekil 1.15. Oksim grubu içeren ligandların asimetrik dinükleer komplekslerinin genel yapısı

Oksimat ligandların homodinükleer bakır komplekslerinin manyetik susseptibilite verileri incelendiğinde iki  $d^9$  Cu(II) merkezi arasındaki etkileşimden dolayı çok güçlü antiferromanyetik özellik gösterdikleri belirlenmiştir. Bakırın kendisiyle veya diğer metallerle yaptığı dinükleer komplekslerdeki antiferromanyetik etkileşim, metallerde bulunan ortaklanmamış elektron sayısının artmasıyla azalmaktadır ve sonuç olarak  $\text{Cu(II)Cu(II)} > \text{Cu(II)Ni(II)} > \text{Cu(II)Co(II)} > \text{Cu(II)Mn(II)} \sim \text{Cu(II)Fe(III)}$  şeklinde bir sıralama ortaya çıkmaktadır (Chaudhuri, 2003).



## 1.6. Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz, bir maddenin sıcaklığını belirli bir programa bağlı olarak değiştirirken, maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri ölçmeye yarayan bir dizi ölçme tekniğidir. Ölçümü yapılacak madde kimyasal bir reaksiyonun ürünü de olabilir. Başlıca fiziksel özellikler kütle, sıcaklık, entalpi, boyut vb.dir. Bir minerale veya bir maddeye uygulanan termal işlemlerle, ısıtma veya soğutma sırasında meydana gelen reaksiyonlar nedeni ile olan kütle ve enerji değişimlerinin bulunmasında kullanılan yöntemlere “termoanalitik yöntemler” denir.

Bu tanıma göre bir termal yöntemin termoanalitik olarak kabul edilebilmesi için aşağıdaki şartları yerine getirmesi gereklidir.

- a) Fiziksel bir özellik ölçülmelidir.
- b) Ölçüm doğrudan veya dolaylı olarak sıcaklığın bir fonksiyonu şeklinde ifade edilmelidir.
- c) Ölçüm kontrollü bir sıcaklık programı ile gerçekleştirilmelidir.

Termal analiz metotları çok değişik ve geniş bir endüstriyel yelpazede, özellikle polimerlerin, alaşımların, killerin, minerallerin, komplekslerin, tuzların, tuz karışımlarının, farmasötiklerin incelenmesinde ve ayrıca kalite kontrollerinde kullanılır (Yıldız vd., 1997).

Bu prensiplerden hareket ederek, incelenmek istenen madde ile termal olarak inert davranan diğer bir maddenin, kontrollü ısıtma sırasında, kütle, hacim ve diğer özelliklerindeki farklarına dayanan çok çeşitli aletli yöntemler geliştirilmiştir. Bu termal metotlar arasında, daha çok maddenin kimyasal özelliklerini incelemeye yarayan üç metot oldukça önemlidir. Bunlar; Termogravimetri (TG), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)'dir (Gündüz, 2002).

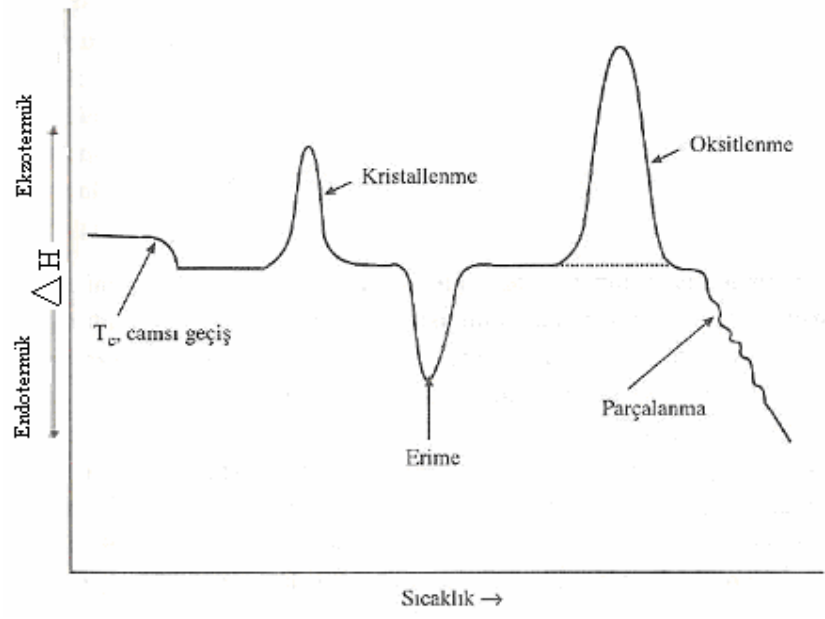
### **1.6.1. Termogravimetrik Analiz Metotları (TG)**

Termogravimetrik analiz metotlarında programlı olarak artırılan (bazen de eksiltelen) bir sıcaklık işlemiyle maddenin kütlesinde meydana gelen kayıp (değişiklik) sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Zamanın fonksiyonu olarak maddenin kütlesinde meydana gelen azalmayı (bazen artmayı) gösteren grafiğe “termogram” veya “termal bozunma eğrisi” denir (Gündüz, 2002). Genel olarak kütle değişimlerinin nedeni, su gibi uçucu bileşenlerin uzaklaşması veya maddenin ayrışmasıdır. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri TG ile incelenmez (Yıldız vd., 1997).

### **1.6.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA):**

DTA’de numune ile termal olarak inert olan bir referans maddesi, eş zamanlı ve aynı şartlarda olmak üzere bir fırında ısıtılır. Bu sırada fırın sıcaklığının mümkün olduğu kadar lineer artması sağlanır. Numune ve referans maddesinin içinde birer termalçift bulunur. Termalçiftler birbirine bağlanırken numune ve referans maddeleri arasındaki potansiyel farkını ve dolayısıyla sıcaklık farkını ölçecek şekilde birbirlerine ters bağlanırlar (Yıldız vd., 1997).

Numunenin sıcaklığıyla ( $T_n$ ), referansın sıcaklığı ( $T_s$ ) arasındaki  $\Delta T$  farkı, devamlı olarak kaydedilir ve sıcaklığa bağlı bir grafik haline getirilir. Böylece Şekil 1.16.’daki gibi bir diferansiyel termogram elde edilir. Bu termogramda, bir polimer bozunma sıcaklığına kadar ısıtılmaktadır. Başlangıçta bir sıcaklık  $\Delta T$  düşmesi görülmektedir. Bu sıcaklık düşmesi birçok polimerde görülen camsı geçişten ileri gelir. Camsı geçiş sıcaklığından hemen önce cam gibi amorf ve sert olan polimer, bu sıcaklıkta lastik gibi esnek hale gelir. Camsı geçiş sıcaklığı ( $T_c$ ) ile gösterilir.



Şekil 1.16 Polimer maddeler üzerine yapılan termogramların şematik olarak gösterilmesi.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Literatür Özetleri

Long ve Henze (1941), bifenil bileşiklerinden  $AlCl_3$  katalizörlüğünde asetil klorür ile Friedel-Crafts reaksiyonuna göre  $R-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-R$  ve  $R-CO-C_6H_4-C_6H_5$  genel yapısındaki keton bileşiklerini sentezlemişlerdir.

Leslie ve Turner (1932), bifenil ile asetil klorür ve kloroasetil klorürden  $AlCl_3$  katalizörlüğünde Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4,4'-bis(kloroasetil)bifenil [ $ClCH_2-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-CH_2Cl$ ] bileşiklerini elde etmişlerdir.

Silver ve Lowry (1934), bifenil ile kloroasetil klorürden  $AlCl_3$  katalizörlüğünde Friedel-Crafts reaksiyonuna göre  $CH_3-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-CH_3$  ve  $ClCH_2-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-CH_2Cl$  bileşiğini elde etmişlerdir.

Huang ve Byrne (1980)'da aynı şekilde bifenil ve difenileterin kloro ve bromoketon bileşiklerini sentezlemişlerdir. Bu çalışmada kullanılan 4-(kloroasetil)bifenil [ $C_6H_5-C_6H_4-CO-CH_2Cl$ ], ilk kez Levin ve Hartung (1942) tarafından sentezlenmiş ve bazı özellikleri açıklamıştır.

Breslow vd. (1968), bifenilin kloroketonunu [ $ClCH_2-CO-C_6H_4-C_6H_5$ ] ve kloro ketoksim [ $ClC(NO_2)-CO-C_6H_4-C_6H_5$ ] türevini elde etmişlerdir.

Karipcin ve Arabalı (2006),  $AlCl_3$  varlığında bifenili kloroasetil klorür ile etkileştirerek 4-(kloroasetil)bifenili sentezlemiş daha sonra ise bu bileşiği asidik ortamda alkilnitrit ile etkileştirerek 4-bifenilhidroksimoil klorürü elde etmişlerdir. 4-Bifenilhidroksimoil klorürün etil alkollü ortamda dört farklı aminle (p-toluidin, p-kloroanilin, pirolidin, ve 4-aminoasetofenon) reaksiyonu sonucu 4-(alkilaminoisonitrosoasetil)bifeniller (ketoksimler) sentezlenmiş ve bu ketoksimlerin kadmiyum(II), kobalt(II), bakır(II), nikel(II), demir(II) ve çinko kompleksleri izole edilmiştir.

Kiani vd. (2002), oksim ve Schiff bazı grupları içeren ligandlar ve bunların mononükleer Cu(II) komplekslerini sentezlemiş ve kristal yapısını aydınlatmışlardır. Sonuç yapının dimer şeklinde ve kare piramidal olduğunu tespit etmişlerdir.

Karipcin vd. (2007), AlCl<sub>3</sub> varlığında bifenili asetil klorür ile etkileştirerek 4-asetilbifenili sentezlemiş daha sonra ise bu bileşiği bazik ortamda alkilnitrit ile etkileştirerek 4-isonitrosoasetilbifenili elde etmişler ancak bileşikte amin ile yerdeğiştirecek klor olmadığı için 4-(alkilaminoisonitrosoasetil)bifenilleri elde edememişlerdir. 4-İsonitrosoasetilbifenilin etil alkollü ortamda 1,3-propandiamin ile reaksiyonu sonucu yeni bir Schiff bazı oluşturulup, bu Schiff bazının homotrinükleer Cu(II) kompleksi sentezlenmiş, elementel analiz, manyetik susseptibilite, iletkenlik ve spektroskopik ölçümlerle karakterizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen homotrinükleer Cu(II) kompleksinin optiksel absorpsiyon çalışmaları da gerçekleştirilmiştir.

Serbest vd. (2001a), ketoksimlerin bir diaminle kondensasyonu ile elde edilen dört dişli 3-{2-[2-(2-hidroksiimino-1-metilpropilidenamino)etilamino]etilimino}bütan-2-on Schiff baz ligandını sentezlemiş ve bu ligandın mono-, di- ve trinükleer Cu(II) ve heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) komplekslerini elde etmişlerdir. Bu komplekslerin yapısı elementel analiz, manyetik moment, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR, IR ve kütle spektroskopisiyle aydınlatılmış, mononükleer Cu(II) kompleksinin metal:ligand oranının 1:1 olduğu belirtilmiştir. Sentezlenen komplekslerin elementel analiz, stokiyometrik ve spektroskopik verileri, metal iyonlarının oksim ve imine ait azot atomlarıyla koordinasyona girdiğini göstermiştir.

Serbest vd. (2001b), yukarıdaki çalışmaya benzer olarak 3,3'-(1,3-propandiildiimin)bis-(3-metil-2-bütan)dioksim Schiff baz ligandının mononükleer Cu(II), dinükleer ve trinükleer Cu(II) ve heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) komplekslerini sentezlemişler, bu komplekslerin yapısını çeşitli spektral ve fiziksel yöntemler ile aydınlatmışlar, ayrıca komplekslerin süperoksit dismutaz aktivitesini incelemişlerdir. Bu çalışmaya benzer daha başka çalışmalar da bulunmaktadır. Bu

çalışmalarda Cu(II)-Ni(II) kompleksleri ve özellikleri incelenmiştir (Cervera vd., 1999; Karaböcek vd., 2003).

Akagi vd. (2004), 2-(2-aminoetil)piridin ve 2,3-bütandion-2-oksimden elde edilen Schiff bazını ve 1,10-fenantrolin kullanarak dinükleer ve trinükleer Cu(II) kompleksleri sentezlemişler, bu komplekslerin kristal yapılarını aydınlatmışlar ve metal atomlarının birbirine oksimat ve hidrokso gruplarıyla bağlandığını göstermişlerdir. Ayrıca manyetik ölçümler sonucu metal atomları arasında güçlü antiferromanyetik etkileşim olduğunu belirlemişlerdir.

Iskander vd. (2003), üç dişli hidrazonoksim türevi ligandlar ve bunların mononükleer ve dinükleer Cu(II) komplekslerini sentezlemişler, çeşitli spektral yöntemlerle bu komplekslerin yapılarını ve manyetik özelliklerini incelemişlerdir. Dinükleer komplekslerde güçlü antiferromanyetik etkileşim olduğunu tespit etmişlerdir. Aynı grubun benzer daha başka çalışmaları da bulunmaktadır. (Salem vd., 2005).

Farklı ligandlar ile dinükleer Cu(II) kompleksleri sentezi, kristal yapısı, spektroskopik, manyetik özellikleri ve DNA ya etkileri ya da bazı bakterilere karşı biyolojik aktiviteleri ile ilgili daha başka çalışmalar da bulunmaktadır (Dominguez-Vera vd., 1998; You ve Zhu 2004; Xu vd., 2005; Peralta vd., 2006; Wang ve Zheng, 2007; Chu ve Huang, 2007).

Pascu vd. (2004), 2,6-diformil-4-metil-fenol ve bazı diaminlerin kondensasyon reaksiyonuyla çeşitli Schiff bazı ligandları ve bunların dinükleer Cu(II) ve Cu(II)-Zn(II) komplekslerini sentezlemişler ve komplekslerin kristal yapısını incelemişlerdir.

Casellato vd. (2004), çeşitli halkalı Schiff bazı kompleksleri ve bunların mononükleer, homo ve heterodinükleer [(Cu(II), Ni(II) ve Co(II)] komplekslerini sentezlemişler ve özelliklerini incelemişlerdir. Zhan ve Yuan (1999), çeşitli makrohalkalı heteronükleer kompleksler sentezlemişler ve elektrokimyasal

davranışını incelemişlerdir. Bu tür bileşikler ile ilgili başka çalışma da Mohanta vd. (1998) tarafından yapılmıştır.

Bazı komplekslerin DNA ya etkisi, bazı bakterilere karşı biyolojik aktivitesi ile ilgili çalışmalar çeşitli ilaçların sentezi ve bazı hastalıkların tedavisi açısından önemlidir. Özellikle dinükleer Cu(II) kompleksleri ile bu tür çalışmalar bulunmaktadır. Ayrıca heteronükleer komplekslerle ilgili araştırmalar da iyi sonuçlar vermektedir. Schiff bazlarının polinükleer komplekslerinin biyokimyasal özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Sağlam vd., 2002 ve 2004; Mathur ve Tabassum, 2006)

Kong vd. (2002), makrosiklik ligandlar ve bunların çeşitli geçiş elementleri ile homo ve heteronükleer komplekslerini sentezlemiş ve potansiyometrik olarak kararlılık sabitlerini tespit etmişlerdir.

Schiff bazı veya farklı ligandlarla sentezlenmiş heteronükleer komplekslerin (Cu(II)-Cu(II), Cu(II)-Zn(II), Cu(II)-Mn(II) vb.) sentezi, çeşitli özellikleri ve karakterizasyonu ile ilgili farklı çalışmalar bulunmaktadır (Mukhopadhyay vd., 1998; Sanmartin vd., 2000; Liu vd., 2006)

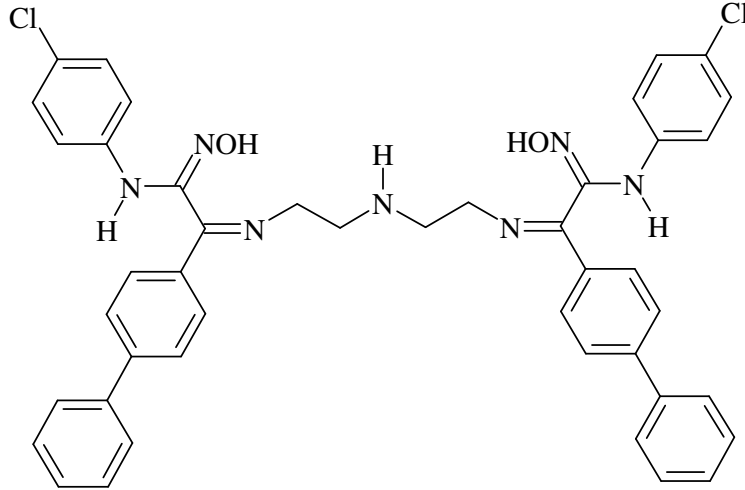
## **2.2. Çalışmanın Amacı**

Köprülü polinükleer ligandlar, çeşitli biyokimyasal ve endüstriyel işlemlerdeki bileşiklere yapısal benzerliklerinden dolayı son zamanlarda oldukça ilgi çekmektedir. Önemli biyolojik sistemler için model teşkil eden bu tür bileşiklerin elektron taşıma özellikleri vardır, yükseltgenme-indirgenme ve fotokimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılırlar. Bu tür ligandlar polinükleer kompleksler oluşturdukları zaman yapıları ve manyetik özellikleri tek merkezli komplekslerine göre oldukça farklılık göstermektedir. Çünkü polinükleer komplekslerde metal atomları birbirine yakın konumda olduklarından birbirleri ile etkileşmekte ve manyetik özellikleri değişmektedir. Literatürde benzer çalışmalar olmasına rağmen bizim sentezlemeyi planladığımız bileşiklere rastlanmamıştır. Bu çalışmanın amacı özellikle organik,

anorganik, analitik ve biyokimyada büyük önem sahip olan çeşitli alanlarda kullanılan bu tür ligand ve komplekslerin yenilerini sentezlemek ve bunların özelliklerini incelemektir.

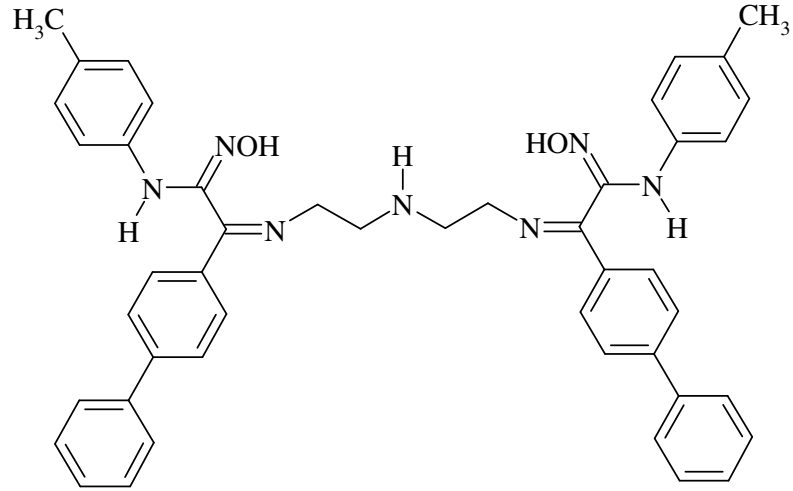
Bu çalışmada bifenilden çıkılarak Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4-(kloroasetil)bifenil ve bu bileşiğin kloroketoksimi olan 4-bifenilhidroksimoil klorür literatür bilgilerine göre sentezlenmiştir. Bu kloroketoksimin 4-kloroanilin, p-toluidin, 4-aminoasetofenon ve piroldin ile kondensasyon ürünleri de benzer literatürlerden faydalanarak sentezlenmiştir. Elde edilen bu dört ketoksimin dietilentriamin ve 1,3-propandiamin ile literatürde kaydına rastlanmayan sekiz yeni Schiff bazı sentezlenmiş ve sentezlenen bu ligandların öncelikle mononükleer Cu(II) kompleksleri oluşturulmuştur. Daha sonra ligandların mononükleer Cu(II) kompleksleri kullanılarak herbir ligandın homodi- ve trinükleer Cu(II) ve ayrıca heterodinükleer Cu-Mn ve Cu-Co kompleksi olmak üzere toplam otuziki adet kompleks elde edilmiştir. Sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik susseptibilite, molar iletkenlik,  $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR, FT-IR, ICP-OES, ve TG-DTG çalışmalarıyla aydınlatılmıştır.

Elde edilen Schiff bazlarının isimleri, açık ve kapalı formülleri aşağıda verilmiştir.

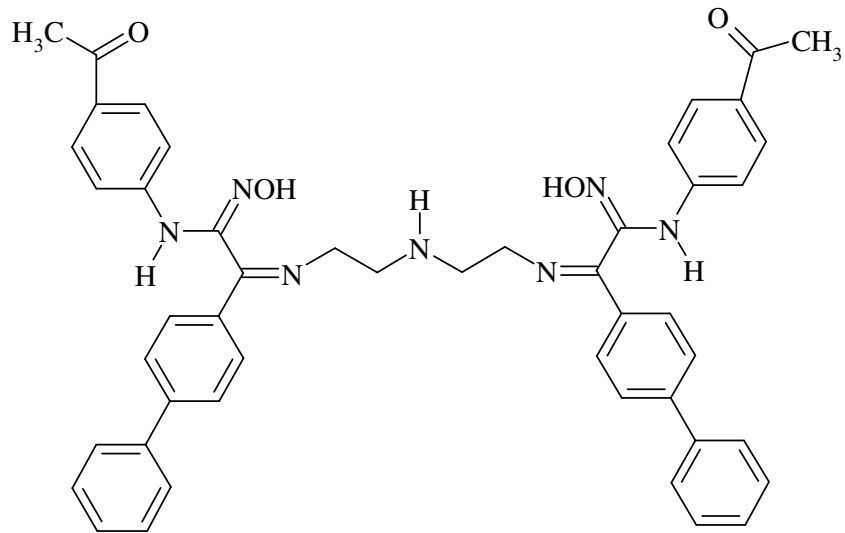


Şekil 2.1. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-dietilentriamin, H<sub>2</sub>KD, [C<sub>44</sub>H<sub>39</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

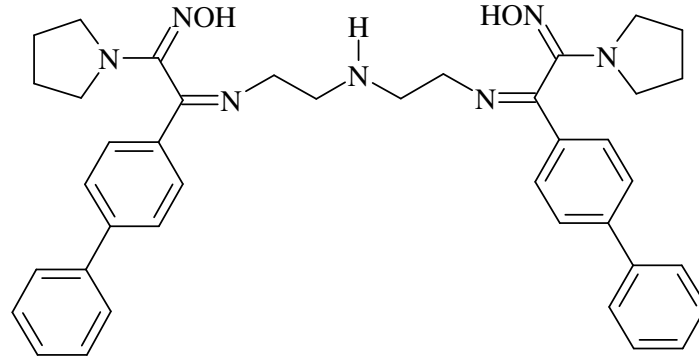




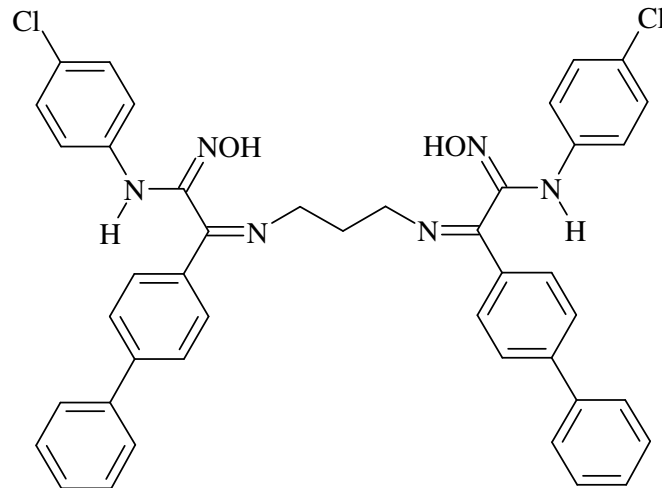
Şekil 2.2. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-  
dietilentriamin, H<sub>2</sub>TD, [C<sub>46</sub>H<sub>45</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>]



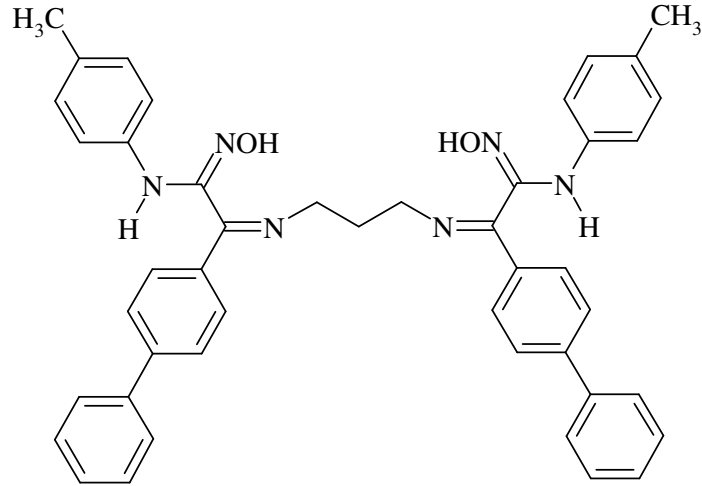
Şekil, 2.3. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-asetilanilino)-1-etiliden]-  
dietilentriamin H<sub>2</sub>AD [C<sub>48</sub>H<sub>45</sub>N<sub>7</sub>O<sub>4</sub>]



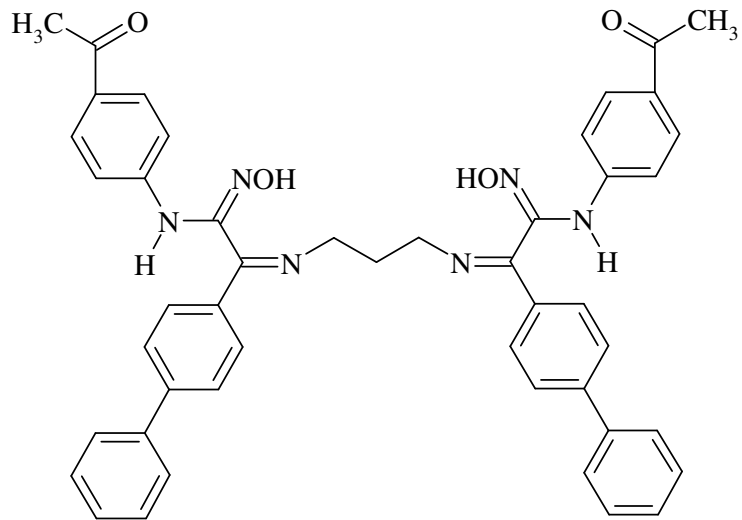
Şekil 2.4. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(1-pirolidino)-1-etiliden]-dietilentriamin, H<sub>2</sub>PD, [C<sub>40</sub>H<sub>45</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>]



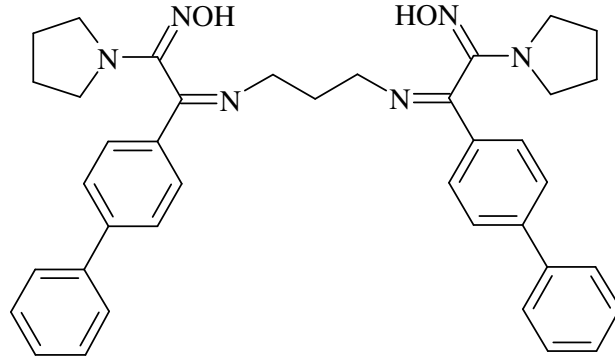
Şekil 2.5. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin, H<sub>2</sub>KP, [C<sub>43</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]



Şekil 2.6. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin, H<sub>2</sub>TP, [C<sub>45</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>]



Şekil 2.7. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-asetilanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin, H<sub>2</sub>AP, [C<sub>47</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>]



Şekil 2.8. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(1-pirolidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin, H<sub>2</sub>PP, [C<sub>39</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>]

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich gibi firmalardan temin edilmiştir. Deneylerde bifenil,  $AlCl_3$ , kloroasetilklorür, izopentilnitrit,  $NaClO_4$ , 4-kloroanilin, p-toluidin, 4-aminoasetofenon, piroolidin, dietilentriamin, 1,3-propandiamin, aseton, trietilamin,  $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ , 1,10-fenantrolin monohidrat, HCl, kloroform,  $CaCl_2$ , etil alkol, metil alkol, diklorometan,  $H_2SO_4$ , NaCl, dietileter, heksan ve  $NaHCO_3$  kullanılmıştır. Ayrıca gerekli olan bazı ara maddeler laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir.

#### 3.2. Kullanılan Aletler

$^1H$ - ve  $^{13}C$ -NMR Spektrometresi: Bruker DPX-400, 400 MHz High Performance Digital FT-NMR Spectrometer

TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı-ANKARA

IR Spektrofotometresi: Shimadzu IRPrestige-21 FT-IR

SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-İSPARTA

Termal Analiz: Perkin Elmer Diamond TGA Termal Analiz Cihazı

SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-İSPARTA

Elementel Analiz: LECO CHNS-932

SDÜ Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Arş. ve Uyg. Merkezi-İSPARTA

Manyetik Susseptibilite: Sherwood Scientific MX1 Model Gouy Terazisi

SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-İSPARTA

ICP-OES Spektrometresi: Perkin Elmer Optima 5300 DV ICP-OES

SDÜ Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Arş. ve Uyg. Merkezi-İSPARTA

İletkenlik Ölçümleri: Optic Ivymen System

SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-İSPARTA

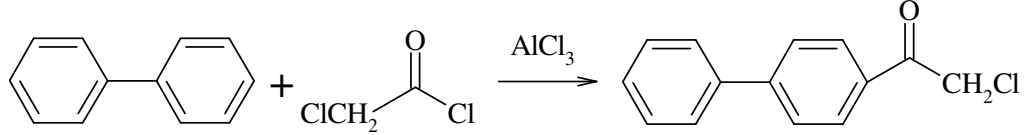
Erime Noktası Tayini: IA 9100 Electrothermal Digital Melting Point Apparatus

SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-İSPARTA

### 3.3. Deneysel Bölüm

#### 3.3.1. Oksimlerin Sentezi

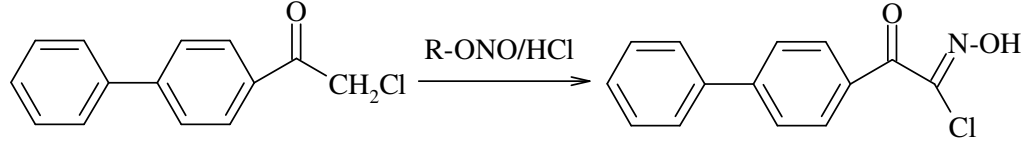
##### 3.3.1.1. 4-(Kloroasetil)bifenilin Sentezi



Bu madde literatürde belirtildiği gibi elde edilmiştir (Levin ve Hartung, 1942).

Üç boyunlu 250 mL'lik yuvarlak dipli bir balona 0,22 mol (29,33 g) AlCl<sub>3</sub> konulmuş; üzerine 0,2 mol (22,59 g; 15,93 mL) kloroasetil klorürün 50 mL diklormetandaki çözeltisi ilave edilmiştir. Bu karışım, tuz-buz banyosunda -10°C' ye soğutulmuş ve üzerine 40 mL diklormetanda çözünmüş 0,2 mol bifenil (30,84 g) 1-1,5 saatte damlatılmıştır. Bu sırada sıcaklığın -5°C'nin üzerine çıkmamasına dikkat edildi. Bu işlemden sonra karıştırmaya 5-6 saat devam edilmiştir. Oluşan kiremit renkli karışım bir gece bekletilmiş, daha sonra 300 g buz ve 10 mL derişik HCl üzerine karıştırılarak azar azar ilave edilmiştir. Oluşan madde süzölmüş ve çökeleğe yeterince kloroform eklenerek ürünün organik faza geçmesi sağlanmıştır. Su ve organik faz ayrılıp, organik faz pH 5 oluncaya kadar % 1'lik NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ile yıkanmıştır. Daha sonra CaCl<sub>2</sub> ile kurutulmuş ve çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılmıştır. Elde edilen açık sarı renkli katı madde, etil alkolden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırılmıştır.

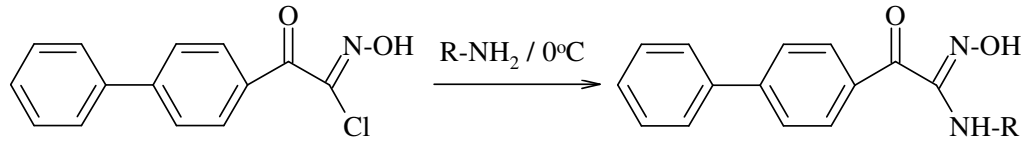
### 3.3.1.2. 1-(4-Fenilfenil)-2-kloro-2-hidroksiimino-1-etanon'un Sentezi



Bu madde literatürlerde belirtildiği gibi sentezlenmiştir (Levin ve Hartung, 1942; Karıpcin ve Arabalı, 2006).

Üç boyunlu yuvarlak dipli bir balona bir geri soğutucu, HCl giriş çıkışı sağlayan bir adaptör ve bir damlatma hunisi yerleştirilmiştir. Balona 20 mmol (4,61 g) 4-(kloroasetil)bifenil, 60 mL kloroformda çözülerek konulmuş; 0°C'ye soğutulan çözelti, manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak HCl gazı geçirilmiş ve 15 dakika kadar bu işleme devam edilerek balondaki karışımın HCl bakımından doygun olması sağlanmıştır. Daha sonra damlatma hunisine 10-15 mL kloroformda çözülmüş 22 mmol (2,58 g; 2,95 mL) izopentilnitrit yarım saatte damlatılmıştır. Damlatma sırasında kuru HCl gazı geçirilmeye devam edilmiştir. Daha sonra 3-4 saat daha gaz geçirmeye ve karıştırmaya devam edilmiş ve bu karışım, bir gece beklemeye bırakılmıştır. Ertesi gün çöken krem renkli madde süzülerek alınmış ve eter-hexan karışımından kristallendirilmiştir. Kristallendirilen madde daha sonra süzülüp, yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur.

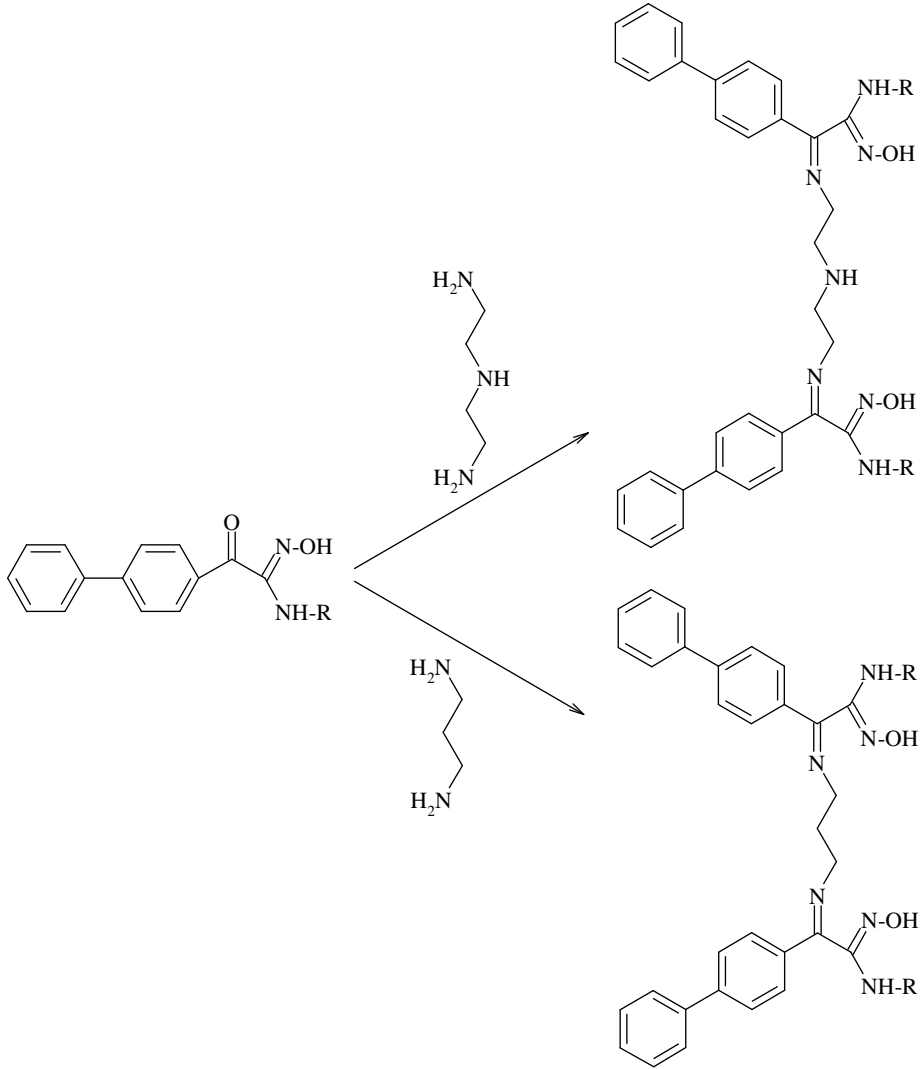
### 3.3.1.3. 1-(4-Fenilfenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon Türevlerinin Sentezi



1-(4-Fenilfenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevleri (ketoksimler) literatürde belirtildiği gibi elde edilmiştir (Karıpcin ve Arabalı, 2006)

15 mmol (3,89 g) 4-bifenilhidroksimoil klorür, 50 mL etanolde çözülüp, 0°C'nin altına kadar soğutulmuştur. Sonra, sıcaklığın 0°C'nin üzerine çıkmamasına dikkat edilerek, 30 mmol aminin (p-kloranilin, p-toluidin, 4-aminoasetofenon ve pirolidin) alkollü çözeltisi damla damla eklenmiştir. Ekleme ile hemen çökme olmuştur. Soğukta 2 saat, oda sıcaklığında 1 saat daha karıştırmaya devam edilmiş ve çöken madde süzöldükten sonra, sırasıyla %1'lik NaHCO<sub>3</sub>, su ve etil alkolle yıkanıp, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutulmuştur.

### 3.3.2. Ligandların [H<sub>2</sub>L] Sentezi





30 mmol 1-(4-fenilfenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevi 25 mL etil alkolde çözülmüş ve üzerine 15 mmol diamin (1,55 g; 1,62 mL dietilentriamin ve 1,11 g; 1,25 mL 1,3-propandiamin) ilave edilmiştir. Karışım oda sıcaklığında bir saat karıştırıldıktan sonra meydana gelen çökelek süzülerek ayrılmıştır. Çökeleğin oluşmadığı durumlarda ise bir miktar su ile çökme sağlanmıştır. Elde edilen çökelek dietileter ile yıkayıp P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutulmuştur.

### **3.3.3. Komplekslerin Sentezi**

#### **3.3.3.1. Mononükleer Cu(II) Komplekslerinin [CuH<sub>2</sub>L] Sentezi**

1 mmol (0,37 g) Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 10 mL asetonda çözülmüş ve elde edilen bu çözelti yine 10 mL asetonda çözülmüş olan 1 mmol liganda ilave edilmiş ve karışım geri soğutucu altında 1 saat kaynatılmıştır. Çözelti evaporatör ile konsantre edilmiş ve oluşan yağimsı ürün saflaştırılmadan kullanılmıştır.

#### **3.3.3.2. Homodinükleer Cu(II) Komplekslerinin [Cu(L)Cu(phen)<sub>2</sub>] Sentezi**

1 mmol mononükleer bakır kompleksi 20 mL asetonda çözülmüş ve üzerine 1 mmol (0,1 g; 0,14 mL) trietilamin ilave edilmiştir. Elde edilen karışım 30 dakika karıştırılmıştır. Karışımın üzerine daha sonra ayrı ayrı 10'ar mL asetonda çözülmüş olarak hazırlanmış 1 mmol (0,37 g) Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ve 2 mmol (0,4 g) 1,10-fenantrolin monohidrat çözeltileri ilave edilmiştir. Daha sonra karışım 3 saat geri soğutucu altında kaynatılmış, meydana gelen ürün süzülmüş ve su, metil alkol ve dietileter ile yıkayıp P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutulmuştur.

#### **3.3.3.3. Heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) Komplekslerinin [Cu(L)Mn(phen)<sub>2</sub>] Sentezi**

1 mmol mononükleer bakır kompleksi 20 mL metil alkolde çözülmüş ve üzerine 1 mmol (0,1 g; 0,14 mL) trietilamin ilave edilmiştir. Elde edilen karışım 30 dakika karıştırılmıştır. Karışımın üzerine daha sonra ayrı ayrı 10'ar mL metil alkolde

çözülerek hazırlanmış 1 mmol (0,25 g)  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve 2 mmol (0,4 g) 1,10-fenantrolin monohidrat çözeltileri ilave edilmiştir. Ardından karışıma 1 mmol (0,12 g)  $\text{NaClO}_4$  eklenmiştir. Daha sonra karışım 3 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Meydana gelen ürün süzölmüş ve su, metil alkol ve dietileter ile yıkayıp  $\text{P}_2\text{O}_5$  üzerinde kurutulmuştur.

#### **3.3.3.4. Heterodinökleer Cu(II)-Co(II) Komplekslerinin $[\text{Cu}(\text{L})\text{Co}(\text{phen})_2]$ Sentezi**

1 mmol mononökleer bakır kompleksi 20 mL metil alkolde çözülmüş ve üzerine 1 mmol (0,1 g; 0,14 mL) trietilamin ilave edilmiştir. Elde edilen karışım 30 dakika karıştırılmıştır. Karışımın üzerine daha sonra ayrı ayrı 10'ar mL metil alkolde çözölmek üzere hazırlanmış 1 mmol (0,25 g)  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve 2 mmol (0,4 g) 1,10-fenantrolin monohidrat çözeltileri ilave edilmiştir. Ardından karışıma 1 mmol (0,12 g)  $\text{NaClO}_4$  eklenmiştir. Daha sonra karışım 3 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Meydana gelen ürün süzölmüş ve su, metil alkol ve dietileter ile yıkayıp  $\text{P}_2\text{O}_5$  üzerinde kurutulmuştur.

#### **3.3.3.5. Homotrinnökleer Cu(II) Komplekslerinin $[\text{Cu}_3(\text{L})_2]$ Sentezi**

1 mmol mononökleer bakır kompleksi alınmış ve 20 mL asetona çözüldükten sonra üzerine 1 mmol (0,1 g; 0,14 mL) trietilamin ve 0,5 mmol (0,19 g)  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ilave edilmiştir. Elde edilen karışım geri soğutucu altında 2 saat kaynatılmıştır. Daha sonra çözeltili sıcak olarak süzölmüş ve süzöntü yavaşça konsantre edilmiştir. Çöken katı madde süzölmüş ve dietileter ile yıkayıp  $\text{P}_2\text{O}_5$  üzerinde kurutulmuştur.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde, sentezlenen ligandların ve bunların homodi-, trinükleer Cu(II), heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) ve Cu(II)-Co(II) komplekslerinin renk, verim, erime noktası, manyetik susseptibilite, iletkenlik değerleri ile hesaplanan-bulunan elementel analiz sonuçları ile birlikte FT-IR spektrumlarında gözlenen karakteristik IR değerleri verilmiştir.

Sentezlenen ligandların ve komplekslerin <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR spektrumları ve TG-DTG diyagramları ise Ek 1, Ek 2, Ek 3 ve Ek 4'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Ligandların ve bunların metal komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve element analiz sonuçları

Bileşikler	$\mu_{\text{eff}}$ (B.M.)	İletkenlik ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )	Renk	E.N. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Verim (%)	Hesaplanan(Bulunan) %					
						C	H	N	Metal		
									Cu	Mn	Co
[C <sub>44</sub> H <sub>39</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] H <sub>2</sub> KD	-	-	Açık Sarı	180	93	68,75 (68,63)	5,11 (5,36)	12,75 (12,56)	-	-	-
[C <sub>68</sub> H <sub>55</sub> N <sub>11</sub> O <sub>11</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ] [Cu(KD)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	1,75	182	Kahverengi	217*	52	55,52 (55,24)	3,77 (3,56)	10,47 (10,68)	8,64 (8,75)	-	-
[C <sub>68</sub> H <sub>55</sub> N <sub>11</sub> O <sub>11</sub> CuMnCl <sub>4</sub> ] [Cu(KD)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3,64	167	Kahverengi	260*	40	55,84 (55,96)	3,79 (3,71)	10,53 (10,48)	4,34 (4,56)	3,76 (3,53)	-
[C <sub>68</sub> H <sub>55</sub> N <sub>11</sub> O <sub>11</sub> CuCoCl <sub>4</sub> ] [Cu(KD)Co(phen) <sub>2</sub> ]	2,49	173	Yeşil	234*	53	55,69 (55,45)	3,78 (3,67)	10,51 (10,67)	4,33 (4,40)	-	4,02 (4,27)
[C <sub>88</sub> H <sub>78</sub> N <sub>14</sub> O <sub>14</sub> Cu <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> ] [Cu <sub>3</sub> (KD) <sub>2</sub> ]	1,86	186	Kahverengi	204*	45	53,95 (53,76)	4,01 (4,17)	10,01 (10,24)	9,73 (9,57)	-	-
[C <sub>46</sub> H <sub>45</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ] H <sub>2</sub> TD	-	-	Açık Sarı	164	82	75,90 (75,75)	6,23 (6,38)	13,47 (13,61)	-	-	-
[C <sub>70</sub> H <sub>61</sub> N <sub>11</sub> O <sub>11</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu(TD)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	1,82	181	Yeşil	202*	65	58,78 (58,67)	4,30 (4,12)	10,77 (10,74)	8,88 (8,65)	-	-

Çizelge 4.1. (devam)

Bileşikler	$\mu_{\text{eff}}$ (B.M.)	İletkenlik ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )	Renk	E.N. (°C)	Verim (%)	Hesaplanan(Bulunan) %					
						C	H	N	Metal		
									Cu	Mn	Co
[C <sub>70</sub> H <sub>61</sub> N <sub>11</sub> O <sub>11</sub> CuMnCl <sub>2</sub> ] [Cu(TD)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3,72	163	Yeşil	>300	48	59,14 (59,27)	4,32 (4,20)	10,84 (10,63)	4,47 (4,62)	3,86 (3,67)	-
[C <sub>70</sub> H <sub>61</sub> N <sub>11</sub> O <sub>11</sub> CuCoCl <sub>2</sub> ] [Cu(TD)Co(phen) <sub>2</sub> ]	2,40	155	Yeşil	198*	75	58,97 (58,71)	4,31 (4,49)	10,81 (10,94)	4,46 (4,63)	-	4,13 (4,36)
[C <sub>92</sub> H <sub>90</sub> N <sub>14</sub> O <sub>14</sub> Cu <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu <sub>3</sub> (TD) <sub>2</sub> ]	1,92	184	Yeşil	205*	43	58,86 (58,75)	4,83 (4,74)	10,45 (10,35)	10,15 (10,47)	-	-
[C <sub>48</sub> H <sub>45</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub> ] H <sub>2</sub> AD	-	-	Sarı	143	87	73,54 (73,48)	5,79 (5,65)	12,51 (12,42)	-	-	-
[C <sub>72</sub> H <sub>61</sub> N <sub>11</sub> O <sub>13</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu(AD)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	1,83	166	Siyah	270*	51	58,18 (58,32)	4,14 (4,37)	10,37 (10,58)	8,55 (8,63)	-	-
[C <sub>72</sub> H <sub>61</sub> N <sub>11</sub> O <sub>13</sub> CuMnCl <sub>2</sub> ] [Cu(AD)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3,92	181	Kahverengi	175*	58	58,52 (58,40)	4,16 (4,24)	10,43 (10,36)	4,30 (4,47)	3,72 (3,85)	-
[C <sub>72</sub> H <sub>61</sub> N <sub>11</sub> O <sub>13</sub> CuCoCl <sub>2</sub> ] [Cu(AD)Co(phen) <sub>2</sub> ]	2,12	178	Yeşil	240*	75	58,36 (58,28)	4,15 (4,18)	10,40 (10,24)	4,29 (4,42)	-	3,98 (3,75)

Çizelge 4.1. (devam)

Bileşikler	$\mu_{\text{eff}}$ (B.M.)	İletkenlik ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )	Renk	E.N. (°C)	Verim (%)	Hesaplanan(Bulunan) %					
						C	H	N	Metal		
									Cu	Mn	Co
[C <sub>96</sub> H <sub>90</sub> N <sub>14</sub> O <sub>18</sub> Cu <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu <sub>3</sub> (AD) <sub>2</sub> ]	2,20	169	Kahverengi	210*	49	57,96 (57,81)	4,56 (4,67)	9,86 (9,75)	9,58 (9,39)	-	-
[C <sub>40</sub> H <sub>45</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ] H <sub>2</sub> PD	-	-	Kahverengi	63	45	73,26 (73,12)	6,92 (6,86)	14,95 (14,84)	-	-	-
[C <sub>64</sub> H <sub>61</sub> N <sub>11</sub> O <sub>11</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu(PD)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	1,81	185	Yeşil	222*	58	56,60 (56,79)	4,53 (4,45)	11,34 (11,23)	9,36 (9,52)	-	-
[C <sub>64</sub> H <sub>61</sub> N <sub>11</sub> O <sub>11</sub> CuMnCl <sub>2</sub> ] [Cu(PD)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3,47	165	Yeşil	>300	65	56,96 (56,78)	4,56 (4,69)	11,42 (11,53)	4,71 (4,86)	4,07 (4,36)	-
[C <sub>64</sub> H <sub>61</sub> N <sub>11</sub> O <sub>11</sub> CuCoCl <sub>2</sub> ] [Cu(PD)Co(phen) <sub>2</sub> ]	2,76	182	Yeşil	242*	59	56,79 (56,57)	4,54 (4,51)	11,38 (11,25)	4,69 (4,73)	-	4,35 (4,41)
[C <sub>80</sub> H <sub>90</sub> N <sub>14</sub> O <sub>14</sub> Cu <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu <sub>3</sub> (PD) <sub>2</sub> ]	2,16	187	Yeşil	220*	52	55,44 (55,21)	5,23 (5,35)	11,31 (11,52)	11,00 (11,26)	-	-
[C <sub>43</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] H <sub>2</sub> KP	-	-	Açık Sarı	198	96	69,82 (69,95)	4,91 (4,73)	11,36 (11,38)	-	-	-

Çizelge 4.1. (devam)

Bileşikler	$\mu_{\text{eff}}$ (B.M.)	İletkenlik ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )	Renk	E.N. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Verim (%)	Hesaplanan(Bulunan) %					
						C	H	N	Metal		
									Cu	Mn	Co
[C <sub>67</sub> H <sub>52</sub> N <sub>10</sub> O <sub>11</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ] [Cu(KP)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	1,85	154	Kahverengi	204*	53	55,80 (55,71)	3,63 (3,54)	9,71 (9,86)	8,81 (8,64)	-	-
[C <sub>67</sub> H <sub>52</sub> N <sub>10</sub> O <sub>11</sub> CuMnCl <sub>4</sub> ] [Cu(KP)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3,50	168	Kahverengi	250*	46	56,14 (56,38)	3,66 (3,51)	9,77 (9,56)	4,43 (4,56)	3,83 (3,96)	-
[C <sub>67</sub> H <sub>52</sub> N <sub>10</sub> O <sub>11</sub> CuCoCl <sub>4</sub> ] [Cu(KP)Co(phen) <sub>2</sub> ]	2,79	186	Yeşil	233*	47	55,98 (55,74)	3,65 (3,57)	9,74 (9,83)	4,42 (4,23)	-	4,10 (4,25)
[C <sub>86</sub> H <sub>72</sub> N <sub>12</sub> O <sub>14</sub> Cu <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> ] [Cu <sub>3</sub> (KP) <sub>2</sub> ]	1,97	171	Kahverengi	138*	61	54,34 (54,58)	3,82 (3,68)	8,84 (8,71)	10,03 (10,37)	-	-
[C <sub>45</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ] H <sub>2</sub> TP	-	-	Açık Sarı	178	91	77,34 (77,52)	6,06 (6,24)	12,03 (12,18)	-	-	-
[C <sub>69</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> O <sub>11</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu(TP)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	1,78	164	Yeşil	198*	69	59,14 (59,45)	4,17 (4,36)	10,00 (10,26)	9,07 (9,28)	-	-
[C <sub>69</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> O <sub>11</sub> CuMnCl <sub>2</sub> ] [Cu(TP)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3,63	183	Kahverengi	>300	43	59,51 (59,67)	4,20 (4,39)	10,06 (10,02)	4,56 (4,63)	3,94 (3,76)	-

Çizelge 4.1. (devam)

Bileşikler	$\mu_{\text{eff}}$ (B.M.)	İletkenlik ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )	Renk	E.N. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Verim (%)	Hesaplanan(Bulunan) %					
						C	H	N	Metal		
									Cu	Mn	Co
[C <sub>69</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> O <sub>11</sub> CuCoCl <sub>2</sub> ] [Cu(TP)Co(phen) <sub>2</sub> ]	3,14	152	Kahverengi	245*	56	59,34 (59,59)	4,19 (4,36)	10,03 (10,36)	4,55 (4,69)	-	4,22 (4,25)
[C <sub>90</sub> H <sub>84</sub> N <sub>12</sub> O <sub>14</sub> Cu <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu <sub>3</sub> (TP) <sub>2</sub> ]	1,98	167	Yeşil	187*	47	59,42 (59,51)	4,65 (4,41)	9,24 (9,47)	10,48 (10,27)	-	-
[C <sub>47</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ] H <sub>2</sub> AP	-	-	Sarı	135	75	74,78 (74,52)	5,61 (5,79)	11,13 (11,28)	-	-	-
[C <sub>71</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> O <sub>13</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu(AP)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	1,94	190	Yeşil	216*	40	58,52 (58,86)	4,01 (4,35)	9,61 (9,67)	8,72 (8,94)	-	-
[C <sub>71</sub> H <sub>60</sub> N <sub>10</sub> O <sub>14</sub> CuMnCl <sub>2</sub> ] [Cu(AP)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3,83	184	Kahverengi	178*	57	58,14 (58,37)	4,09 (4,28)	9,55 (9,67)	4,33 (4,46)	3,74 (3,83)	-
[C <sub>71</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> O <sub>13</sub> CuCoCl <sub>2</sub> ] [Cu(AP)Co(phen) <sub>2</sub> ]	2,10	186	Yeşil	237*	73	58,70 (58,54)	4,02 (4,13)	9,64 (9,52)	4,37 (4,52)	-	4,06 (4,17)
[C <sub>94</sub> H <sub>84</sub> N <sub>12</sub> O <sub>18</sub> Cu <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu <sub>3</sub> (AP) <sub>2</sub> ]	2,18	161	Kahverengi	218*	68	58,46 (58,63)	4,38 (4,16)	8,70 (8,94)	9,87 (9,64)	-	-



Çizelge 4.1. (devam)

Bileşikler	$\mu_{\text{eff}}$ (B.M.)	İletkenlik ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )	Renk	E.N. (°C)	Verim (%)	Hesaplanan(Bulunan) %					
						C	H	N	Metal		
									Cu	Mn	Co
[C <sub>39</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ] H <sub>2</sub> PP	-	-	Sarı	78	52	74,73 (74,96)	6,75 (6,76)	13,41 (13,58)	-	-	-
[C <sub>63</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> O <sub>11</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu(PP)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	1,82	173	Yeşil	221	65*	56,93 (56,68)	4,40 (4,27)	10,54 (10,46)	9,56 (9,74)	-	-
[C <sub>63</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> O <sub>11</sub> CuMnCl <sub>2</sub> ] [Cu(PP)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3,42	178	Yeşil	182	45*	57,30 (57,47)	4,43 (4,58)	10,61 (10,79)	4,81 (4,96)	4,16 (4,28)	-
[C <sub>63</sub> H <sub>60</sub> N <sub>10</sub> O <sub>12</sub> CuCoCl <sub>2</sub> ] [Cu(PP)Co(phen) <sub>2</sub> ]	3,38	186	Sarı	209	67*	56,36 (56,10)	4,50 (4,26)	10,43 (10,57)	4,73 (4,56)	-	4,39 (4,52)
[C <sub>78</sub> H <sub>86</sub> N <sub>12</sub> O <sub>15</sub> Cu <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu <sub>3</sub> (PP) <sub>2</sub> ]	1,98	164	Yeşil	215	72*	55,33 (55,51)	5,12 (5,32)	9,93 (9,74)	11,26 (11,41)	-	-

\* Bozunma noktası

Çizelge 4.2. Ligandların ve bunların metal komplekslerinin karakteristik IR değerleri (cm<sup>-1</sup>)

Bileşikler	O-H	N-H	C=N <sub>(imin)</sub>	C=N <sub>(oksim)</sub>	N-O	C-N	ClO <sub>4</sub>	M-O	M-N
[C <sub>44</sub> H <sub>39</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] H <sub>2</sub> KD	3367s	3389s	1649s	1601s	1364m	1503s	-		-
[C <sub>68</sub> H <sub>55</sub> N <sub>11</sub> O <sub>11</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ] [Cu(KD)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	3502b	3387s	1645s	1598s	1404m	1485s	1089s, 1180w 626w	536w	428w
[C <sub>68</sub> H <sub>55</sub> N <sub>11</sub> O <sub>11</sub> CuMnCl <sub>4</sub> ] [Cu(KD)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3508b	3387s	1639s	1568m	1400m	1481m	1083w, 1180w 617w	516w	418w
[C <sub>68</sub> H <sub>55</sub> N <sub>11</sub> O <sub>11</sub> CuCoCl <sub>4</sub> ] [Cu(KD)Co(phen) <sub>2</sub> ]	3547b	3387m	1645m	1598w	1425m	1514m	1089s, 1161w 626w	513w	428w
[C <sub>88</sub> H <sub>78</sub> N <sub>14</sub> O <sub>14</sub> Cu <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> ] [Cu <sub>3</sub> (KD) <sub>2</sub> ]	3523b	3385s	1644s	1598s	1404m	1487s	1089m, 1186m 618w	526w	418w
[C <sub>46</sub> H <sub>45</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ] H <sub>2</sub> TD	3230b	3383m	1665s	1602s	1377m	1518s	-		-
[C <sub>70</sub> H <sub>61</sub> N <sub>11</sub> O <sub>11</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu(TD)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	3516b	3327s	1649s	1600m	1398m	1506s	1107s, 1145w 626w	516w	424w
[C <sub>70</sub> H <sub>61</sub> N <sub>11</sub> O <sub>11</sub> CuMnCl <sub>2</sub> ] [Cu(TD)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3508b	3313s	1649s	1600m	1427m	1516m	1109s, 1145m 626w	527w	426w

Çizelge 4.2. (devam)

<b>Bileşikler</b>	<b>O-H</b>	<b>N-H</b>	<b>C=N<sub>imin</sub></b>	<b>C=N<sub>oksim</sub></b>	<b>N-O</b>	<b>C-N</b>	<b>ClO<sub>4</sub></b>	<b>M-O</b>	<b>M-N</b>
[C <sub>70</sub> H <sub>61</sub> N <sub>11</sub> O <sub>11</sub> CuCoCl <sub>2</sub> ] [Cu(TD)Co(phen) <sub>2</sub> ]	3566b	3396m	1654s	1602w	1431m	1516m	1089s, 1166m 626w	507w	437
[C <sub>92</sub> H <sub>90</sub> N <sub>14</sub> O <sub>14</sub> Cu <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu <sub>3</sub> (TD) <sub>2</sub> ]	3529b	3332m	1654s	1598s	1408m	1506s	1106s, 1187m 626w	507w	416w
[C <sub>48</sub> H <sub>45</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub> ] H <sub>2</sub> AD	3292b	3358m	1668s	1597s	1359m	1520m	-		-
[C <sub>72</sub> H <sub>61</sub> N <sub>11</sub> O <sub>13</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu(AD)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	3500b	3325w	1672s	1598s	1417m	1502s	1099m, 1180m 621w	526w	435w
[C <sub>72</sub> H <sub>61</sub> N <sub>11</sub> O <sub>13</sub> CuMnCl <sub>2</sub> ] [Cu(AD)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3527b	3321w	1658s	1591s	1421m	1508s	1091s, 1178m 621w	513w	426w
[C <sub>72</sub> H <sub>61</sub> N <sub>11</sub> O <sub>13</sub> CuCoCl <sub>2</sub> ] [Cu(AD)Co(phen) <sub>2</sub> ]	3585b	3396m	1658m	1593m	1427m	1516m	1095s, 1176w 626w	516w	428w
[C <sub>96</sub> H <sub>90</sub> N <sub>14</sub> O <sub>18</sub> Cu <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu <sub>3</sub> (AD) <sub>2</sub> ]	3523b	3329m	1668s	1598s	1409m	1508s	1099s, 1178m 626w	522w	435w
[C <sub>40</sub> H <sub>45</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ] H <sub>2</sub> PD	3207b	3367m	1670m	1604s	1435s	1489m	-		-

Çizelge 4.2. (devam)

<b>Bileşikler</b>	<b>O-H</b>	<b>N-H</b>	<b>C=N<sub>imin</sub></b>	<b>C=N<sub>oksim</sub></b>	<b>N-O</b>	<b>C-N</b>	<b>ClO<sub>4</sub></b>	<b>M-O</b>	<b>M-N</b>
[C <sub>64</sub> H <sub>61</sub> N <sub>11</sub> O <sub>11</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu(PD)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	3547b	3358w	1668w	1597s	1429m	1485w	1095s, 1182w 626w	507w	418w
[C <sub>64</sub> H <sub>61</sub> N <sub>11</sub> O <sub>11</sub> CuMnCl <sub>2</sub> ] [Cu(PD)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3566b	3387m	1649w	1583w	1427m	1516m	1091s, 1159m 626w	516w	426w
[C <sub>64</sub> H <sub>61</sub> N <sub>11</sub> O <sub>11</sub> CuCoCl <sub>2</sub> ] [Cu(PD)Co(phen) <sub>2</sub> ]	3582b	3387w	1649w	1597m	1423m	1512m	1089s, 1161w 626w	513w	428w
[C <sub>80</sub> H <sub>90</sub> N <sub>14</sub> O <sub>14</sub> Cu <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu <sub>3</sub> (PD) <sub>2</sub> ]	3556b	3331w	1635w	1593s,	1431s	1519m	1093s, 1151m 626w	507w	432w
[C <sub>43</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] H <sub>2</sub> KP	3219b	3379m	1664s	1600s	1379m	1516s	-		-
[C <sub>67</sub> H <sub>52</sub> N <sub>10</sub> O <sub>11</sub> CuCoCl <sub>4</sub> ] [Cu(KP)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	3519b	3331m	1654s	1598s	1404m	1487s	1089s, 1188w 626w	526w	418w
[C <sub>67</sub> H <sub>52</sub> N <sub>10</sub> O <sub>11</sub> CuMnCl <sub>4</sub> ] [Cu(KP)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3516b	3389s	1639s	1568s	1401m	1483m	1086s, 1146m 621w	513w	418w
[C <sub>67</sub> H <sub>52</sub> N <sub>10</sub> O <sub>11</sub> CuCoCl <sub>4</sub> ] [Cu(KP)Co(phen) <sub>2</sub> ]	3560b	3377w	1645w	1597w	1427m	1517m	1083s, 1167w 626w	513w	422w

Çizelge 4.2. (devam)

<b>Bileşikler</b>	<b>O-H</b>	<b>N-H</b>	<b>C=N<sub>imin</sub></b>	<b>C=N<sub>oksim</sub></b>	<b>N-O</b>	<b>C-N</b>	<b>ClO<sub>4</sub></b>	<b>M-O</b>	<b>M-N</b>
[C <sub>86</sub> H <sub>72</sub> N <sub>12</sub> O <sub>14</sub> Cu <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> ] [Cu <sub>3</sub> (KP) <sub>2</sub> ]	3509b	3334m	1664m	1598s	1409m	1487s	1089s, 1190m 626w	532w	418w
[C <sub>45</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ] H <sub>2</sub> TP	3234b	3377m	1667s	1601s	1375m	1517s	-		-
[C <sub>69</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> O <sub>11</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu(TP)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	3508b	3317m	1649s	1600s	1398m	1516s	1109s, 1145w 626w	522w	419w
[C <sub>69</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> O <sub>11</sub> CuMnCl <sub>2</sub> ] [Cu(TP)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3509b	3367w	1654w	1592w	1424s	1515s	1096s, 1146w 626s	513s	418w
[C <sub>69</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> O <sub>11</sub> CuCoCl <sub>2</sub> ] [Cu(TP)Co(phen) <sub>2</sub> ]	3576b	3397w	1645w	1593m	1431m	1521m	1089s, 1161w 626w	516w	418w
[C <sub>90</sub> H <sub>84</sub> N <sub>12</sub> O <sub>14</sub> Cu <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu <sub>3</sub> (TP) <sub>2</sub> ]	3502b	3334m	1654s	1598s	1406s	1506s	1109s, 1188w 626w	513w	418w
[C <sub>47</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ] H <sub>2</sub> AP	3292b	3377w	1668m	1597s	1359m	1525m	-		-
[C <sub>71</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> O <sub>13</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu(AP)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	3533b	3373m	1629w	1589m	1433s	1519s	1097s, 1176m 626s	493w	430w

Çizelge 4.2. (devam)

Bileşikler	O-H	N-H	C=N <sub>imin</sub>	C=N <sub>oksim</sub>	N-O	C-N	ClO <sub>4</sub>	M-O	M-N
[C <sub>71</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> O <sub>13</sub> CuMnCl <sub>2</sub> ] [Cu(AP)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3547b	3340w	1653s	1593s	1419m	1504s	1093s, 1176m 626w	507w	418w
[C <sub>71</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> O <sub>13</sub> CuCoCl <sub>2</sub> ] [Cu(AP)Co(phen) <sub>2</sub> ]	3578b	3377m	1654m	1593m	1426m	1516m	1089s, 1180w 621w	513w	432w
[C <sub>94</sub> H <sub>84</sub> N <sub>12</sub> O <sub>18</sub> Cu <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu <sub>3</sub> (AP) <sub>2</sub> ]	3537b	3321m	1666s	1595s	1413m	1506s	1095s, 1180m 626w	526w	426w
[C <sub>39</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ] H <sub>2</sub> PP	3201b	-	1660w	1606s	1450s	1483m	-		-
[C <sub>63</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> O <sub>11</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu(PP)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	3548b	-	1658w	1595s	1429m	1516m	1095s, 1180w 626w	507w	418w
[C <sub>63</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> O <sub>11</sub> CuMnCl <sub>2</sub> ] [Cu(PP)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	3556b	-	1649w	1585m	1427s	1517s	1093s, 1153m 626m	513w	428w
[C <sub>63</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> O <sub>11</sub> CuCoCl <sub>2</sub> ] [Cu(PP)Co(phen) <sub>2</sub> ]	3593b	-	1649w	1597m	1427m	1516m	1095s, 1166m 626w	507w	428w
[C <sub>78</sub> H <sub>84</sub> N <sub>12</sub> O <sub>14</sub> Cu <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cu <sub>3</sub> (PP) <sub>2</sub> ]	3547b	-	1649w	1593s	1406m	1496w	1097s, 1180w 626w	509w	420w

s:strong, m:medium, w:weak, b:broad

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada esas çıkış maddesi olarak kullanılan 4-(kloroasetil)bifenil, bifenilin Friedel-Crafts reaksiyonuna göre  $AlCl_3$  katalizörlüğünde kloroasetil klörür ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Bu ketonun alkil nitrit ile asidik ortamdaki reaksiyonundan literatürde mevcut olan 1-(4-fenilfenil)-2-kloro-2-hidroksiimino-1-etanon (kloroketoksim) literatürde belirtildiği gibi elde edilmiş ve erime noktası literatürde verildiği gibi  $124-126^\circ C$  bulunmuştur (Levin ve Hartung, 1942).

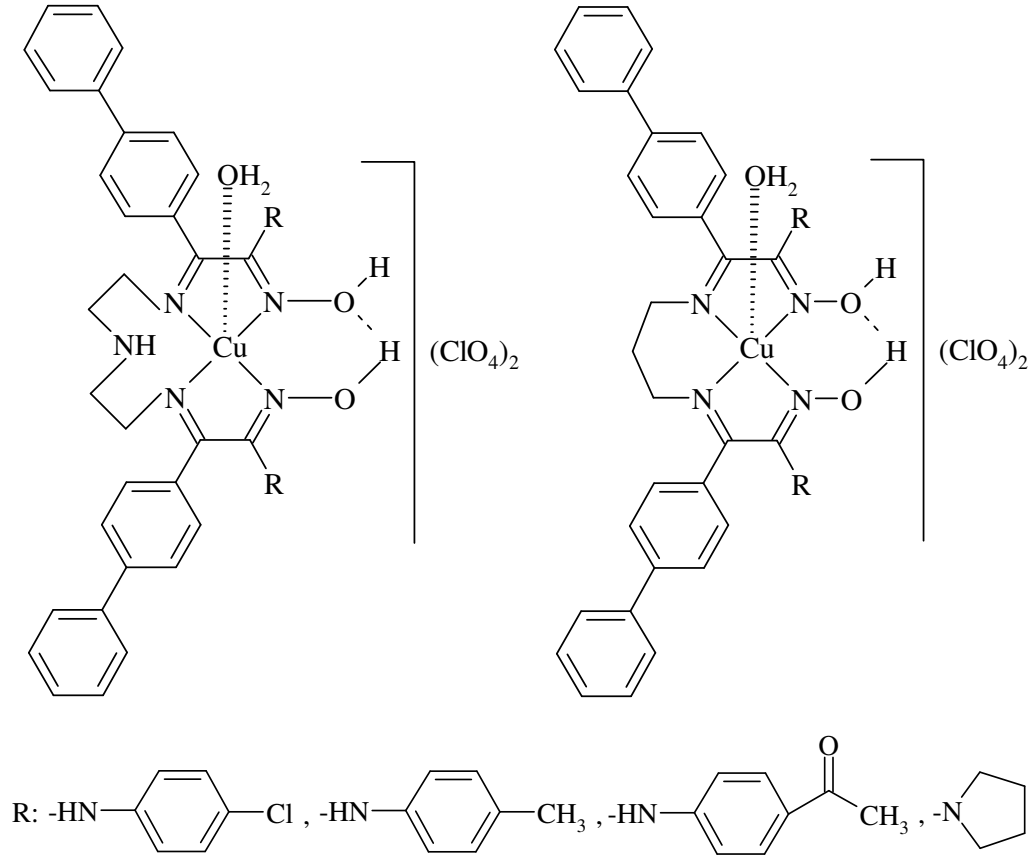
1-(4-Fenilfenil)-2-kloro-2-hidroksiimino-1-etanonun  $0^\circ C$ 'nin altında etil alkollü ortamda p-kloroanilin, p-toluidin, 4-aminoasetofenon ve pirolidinle reaksiyonu sonucu 1-(4-fenilfenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevleri (ketoksimler) sentezlenmiştir ve bu bileşiklerin erime noktaları literatürde belirtildiği gibi sırasıyla  $168, 144, 144$  ve  $131^\circ C$  olarak tespit edilmiştir (Karipcin ve Arabalı, 2006).

1-(4-Fenilfenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevlerinin etil alkollü ortamda oda sıcaklığında dietilentriamin ve 1,3-diaminopropan ile vermiş olduğu kondensasyon reaksiyonları sonucu literatürde kaydına rastlanmayan sekiz farklı Schiff bazı ligandı sentezlenmiştir. Sentezlenen ligandların yapıları  $^1H$ - ve  $^{13}C$ -NMR, FT-IR, TG-DTG teknikleri ve elementel analiz ölçümleriyle aydınlatılmıştır.

İminooksimli ligandlara asetonda çözülmüş  $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  tuzu ilave edilerek ligandların mononükleer  $Cu(II)$  kompleksleri yağimsı bir ürün olarak elde edilmiştir (Şekil 5.1). Sentezlenen bu kompleksler çeşitli çözücülerle kristallendirilmeye çalışılmış ancak katı bir madde elde edilemediği için bu mononükleer  $Cu(II)$  kompleksler saflaştırılmadan polinükleer komplekslerin sentezine geçilmiştir.

Mononükleer komplekslerin  $Cu(II)$  perklorat,  $Mn(II)$  veya  $Co(II)$  asetat tuzları ve 1,10-fenantrolinle reaksiyonu sonucu homodi- ve trinükleer  $Cu(II)$  ve ayrıca heterodinükleer  $Cu-Mn$  ve  $Cu-Co$  kompleksleri sentezlenmiş ve komplekslerin yapıları FT-IR, ICP-OES, elementel analiz teknikleri, manyetik susseptibilite ve

iletkenlik ölçümleriyle aydınlatılmıştır. Ayrıca bu kompleksler arasından bazı örnekler seçilerek TG-DTG ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 5.1. Mononükleer Cu(II) komplekslerinin yapıları

### 5.1. <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları

Başlangıç maddelerinin ve ligandların hepsinin <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları alınmıştır. Oksim grubu içeren Schiff bazı ligandların <sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelendiğinde 8,14-8,45 ppm aralığında bileşiklerin simetrik olmasından dolayı iki oksim grubuna ait protona karşılık gelen singlet pik gözlenmekte, ligandlardaki aromatik CH protonlarına ait multiyet pikler ise 7,11-7,97 ppm aralığında görülmektedir. H<sub>2</sub>PD ve H<sub>2</sub>PP dışındaki ligandların spektrumlarında oksim grubuna komşu NH protonlarına ait pikler 6,78-6,94 ppm aralığında 2 protona karşılık gelen



singlet pikler olarak ortaya çıkarken H<sub>2</sub>KD, H<sub>2</sub>TD, H<sub>2</sub>AD ve H<sub>2</sub>PD'deki N' protonu ise 6,22-6,57 ppm aralığında kimyasal kayma değerine sahiptir.

Çizelge 5.1. Ligandların <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri  $\delta$ (ppm)

Bileşikler	O-H <sub>(oksim)</sub>	C-H <sub>(aromatik)</sub>	N-H	C-H <sub>(alifatik)</sub>
H <sub>2</sub> KD	8,22 (s,2H)	7,18-7,81 (m,26H)	6,22 (s,1H) 6,84 (s,2H) (Ar-NH-)	1,32 (t,4H) 2,41 (t,4H)
H <sub>2</sub> TD	8,18 (s,2H)	7,11-7,97 (m,26H)	6,51 (s,1H) 6,94 (s,2H) (Ar-NH-)	2,45 (s,6H) (Ar-CH <sub>3</sub> ) 1,04 (t,4H) 1,47 (t,4H)
H <sub>2</sub> AD	8,21 (s,2H)	7,26-7,82 (m,26H)	6,45 (s,1H) 6,81 (s, 2H) (Ar-NH-)	2,49 (s, 6H) (Ar-CH <sub>3</sub> ) 2,18 (t,4H) 2,37 (t,4H)
H <sub>2</sub> PD	8,45 (s,2H)	7,33-7,79 (m,18H)	6,57 (s,1H)	1,89 (m,8H) (pirolidin) 3,47 (m,8H) (pirolidin) 1,42 (t,4H) 3,65 (t,4H)
H <sub>2</sub> KP	8,17 (s,2H)	7,16-7,72 (m,26H)	6,80 (s,2H)	0,87 (p,2H) 1,32 (t,4H)
H <sub>2</sub> TP	8,14 (s,2H)	7,14-7,73 (m,26H)	6,78 (s,2H)	2,23 (s,6H) (Ar-CH <sub>3</sub> ) 0,85 (p,2H) 1,29 (t,4H)
H <sub>2</sub> AP	8,22 (s,2H)	7,28-7,87 (m,26H)	6,79 (s,2H)	2,38 (s,6H) (Ar-CH <sub>3</sub> ) 0,85 (p,2H) 1,28 (t,4H)
H <sub>2</sub> PP	8,45 (s,2H)	7,31-7,85 (m,18H)	-	1,87 (m,8H) (pirolidin) 3,49 (m, 8H) (pirolidin) 1,41 (p,2H) 3,66 (t,4H)

H<sub>2</sub>TD ve H<sub>2</sub>TP ligandlarındaki aromatik yapıya bağlı CH<sub>3</sub>- grubuna ait kimyasal kayma değerleri 2,45 ve 2,23 ppm'de, H<sub>2</sub>AD ve H<sub>2</sub>AP ligandlarında 4-aminoasetofenon yapısındaki CH<sub>3</sub>- grubuna ait kimyasal kayma değerleri ise 2,49 ve 2,38 ppm'de gözlenmiştir. Diaminlerin yapısında bulunan alifatik CH protonlarına ait pikler 0,85-3,66 ppm aralığında ortaya çıkarken H<sub>2</sub>PD ve H<sub>2</sub>PP'deki pirolidin halkasında bulunan alifatik CH protonlarının ise 1,87-3,49 ppm aralığında kimyasal kayma değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir (Çizelge 5.1). Sentezlenen ligandların <sup>1</sup>H-NMR verileri incelendiğinde, benzer bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR değerleri ile uyum içinde olduğu görülmekte ve ligandların diğer analiz sonuçları ile birbirini desteklemektedir (Prushan vd., 2005; Uçan ve Mercimek, 2005).

Sentezlenen sekiz adet iminooksim ligandının <sup>13</sup>C-NMR spektrumları CDCl<sub>3</sub> çözücüsünde çözülerek alınmıştır. Spektrumlar değerlendirildiğinde 196,21 ve 196,72 ppm'de birer pik gözlenmiştir. Düşük bölgede gözlenen bu pikler sırasıyla H<sub>2</sub>AD ve H<sub>2</sub>AP ligandlarının yapısında bulunan 4-aminoasetofenondaki karbonil karbonuna aittir. H<sub>2</sub>PD ve H<sub>2</sub>PP'nin dışındaki ligandlarda iminik karbonlara ait pikler 186,13-186,72 ppm aralığında gözlenirken bu karbonlara ait pikler H<sub>2</sub>PD'de 173,76 ppm, H<sub>2</sub>PP'de ise 172,04 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Pirolidin yapısının bağlı olduğu bu ligandlarda, iminik karbonlara ait piklerin diğer ligandlarla karşılaştırıldığında daha yüksek alanda çıkması, pirolidin halkasının alifatik olması ve diğer ligandların yapısında bulunan aminlerdeki benzen halkası gibi rezonans kararlılığının olmamasından kaynaklandığı düşünülebilir.

Bütün ligandların <sup>13</sup>C-NMR spektrumları değerlendirildiğinde oksim yapısındaki ve aromatik halkadaki karbonlar sırasıyla 145,12-149,22 ve 117,09-146,67 ppm aralığında kimyasal kayma değerlerine sahip olduğu görülmektedir. H<sub>2</sub>PD ve H<sub>2</sub>PP ligandlarındaki oksim grubunda bulunan karbonların kimyasal kayma değerleri imin karbonlarında olduğu gibi diğer ligandlardan daha yüksek alanda gözlenmiştir.

H<sub>2</sub>TD ve H<sub>2</sub>TP yapısındaki aromatik halkaya bağlı CH<sub>3</sub>- karbonları, 20,74 ve 20,72 ppm'de singlet pikler olarak ortaya çıkarken, H<sub>2</sub>AD ve H<sub>2</sub>AP ligandlarının yapısındaki asetil grubuna ait CH<sub>3</sub>- karbonları, 27,38 ve 27,34 ppm'de gözlenmiştir.

Çizelge 5.2. Ligandların  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri  $\delta(\text{ppm})$

Bileşikler	C(karbonil)	C(imin)	C(oksım)	C(aromatik)	C(alifatik)
H <sub>2</sub> KD	-	186,18	148,33	122,37-146,16	46,67 56,82
H <sub>2</sub> TD	-	186,42	149,22	120,89-146-64	20,74 (Ar-CH <sub>3</sub> ) 46,27 57,08
H <sub>2</sub> AD	196,21	186,72	147,48	117,71-146,21	27,38 (Ar-CH <sub>3</sub> ) 47,82 56,78
H <sub>2</sub> PD	-	173,76	145,12	125,67-142,17	24,42 (pirolidin) 50,76 (pirolidin) 46,17 61,83
H <sub>2</sub> KP	-	186,27	148,13	121,49-146,65	12,24 53,76
H <sub>2</sub> TP	-	186,51	149,10	119,88-146,54	20,72 (Ar-CH <sub>3</sub> ) 11,96 57,83
H <sub>2</sub> AP	196,72	186,13	147,46	117,09-146,67	27,34 (Ar-CH <sub>3</sub> ) 12,43 56,83
H <sub>2</sub> PP	-	172,04	145,37	124,48-143,85	23,82 (pirolidin) 47,96 (pirolidin) 14,35 52,97

Ligandların sentezinde kullanılan diaminlerde iki farklı kimyasal çevreye sahip karbon bulunmaktadır. Dietilentriamin yapısındaki alifatik karbonlara ait pikler 46,17-47,82 ve 56,78-61,83 ppm'de ortaya çıkarken 1,3-diaminopropan'daki alifatik karbonlar 11,96-14,35 ve 52,97-57,83 ppm aralığında kimyasal kayma değerlerine sahiptir. H<sub>2</sub>PD ve H<sub>2</sub>PP ligandlarının spektrumlarında 23,82-24,42 ve 47,96-50,76

ppm gözlenen pikler ise ligandlardaki pirolidin halkasına ait iki farklı kimyasal çevreye sahip olan karbonlara aittir. Sentezlenen ligandların  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri, literatürdeki benzer bileşiklerle uyum içindedir (Steinborn vd., 1998; Kılıç vd., 2006; Sanchez vd., 2006; Aranha vd., 2007)..

## 5.2. FT-IR Spektrumları

İminooksim ligandlarının ve bu bileşiklerin tüm metal komplekslerinin FT-IR spektrumları alınmış ve elde edilen değerler Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Ligandların ve komplekslerin FT-IR spektrumları literatürde bulunan benzer bileşiklerin spektrumlarıyla karşılaştırılıp yapıları açıklanmıştır.

Ligandların FT-IR spektrumları incelendiğinde 1-(4-fenilfenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon Schiff bazı ligandlarının spektrumlarında  $3201\text{-}3367\text{ cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıkan geniş  $\nu(\text{O-H})$  pikleri, kompleks oluşumuyla birlikte kaybolmakta ve komplekslerin spektrumlarında  $3500\text{-}3593\text{ cm}^{-1}$  aralığında geniş bantlar görülmektedir ki bu bantlar komplekslerde bulunan koordine olmuş  $\text{H}_2\text{O}$  molekülünü göstermektedir.

Sentezlenen ligandların N-H gerilme titreşimlerinin  $3348\text{-}3389\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıktığı ve kompleks oluşumuna N-H grubu direkt olarak katılmadığı için, komplekslerde N-H gerilme titreşimlerinin  $3313\text{-}3396\text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenip çok fazla kayma görülmediği anlaşılmaktadır.

1-(4-Fenilfenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevlerindeki karbonil grubuna ait  $1675\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen gerilme titreşimleri bu bileşiklere diamin katılmasıyla birlikte kaybolmuş ve bunların yerine  $1649\text{-}1672\text{ cm}^{-1}$ 'de Schiff bazına ait C=N gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

Ligandlardaki imin grubuna ait C=N gerilme titreşimleri  $1660\text{ cm}^{-1}$  civarında ortaya çıkarken kompleksleşmenin sonucunda bu bantların frekansında  $5\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ 'lik bir azalış gerçekleşmiş ve pikler daha yüksek alana kaymıştır. Bu duruma benzer olarak

ligandlardaki oksim grubunda bulunan C=N bağına ait gerilme titreşimleri  $1600\text{ cm}^{-1}$  civarında pikler olarak ortaya çıkarken bu pikler komplekslerde  $2-15\text{ cm}^{-1}$  değerinde yüksek alana kayma göstermiştir. Oksim C=N bağına ait frekanstaki bu azalma, heterodinükleer  $[\text{Cu}(\text{KD})\text{Mn}(\text{phen})_2]$  ve  $[\text{Cu}(\text{KP})\text{Mn}(\text{phen})_2]$  komplekslerinde daha fazla olmuştur ve bu bantlar  $32-33\text{ cm}^{-1}$ 'lik bir değerle daha yüksek alana kaymıştır. Kompleksleşme sonucunda bantlarda meydana gelen bu kaymalar ligandların koordinasyona imin ve oksim azot atomundan girdiğini desteklemektedir (Ramadan ve El-Mehasseb, 1997; Demir ve Pekacar, 2005).

Ligandların FT-IR spektrumlarında karakteristik olarak  $1359-1450\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenen orta şiddetteki gerilme titreşimleri, oksim grubunda bulunan N-O'dan kaynaklanmaktadır (Blinc ve Hadzi, 1958). Ligandların metal tuzlarıyla kompleksleşmesi sonucu N-O gerilme titreşimlerinde  $20-70\text{ cm}^{-1}$  değerinde düşük alana,  $\text{H}_2\text{PD}$  ve  $\text{H}_2\text{PP}$ 'nin di- ve trinükleer komplekslerinde ise  $2-23\text{ cm}^{-1}$  değerinde yüksek alana kayma gözlenmiştir.

Sentezlenen komplekslerin FT-IR spektrumlarında  $1083-1109\text{ cm}^{-1}$  aralığında kuvvetli,  $1145-1190\text{ cm}^{-1}$  aralığında zayıf antisimetrik gerilme bantları ve  $626$  civarında antisimetrik eğilme bantları görülmektedir ki bu bantlar koordine olmamış perklorat anyonlarını göstermektedir (Rosenthal, 1973; Vicente vd., 2000; Jasimuddin, 2006).

1-(4-Fenilfenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon Schiff bazı ligandlarının kompleksleşmeleri sonucu  $416-437\text{ cm}^{-1}$  ve  $493-532\text{ cm}^{-1}$  aralığında zayıf şiddette gerilme bantları görülmektedir. Bu bantlar sırasıyla M-N ve M-O bağlarına karşılık gelmektedir. Heterodinükleer  $[\text{Cu}(\text{TP})\text{Mn}(\text{phen})_2]$  kompleksinde ise Cu-O gerilme titreşimi diğer komplekslerden farklı olarak  $513\text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli bir bant olarak ortaya çıkmaktadır (Gaber vd., 2005; Sarı ve Yüzüak, 2006; Shauib vd., 2006).

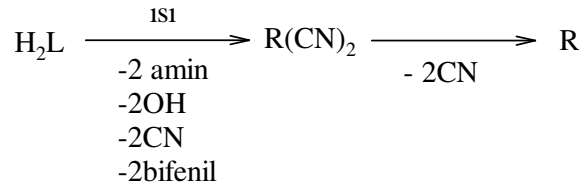
İminooksim ligandların ve bunların metal komplekslerinin FT-IR spektrumları değerlendirildiğinde, bantların kaybolması, yeni bantların ortaya çıkması ve bantların yüksek veya düşük alana kayması, Cu(II) iyonlarının ligandlardaki iki oksim azotu

ve iki imin azotu ile koordinasyona girdiğini göstermekte, bileşiklerin spektrumlarından elde edilen verilerin literatürdeki benzer bileşiklerin değerleriyle uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

### 5.3. Termogravimetrik (TG-DTG) Analiz

Ligand ve metal komplekslerin termogravimetrik analizleri, oda sıcaklığı ile 1000°C arasında ve azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

Ligandların termogravimetrik analiz diyagramları incelendiğinde birçoğunun benzer basamaklar üzerinden bozunduğu görülmektedir (Çizelge 5.3). Sıcaklık artışıyla birlikte ligand moleküllerinde bulunan 2 amin, 2 OH, 2 CN ve 2 bifenil grubunun kaybı gözlemlenmiştir. Genellikle 1000°C’de maddelerin parçalanması tamamlanamamaktadır ve TG hesaplamalarına göre kalıntı olarak R(CN)<sub>2</sub> gruplarının kaldığı anlaşılmaktadır. Bazı ligandlarda (H<sub>2</sub>KD, H<sub>2</sub>PD, H<sub>2</sub>PP) bu bozunma daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmekte ve 1000 °C’ye kadar 2CN grubu da ayrılmakta ve son kalıntı olarak diaminin R grubu kalmaktadır.



Ligandların kararlılıkları karşılaştırıldığında en kararsız ligandın H<sub>2</sub>PP olduğu görülmüştür. H<sub>2</sub>PP’nin termal bozunması 80-520°C arasında gerçekleşmiş ve üç basamakta tamamlanmıştır.

Çizelge 5.3. Ligandların termal analiz (TG-DTG) sonuçları

Kompleks	TG aralığı (°C)	DTG max (°C)	Tahmin edilen (hesaplanan, %)		Değişim	Kalıntı
			Kütle kaybı	Toplam kütle kaybı		
H <sub>2</sub> KD	180-590	210, 250 310	90,50 (90,75)	90,50 (90,75)	2 p-kloroanilin, 2 OH, 4 CN ve 2 bifenil grubunun kaybı	R
H <sub>2</sub> TD	160-670	210, 260	83,60 (83,03)	83,60 (83,03)	2 p-toluidin, 2 OH, 2 CN ve 2 bifenil grubunun kaybı	R(CN) <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> AD	105-340	120,200 280	45,10 (45,21)		2 4-aminoasetofenon, 2 OH ve 2 CN grubunun kaybı	
	340-900	445, 600	39,40 (39,03)	84,50 (84,24)	2 bifenil grubunun kaybı	R(CN) <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> PD	105-290	155, 280	59,30 (59,77)		2 bifenil, 2 OH ve 2 CN grubunun kaybı	
	290-520	400	29,50 (29,31)	88,80 (89,08)	2 pirolidin ve 2 CN grubunun kaybı	R
H <sub>2</sub> KP	180-650	205, 255 325	87,50 (87,28)	87,50 (87,28)	2 p-kloroanilin, 2 OH, 2 CN ve 2 bifenil grubunun kaybı	R(CN) <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> TP	170-475	210, 255 310	86,10 (86,53)	86,10 (86,53)	2 p-toluidin, 2 OH, 2 CN ve 2 bifenil grubunun kaybı	R(CN) <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> AP	90-360	100, 150 285	46,60 (46,94)		2 4-aminoasetofenon, 2 OH ve 2 CN grubunun kaybı	
	360-900	420, 600	40,80 (40,54)	87,40 (87,48)	2 bifenil grubunun kaybı	R(CN) <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> PP	80-190	155	54,10 (54,31)		2 bifenil ve 2 OH grubunun kaybı	
	190-365	290	30,90 (30,67)		2 pirolidin ve 2 CN grubunun kaybı	
	365-520	405	8,50 (8,30)	93,50 (93,28)	2 CN grubunun kaybı	R

Metal kompleksler ise yine birbirine benzer bir şekilde termal bozunmaya uğramaktadır.

[C<sub>68</sub>H<sub>55</sub>N<sub>11</sub>O<sub>11</sub>Cu<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] genel formülüne sahip [Cu(KD)(H<sub>2</sub>O)Cu(phen)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin üç basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamakta 190-210°C

sıcaklık aralığında tahmini %1,40'lık kütle kaybı ile bir mol koordinasyon suyunun ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %1,23). İkinci basamakta 210-455°C sıcaklık aralığında tahmini %37,80'lik bir kütle kaybı ile ikişer mol perklorat ve fenantrolin gruplarının ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı= %38,04). Son basamakta ise 455-840°C sıcaklık aralığında tahmini %51,80'lık bir kütle kaybı, kalan grupların parçalanmasından kaynaklanmaktadır (hesaplanan kütle kaybı= %51,09). Sonuçta iki mol Cu kalmıştır. Tahmini toplam kütle kaybı %91,00 (hesaplanan toplam kütle kaybı= % 91,36).

[C<sub>88</sub>H<sub>78</sub>N<sub>14</sub>O<sub>14</sub>Cu<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>] genel formülündeki [Cu<sub>3</sub>(KD)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin termal bozunması üç basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta 185-204°C sıcaklık aralığında tahmini %1,70'lik bir kütle kaybı ile iki mol koordinasyon su molekülü ayrılmaktadır (hesaplanan kütle kaybı= %1,84). İkinci basamakta 204-410°C sıcaklık aralığında tahmini %41,70'lik bir kütle kaybı ile iki mol perklorat ve dört mol bifenil grubunun ayrıldığı görülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %41,43). Son basamakta 410-995°C sıcaklık aralığında tahmini %44,10'luk bir kütle kaybı ile kalan grupların parçalanması gerçekleşerek üç mol CuO kaldığı görülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %44,55). Tahmini toplam kütle kaybı %87,50 (hesaplanan toplam kütle kaybı= % 87,82).

[C<sub>70</sub>H<sub>61</sub>N<sub>11</sub>O<sub>11</sub>Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] genel formülündeki [Cu(TD)(H<sub>2</sub>O)Cu(phen)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin termal olarak üç basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamakta 175–202°C sıcaklık aralığında tahmini % 1,50'lik bir kütle kaybı olmuştur. Bu kaybın kompleksteki bir mol koordinasyon suyunun uzaklaşmasıyla meydana geldiği düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %1,26). İkinci basamakta 202-495°C sıcaklık aralığında tahmini %39,30'luk bir kütle kaybı olmuştur. Bu kayıp ikişer mol perklorat ve fenantrolin gruplarının ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı= %39,0). Son basamakta ise 495-965°C sıcaklık aralığında tahmini %50,10'luk bir kütle kaybı ile kalan grupların parçalanması gerçekleşerek iki mol Cu kalmıştır (hesaplanan kütle kaybı=%50,75). Tahmini toplam kütle kaybı %90,90 (hesaplanan toplam kütle kaybı= % 91,11).



[C<sub>92</sub>H<sub>90</sub>N<sub>14</sub>O<sub>14</sub>Cu<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>] genel formülündeki [Cu<sub>3</sub>(TD)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin termal bozunması ard arda üç bozunma basamağında gerçekleşmektedir. İlk adımda 170-205°C sıcaklık aralığında tahmini %2,20'lük bir kütle kaybı ile iki mol koordinasyon su molekülünün ayrıldığı görülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %1,92). İkinci adımda 205-260°C sıcaklık aralığında tahmini %32,85'lik bir kütle kaybı ile iki mol perklorat ile dört mol p-toluidin gruplarının ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %33,21). Son adımda ise 379-1000°C sıcaklık aralığında tahmini %52,45'lik bir kütle kaybı ile kalan grupların parçalanması gerçekleşerek üç mol CuO kaldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %52,16). Tahmini toplam kütle kaybı %87,50 (hesaplanan toplam kütle kaybı= % 87,29).

[C<sub>71</sub>H<sub>58</sub>N<sub>10</sub>O<sub>13</sub>Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] genel formülüne sahip [Cu(AP)(H<sub>2</sub>O)Cu(phen)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O kompleksinin bozunmasındaki ilk basamakta 200-460°C sıcaklık aralığında tahmini %30,20'lik kütle kaybı ile bir mol koordinasyon suyu ve ikişer mol perklorat ve fenantrolin gruplarının ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı=%39,62). 460°C'den itibaren başlayan ikinci basamakta ise muhtemelen iki bifenil grubu ayrılmıştır ve 980°C'de bozunma devam etmektedir.

[C<sub>71</sub>H<sub>60</sub>N<sub>10</sub>O<sub>14</sub>CuMnCl<sub>2</sub>] genel formülündeki [Cu(AP)(H<sub>2</sub>O)Mn(phen)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O kompleksinin bozunmasındaki ilk basamakta 35-120°C sıcaklık aralığında tahminen %1,30'lük kütle kaybı ile bir mol hidrat suyunun ayrıldığı gözlenmiştir (hesaplanan kütle kaybı=%1,23). İkinci basamakta ise 180-580°C sıcaklık aralığında tahmini %39,70'lik kütle kaybı ile bir mol koordinasyon suyu ve ikişer mol perklorat ve fenantrolin gruplarının ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı=%39,37). 580°C'den itibaren başlayan ikinci basamakta ise muhtemelen iki bifenil grubu ayrılmıştır ve 980°C'de bozunma devam etmektedir.

Çizelge 5.4. Metal komplekslerin bazılarının termal analiz (TG-DTG) sonuçları

Kompleks	TG aralığı (°C)	DTG max (°C)	Tahmin edilen (hesaplanan, %)		Değişim	Metalik kalıntı
			Kütle kaybı	Toplam kütle kaybı		
[Cu(KD)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	190-210	205	1,40 (1,23)		1 H <sub>2</sub> O grubunun kaybı	
	210-455	260, 295	37,80 (38,04)		2 ClO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ve 2 fenantrolin grubunun kaybı	
	455-840	720	51,80 (52,09)	91,00 (91,36)	Kalan grupların parçalanması	2 Cu
[Cu <sub>3</sub> (KD) <sub>2</sub> ]	185-204	201	1,70 (1,84)		2 H <sub>2</sub> O grubunun kaybı	
	204-410	260, 310	41,70 (41,43)		2 ClO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ve 4 bifenil grubunun kaybı	
	410-995	515, 720	44,10 (44,55)	87,50 (87,82)	Kalan grupların parçalanması	3 CuO
[Cu(TD)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	175-202	190	1,50 (1,26)		1 H <sub>2</sub> O grubunun kaybı	
	202-495	260, 285	39,30 (39,10)		2 ClO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ve 2 fenantrolin grubunun kaybı	
	495-965	695, 845	50,10 (50,75)	90,90 (91,11)	Kalan grupların parçalanması	2 Cu
[Cu <sub>3</sub> (TD) <sub>2</sub> ]	170-205	198	2,20 (1,92)		2 H <sub>2</sub> O grubunun kaybı	
	205-260	265, 310	32,85 (33,21)		2 ClO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ve 4 p-toluidin grubunun kaybı	
	379-1000	720, 845	52,45 (52,16)	87,50 (87,29)	Kalan grupların parçalanması	3CuO

Çizelge 5.4. (devam)

Kompleks	TG aralığı (°C)	DTG max (°C)	Tahmin edilen (hesaplanan, %)		Değişim	Metalik kalıntı
			Kütle kaybı	Toplam kütle kaybı		
[Cu(AP)Cu(phen) <sub>2</sub> ]	200-460	270, 285	39,20 (39,62)		1 H <sub>2</sub> O, 2 ClO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ve 2 fenantrolin grubunun kaybı	
	460-				2 bifenil grubunun kaybı	Bozunma devam ediyor
[Cu(AP)Mn(phen) <sub>2</sub> ]	35-120	45	1,30 (1,23)		1 H <sub>2</sub> O grubunun kaybı	
	180-580	180, 260 315, 425	39,70 (39,37)		1 H <sub>2</sub> O, 2 ClO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ve 2 fenantrolin grubunun kaybı	
	580-				2 bifenil grubunun kaybı	Bozunma devam ediyor
[Cu(PP)Co(phen) <sub>2</sub> ]	40-110	45, 80	1,60 (1,34)		1 H <sub>2</sub> O grubunun kaybı	
	110-330	180, 230, 320	28,70 (28,20)		1 H <sub>2</sub> O ve 2 fenantrolin grubunun kaybı	
	330-				2 bifenil grubunun kaybı	Bozunma devam ediyor
[Cu <sub>3</sub> (PP) <sub>2</sub> ]	40-110	40	1,40 (1,06)		1 H <sub>2</sub> O grubunun kaybı	
	110-350	210, 290	50,40 (50,03)		2 H <sub>2</sub> O, 2 ClO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ve 4 bifenil grubunun kaybı	
	350-				4 piroolidin grubunun kaybı	Bozunma devam ediyor

[C<sub>63</sub>H<sub>60</sub>N<sub>10</sub>O<sub>12</sub>CuCoCl<sub>2</sub>] genel formülündeki [Cu(PP)(H<sub>2</sub>O)Co(phen)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O kompleksinin termal analiz diyagramındaki ilk basamakta 40-110°C sıcaklık aralığında tahmini %1,60'lık kütle kaybı ile bir mol hidrat suyunun uzaklaştığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı=%1,34). İkinci basamakta ise 110-330°C aralığında %28,90'lık kütle kaybı ile bir mol koordinasyon suyu ve iki mol fenantrolin grubunun uzaklaştığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı=%28,20). 330°C'den itibaren ise muhtemelen ikişer mol bifenil ve perklorat gruplarının ayrılmasıyla bozunmanın devam ettiği, 980°C'de ise bozunmanın tamamlanmadığı gözlenmiştir..

[C<sub>78</sub>H<sub>86</sub>N<sub>12</sub>O<sub>15</sub>Cu<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>] genel formülündeki [Cu<sub>3</sub>(PP)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O kompleksinin termal bozunmasındaki ilk basamakta 40-110°C sıcaklık aralığında %1,40'lık kütle kaybı ile bir mol hidrat suyunun uzaklaştığı görülmektedir (hesaplanan kütle kaybı=%1,06). İkinci basamakta 110-350°C sıcaklık aralığında tahmini %50,40 kütle kaybı ile ikişer mol su ve perklorat ile dört mol bifenil grubunun ayrıldığı gözlenmiştir (hesaplanan kütle kaybı=%50,03). 350°C'den itibaren tahminen dört pirolidin grubu ayrılmıştır ve 980°C'de bozunma hala devam etmektedir.

#### 5.4. Manyetik Susseptibilite

Manyetik susseptibilite ölçümleri, komplekslerin geometrik yapılarının aydınlatılmasında yardımcı olmaktadır. Sentezlenen Schiff bazlı komplekslerin manyetik momentleri oda sıcaklığında ölçülmüş ve bütün komplekslerin paramanyetik özellik gösterdikleri tespit edilmiştir.

Homodinükleer Cu(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri 1,75-1,94 BM arasında değişmektedir. Bu değerler d<sup>9</sup> elektron düzenine sahip bakır iyonunun 1,73 BM olan değerinden bir miktar yüksek, dinükleer bakır kompleksleri için beklenen değerden düşüktür (Güp ve Kırkan, 2006). Homotrinükleer Cu(II) komplekslerinin ise manyetik susseptibilite değerleri 1,86-2,20 BM aralığında bulunmuştur. Bu değerler de trinükleer bakır kompleksleri için beklenen değerden

düşüktür. Homodi- ve homotrinükleer Cu(II) komplekslerin manyetik susseptibilite değerlerinin beklenenden düşük çıkmasına, iki ve üç bakır metali arasındaki antiferromanyetik etkileşim sebep olmaktadır (Patel vd., 2007).

Paramanyetik Cu(II)-Mn(II) ve Cu(II)-Co(II) heterodinükleer kompleksleri Cu(II)'nin tek elektronuna karşılık gelen 1,73 BM'den daha büyük değerlere sahiptir. Bu durum Mn(II) ve Co(II)'nin de paramanyetik özellik gösterdiğini ifade etmektedir.

Heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerlerinin 3,42-3,92 BM aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu değerler  $d^5$  metal iyonu düzenine sahip olan oktahedral geometriye sahip yüksek spin Mn(II) komplekslerinin yapısını doğrulamaktadır (Djebbar-Sid vd., 1998; Serbest, 2001a; Chandra ve Gupta, 2005; Garg vd. 2006; Lal vd., 2007).

Heterodinükleer Cu(II)-Co(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri ise 2,10-3,38 BM aralığında gözlenmiştir. Elde edilen bu değerler  $d^7$  metal iyonu düzenine sahip oktahedral Co(II) komplekslerinin yüksek spinli olduklarını göstermektedir (Zhu vd., 2000; Crowder vd., 2001; Chandra ve Gupta, 2005).

Komplekslerin ölçülen manyetik susseptibilite değerlerinin beklenen değerlerden daha düşük olduğu sonucu ile karşılaşılmıştır. Bu durumun sebebinin oksimato ve oksamidato köprülü ligandların di- ve trinükleer komplekslerinin, oda sıcaklığında kuvvetli moleküllerarası spin değişim etkisinden dolayı, antiferromanyetik özellik göstermesinden kaynaklandığı düşünülebilir (Ruiz vd., 1993; Serbest vd., 2001a).

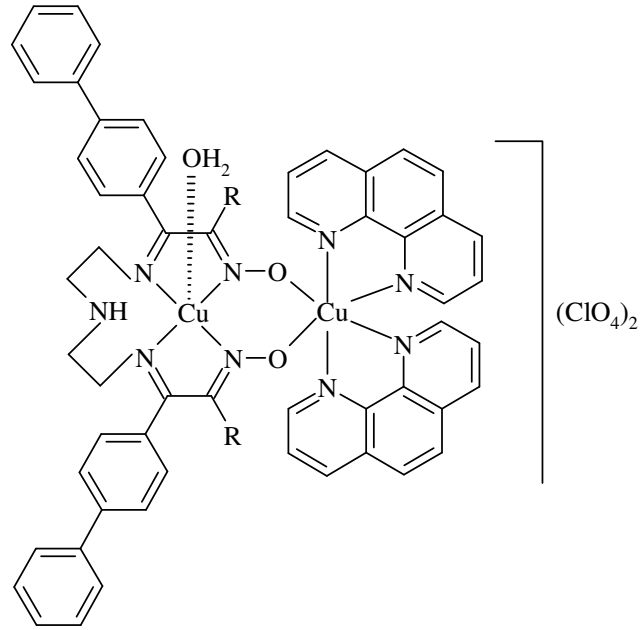
### **5.5. İletkenlik Ölçümleri**

Sentezlenen bütün komplekslerin iletkenlikleri DMF ile  $1 \times 10^{-3}$  M'lık çözeltileri hazırlanarak oda sıcaklığında ölçülmüş ve komplekslerin hepsinin elektrolit oldukları tespit edilmiştir. Komplekslerin elektrolit olması, her birinin perklorat tuzu olmalarından kaynaklanmaktadır. Komplekslerin molar iletkenlikleri ölçüldüğünde

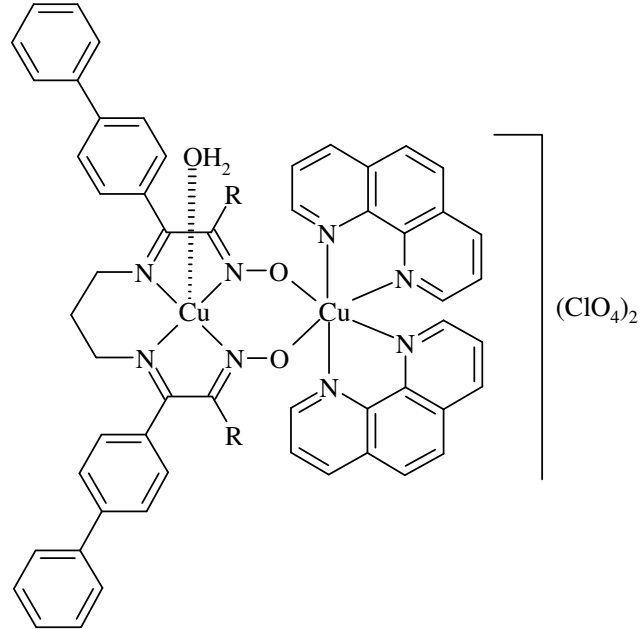
değerlerin 152-190 [ $\Lambda_M S(\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$ ] arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu değerler her bir kompleksin 1:2 elektrolit olduğunu yani çözeltide üç iyonik tür bulunduğunu göstermektedir (Geary, 1971; Kandil vd., 2002; Chohan vd., 2007).

## 5.6. Sonuç

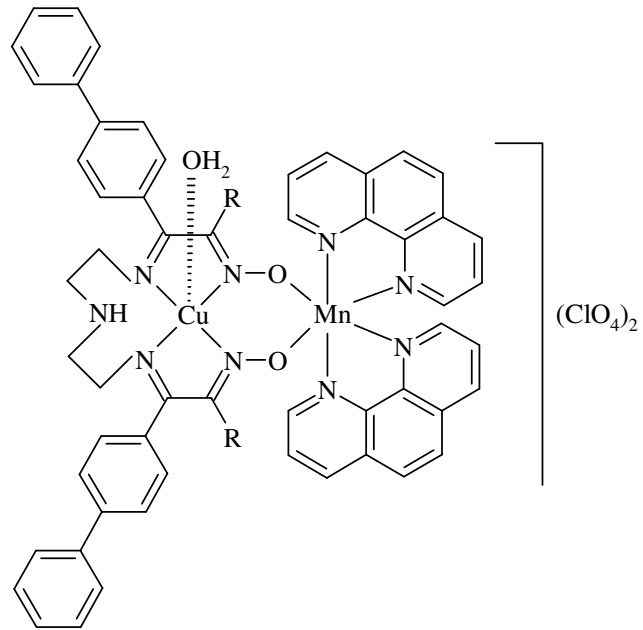
Sentezlenen bileşiklerin element analizi ile tespit edilen C, H, N ve ICP-OES ile bulunan metal yüzdeleri, hesaplanan değerler ile uyum içindedir. Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları ve maddelerin bazı fiziksel özellikleri, Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Kompleksler için yapılan metal analizleri ve element analizi sonuçlarına göre homo- ve heterodinükleer komplekslerde metal:ligand oranı 2:1, homotrinükleer komplekslerde metal:ligand oranı 3:2 olarak bulunmuştur. Metal komplekslerin stokiyometrik ve spektroskopik verileri incelendiğinde dinükleer komplekslerdeki Cu(II) iyonu, oksim ve imin grubunda bulunan azot atomlarıyla kompleks oluşturmuş, ikinci metal iyonu [M: Cu(II), Mn(II) veya Co(II)] ise dianyonik oksijen atomlarına bağlanarak ve iki 1,10-fenantrolinin azot atomlarıyla köprü meydana getirmiştir. Homotrinükleer Cu(II) komplekslerinde ise üçüncü Cu(II) iyonu, iki mononükleer Cu(II) kompleksin dianyonik oksijen atomlarıyla koordinasyona girmiştir.



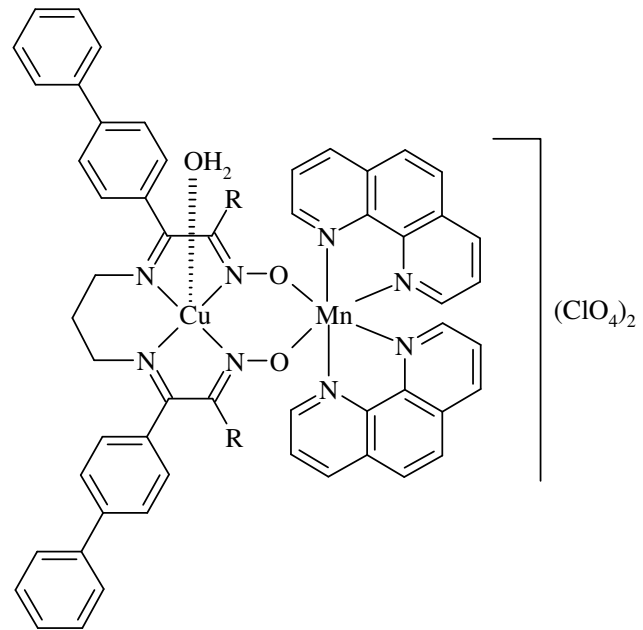
Şekil 5.2.  $N,N''$ -bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden]-di-etilentriamin'in homodinükleer Cu(II) kompleksinin yapısı



Şekil 5.3.  $N,N''$ -bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in homodinükleer Cu(II) kompleksinin yapısı

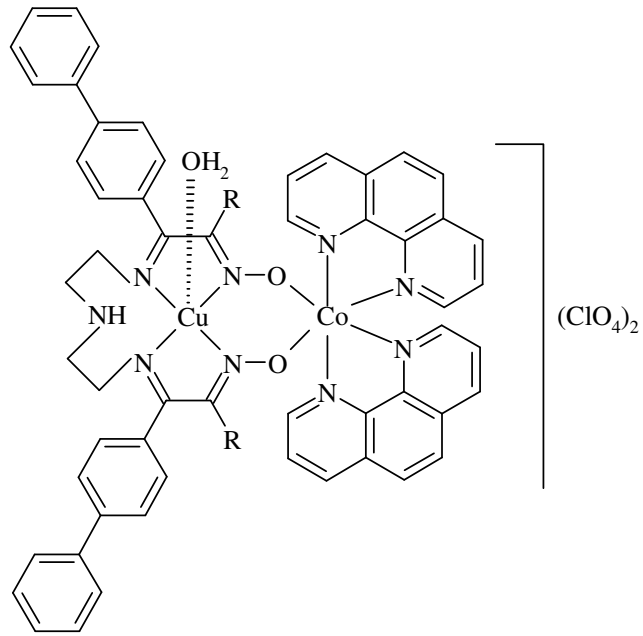


Şekil 5.4. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden]-di-etilentriamin'in heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) kompleksinin yapısı

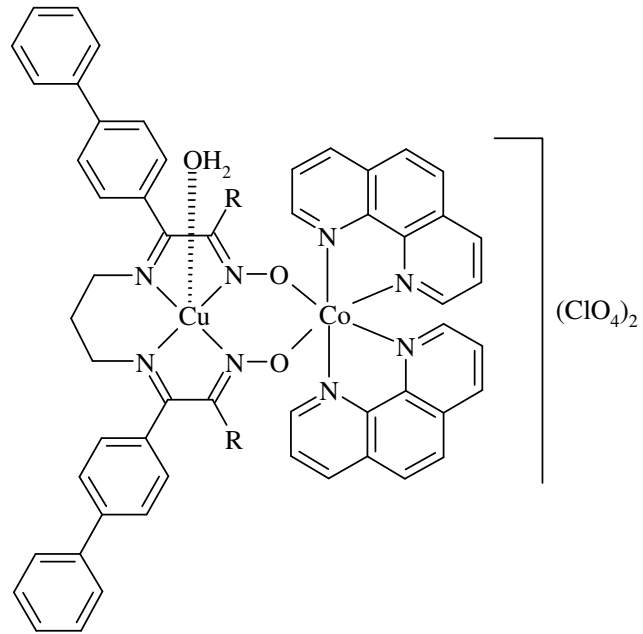


Şekil 5.5. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) kompleksinin yapısı

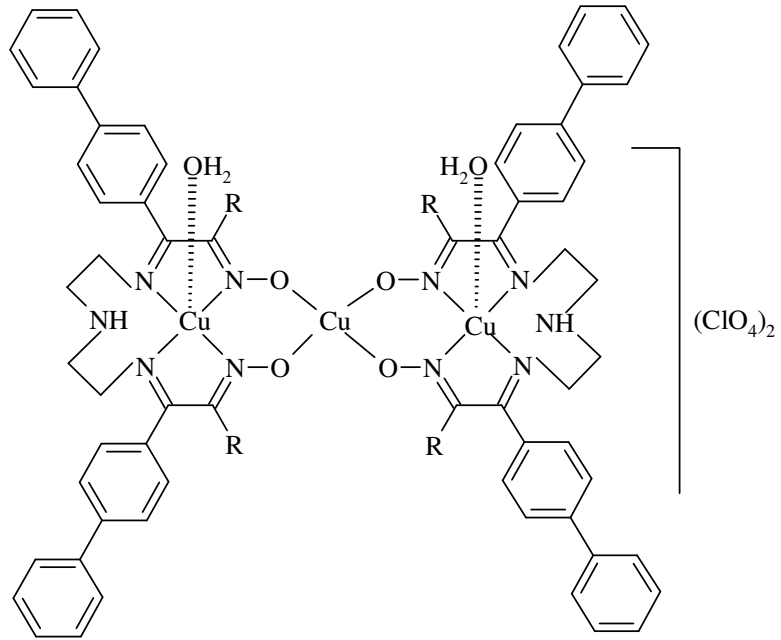




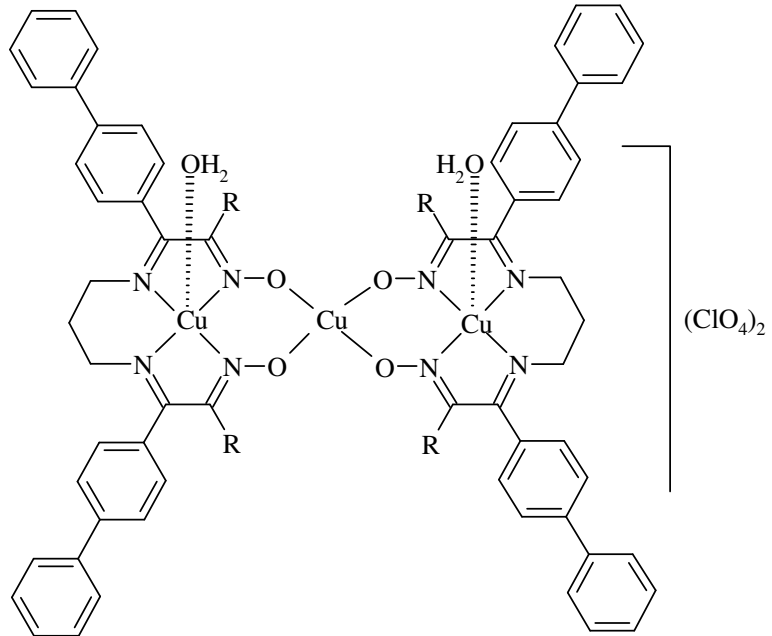
Şekil 5.6. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in heterodinükleer Cu(II)-Co(II) kompleksinin yapısı



Şekil 5.7. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in heterodinükleer Cu(II)-Co(II) kompleksinin yapısı



Şekil 5.8. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden]-diethylentriamin'in homotrinerikler Cu(II) kompleksinin yapısı



Şekil 5.9. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(alkilamino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in homotrinerikler Cu(II) kompleksinin yapısı

Komplekslerin termal analiz verilerinden genel olarak dinükleer komplekslerde öncelikle koordinasyon su moleküllerinin, daha sonra perklorat ve 1,10-fenantrolin gruplarının ayrıldığı trinükleer komplekslerde ise yine koordinasyon suyunu takiben perklorat ve amin gruplarının ayrıldığı ve sonuçta komplekslerin üç basamakta bozunduğu görülmektedir. Tüm ligand ve komplekslerin termal bozunmaları azot atmosferinde incelenmiş, komplekslerin termal bozundurulması sonucu ayrılan gruplardan sonra geriye kalan kalıntıların metal veya metal oksitler olduğu tespit edilmiş bazı komplekslerin ise 1000°C'de bozunmaya devam ettikleri görülmüştür. Tüm kompleksler renklidir, su, etil alkol, aseton gibi çözücülerde çözünmeyip kloroform, DMF, DMSO'de çözünmektedirler.

Sonuç olarak bu çalışmada, literatürde kaydına rastlanmayan sekiz yeni Schiff bazı sentezlenmiş ve sentezlenen bu ligandların öncelikle mononükleer Cu(II) kompleksleri oluşturulmuştur. Ligandların mononükleer Cu(II) komplekslerinden yararlanarak her bir ligandın homodi- ve trinükleer Cu(II) ve ayrıca heterodinükleer Cu-Mn ve Cu-Co kompleksi olmak üzere toplam otuziki adet kompleks elde edilmiştir. Sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik susseptibilite, molar iletkenlik, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, ICP-OES, ve TG-DTG çalışmalarıyla aydınlatılmıştır.

## 6. KAYNAKLAR

- Akagi, F., Michihiro, Y., Nakao, Y., Matsumoto, K., Sato, T., Mori, W., 2004. Preparation, Structures and Properties of Dinuclear and Trinuclear Copper(II) Complexes Bridged by One Oximato and One Hydroxo Ligands. *Inorg. Chim. Acta*, 357, 684–688.
- Allan, J.R., Gardner, A.R., Mecloy, B., Smith W.E., 1992. Structural and Thermal Studies of the Chlorocomplexes of Cobalt, Nickel and Copper with 2,6-Diaminopyridine and an Assessment of Their Suitability as Antistatic Additives for Polyethylene. *Thermoch. Acta*, 208, 125-131.
- Aranha, P.E., dos Santos, M.P., Romera, S., Dockal, E.R., 2007. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Studies of Tetradentate Schiff Base Chromium(III) Complexes. *Polyhedron*, 26, 1373-1382
- Basolo, F., 1998. XXXIII. International Conference on Coordination Chemistry, 19.
- Bıçak, N., 1980. 1,2-Asenaftendion'un Primer Aminlerle Doğrudan ve Metal İyonları Varlığındaki Reaksiyonları. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- Billman, J.H., Tai, K.M. 1958. Reduction of Schiff Bases. II. Benzhydrylamines and Structurally Related Compounds. *J. Org. Chem.*, 23(4), 535-539.
- Bischoff, A.C., Nastvogel O., 1890. Diphenyl  $\alpha,\gamma$ - and  $\alpha,\beta$ -diacipiperazin. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 23, 2027-2037.
- Black, D.S.C., Hartshorn, A.J., 1972-1973. *Coord. Chem. Rev.*, 9, 219-274.
- Blinç, R., Hadzi, D., 1958, Infrared Spectra and Hydrogen Bonding in the Nickel-Dimethylglyoxime and Related Complexes. *J. Chem. Soc.*, 4536-4540.
- Borah, S., Melvin, M.S., Lindquist, N., Manderville, R.A., 1998. Copper-Mediated Nuclease Activity of a Tambjamine Alkaloid. *J. Am. Chem. Soc.*, 120(19), 4557-4562.
- Breslow, D.S., Gardens, M., 1968. Cross-Linking Agents and Their Use in Cross-Linking Unsaturated Polymers", USA Pat. N: 3,390,204 [Chem. Abs. 69 36900g, 1968]
- Canpolat, E., 2003. İmin ve Oksim İçeren Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi. F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 128 sayfa, Elazığ.
- Casellato, U., Tamburini, S., Tomasin, P., Vigato, P.A., 2004. Cyclic and Acyclic Compartmental Schiff Bases, Their Reduced Analogues and Related Mononuclear and Heterodinuclear Complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 357, 4191–4207.
- Cervera, B., Ruiz, R., Lloret, F., Julve, M., Faus, J., Munoz, M.C., Journaux, Y., 1999. Interaction Between Heterobinuclear Molecules and Nature of the Ground Spin State in Oximato-Bridged [Cu(II)M(II)]<sub>2</sub> bis-binuclear Complexes (M=Cu, Ni, Mn): Crystal Structure of [Cu(pdmg)Ni(Me<sub>3</sub>[12]N<sub>3</sub>)(EtOH)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. *Inorg. Chim Acta*, 288, 57–68.

- Chakravorty, A., 1974. Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes. *Coord. Chem. Rev.*, 13, 1-46.
- Chandra, S., Gupta, L.K., 2005. Spectral, Physicochemical and Biological Characterization of 2,5,11,14,19,20-Hexaaza-3,12-dimethyl-4,13-dipropyl-tricyclo[13.3.1.1(6-10)]cosane-1(19),2,4,6(20),7,9,11,13,15,17-decaene and its Transition Metal Complexes. *Transition Met. Chem.*, 30, 630–635.
- Chaudhuri, P., 2003. Homo- and Hetero-polymetallic Exchange Coupled Metal-Oximates. *Coord. Chem. Rev.*, 243, 143-190.
- Chohan, Z.H., Arif, M., Sarfraz, M., 2007. Metal-based Antibacterial and Antifungal Amino Acid Derived Schiff Bases: Their Synthesis, Characterization and *in vitro* Biological Activity. *Appl. Organomet. Chem.*, 21, 294–302.
- Chu, Z., Huang, W., 2007. Syntheses and Structures of Two New Bis-N,O-Bidentate Schiff Base Ligands and Their Respective Copper(II) Complexes with Dinuclear Double-Helical Configuration. *J. Mol. Struct.*, 837, 15-22.
- Crowder, M.W., Yang, K.W., Carenbauer, A.L., Periyannan, G. Seifert, M.E., Rude, N.E., Walsh, T.R., 2001. The Problem of a Solvent Exposable Disulfide When Preparing Co(II)-Substituted Metallo  $\beta$ Lactamase L1 from *Stenotrophomonas Maltophilia*. *J. Biol. Inorg. Chem.*, 6, 91-99.
- Demir, İ., Pekacar, A.İ., 2005. Synthesis and Characterization of Some Nickel(II), Cobalt(II), and Zinc(II) Complexes with Schiff Bases Derived from the Reaction of Isonitroso-p-chloroacetophenone and 1,2-Diaminoethane with 1,4-Diaminobutane. *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 35, 825-828.
- Djebbar-Sid, S., Benali-Baitich, O., Deloume, J.P., 1998. Synthesis, Characterization, Electrochemical Behaviour and Catalytic Activity of Manganese(II) Complexes with Linear and Tripodal Tetradentate Ligands Derived from Schiff Bases. *Transition Met. Chem.*, 23, 443-447.
- Dominguez-Vera, J.M., Galvez, N., Moreno, J.M., Colacio, E., 1998. Copper(II) Complexes of Two New Oxamidate Bis-tetradentate Schiff-base Ligands. *Polyhedron*, 17(16), 2713-2718.
- Dülger, S., Sağlam, N., Beldüz A.O., Güner, S., Karaböcek, S., 2000. DNA Cleavage by Homo- and Heterotetranuclear Cu(II) and Mn(II) Complexes with Tetrathioether-Tetrathiol Moiety. *Biometals*, 13(3), 261-265.
- Erk, B., Baran, Y., 1990. Kinetics of Complexation of the Schiff Base (DMAPS) with Copper (II) and Silver (II) in Methanol. *Chimica Acta Turcica*, 18.
- Fontaine, B., Danielle, F., Christen, G., 1994, USA. 5.281-(C1.514-6: A 61 K 37/14)
- Gaber, M., Ayad, M.M., El-Sayed, Y.S.Y., 2005. Synthesis, Spectral and Thermal Studies of Co(II), Ni(II) and Cu(II) Complexes 1-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-ylazo)-naphthalen-2-ol. *Spectrochim. Acta Part A*, 62, 694-702.
- Garcia-Raso, A., Fiol, J.J., Adrover, B., Moreno, V., Mata, I., Espinosa, E., Molins, E., 2003. Synthesis, Structure and Nuclease Properties of Several Ternary Copper(II) Peptide Complexes with 1,10-Phenanthroline. *J. Inorg. Biochem.*, 95(2-3) 77-86.

- Garg, R., Saini, M.K., Fahmi, N., Singh, R.V., 2006. Spectroscopic and Biochemical Studies of Some Manganese(II), Oxovanadium(V) and Dioxomolybdenum(VI) Complexes S/O and N Donor Agents Synthesized Under Microwave Conditions. *Transition Met. Chem.*, 31, 362–367.
- Geary, W.J., 1971. The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterization of Coordination Compounds. *Coord. Chem. Rev.*, 1(1), 81-122.
- Gerngros, O., Olcay, A., 1963. Synthese des Benzylidenglycinathylesters und Bemerkungen zur stabilitat der Azomethin gruppe in Schiffischen Basen. 96, 2550-2555.
- Gonzalez-Alvarez, M., Alzuet, G., Borrás, J., Macias, B., del Olmo, M., Liu-Gonzalez, M., Sanz F., 2002. Nuclease Activity of [Cu(sulfathiazolato)<sub>2</sub>(benzimidazole)<sub>2</sub>]MeOH. Synthesis, Properties and Crystal Structure, *J. Inorg. Biochem.*, 89(1-2), 29-35.
- Grundman, C., Mini, V., Dean, S.M., Frommeld, H.D., 1965. Dicyan-di-N-oxyd. *Liebigs Ann. Chem.*, 687, 191-214.
- Grundman, C., Grunanger, P., 1971. *The Nitrile Oxides*. Springer-Verlag, 160 Newyork
- Gündüz, T., 2002. *İnstrumental Analiz*, 913s, Ankara.
- Güp, R., Kırkan, B., 2006. Synthesis and Spectroscopic Studies of Mixed-Ligand and Polymeric Dinuclear Transition Metal Complexes with Bis-acylhydrazone Tetradentate Ligands and 1,10-Phenanthroline. *Spectrochim. Acta Part A*, 64, 809–815.
- Huang, S.J., Byrne, C.A., 1980. Biodegradable Polymers: Photolysis and Fungal Degradation of Poly(arylene keto esters). *J. Appl. Polym. Sci.*, 25(9), 1951-1960.
- Iskander, M.F., Sayed, L.E., Salem, N.M.H., Werner, R., Haase, W., 2003. Metal Complexes Derived from Hydrazonoxime Ligands: I. Synthesis, Characterization and Magnetochemical Studies of (Acylhydrazonoxime) Copper(II) Complexes. *J. Coord. Chem.*, 56(12), 1075-1084.
- İrez, G., Bekaroğlu, Ö., 1983. The Synthesis and Complex Formation of Some New Substituted Amino Diaminoglyoximes. *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13(6), 781-797.
- Jasimuddin, S., 2006. Synthesis, Spectral and Electrochemical Behaviour of Cytosinato Bridged Complexes of Ruthenium(II) and Platinum(II) with 1-Alkyl-2-(arylazo)imidazoles. *Transition Met. Chem.*, 31, 724-729.
- Kandil, S.S., Ali, G.Y., El-Dissouky, A., 2002. Cobalt(II, III) and Copper(II) Complexes of 3-(2-Furylidene)hydrazino-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine. *Transition Met. Chem.*, 27, 398-406.
- Kane, S.A., Hecht, M.S., 1994. Polynucleotide Recognition and Degradation by Bleomycin. *Prog. Nucleic Acid Res. Mol. Biol.*, 49, 313-352.

- Karaböcek, S., Değirmencioğlu, İ., Karaböcek, N., Serbest, K., 2003. Copper(II)–Nickel(II) Complexes of Novel 1,9-Dioxa-3,6-dithiacyclotridecane-10,12-dione and 1,4-Dioxa-7,10-dithiacyclododecane-2,3-dione ligands. *Transition Met. Chem.*, 28, 529-533.
- Karatas, İ., Tüzün, C., 1989. Terephthalohydroximoyl Chloride. *Org. Prep. Proced. Int.*, 21, 517.
- Karataş, İ., Uçan, H.İ., İrez G., 1992. Synthesis of Some Substituted Bis(vic-Dioximes) and Their Polymeric Metal Complexes. *Chimica Acta Turcica*, 20, 167.
- Karipcin, F., Arabalı, F., 2006. Synthesis and Characterization of New Ketooximes and Their Complexes. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 51(9), 1467-1472.
- Karipcin, F., Dede, B., Çağlar, Y., Hür, D., Ilıcan, S., Çağlar, M., Şahin, Y., 2007. A New Dioxime Ligand and its Trinuclear Copper(II) Complex: Synthesis, Characterization and Optical Properties. *Opt. Commun.*, 272(1), 131-137.
- Kaya, M., 2003. Yeni Bir İmin-Oksim Ligandı ile Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 45 sayfa, Kütahya.
- Keskin, H., 1975. Gıda Kimyası, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 3. Baskı, İstanbul.
- Kılıç, A., Taş, E., Gümgüm, B., Yılmaz, İ., 2006. Synthesis, Spectral Characterization and Electrochemical Properties of New vic-dioxime Complexes Bearing Carboxylate. *Transition Metal Chem.*, 31, 645-652.
- Kiani, S., Staples, R.J., Packard, A.B., 2002. A Lariat-Functionalized copper(II) Dimine-Dioxime Complex. *Acta Crystallogr.*, C58, 593-595.
- Koç, Z.E., 2006. Tripodal Schiff Bazlı Ligandların Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi. S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 196 sayfa, Konya.
- Kong, D., Mao, J., Martell, A.E., Clearfield, A., 2002. Stability Studies of Homodinuclear Metal (M=Cu(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) and Pb(II)) Complexes and Heterodinuclear Complex (M=Cu(II), M'=Ni(II), Co(II), Fe(II), Zn(II), Cd(II)) with a New 26-membered Hexaazamacrocyclic Ligand and X-ray Structure of Dinickel Complex. *Inorg. Chim. Acta*, 338, 78-88.
- Lal, R.A., Basumatary, D., De, A.K., Kumar, A., 2007. Synthesis and Spectral Characterization of Zinc(II), Copper(II), Nickel(II) and Manganese(II) Complexes Derived from Bis(2-hydroxy-1-naphthaldehyde) malonoyldihydrazone. *Transition Met. Chem.*, 32, 481-493.
- Lesslie, M.S., Turner, E.E., 1932. Catalytic Dehalogenation by Tetrahydronaphthalenes in Presence of Copper. *J. Chem. Soc.*, 281-285.
- Levin, N., Hartung, W.H., 1942. Amino Alcohols. Arylglyoxylohydroxamyl Chlorides. *J. Org. Chem.*, 7(5), 408-415.
- Liu, W.L., Lu, Y., Liu, X.F., Zhang, Y.Y., Hu, X.Y., 2006. A Cu–Mn Complex of a Schiff Base Containing Alanylglycine: Hexaaquamanganese(II)bis{[N-(2-oxidobenzylidene)alanylglycinato]cuprate(II)}dodecahydrate. *Acta Crystallogr.*, 62(5), 1109-1111.

- Long, L.M., Henze, H. R., 1941. Synthesis of Ketone Derivatives of Biphenyl by the Friedel-Crafts Reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 63(7), 1939-1940.
- Mathur, S., Tabassum, S., 2006. New Homodi- and Heterotrinnuclear Metal Complexes of Schiff Base Compartmental Ligand: Interaction Studies of Copper Complexes with Calf Thymus DNA. *Central Eur. J. Chem.*, 4(3), 502–522.
- McLachlan, G.A., Muller, J.G., Rokita, S.E., Burrows, C., 1996. Metal-Mediated Oxidation of Guanines in DNA and RNA: A Comparison of Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 251(1-2), 193-199.
- Mohanta, S., Baitalik, S., Dutta, S.K., Adhikary, B., 1998. Synthesis, Characterization, Magnetic and Electrochemical Studies of Homo- and Hetero-dinuclear Complexes of a Macrocyclic Ligand with Dissimilar Compartments. *Polyhedron*, 17(16), 2669-2677.
- Moller, C.R., 1966. *Chemistry of Organic Compounds*. W.B. Saunders Company, 3rd Edition, Philadelphia.
- Mukhopadhyay, U., Govindasamy, L., Ravikumar, K., Velmurugan, D., Ray, D., 1998. Synthesis and Structural Characterization of a Triply Bridged Copper(II)-Zinc(II) Schiff Base Complex with N,O Coordination. *Inorg. Chem. Commun.*, 1(4), 152-154.
- Nath, M., Yadav, R., 1995. Synthesis, Spectral and Thermal Studies of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complexes of Schiff-Bases Derived from o-Aminobenzyl Alcohol. *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 25(9), 1529-1547.
- Nesmeyanov, A.N., Nesmeyanov, N.A., 1974. *Fundamental Organic Chemistry*. Mir Published, 2, Moscow.
- Okur, A.İ., Bekaroğlu, Ö., 1981. *Bull. Tech. Univ. İstanbul*, 34(2). 34(C.A.96:14544z).
- Öztürk, N.S., 1998. Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazılarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- Pascu, M., Andruh, M., Müller, A., Schmidtman, M., 2004. Binuclear Coordination Compounds as Building-Blocks in Designing Polynuclear Complexes. *Polyhedron*, 23, 673–678.
- Patai, S., 1970. *The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond*. Interscience Publisher, 360, London.
- Patel, R.N., Singh, N., Gundla, V.L.N., Chauhan, U.K., 2007. Copper(II) Complexes of Tridentate *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylenetriamine: Superoxide Dismutase and Inhibitory Activity Against Bacteria and Fungi. *Spectrochim. Acta Part A*, 66, 726–731.
- Peralta, R.A., Neves, A., Bortoluzzi, A.J., dos Anjos, A., Xavier, F.R., Szpoganicz, B., Terenzi, H., Oliveira, M.C.B., Castellano, E., G.R., Friedermann, Mangrich, A.S., Novak, M.A., 2006. New Unsymmetric Dinuclear



- Cu(II)Cu(II) Complexes and Their Relevance to Copper(II) Containing Metalloenzymes and DNA Cleavage. *J. Inorg. Biochem.*, 100, 992-1004.
- Pfeiffer, P., Breith, E., Lubbe, E., Tsumaki, T., 1933. Tricyclische Orthokondensierte Nebenvalenzringe. *Annalen der Chemie*, 503, 84.
- Pope, L.E., Sigman, D.S., 1984. Secondary Structure Specificity of the Nuclease Activity of the 1,10-Phenanthroline-Copper Complex. *Proc. Natl. Acad. Sci USA*, 81(1), 3-7.
- Pratt, E.F., Kamlet, M.J., 1961. Reaction Rates by Distillation. IX. The Condensation of Anilines with Benzaldehydes. *J. Org. Chem.*, 26(10), 4029-4031.
- Prushan, M.J., Addison, A.W., Butcher, R.J., Thompson, L.K., 2005. Copper(II) Complexes of Tetradentate Thioether-Oxime Ligands. *Inorg. Chim. Acta* 358, 3449-3456.
- Ramadan, A.E.M., El-Mehasseb, İ.M., 1997. Synthesis, Characterization and Superoxide Dismutase Mimetic Activity of Ruthenium(III) Oxime Complexes. *Transition Met. Chem.*, 22, 529-534.
- Reddy, K.H., Reddy, P.S., 2000. Nuclease Activity of Mixed Ligand Complexes of Copper(II) with Heteroaromatic Derivatives and Picoline. *Transition Met. Chem.*, 25(5), 505-510.
- Rheinboldt, H., Schmitz-Dumont, O., 1925. Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids. *Ann. Chem.*, 444, 113.
- Rosenthal, M.R., 1973. The Myth of the Non-Coordinating Anion. *J. Chem. Edu.*, 50(5), 331-334.
- Ruiz, R., Lloret, F., Julve, M., Faus, J., Munoz, M.C., Solans, X., 1993. A Study of the Exchange Interaction Through Phenolato, Oximato and Oxamidato Bridges in Mn<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup> Dimers. Crystal Structure of [Cu(salen)Mn(hfa)<sub>2</sub>]. *Inorg. Chim. Acta*, 213(1-2), 261-268.
- Sağlam, N., Çolak, A., Serbest, K., Dülger, S., Güner, S., Karaböcek, S., Beldüz, A.O., 2002. Oxidative Cleavage of DNA by Homo- and Heteronuclear Cu(II)-Mn(II) Complexes of an Oxime-Type Ligand. *Biometals*, 15(4), 357-365.
- Sağlam, N., Çolak, A., Serbest, K., Karaböcek, S., Güner, S., 2004. DNA Hydrolysis by Homo- and Heteronuclear Cu(II)-Ni(II) Complexes of Two Diester-type Ligands. *Monatsh. Chemie*, 135, 1023-1031.
- Salem, N.M.H., Sayed, L.E, Haase, W., Iskander, M.F., 2005. Metal Complexes Derived from Hydrazoneoxime Ligands: II. Synthesis, Electrospray Mass Spectra and Magnetochemical Studies of Some Copper(II) Complexes Derived from p-Substituted Aroylhydrazoneoximes. *J. Coord. Chem.*, 58(15), 1327-1343.
- Sanchez, C.O., Bustos, C.J., Alvarado, F.A., Gatica, N., Fernandez, N., 2006. Synthesis and Characterization Of Oligo(azomethine) Hybrids. Part II. *Polymer Bull.*, 57, 505-512.

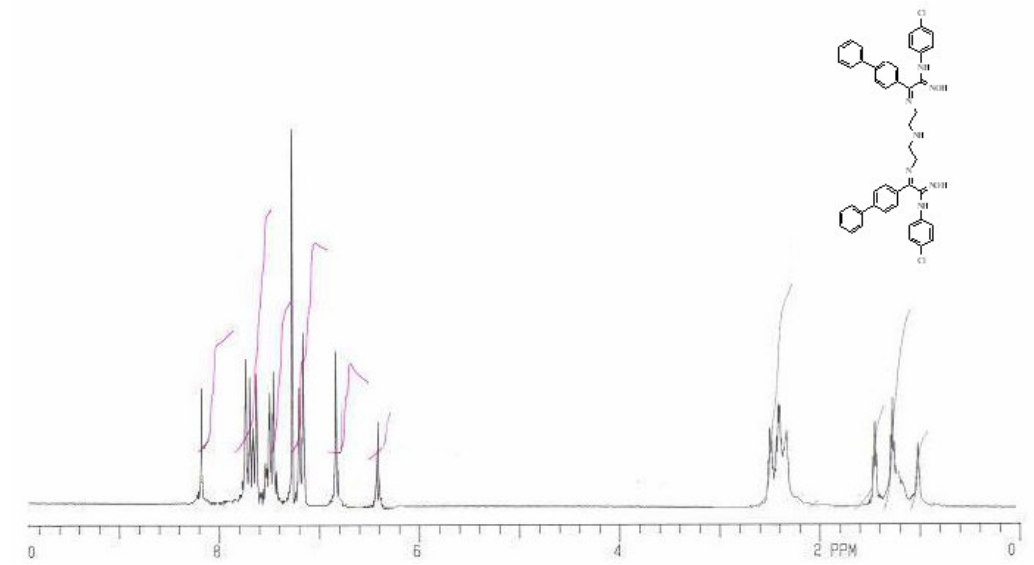
- Sanmartin, J., Bermejo, M.R., Garia-Deibe, A.M., Maneiro, M., Lage, C., Costa-Filho, A.J., 2000. Mono- and Polynuclear Complexes of Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) with N,N'-bis(-hydroxysalicylidene)-1,3-diamino-2-propanol. *Polyhedron*, 19, 185–192
- Sarı, N., Yüzüak, N., 2006. Synthesis and Characterization of Novel Polymeric-Schiff Bases and Their Complexes. *J. Inorg. and Organomet. Poly. and Mat.* 16(3), 259-269.
- Schiff, H., 1869. Untersuchungen über salicinderivate. *Annalen der Chemie*, 150, 193-200.
- Schrauzer, G.N., Kohnle, E.J., 1964. Coenzyme B<sub>12</sub>-modelle. *Chem. Ber.*, 97, 3056-3064.
- Scovill, J.P., Klayman, D.L., Franchino, C.F., 1982. 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones 4. Complexes with Transition-Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents. *J. Med. Chem.*, 25(10), 1261-1264.
- Serbest, K., Karaböcek, S., Değirmencioğlu, İ., Güner, S., Kormali, F., 2001a. Mono-Di- and Trinuclear Copper(II) Dioxime Complexes; 3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methylpropylideneamino)ethylamino]ethylimino}butan-2-one oxime. *Transition Met. Chem.*, 26(4-5), 375-379.
- Serbest, K., Çolak, A., Güner, S., Karaböcek, S., Kormali, F., 2001b. Copper(II)-Manganese(II) Complexes of 3,3'-(1,3-propanedioldiimine)bis-(3-methyl-2-butanone)dioxime with Superoxide Dismutase-Like Activity. *Transition Met. Chem.*, 26, 625-629.
- Serin, S., 1980. 1,3-Difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksiimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri, Geçiş Metalleri ile Kompleks Formasyonları. K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon.
- Shauib, N.M., Elassar, A.Z.A., El-Dissouky, A., 2006. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Copper(II) Complexes with the Polydentate Chelating Ligand 4,4'-[1,4-phenylenedi(nitrilo)dipente-2-one]. *Spectrochim. Acta Part A*, 63, 714–722.
- Sigman, D.S., Graham, D.R., D'Aurora, V., Stern, A.M. 1979. Oxygen-Dependent Cleavage of DNA by the 1,10-Phenanthroline Cuprous Complex. Inhibition of Escherichia coli DNA Polymerase I. *J. Biol. Chem.*, 254(24), 12269-12272.
- Silver, S.L., Lowy, A., 1934. Friedel-Crafts Type Reactions on Biphenyl. *J. Am. Chem. Soc.*, 56(11), 2429-2431.
- Singh, R.B., Garg, B.S., Singh, R.P., 1978. Oximes as Spectrophotometric Reagent a Rewiev. *Talanta*, 26, 425-444.
- Singh, D.P., Rana, V.B., 1986. Dinuclear Trivalent Chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridges by Aromatic Diamines. *Transition Met. Chem.*, 11(1), 23-26.
- Smith, P.A.S., 1966. *The Chemistry of Open-chain Organic Nitrogen Compounds*. Benjamin, Vol III, Newyork.

- Solomons, T.W.G. ve Fryhle, C.B., 2002. Organik Kimya, Literatür Yayıncılık Dağıtım, 1350, İstanbul.
- Steinborn, D., Rausch, M., Bruhn C., 1998. An Unusual Selective Reduction of an Oxime into an Imine Group in Halogenomethyl Rhodoximes. *J. Organomet. Chem.*, 1998, 561, 191-197.
- Syamal, A., Singhal, O.P., 1981. Synthesis and Characterization of New Dioxouranium(VI) Complexes with Tridentate Sulfur Donor Ligands. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43(11), 2821-2825.
- Trafder, M.T.H., Miah, M.A.L., 1986. Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic-Ligands. *Inorg. Chem.*, 25(13), 2265-2268.
- Uçan, H.İ., Mirzaoğlu, R., 1990. Synthesis and Complex Formation of Six New Asymmetrical vic-Dioximes. *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 20(4), 437-449.
- Uçan, S.Y., Mercimek, B., 2005. Synthesis and Characterization of Tetradentate N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Schiff Base Ligands and Their Transition Metal Complexes. *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 35, 197-201.
- Vicente, M., Lodeiro, C., Adams, H., Bastida, R., de Blas, A., Fenton, D.E., Macias, A., Rodriguez, A., Rodriguez-Blas, T., 2000. Synthesis and Characterization of Some Metal Complexes with New Nitrogen–Oxygen Donor Macrocyclic Ligands – X-ray Crystal Structures of a 26-Membered Reduced Monoprotonated Macrocyclic and a 20-Membered Pendant-Arm Schiff-Base Macrocyclic Cadmium(II) Complex. *Eur. J. Inorg. Chem.* 5, 1015-1024
- Wang, X.W., Zheng Y.Q., 2007. A Dinuclear Copper(II) Complex and a Zigzag Chain Iron(II) Polymer Based on the 4-Antipyrine Derived Schiff Base Ligands: The Hydroxylation and Redox Occurred Under the Solvothermal Conditions. *Inorg. Chem. Commun.*, 10, 709-712.
- Weiland, H., 1907. Über Acetyldiaminhydrochlorid. *Ber.*, 40, 1667.
- West, D.X., Pannell, L.K., 1989. Transition-Metal Ion Complexes of Thiosemicarbazones Derived from 2-Acetylpyridine N-Oxide 2. the N-4-Dimethyl Derivative. *Transition Met. Chem.*, 14(6), 457-462.
- Xu, G.J., Yan, S.P., Liao, D.Z., Jiang, Z.H., Cheng, P., 2005. A New Schiff Base Copper (II) Complex: Bis[N-(4-hydroxysalicylidene)-N',N'-diethylethylenediamine-κ<sup>2</sup>-N,O]bis[(oxalato-κ<sup>2</sup>O,O')copper(II)]dihydrate. *Acta Crystallogr.*, E61, 933-935.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları No:A64, 273s, Ankara.
- Yüksel, M., Bekaroğlu, Ö., 1982. Some Transition-Metal Complexes of N-(Glycyl)-α-Picolylamine and its Schiff-Base. *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 12(7), 911-922.
- Zhan, S., Yuan, C., 1999. Synthesis, Electrochemical and an E.S.R Study of Heterodinuclear M(II)Zn(II) (M=Cu, Ni, and VO) Complexes of Asymmetric Macrocyclic Ligands Made from 2,6-Diacetyl-4-methylphenol. *Transition Met. Chem.*, 24, 277-281.

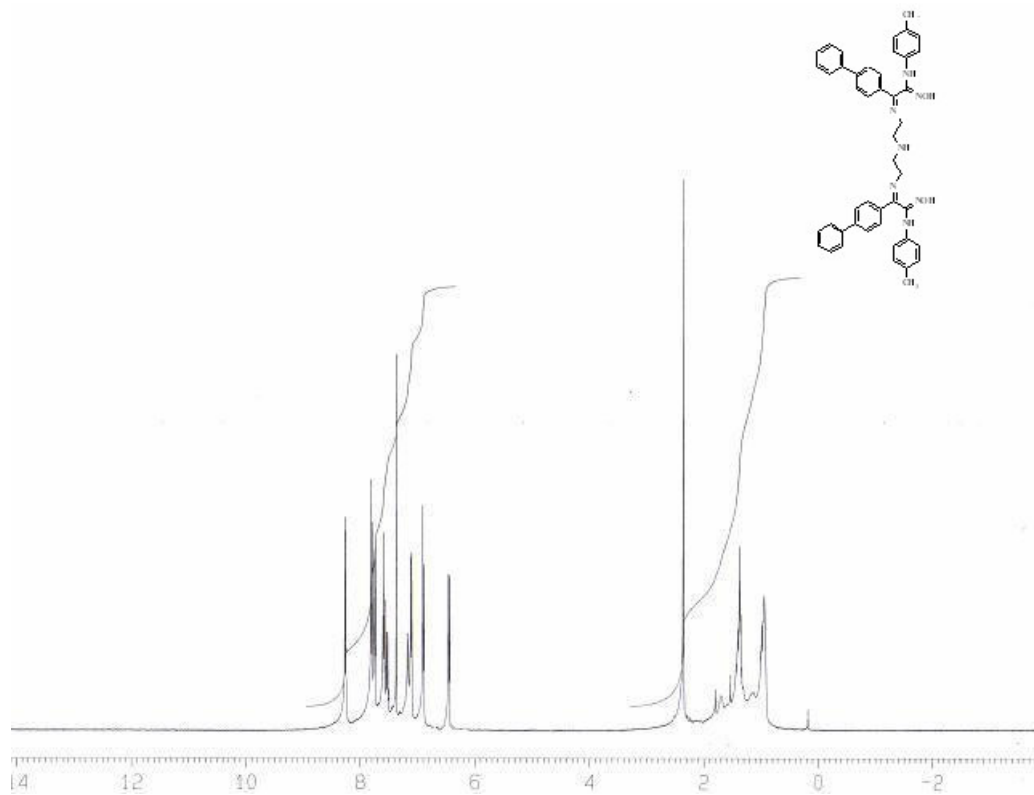
- Zhong-Lu You, Z.L., Zhu, H.L., 2004. Syntheses, Crystal Structures, and Antibacterial Activities of Four Schiff Base Complexes of Copper and Zinc. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 2754-2760.
- Zhu, D., Song, Y., Liu, Y., Xu, Y., Zhang, Y., You, X., 2000. Syntheses, Crystal Structures and Spectroscopic Properties of the Novel Complexes  $[M(\text{MOBPT})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Co(II)}$  and  $\text{Ni(II)}$ ). *Transition Met. Chem.*, 25, 589-593.
- Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y., Changhai, H., 1987. XXV. International Conference on Coordination Chemistry, 663.

## **EKLER**

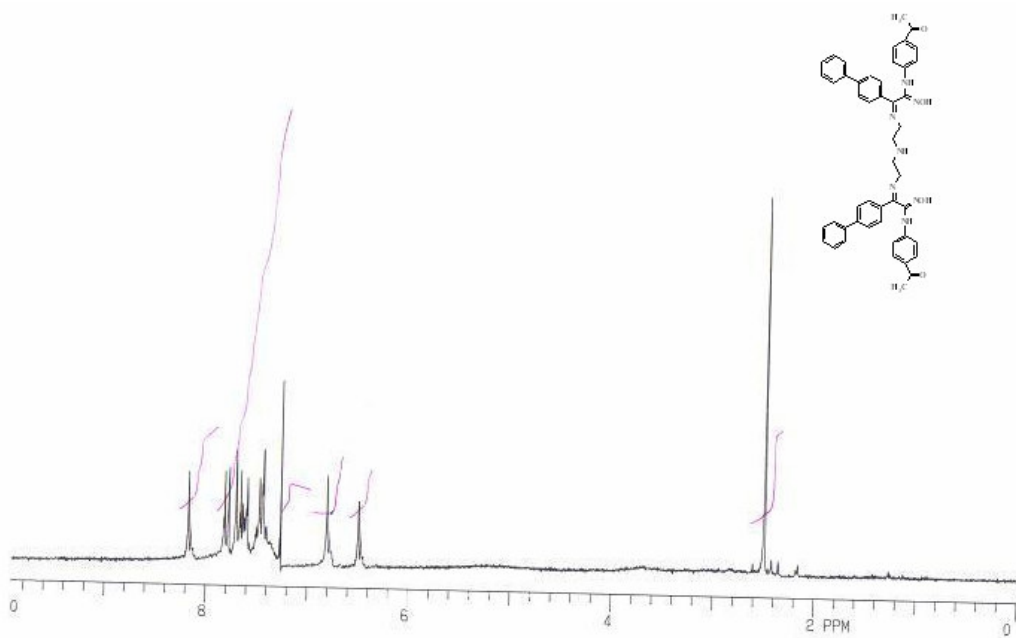
Ek 1. Ligandların  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumları



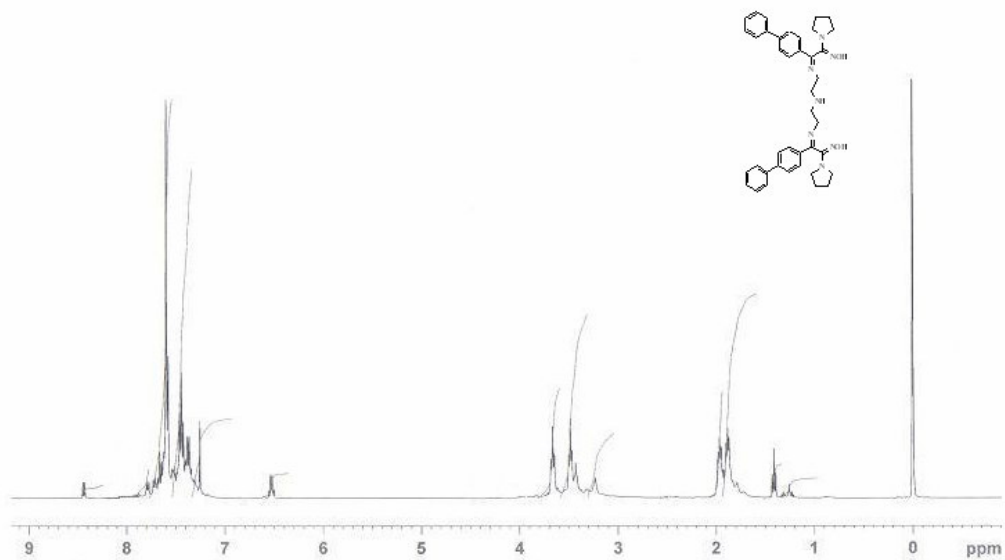
Ek 1.1.  $N,N''$ -bis[1-(4-phenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-diethylentriamin'in ( $\text{H}_2\text{KD}$ )  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu



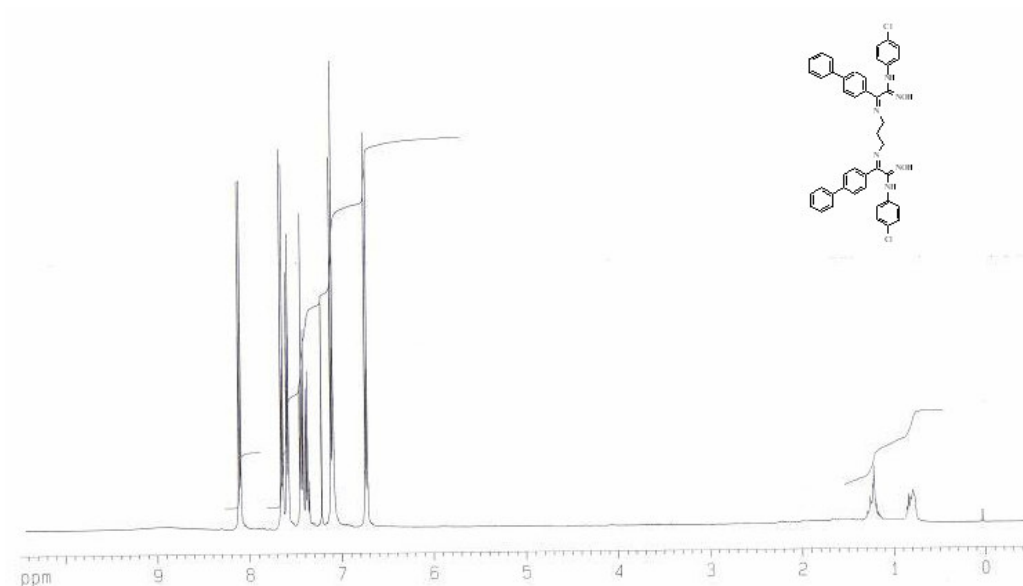
Ek 1.2.  $N,N''$ -bis[1-(4-phenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-diethylentriamin'in ( $\text{H}_2\text{TD}$ )  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu



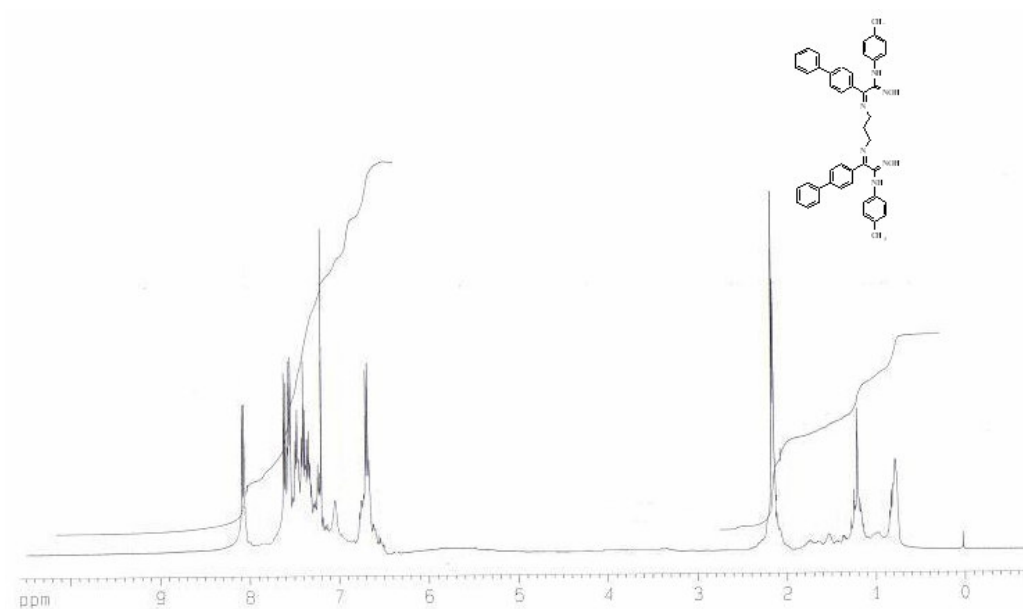
Ek 1.3. N,N''-bis[1-(4-phenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-asetilanilino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in (H<sub>2</sub>AD) <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



Ek 1.4. N,N''-bis[1-(4-phenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(1-pirolidino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in (H<sub>2</sub>PD) <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

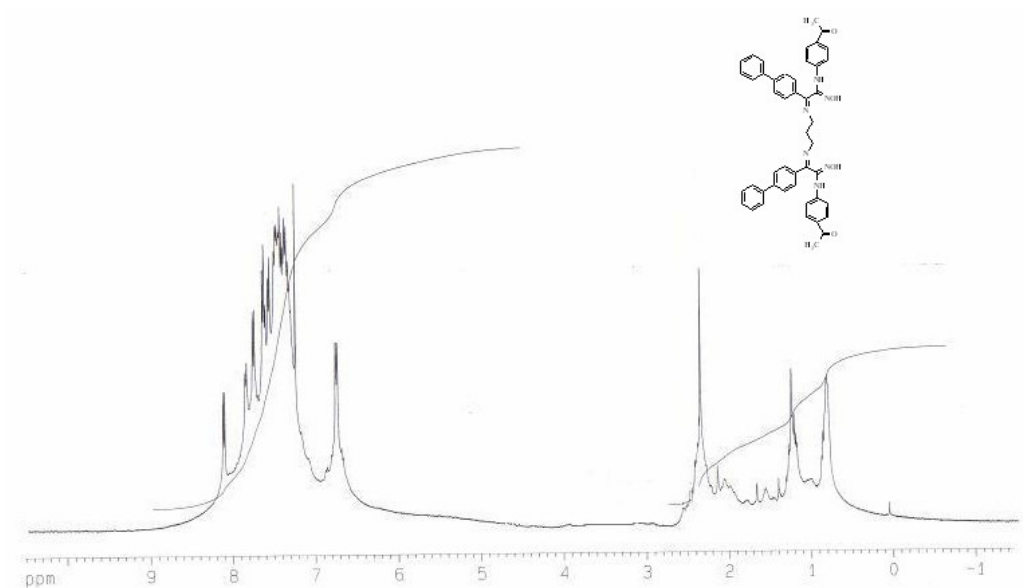


Ek 1.5. N,N'-bis[1-(4-phenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in (H<sub>2</sub>KP) <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

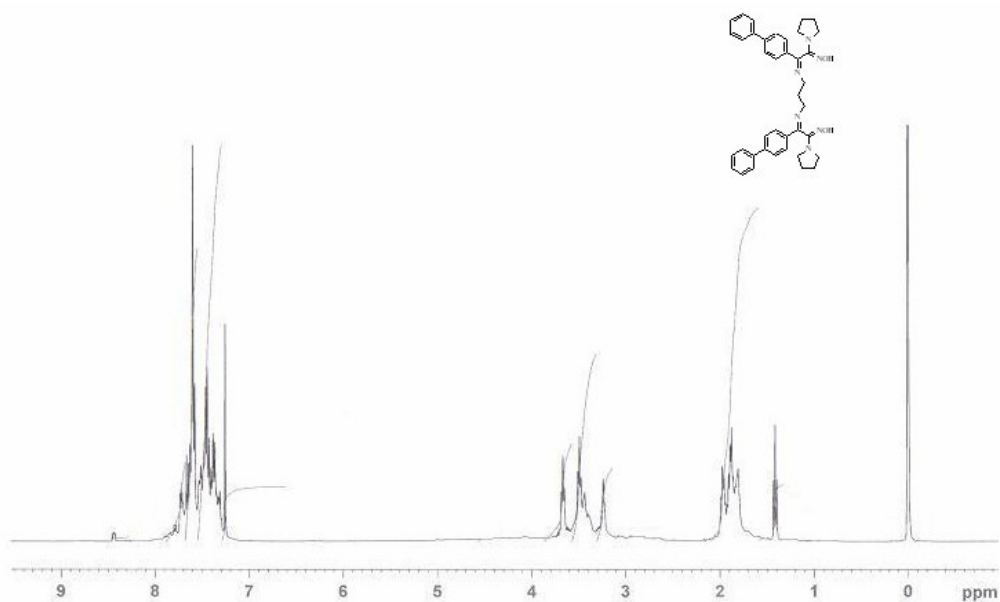


Ek 1.6. N,N'-bis[1-(4-phenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in (H<sub>2</sub>TP) <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



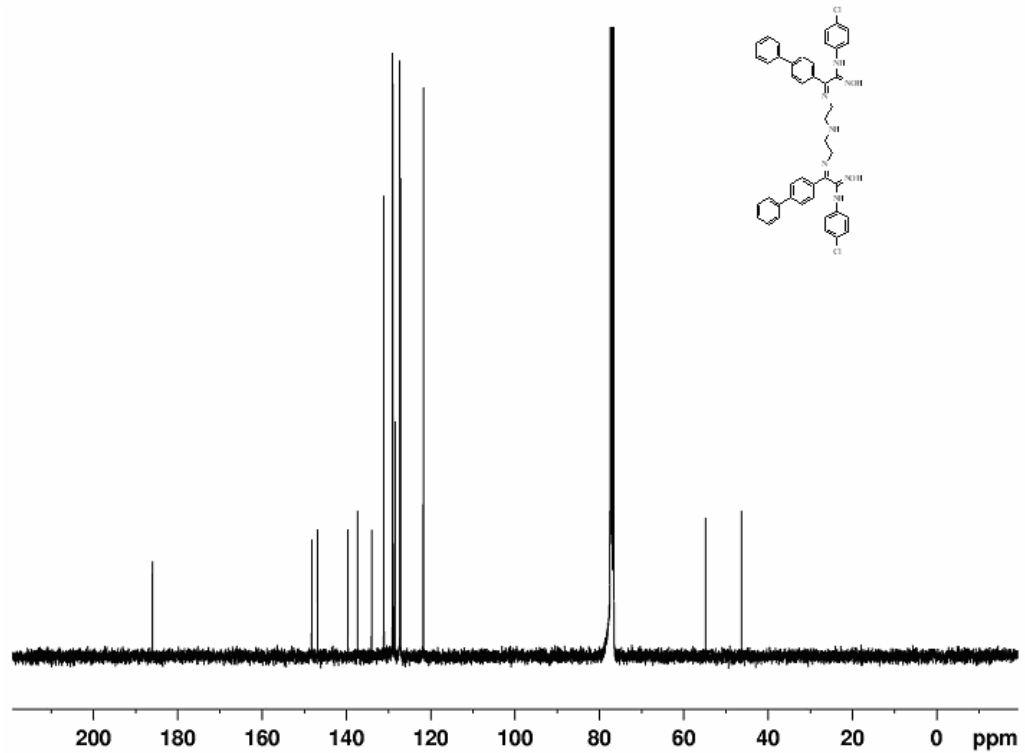


Ek 1.7. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-asetilanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in (H<sub>2</sub>AP) <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

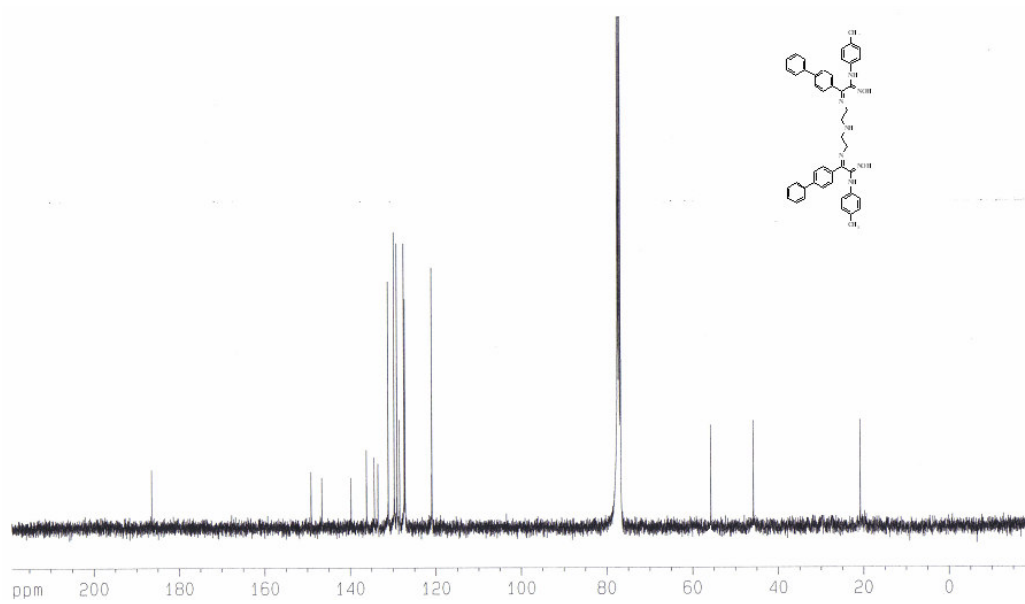


Ek 1.8. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(1-pirolidino)-1-etiliden]- 1,3-propandiamin'in (H<sub>2</sub>PP) <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

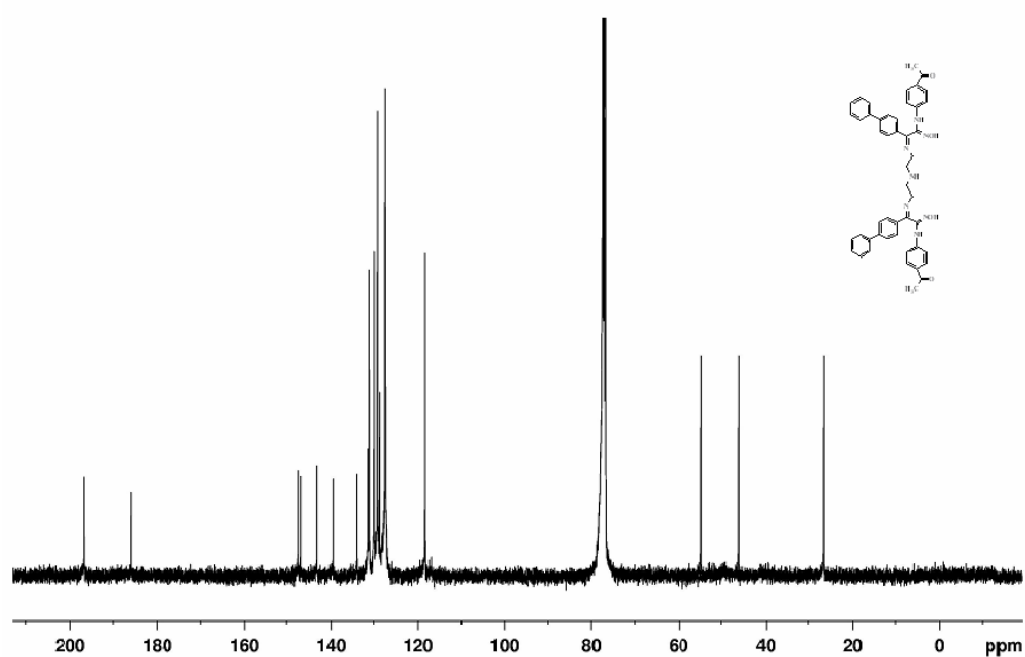
## Ek 2. Ligandların $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumları



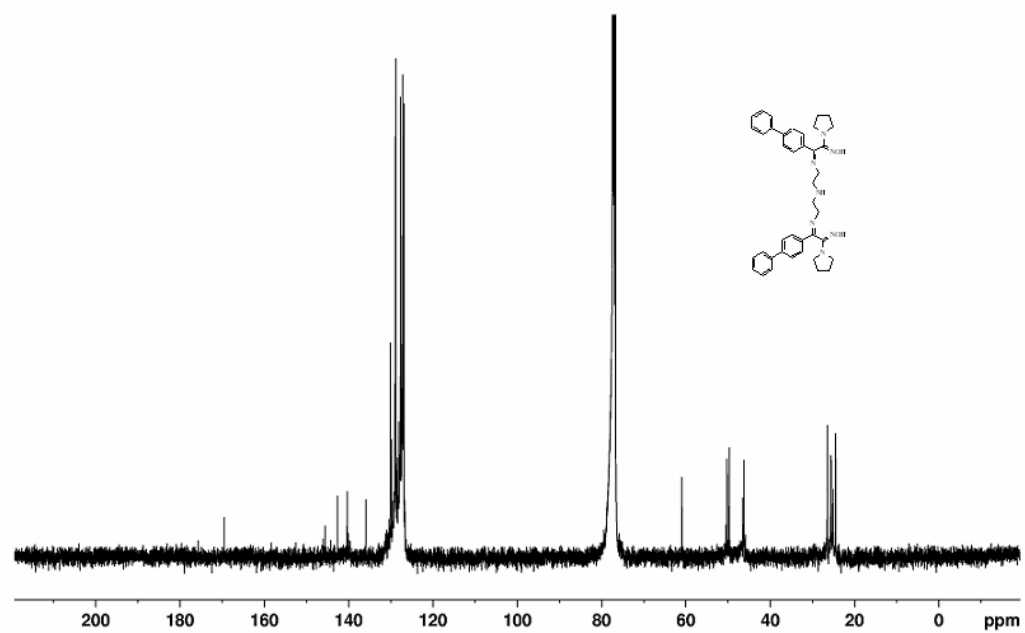
Ek 2.1.  $N,N''$ -bis[1-(4-phenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-diethylentriamin'in ( $\text{H}_2\text{KD}$ )  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



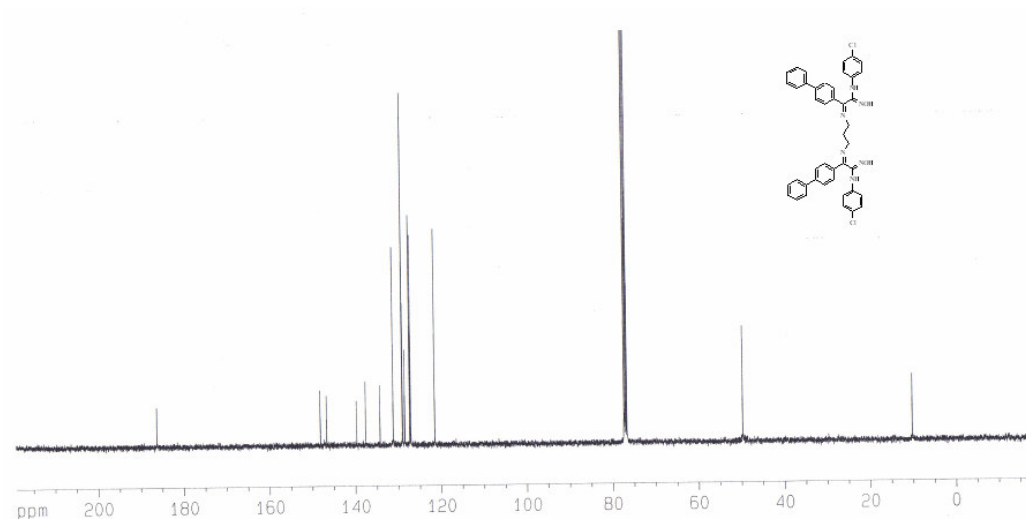
Ek 2.2.  $N,N''$ -bis[1-(4-phenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-diethylentriamin'in ( $\text{H}_2\text{TD}$ )  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



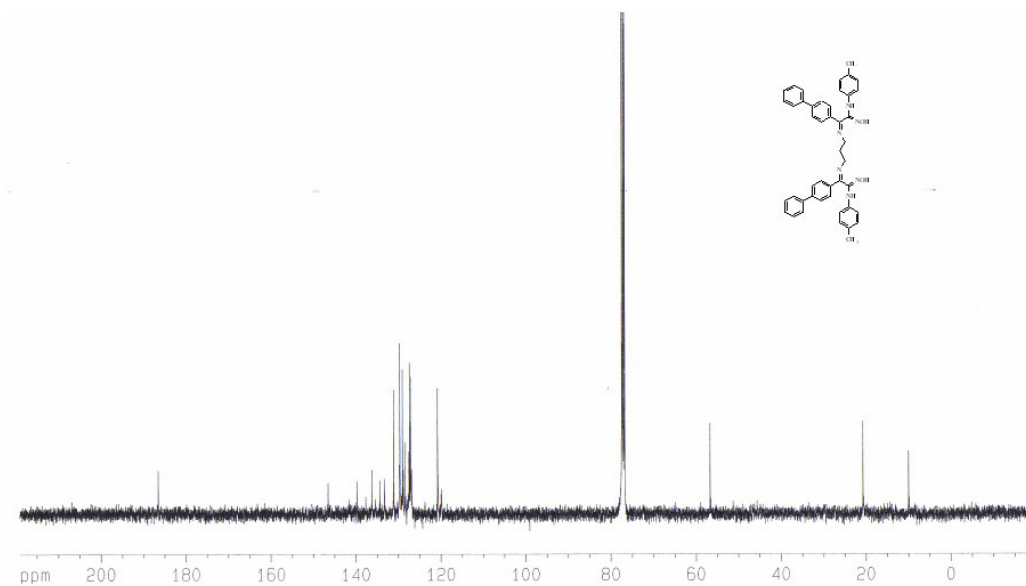
Ek 2.3. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-asetilanilino)-1-etiliden]-dietilentriamin' in (H<sub>2</sub>AD) <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu



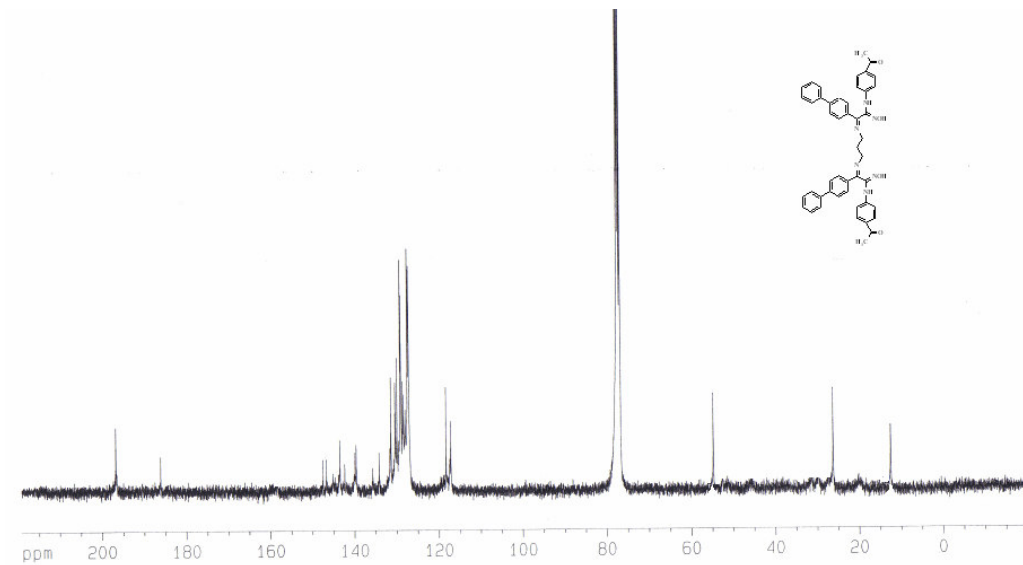
Ek 2.4. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(1-pirolidino)-1-etiliden]-dietilentriamin' in (H<sub>2</sub>PD) <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu



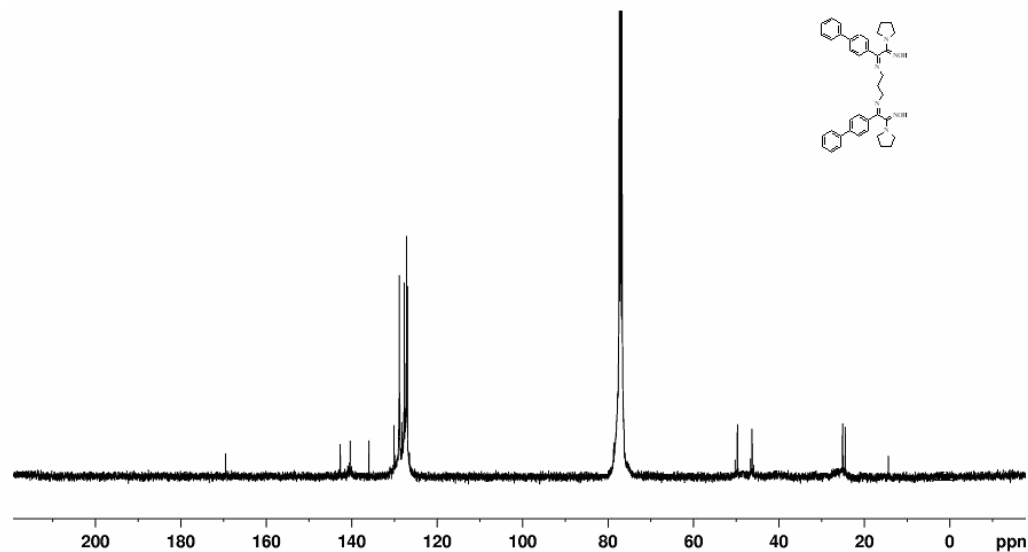
Ek 2.5. N,N'-bis[1-(4-phenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in (H<sub>2</sub>KP) <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu



Ek 2.6. N,N'-bis[1-(4-phenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in (H<sub>2</sub>TP) <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

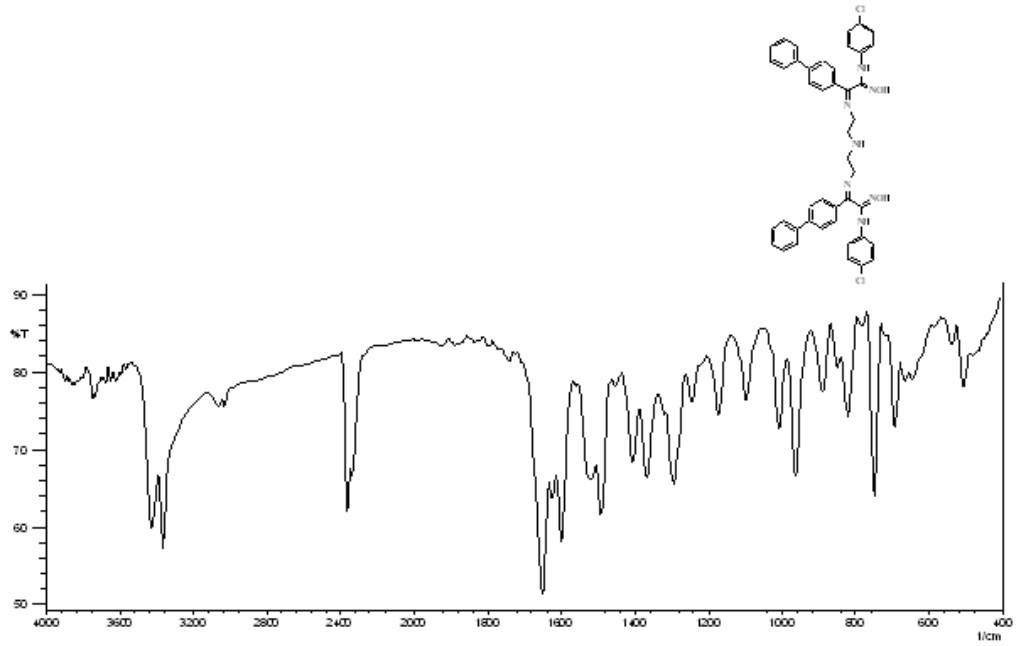


Ek 2.7. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-asetilanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in ( $H_2AP$ )  $^{13}C$ -NMR Spektrumu

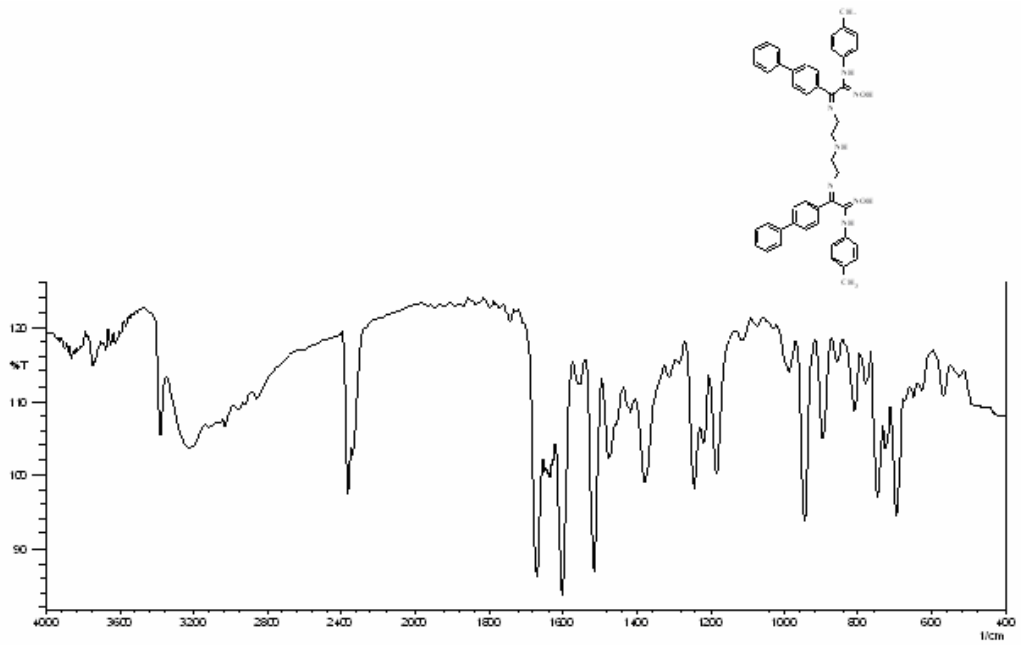


Ek 2.8. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(1-pirolidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in ( $H_2PP$ )  $^{13}C$ -NMR Spektrumu

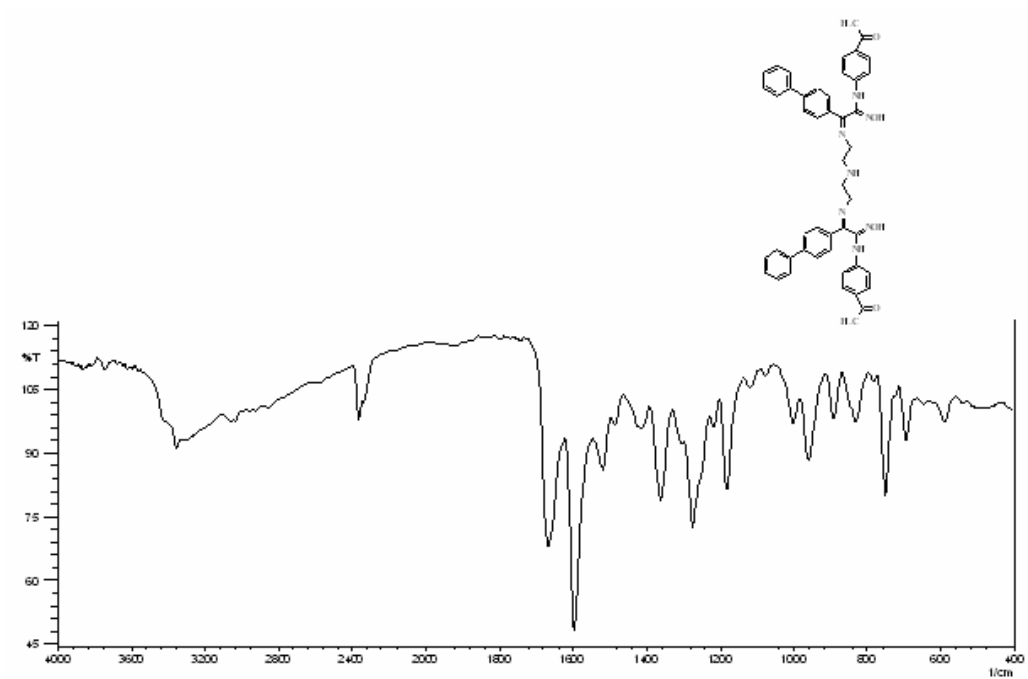
### Ek 3. Ligandların ve Metal Komplekslerinin FT-IR Spektrumları



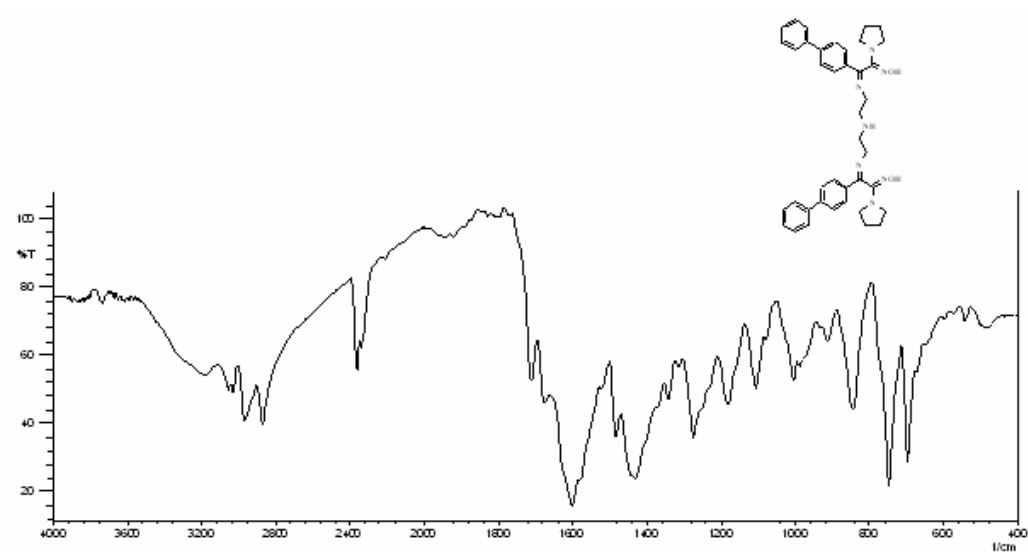
Ek 3.1. N,N''-bis[1-(4-phenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in (H<sub>2</sub>KD) FT-IR Spektrumu



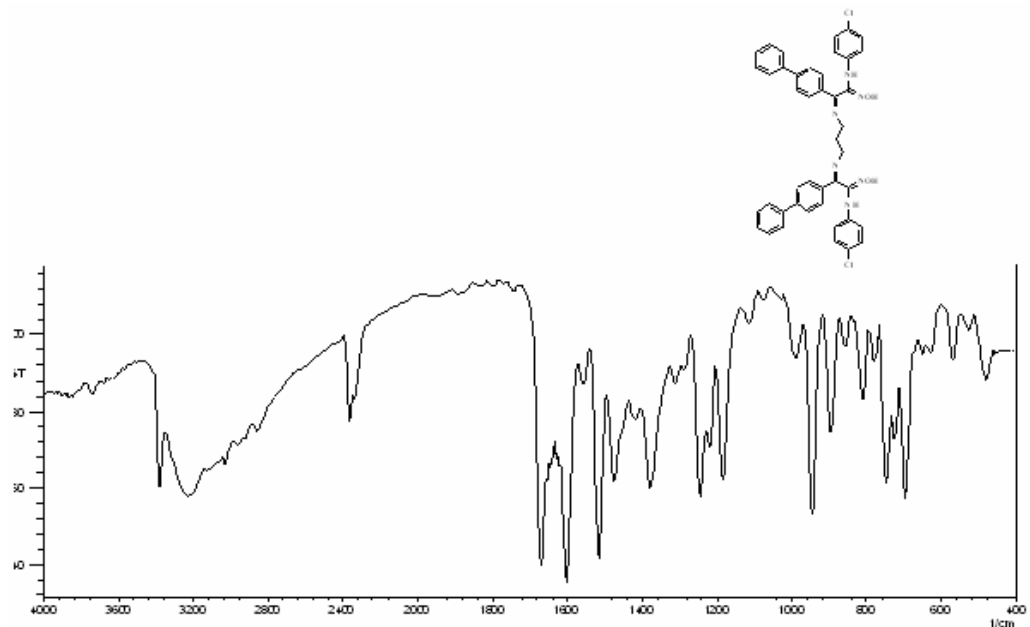
Ek 3.2. N,N''-bis[1-(4-phenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in (H<sub>2</sub>TD) FT-IR Spektrumu



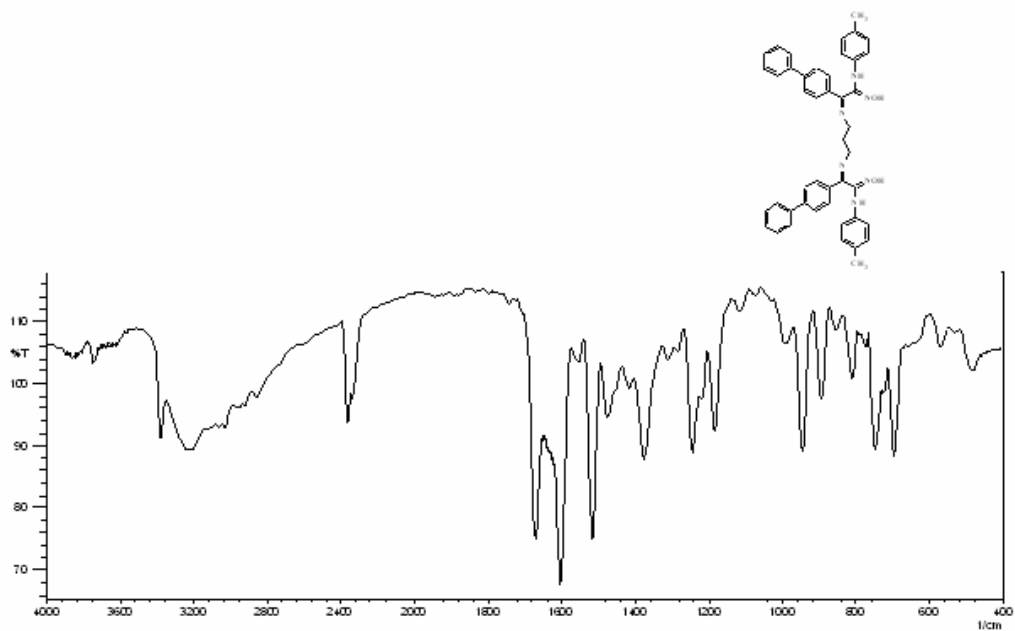
Ek 3.3. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-asetilanilino)-1-etiliden]-diethylentriamin'in (H<sub>2</sub>AD) FT-IR Spektrumu



Ek 3.4. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(1-pirolidino)-1-etiliden]-diethylentriamin'in (H<sub>2</sub>PD) FT-IR Spektrumu

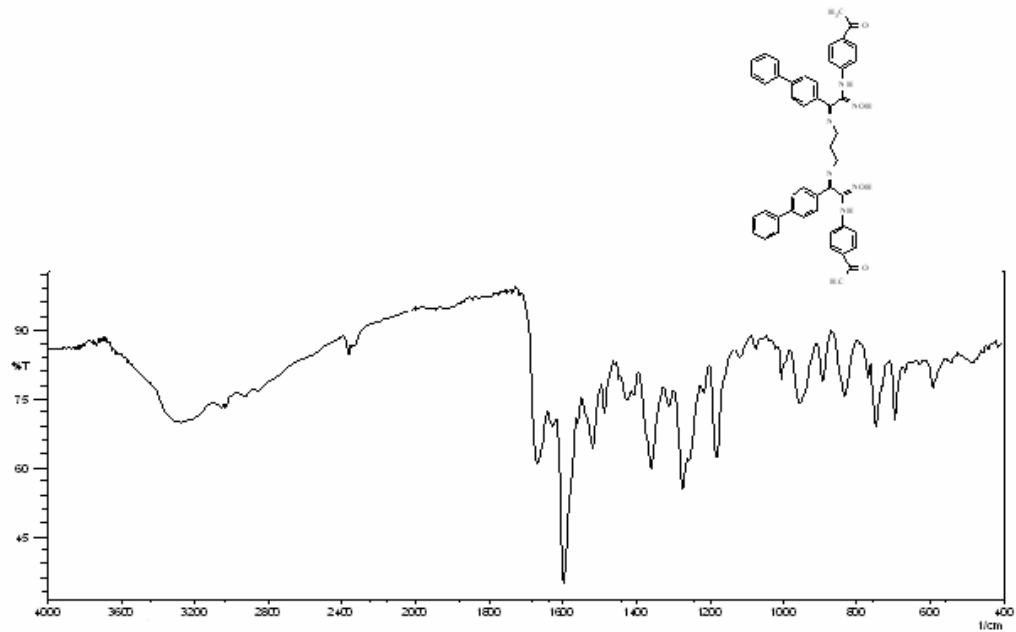


Ek 3.5. N,N'-bis[1-(4-phenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in (H<sub>2</sub>KP) FT-IR Spektrumu

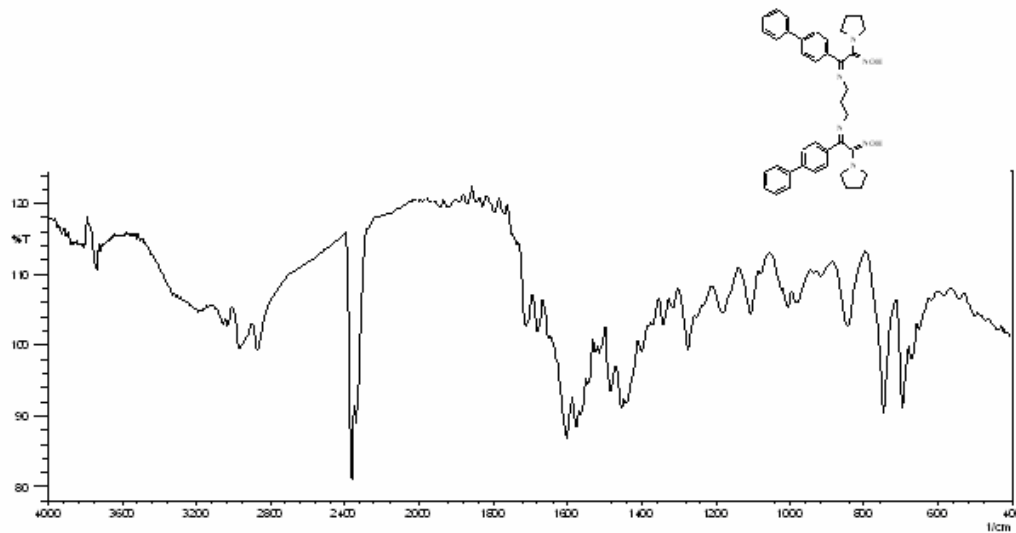


Ek 3.6. N,N'-bis[1-(4-phenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in (H<sub>2</sub>TP) FT-IR Spektrumu

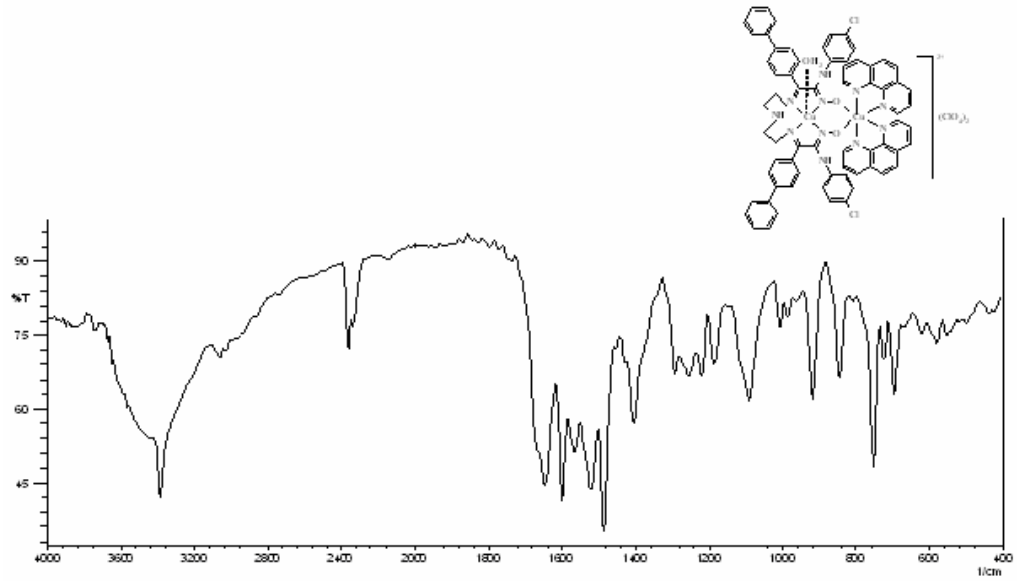




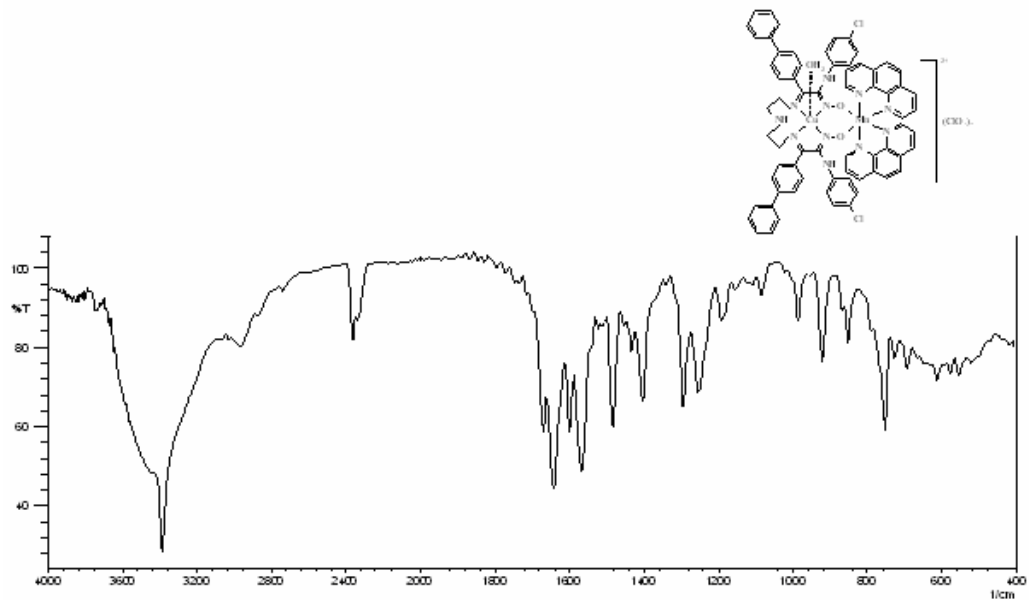
Ek 3.7. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-asetilanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in (H<sub>2</sub>AP) FT-IR Spektrumu



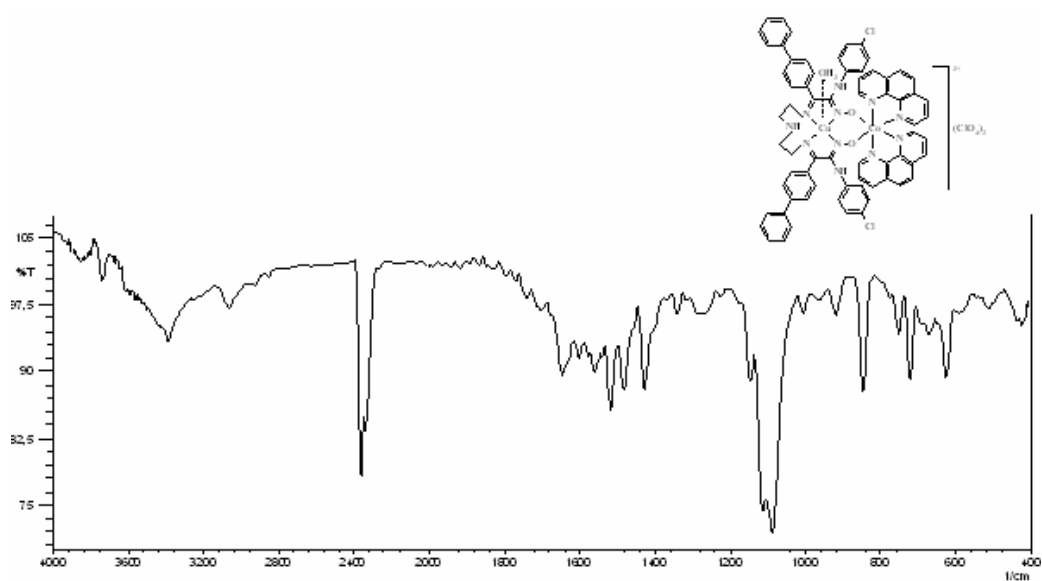
Ek 3.8. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(1-pirolidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in (H<sub>2</sub>PP) FT-IR Spektrumu



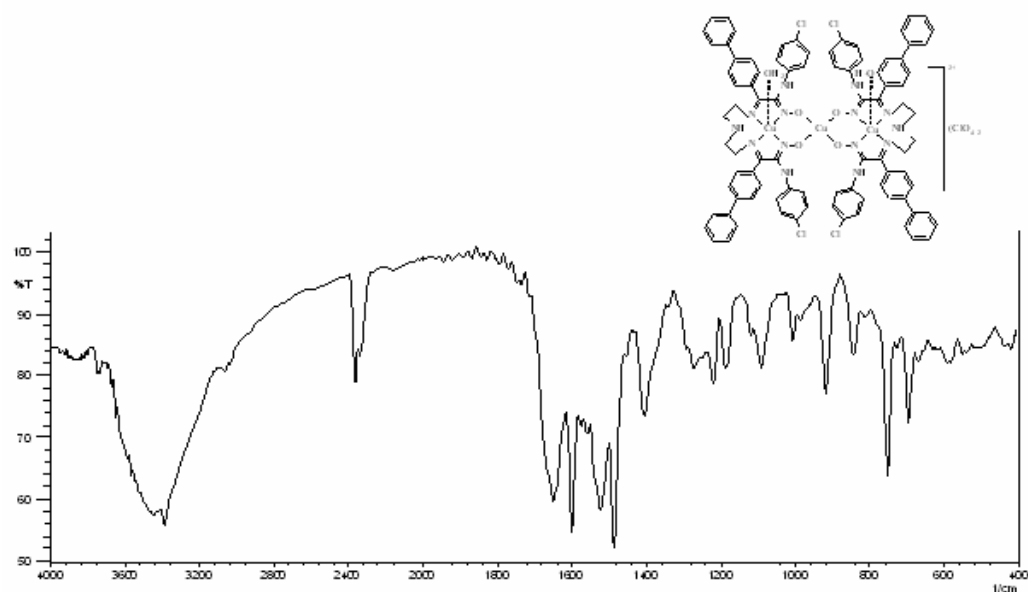
Ek 3.9.  $N,N''$ -bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-dietetiltriemin'in homodinükleer Cu(II) kompleksinin  $\{[Cu(KD)(H_2O)Cu(phen)_2](ClO_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



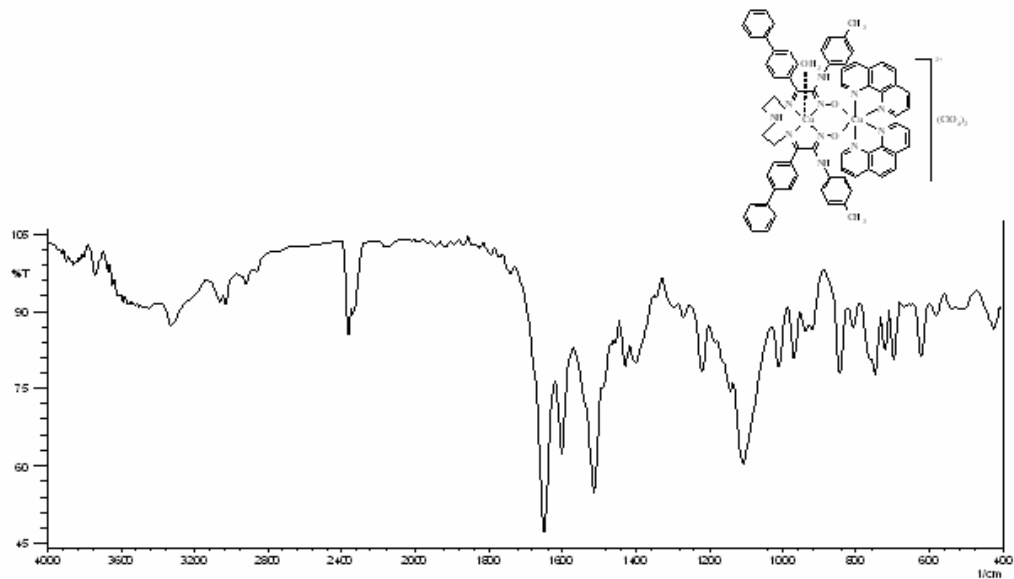
Ek 3.10.  $N,N''$ -bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-dietetiltriemin'in heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) kompleksinin  $\{[Cu(KD)(H_2O)Mn(phen)_2](ClO_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



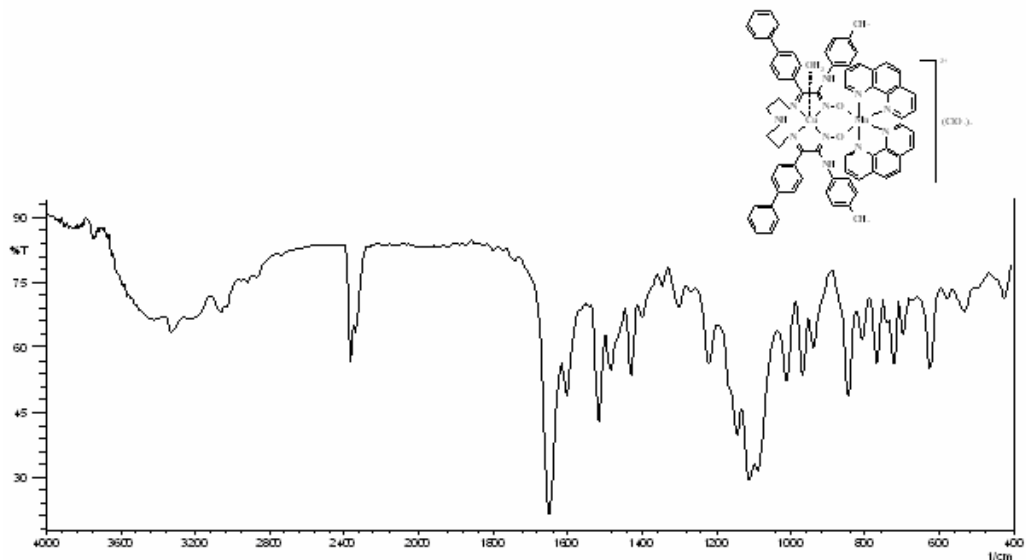
Ek 3.11.  $N,N''$ -bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in heterodinükleer Cu(II)-Co(II) kompleksinin  $\{[Cu(KD)(H_2O)Co(phen)_2](ClO_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



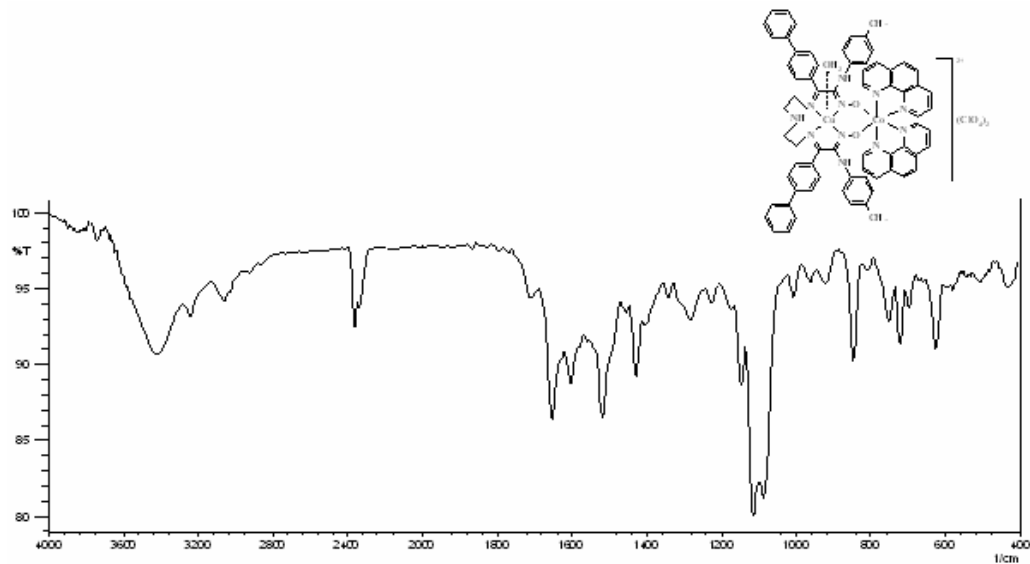
Ek 3.12.  $N,N''$ -bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in homotrinerik Cu(II) kompleksinin  $\{[Cu_3(KD)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



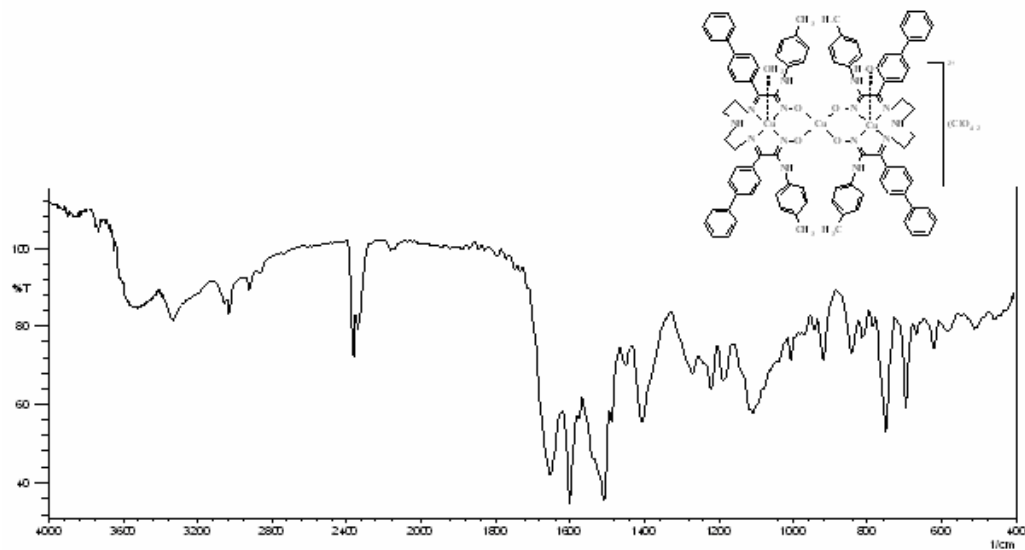
Ek 3.13. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-dietetiltriainin'in homodinükleer Cu(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{TD})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



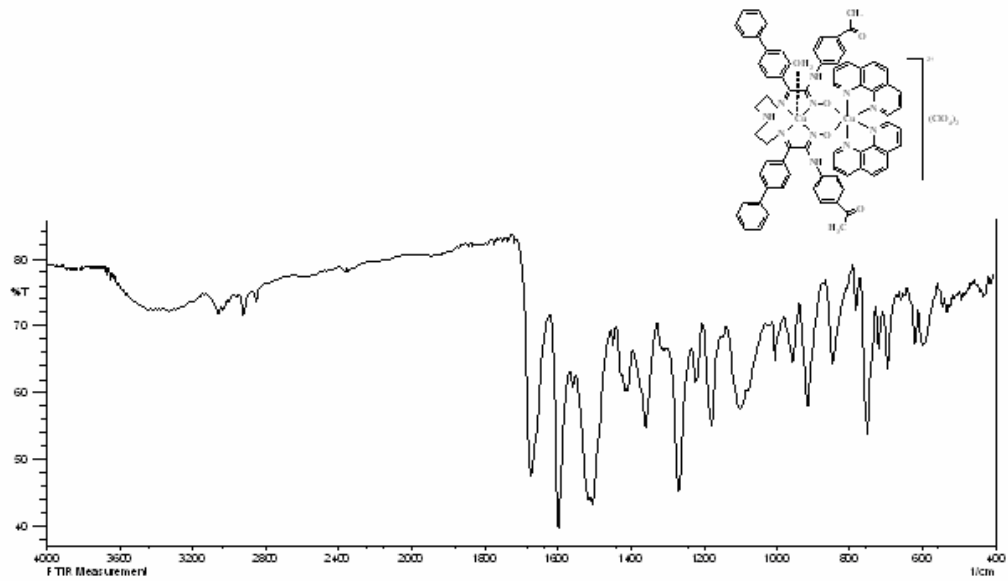
Ek 3.14. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-dietetiltriainin'in heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{TD})(\text{H}_2\text{O})\text{Mn}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



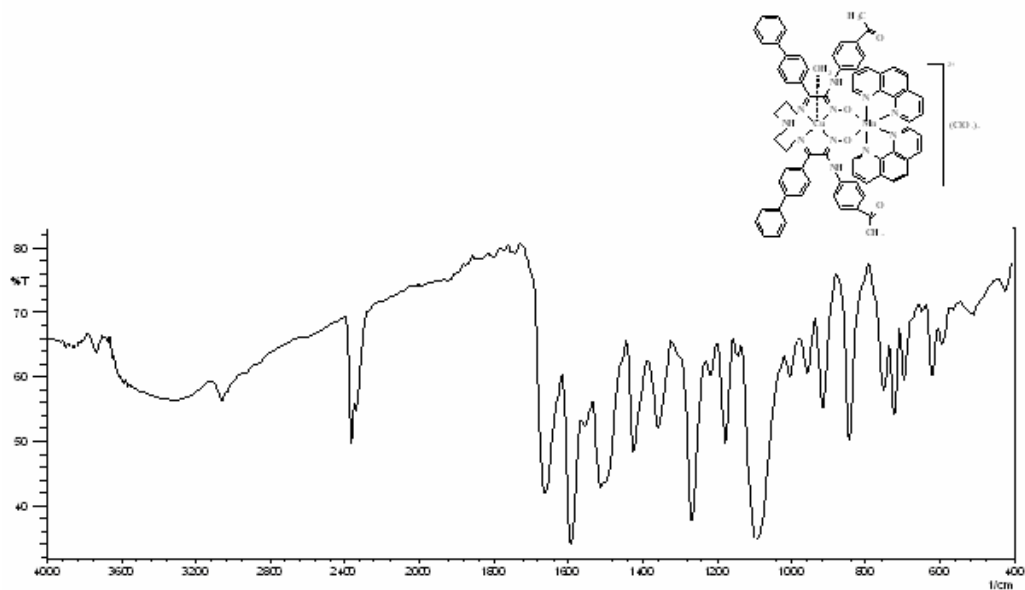
Ek 3.15. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-diethylentriamin'in heterodinükleer Cu(II)-Co(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{TD})(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



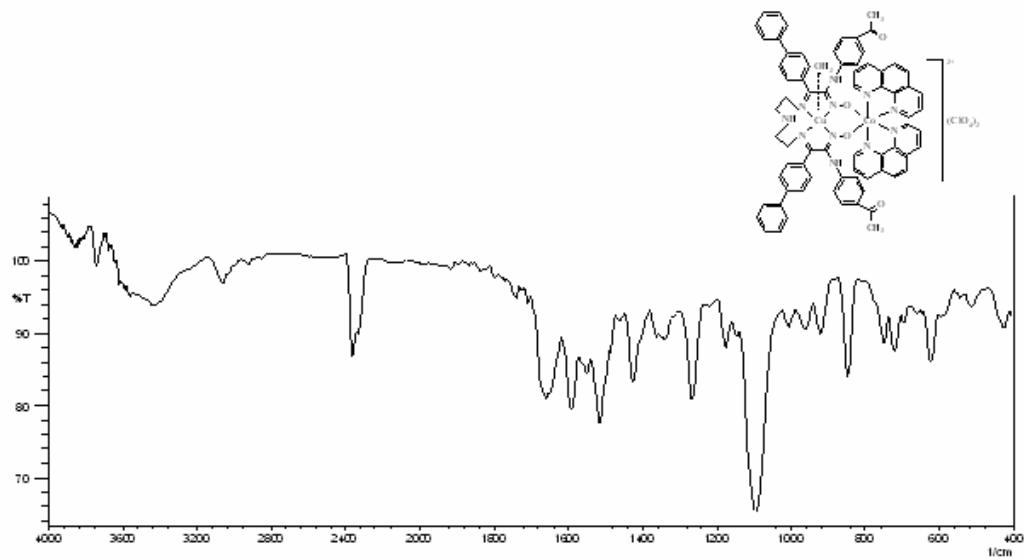
Ek 3.16. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-diethylentriamin'in homotrinerik Cu(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}_3(\text{TD})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



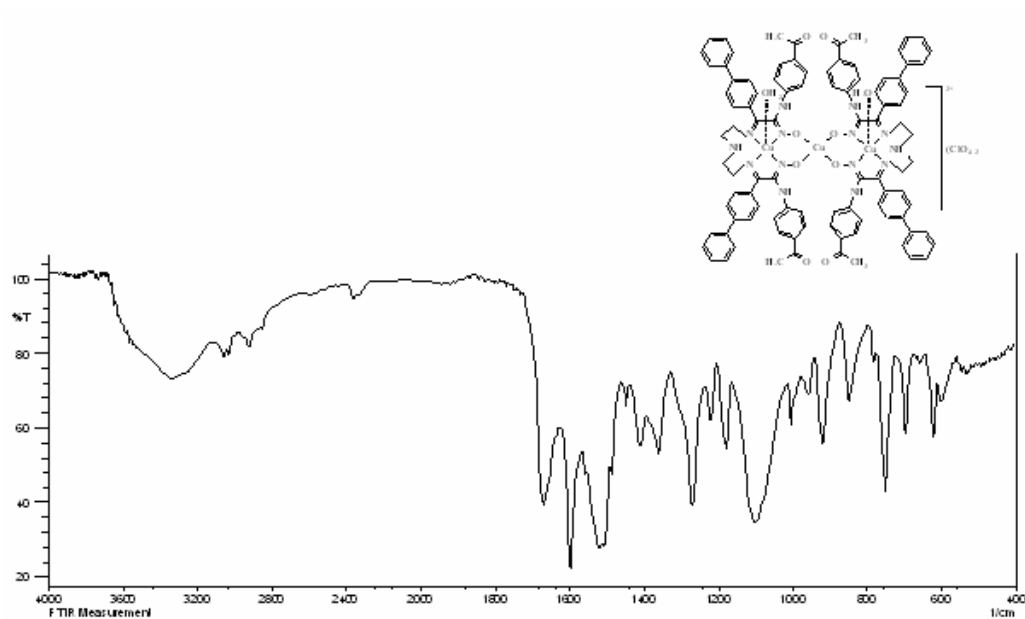
Ek 3.17. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-asetilanilino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in homodinükleer Cu(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{AD})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



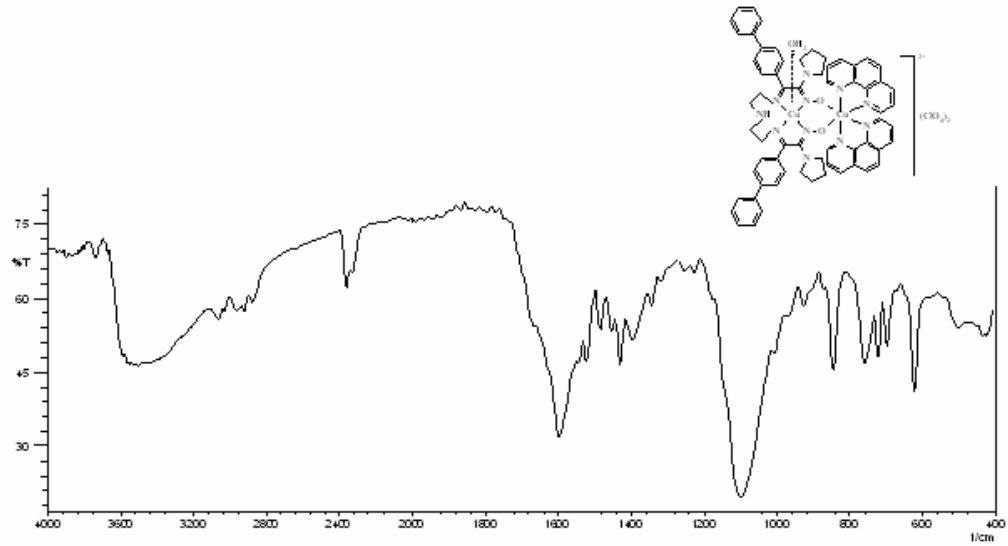
Ek 3.18. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-asetilanilino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{AD})(\text{H}_2\text{O})\text{Mn}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



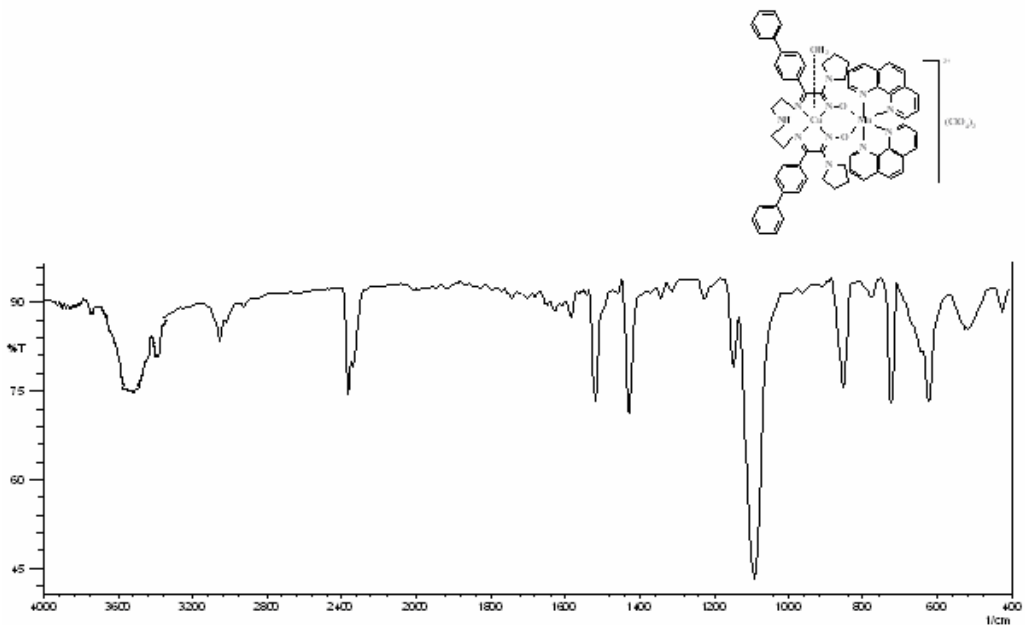
Ek 3.19.  $N,N''$ -bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-asetilanilino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in heterodinükleer Cu(II)-Co(II) kompleksinin  $\{[Cu(AD)(H_2O)Co(phen)_2](ClO_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



Ek 3.20.  $N,N''$ -bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-asetilanilino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in homotrinerik Cu(II) kompleksinin  $\{[Cu_3(AD)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu

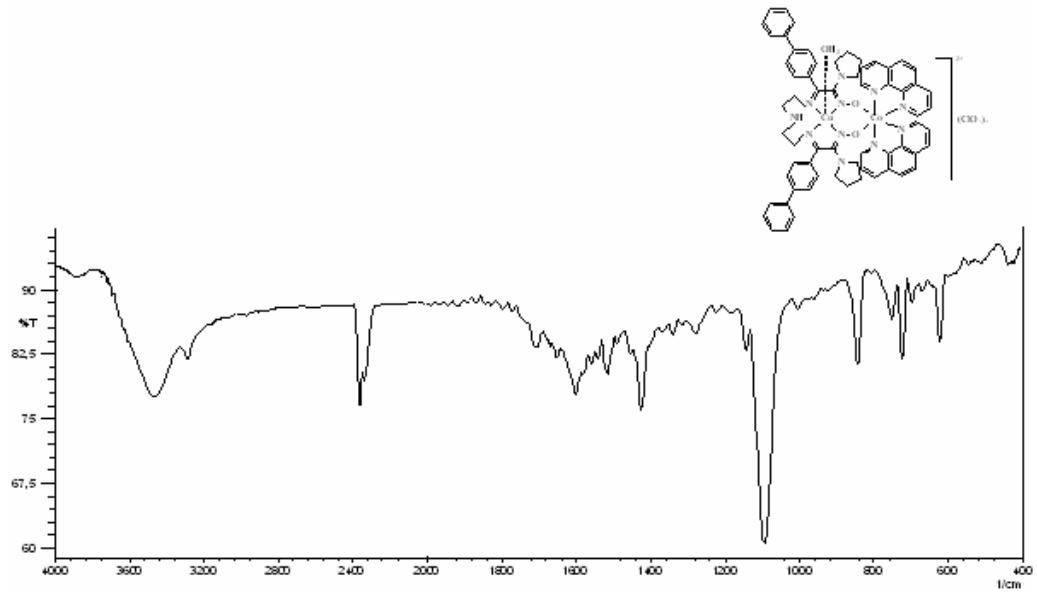


Ek 3.21. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(1-pirolidino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in homodinükleer Cu(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{PD})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu

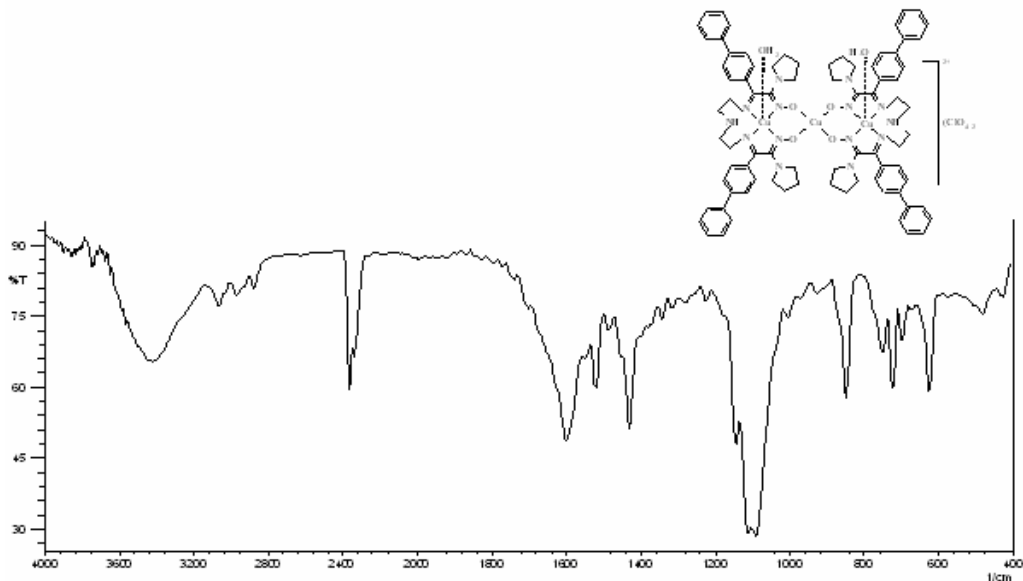


Ek 3.22. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(1-pirolidino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{PD})(\text{H}_2\text{O})\text{Mn}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu

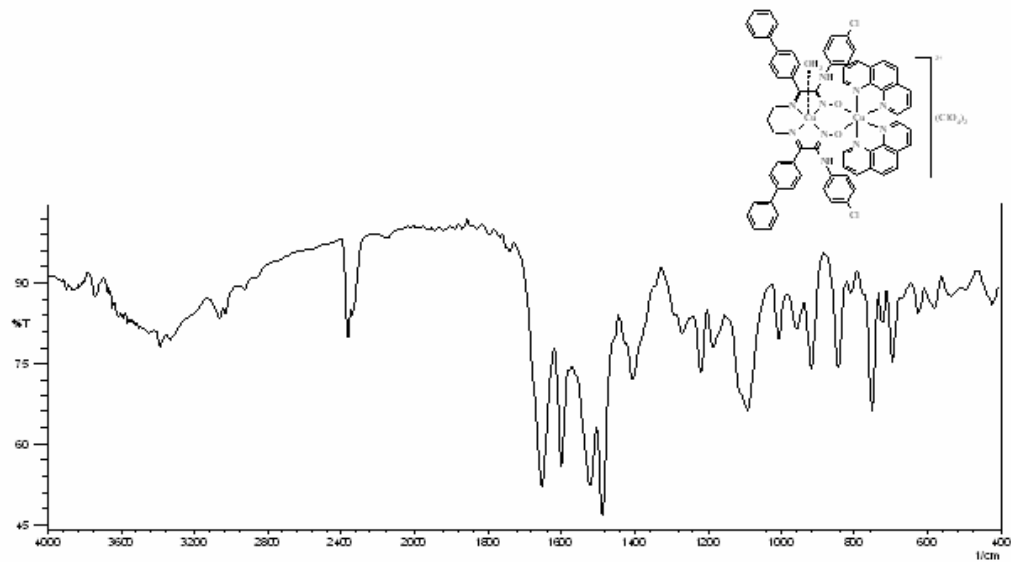




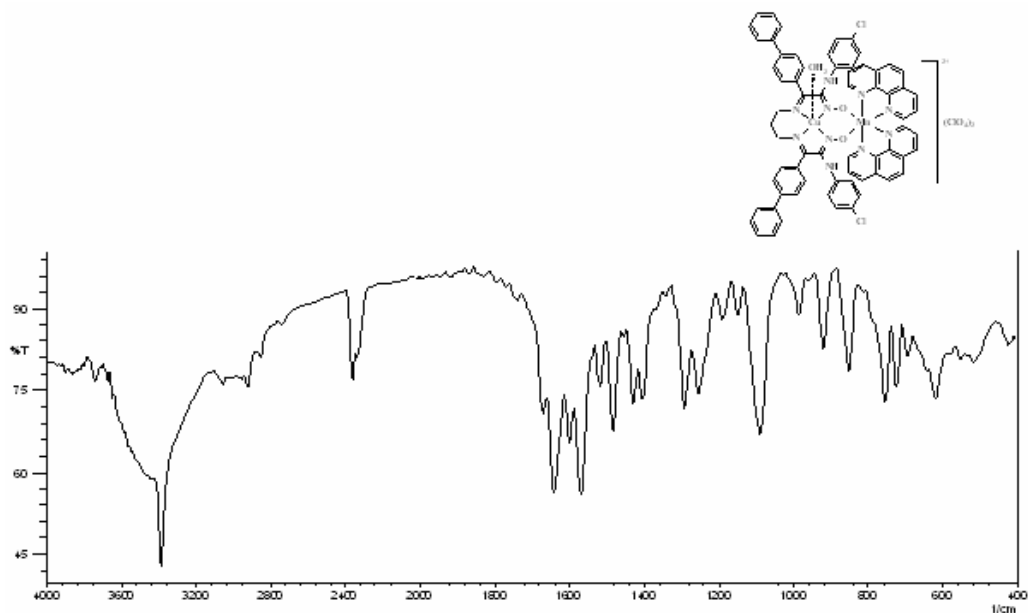
Ek 3.23.  $N,N''$ -bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(1-pirolidino)-1-etiliden]-dietetilentriamin'in heterodinükleer Cu(II)-Co(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{PD})(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



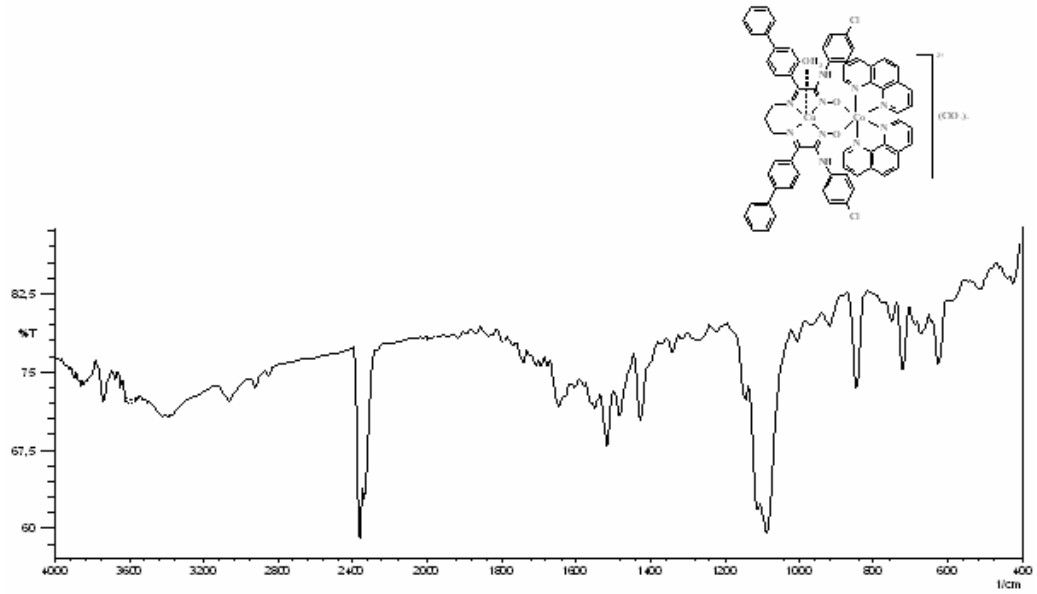
Ek 3.24.  $N,N''$ -bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(1-pirolidino)-1-etiliden]-dietetilentriamin'in homotrinerik Cu(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}_3(\text{PD})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



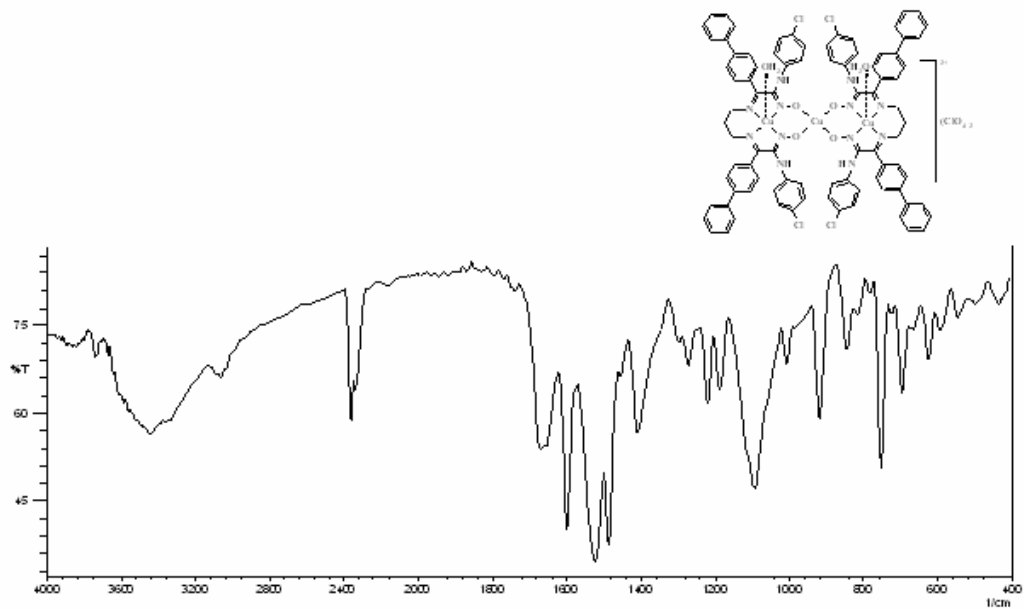
Ek 3.25. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in homodinükleer Cu(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{KP})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



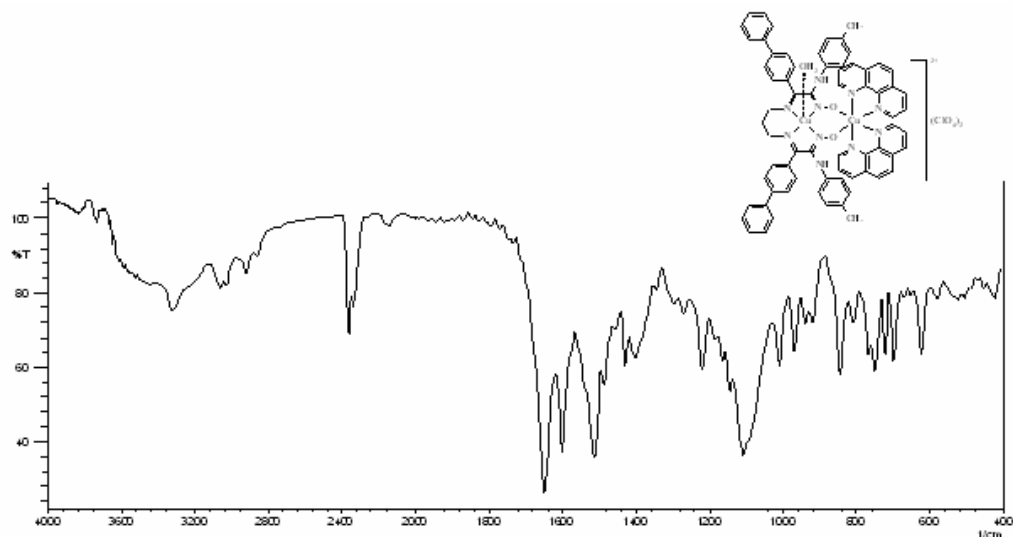
Ek 3.26. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{KP})(\text{H}_2\text{O})\text{Mn}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



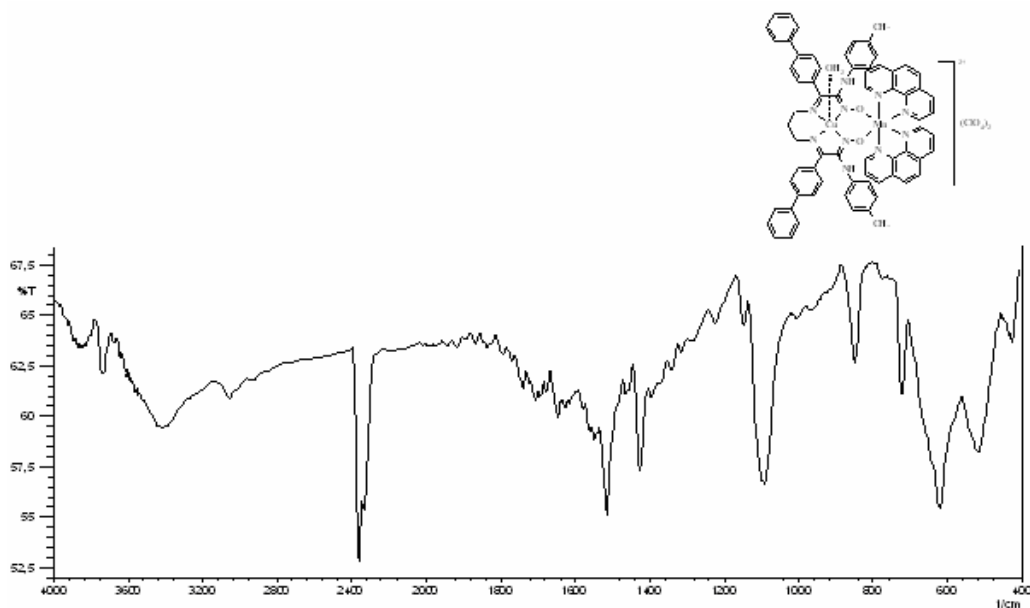
Ek 3.27. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in heterodinükleer Cu(II)-Co(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{KP})(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



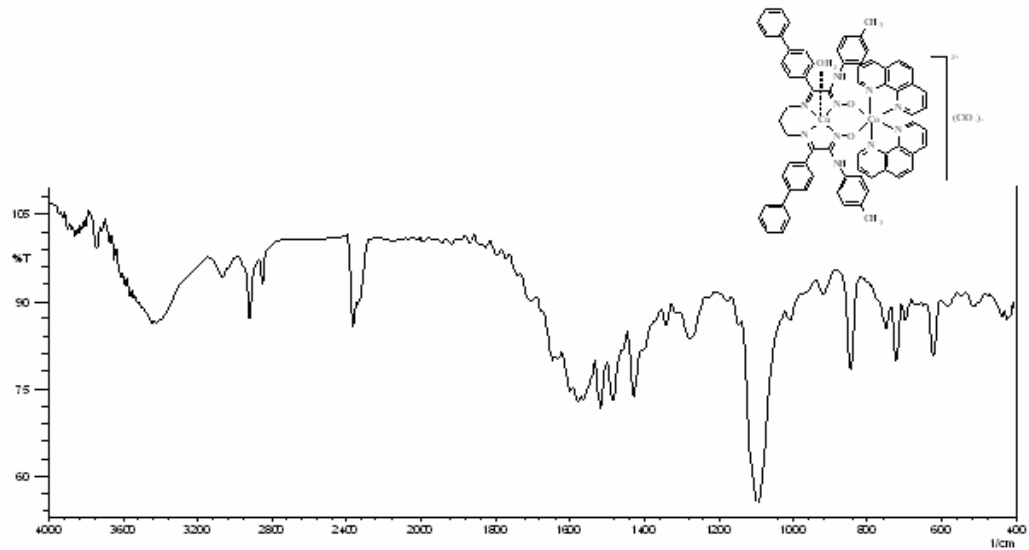
Ek 3.28. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in homotrinerik Cu(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}_3(\text{KP})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



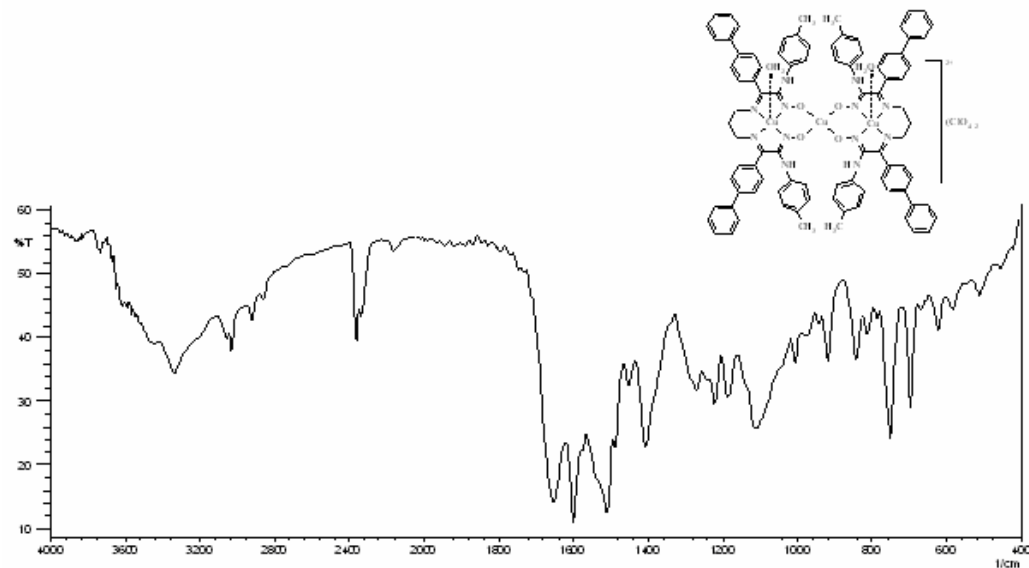
Ek 3.29. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in homodinükleer Cu(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{TP})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



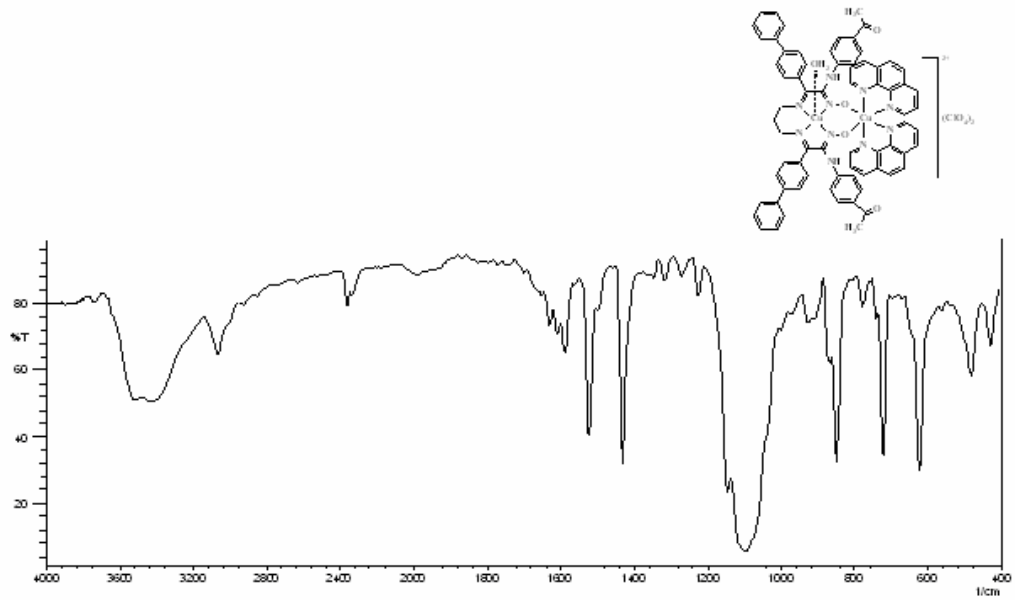
Ek 3.30. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{TP})(\text{H}_2\text{O})\text{Mn}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



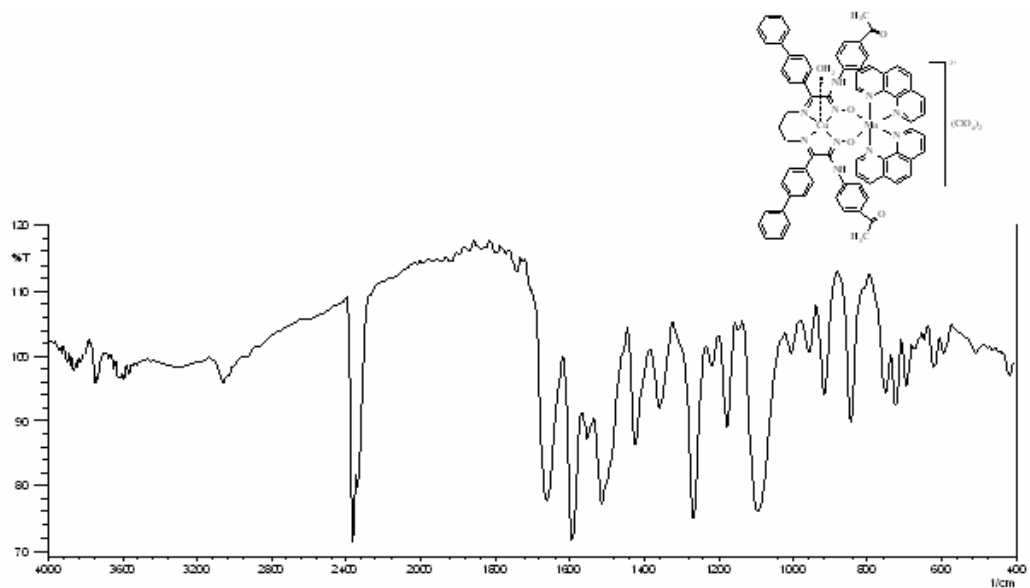
Ek 3.31. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in heterodinükleer Cu(II)-Co(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{TP})(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



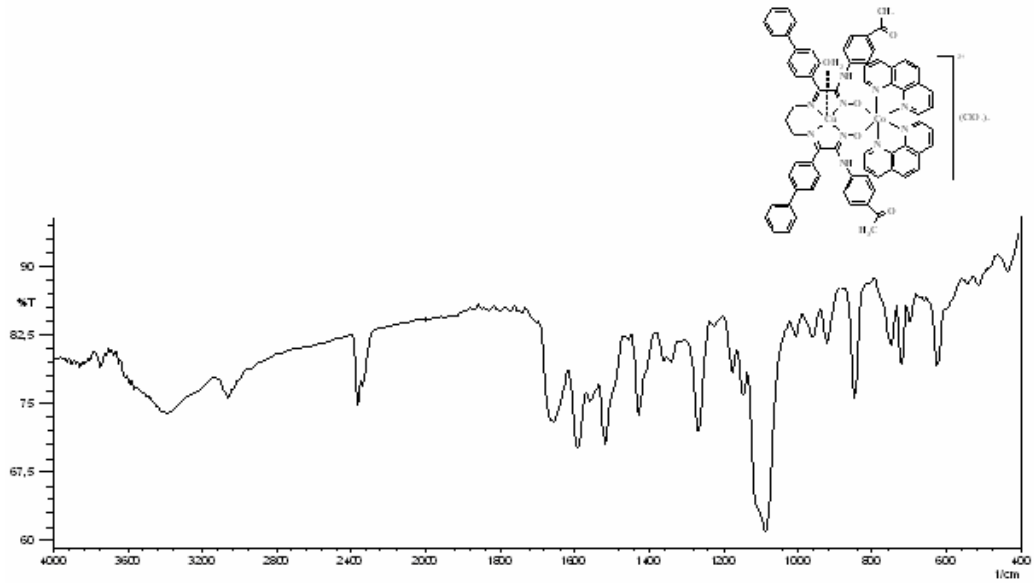
Ek 3.32. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in homotrineriküler Cu(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}_3(\text{TP})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



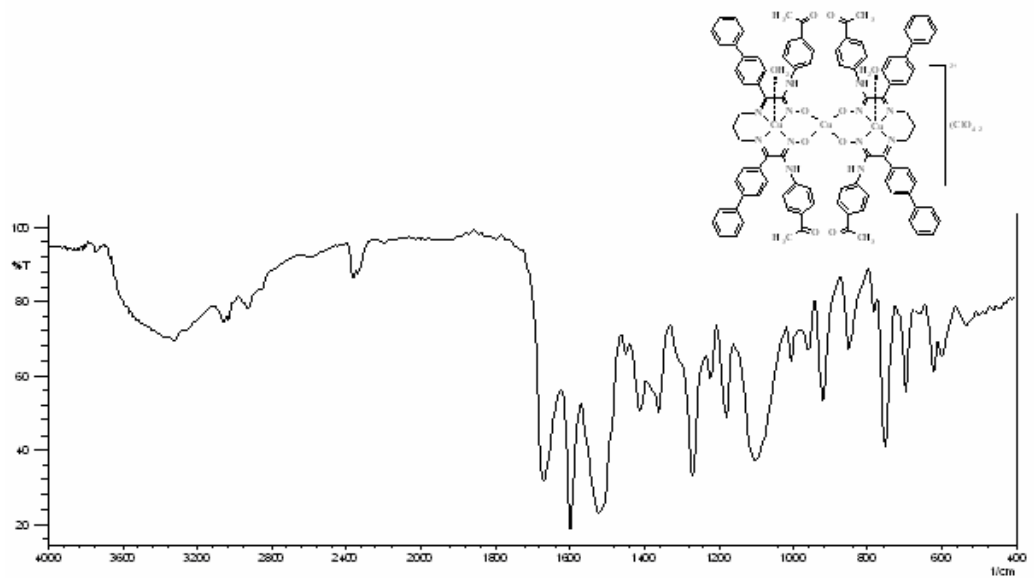
Ek 3.33. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-asetilanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in homodinükleer Cu(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{AP})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



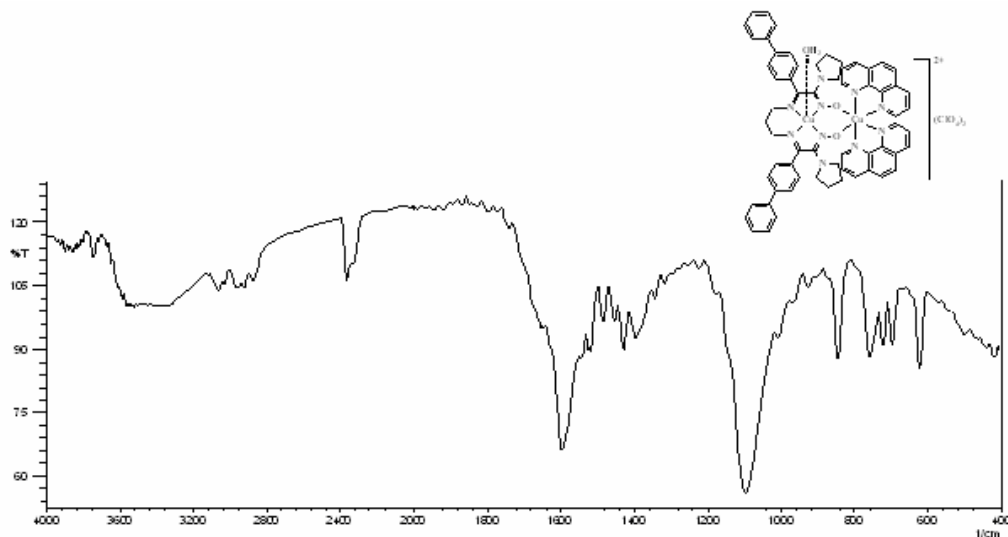
Ek 3.34. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-asetilanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{AP})(\text{H}_2\text{O})\text{Mn}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$  FT-IR Spektrumu



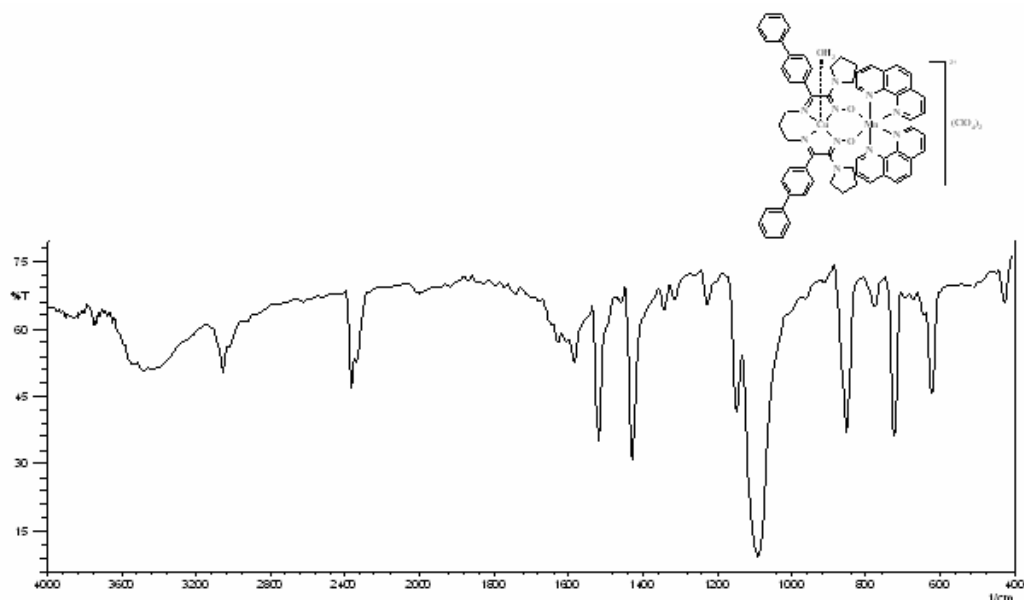
Ek 3.35. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-asetilanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in heterodinükleer Cu(II)-Co(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{AP})(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



Ek 3.36. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-asetilanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in homotrinerik Cu(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}_3(\text{AP})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu

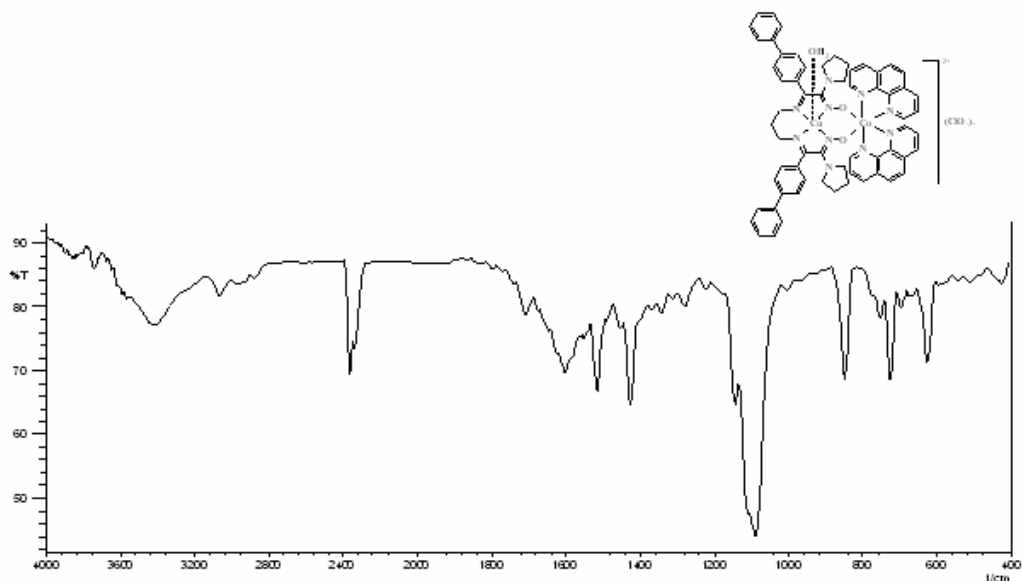


Ek 3.37. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(1-pirolidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in homodinükleer Cu(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{PP})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu

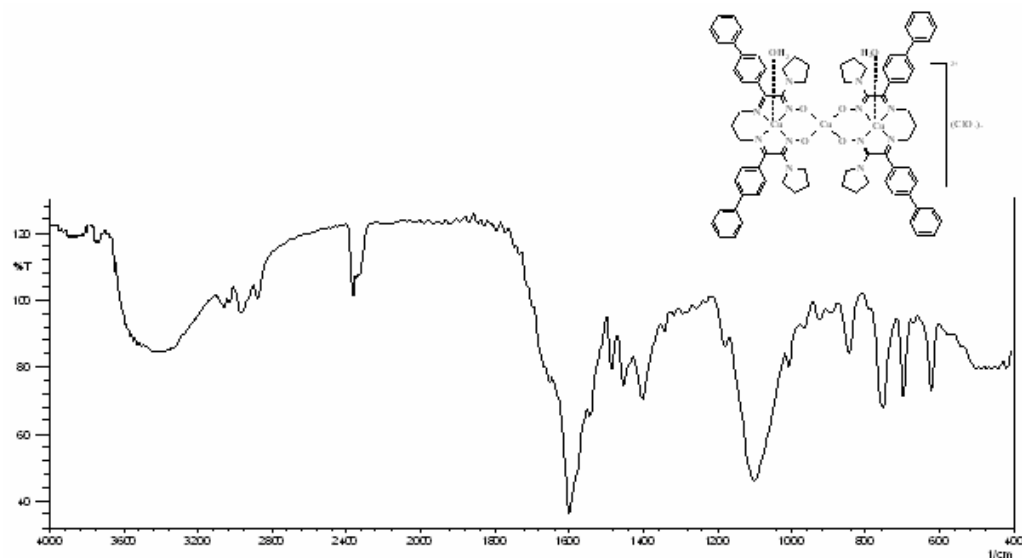


Ek 3.38. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(1-pirolidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{PP})(\text{H}_2\text{O})\text{Mn}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  FT-IR Spektrumu



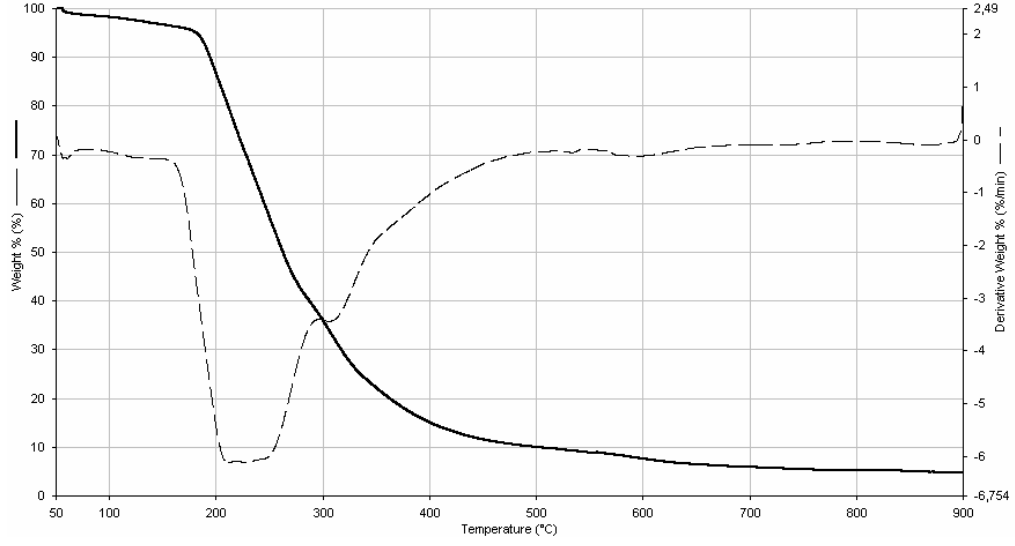


Ek 3.39. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(1-pirolidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in heterodinükleer Cu(II)-Co(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{PP})(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$  FT-IR Spektrumu

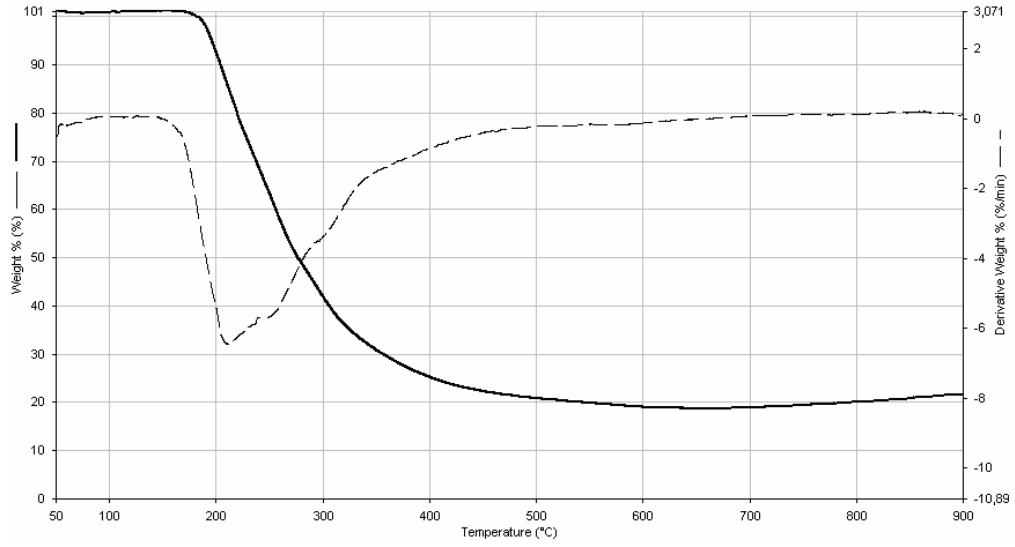


Ek 3.40. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(1-pirolidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in homotrinerik Cu(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}_3(\text{PP})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$  FT-IR Spektrumu

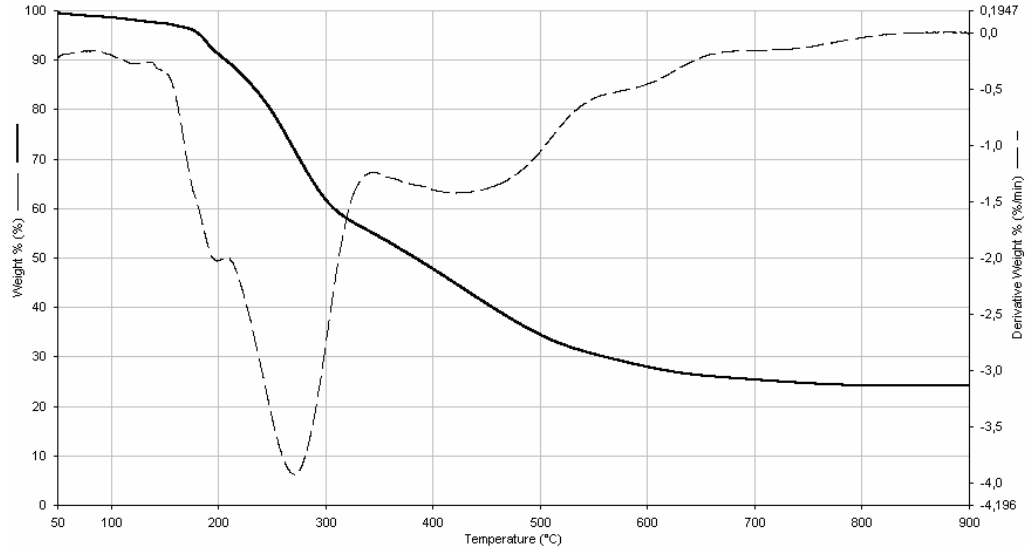
#### Ek 4. Ligandların ve Bazı Metal Komplekslerin TG-DTG Diyagramları



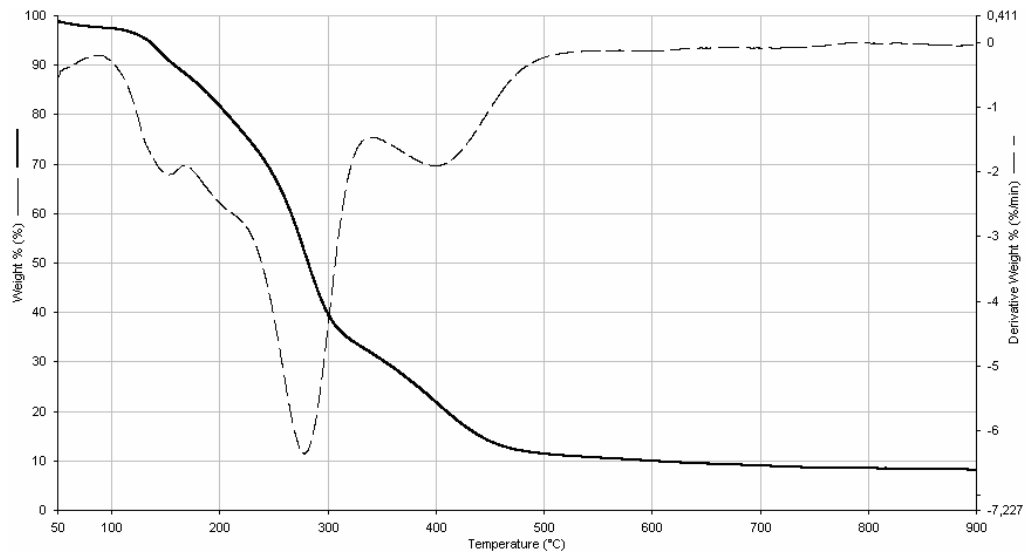
Ek 4.1. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in (H<sub>2</sub>KD) Termal Analiz Diyagramı



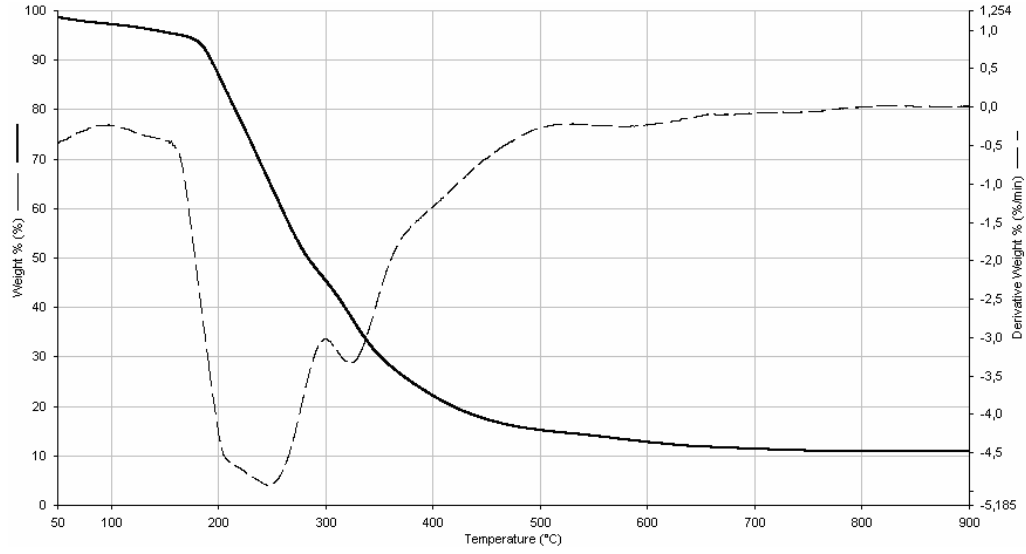
Ek 4.2. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in (H<sub>2</sub>TD) Termal Analiz Diyagramı



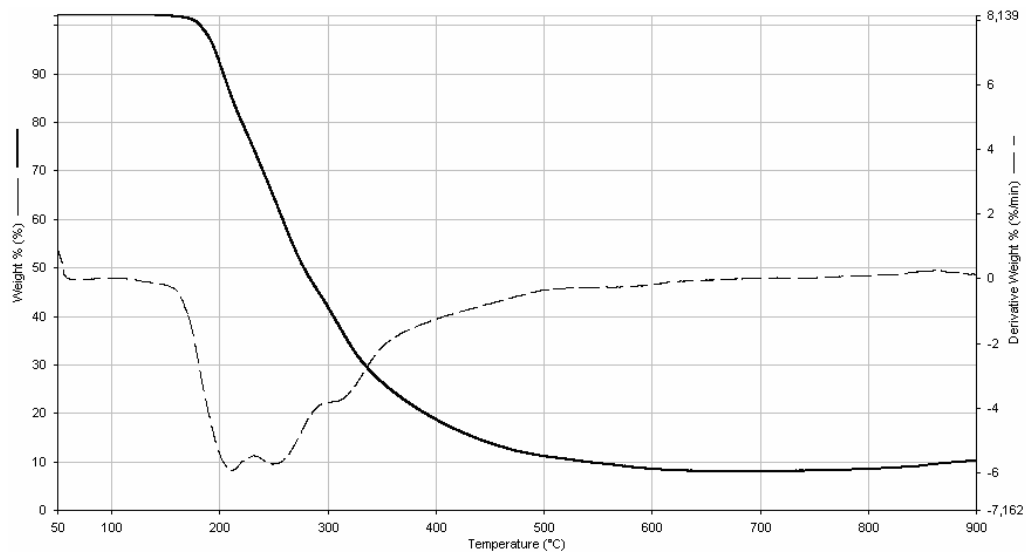
Ek 4.3. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-asetilanilino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in (H<sub>2</sub>AD) Termal Analiz Diyagramı



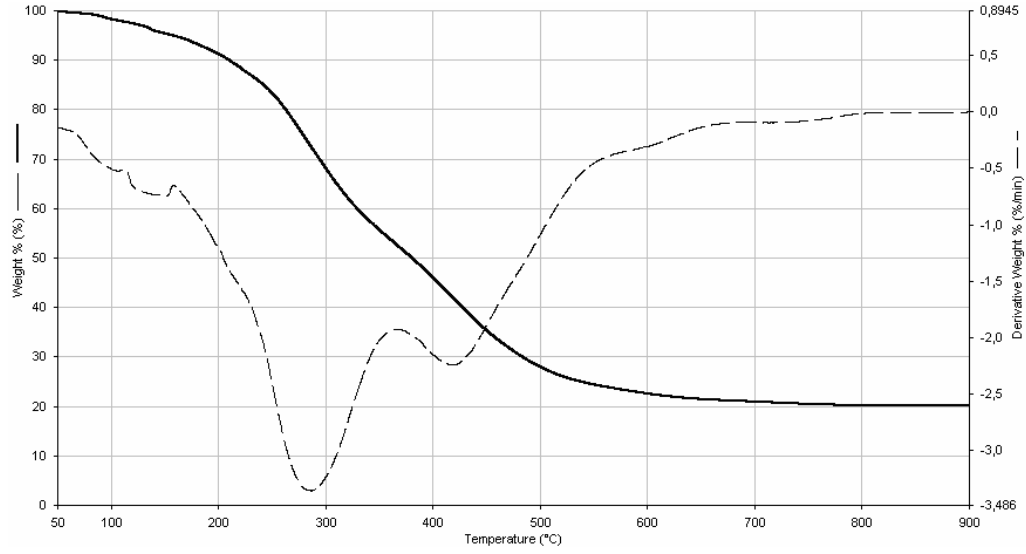
Ek 4.4. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(1-pirolidino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in (H<sub>2</sub>PD) Termal Analiz Diyagramı



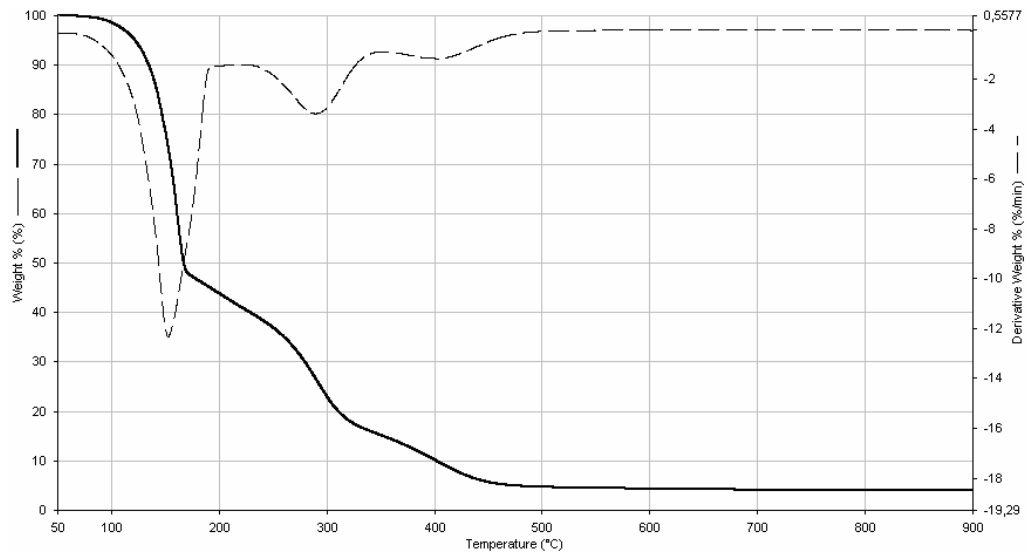
Ek 4.5. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in (H<sub>2</sub>KP) Termal Analiz Diyagramı



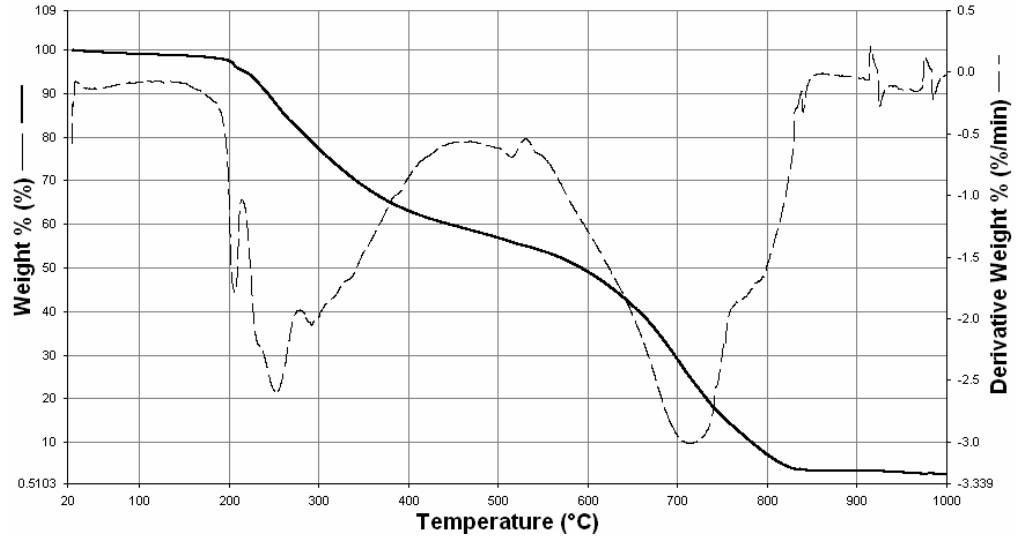
Ek 4.6. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in (H<sub>2</sub>TP) Termal Analiz Diyagramı



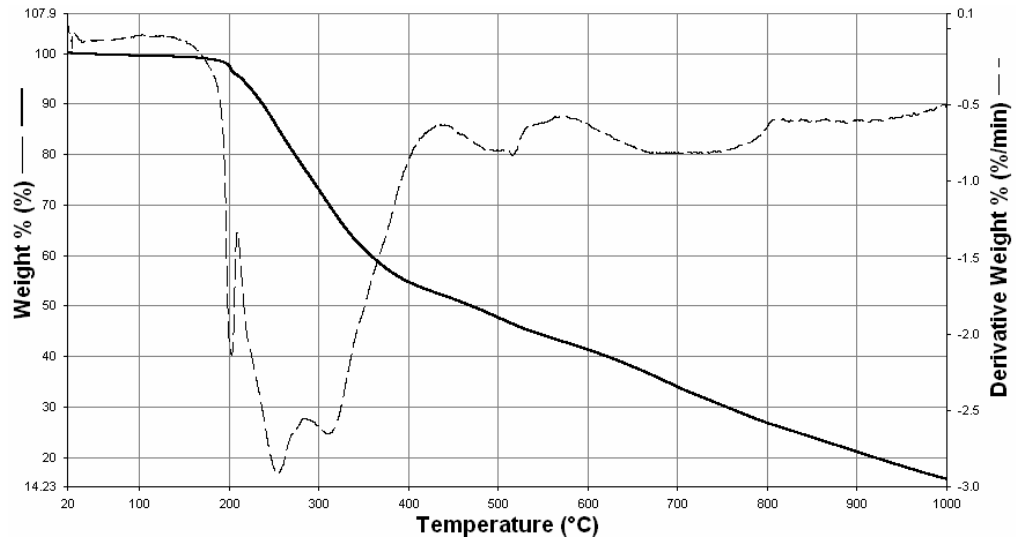
Ek 4.7. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-asetilanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in (H<sub>2</sub>AP) Termal Analiz Diyagramı



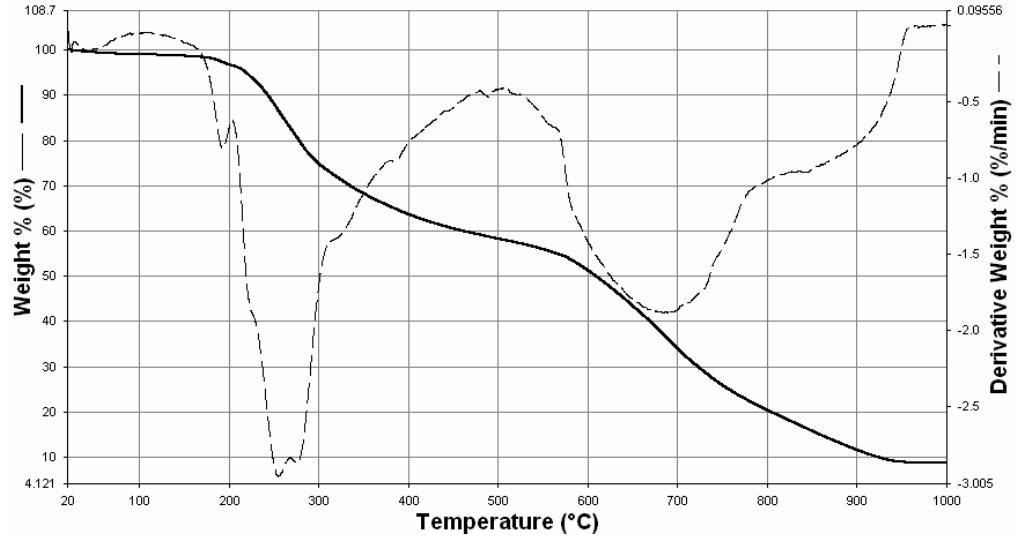
Ek 4.8. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(1-pirolidino)-1-etiliden]- 1,3-propandiamin'in (H<sub>2</sub>PP) Termal Analiz Diyagramı



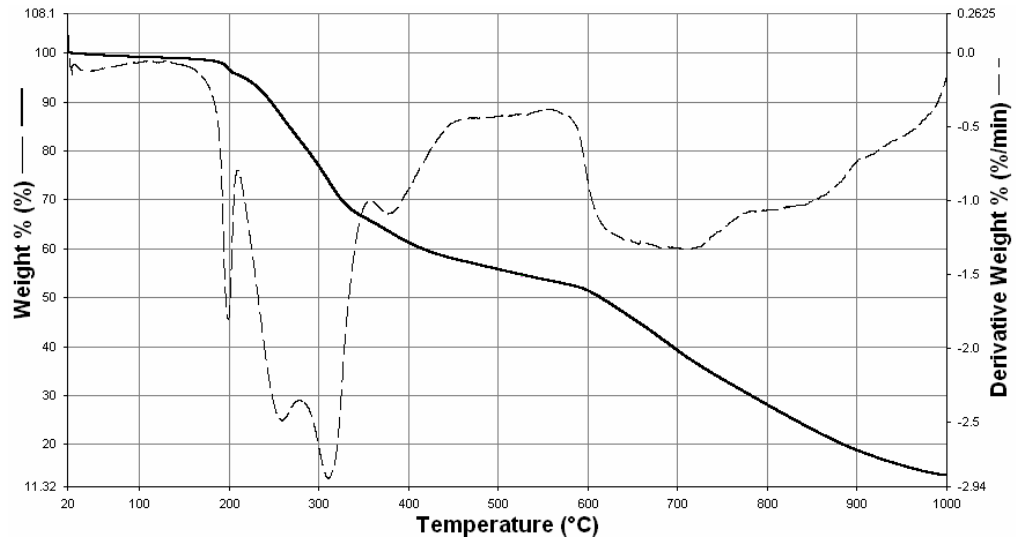
Ek 4.9.  $N,N''$ -bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in homodinükleer Cu(II) kompleksinin  $\{[Cu(KD)(H_2O)Cu(phen)_2](ClO_4)_2\}$  Termal Analiz Diyagramı



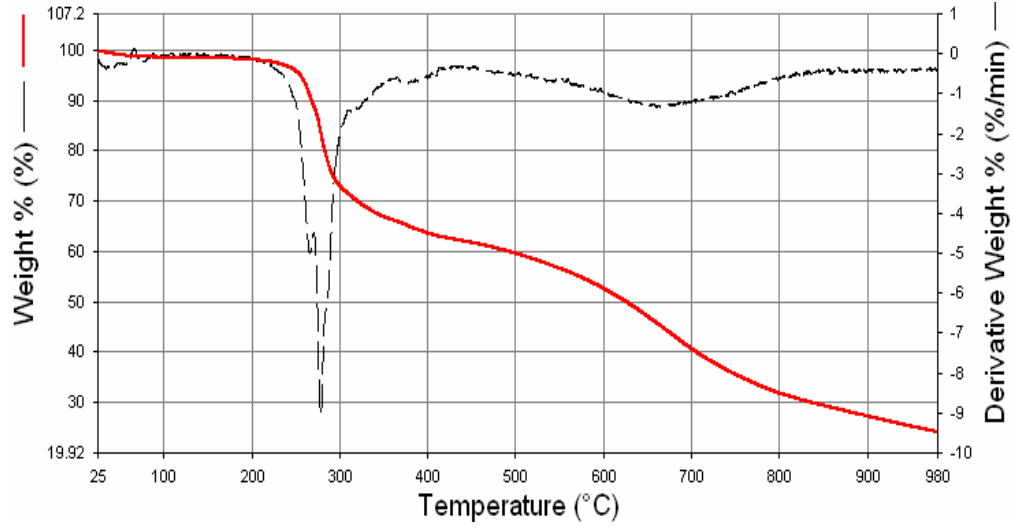
Ek 4.10.  $N,N''$ -bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-dietilentriamin'in homotrinerik Cu(II) kompleksinin  $\{[Cu_3(KD)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2\}$  Termal Analiz Diyagramı



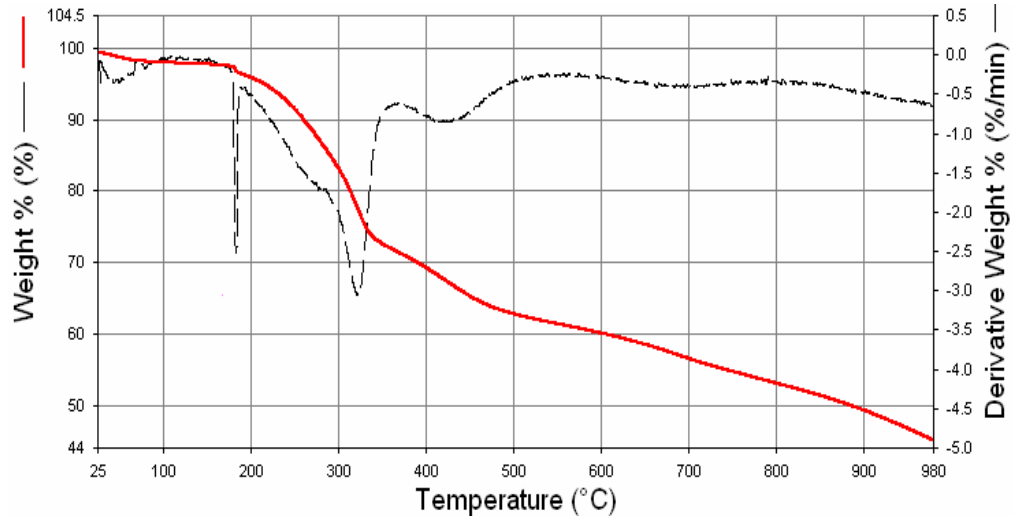
Ek 4.11. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-dietetiltriamin'in homodinükleer Cu(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{TD})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  Termal Analiz Diyagramı



Ek 4.12. N,N''-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-dietetiltriamin'in homotrinerükleer Cu(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}_3(\text{TD})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\}$  Termal Analiz Diyagramı

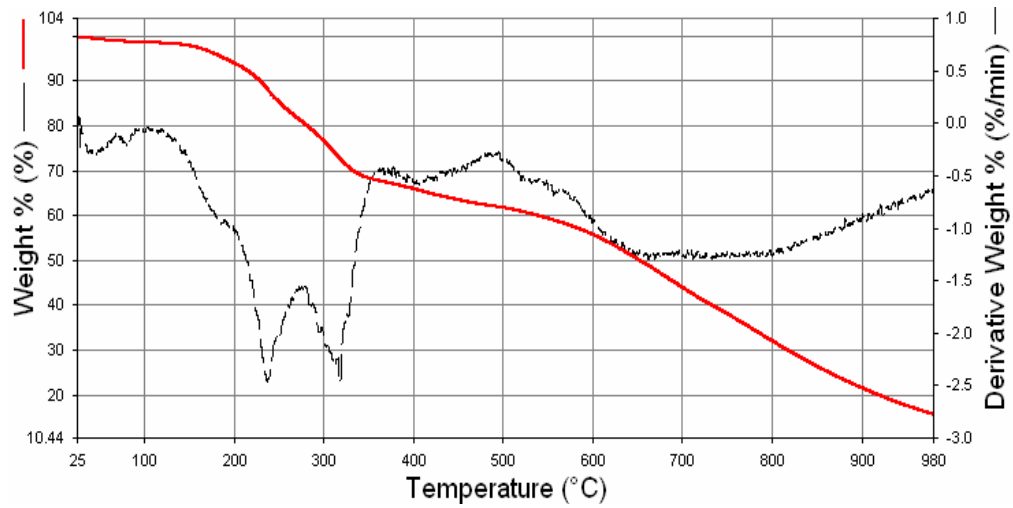


Ek 4.13. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-asetilanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in homodinükleer Cu(II) kompleksinin  $\{[Cu(AP)(H_2O)Cu(phen)_2](ClO_4)_2\}$  Termal Analiz Diyagramı

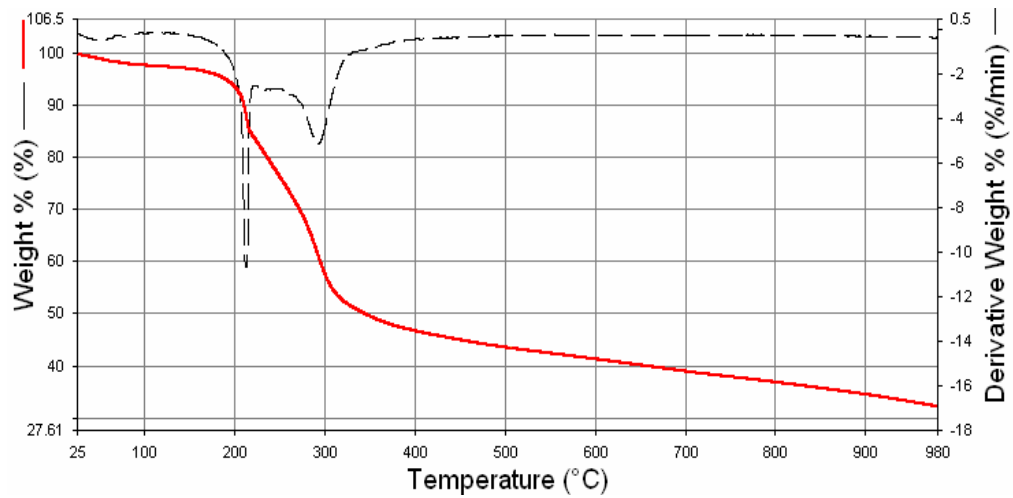


Ek 4.14. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-asetilanilino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) kompleksinin  $\{[Cu(AP)(H_2O)Mn(phen)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O\}$  Termal Analiz Diyagramı





Ek 4.15. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(1-pirolidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in heterodinükleer Cu(II)-Co(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}(\text{PP})(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$  FT-IR Spektrumu



Ek 4.16. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(1-pirolidino)-1-etiliden]-1,3-propandiamin'in homotrinary Cu(II) kompleksinin  $\{[\text{Cu}_3(\text{PP})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$  FT-IR Spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı : Bülent DEDE

Doğum Yeri ve Yılı : Isparta-1976

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Isparta Ş.A.İ.K. Lisesi (1991-1994)

Lisans : 19 Mayıs Ünv. Amasya Eğt. Fak. Kimya Öğr. Böl. (1994-1998)

Yüksek Lisans : Süleyman Demirel Ünv. Fen Bil. Enst. Kimya A.D. (1998-2002)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

Süleyman Demirel Ünv. Kimya Bölümü Arş. Gör. (1999-2001)

Süleyman Demirel Ünv. Kimya Bölümü Öğr. Gör. (2001-Devam Ediyor)

SCI, SSCI VE AHCI Tarafından Taranan Dergilerde Yayımlanan Teknik Not, Editöre Mektup, Tartışma, Vaka Takdimi ve Özet Türünden Yayınlar Dışındaki Makale

1. Karıpcin, F., Dede, B., Çağlar, Y., Hür, D., Ilıcan, S., Çağlar, M., Şahin, Y., 2007. A New Dioxime Ligand and its Trinuclear Copper(II) Complex: Synthesis, Characterization and Optical Properties. Opt. Commun., 272(1), 131-137.
2. Karıpcin, F., Ilıcan, S., Çağlar, Y., Çağlar, M., Dede, B., Şahin, Y., 2007. Synthesis, Structural and Optical Properties of Novel Borylated Cu(II) and Co(II) Metal Complexes of 4-Benzylaminobiphenylglyoxime. J. Organomet. Chem., 692(12), 2473-2481.

Hakemli Dergilerde Yayımlanan Teknik Not, Editöre Mektup, Tartışma, Vaka Takdimi ve Özet Türünden Yayınlar Dışındaki Makale

1. Dede, B., 2005. 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaetilporfirinin Etkin Total Sentezi İçin Farklı Bir Yaklaşım. Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 1(1), 37-44.
2. Dede, B., 2005. Yeşil Güç: Yakıt Pilleri ve Yakıt Pillerinde Kullanılan Proton-İletken Polimer Elektrolit Membranlar. Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Dergisi, 7(2), 23-34.
3. Dede, B., Gülce, A., 2006. 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaetilporfirinin Sentezi İçin İki Basamaktan Oluşan Etkin ve Farklı Bir Yaklaşım. K.S.Ü. Fen ve Mühendislik Dergisi, 9(2), 21-24.
4. Dede, B., Gülce, A., 2006. 3,4-Dietinilpirolün Sentezi ve Karakterizasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10(1), 21-24.
5. Dede, B., 2006. Önemli Bir Beş Üyeli Heteroaromatik Bileşik:Pirol. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22(1-2), 121-141.