

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

1,3-DİOKSALAN GRUBU İÇEREN AMİNO BİLEŞİKLERİNİN
GEÇİŞ METAL ASETATLARI İLE KOMPLEKSLERİNİN
HAZIRLANMASI

116643

Sibel DUMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

116643

ELAZIĞ - 2002

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**1,3-DİOKSALAN GRUBU İÇEREN AMİNO BİLEŞİKLERİNİN
GEÇİŞ METAL ASETATLARI İLE KOMPLEKSLERİNİN
HAZIRLANMASI**

Sibel DUMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

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

Bu çalışma, T.C. Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim (FÜBAP) Birimi tarafından desteklenmiştir.

(FÜBAP-Proje No: 592)

ELAZIĞ – 2002

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

1,3-DİOKSALAN GRUBU İÇEREN AMİNO BİLEŞİKLERİNİN
GEÇİŞ METAL ASETATLARI İLE KOMPLEKSLERİNİN
HAZIRLANMASI

Sibel DUMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez, 02/09/ 2002 Tarihinde Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile Başarılı/Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

İMZA

Danışman

İMZA

İMZA

Doç. Dr. Memet ŞEKERCİ

Prof. Dr. Mustafa BOYBAY

Doç. Dr. Yıldırım AYDOĞDU

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

1,3-DİOKSALAN GRUBU İÇEREN AMİNO BİLEŞİKLERİNİN
GEÇİŞ METAL ASETATLARI İLE KOMPLEKSLERİNİN
HAZIRLANMASI

Sibel DUMAN

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

2002 ; Sayfa: 60 (X + 50)

6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan (L) iki basamakta hazırlandı. Birinci basamakta, epiklorhidrin ve siklopentanondan 1-Klor-2,3-O-Siklopentilidenpropan (1) sentezlendi. Bu reaksiyonda $BF_3 \cdot Et_2$ katalizör olarak kullanıldı. İkinci basamakta 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan'ı (L) elde etmek için 1-Klor-2,3-O-Siklopentilidenpropan (1) ve 1,3-diaminopropan reaksiyona sokuldu. Bu ligandın kompleksleri Co(II), Ni(II) ve Cu(II) asetatları ile hazırlandı. Ligand ve komplekslerin yapıları Elementel Analiz, IR, UV-VIS, Mağnetik Süseptibilite, Kondüktometri, 1H ve ^{13}C -NMR Spektroskopileri ile belirlendi.

Anahtar Kelimeler: 1,3-Dioksalan, Amin ve Komplekslerin Sentezi, Diamino Alkil, Aza, Amin, Geçiş Metalleri, Siklopentanon, Siklopentiliden.

SUMMARY

Master Thesis

PREPARATION OF COMPLEXES WITH ACETATES OF TRANSITION METAL
OF AMINO COMPOUNDS INCLUDING
1,3-DIOXALANE GROUP

Sibel DUMAN

Firat University
Graduate School of Natural and Applied Sciens
Depertmant of Chemistry
2002; Page: 60 (X+50)

6,7-O-Cyclopentilydine-1-amino-4-azaheptane (L) was prepared in a two stage process. In the first step, 1-Chloro-2,3-O-Cyclopentylidinepropane (1) were synthesised from epichlorhydrine and cyclopentanone. In this reaction $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ was used as catalyst. In the second step, 1-Chloro-2,3-O-Cyclopentylidinepropane and 1,3-diaminopropane were reacted to obtain 6,7-O-Cyclopentilydine-1-amino-4-azaheptane (L). The complexes of this ligand with Cu(II), Ni(II) and Co(II) acetates were prepared. The structures of the ligand and it complexes were determined by a combination of Elemental Analysis, IR, UV-VIS, Magnetic Susceptibility, Conductivimetry, ^1H and ^{13}C NMR Spectroscopy.

Key Words: 1,3-Dioxalane, Synthesis of amino and complexes, Diamino alkyl, Aza, Amino, Transition Metals, Cyclopentanone, Cyclopentilydine.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgilerini esirgemeyen Sayın Hocam Doç. Dr. Memet ŞEKERCİ'ye sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Sibel DUMAN



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	II
SUMMARY.....	III
TEŞEKKÜR.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	VIII
TABLULARIN LİSTESİ.....	IX
EKLER LİSTESİ.....	X
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Şelatlar (Kelatlar).....	4
2.1.1. Metal şelatların tanımı ve önemi.....	4
2.1.2. Şelatların eldesi.....	5
2.1.3. Şelatların dayanıklılığı.....	6
2.2. Merkez Atomları	6
2.2.1. Kobalt.....	6
2.2.2. Nikel.....	7
2.2.3. Bakır.....	7
2.3. Aminler	8
2.3.1. Aminlerde bağlanma.....	8
2.3.2. Aminlerin fiziksel özellikleri.....	9
2.3.3. Aminlerin sentez yöntemleri	10
2.3.3.1. Yerdeğiştirme (nükleofilik) tepkimeleri ile yapılan sentezler.....	10
2.3.3.2. İndirgenme tepkimeleri ile sentezler.....	11
2.3.3.3. Amit çevrilme tepkimesi ile yapılan sentezler.....	12
2.3.4. Aminlerin verdikleri reaksiyonlar	13
2.3.5. Aminlerin bazlığı.....	16
2.3.6. Amin bileşiklerinin önemi.....	16
2.3.7. Aminlerin spektroskopik özellikleri.....	18

2.3.7.1. IR spektrumları.....	18
2.3.7.2. ¹ H-NMR spektrumu.....	18
2.4. Dioksalan Grubunun Önemi.....	18
2.5. Literatür Çalışmaları.....	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	26
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	26
3.3. Saflaştırma.....	26
3.3.1. Mutlak etanol.....	26
3.3.2. Mutlak ksilen.....	27
3.4. Analiz ve Ölçümler.....	27
3.4.1. Element analizleri.....	27
3.4.2. Manyetik süsseptibilite ölçümleri.....	27
3.4.3. Spektroskopik ölçümler.....	28
3.4.4. Komplekslerin molar iletkenlikleri.....	28
3.5. Başlangıç Maddesinin ve Ligandın Sentezi.....	29
3.5.1. 1-Kloro-2,3-O-siklopentilidenpropan (1)'in sentezi.....	29
3.5.2. 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan (L)'in sentezi.....	29
3.6. Komplekslerin Sentezi.....	30
3.6.1. 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan (L)'in Cu(II) kompleksinin sentezi.....	30
3.6.2. 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan (L)'in Ni(II) kompleksinin sentezi.....	30
3.6.3. 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan (L)'in Co(II) kompleksinin sentezi.....	30
4. SONUÇLAR.....	31
4.1. 1-Kloro-2,3-O-Siklopentilidenpropan (1)'in Karakterizasyonu.....	31
4.2. 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan (L) Ligandının Karakterizasyonu....	31
4.3. 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan (L) Ligandının Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	32
4.3.1. Cu(II) kompleksinin karakterizasyonu.....	32
4.3.2. Ni(II) kompleksinin karakterizasyonu.....	32
4.3.3. Co(II) kompleksinin karakterizasyonu.....	33

VII

4.3.3. Co(II) kompleksinin karakterizasyonu.....	33
4.4. Komplekslerin Manyetik Özellikleri ve Molar İletkenlikleri.....	33
4.5. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin Açık Formülleri.....	34
4.6. UV Spektrumları.....	35
5. TARTIŞMA.....	36
6. KAYNAKLAR.....	40
7. EKLER.....	47



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.5.1. Cu(II) asetat tuzu ile 6,7-O-siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan'ın yapmış olduğu komplekslerin açık formülü.....	34
Şekil 4.5.2. Ni(II) asetat tuzu ile 6,7-O-siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan'ın yapmış olduğu komplekslerin açık formülü.....	34
Şekil 4.5.3. Co(II) asetat tuzu ile 6,7-O-siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan'ın yapmış olduğu komplekslerin açık formülü.....	35



TABLOLARIN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Kompleks İyonların Koordinasyon Sayıları ve Geometrileri.....	3
Tablo 2.1. Bazı Şelat Tipleri.....	5
Tablo 2.3.2.1. Bazı Aminlerin Fiziksel Özellikleri.....	9
Tablo 4.4.1. Komplekslerin Manyetik Özellikleri ve Molar İletkenlikleri.....	33
Tablo 4.6.1. Komplekslerin UV Spektrumlarındaki Geçişler.....	35



EKLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Ek 1-a. 1-Klor-2,3-O-Siklopentilidenpropan'ın IR Spektrumu	47
Ek 1-b. 1-Klor-2,3-O- Siklopentilidenpropan'ın NMR Spektrumu.....	47
Ek 2-a. 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan (L)'in IR Spektrumu.....	48
Ek 2-b. 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan (L)'in NMR Spekturumu.....	48
Ek 3. Cu(II) Kompleksinin IR Spektrumu.....	49
Ek 4. Ni(II) Kompleksinin IR Spektrumu.....	49
Ek 5. Co(II) Kompleksinin IR Spektrumu.....	50



1. GİRİŞ

Bu çalışmada bakır, kobalt ve nikelin asetat tuzlarının 1,3-Dioksalan grubu içeren amino bileşikleri ile 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan ligandı ile komplekslerinin elde edilmesi ve yapılarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

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

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dallarından biri olan koordinasyon kimyasındaki bu gelişmenin en önemli sebebi; deneylerden elde edilen bir çok verinin yorumlanmasını kolaylaştıran yeni teorilerin ortaya çıkması ve anorganik bileşiklerin çok yaygın bir kullanım alanına sahip olmasıdır (Şekerci, 1997).

Anorganik Kimya'da çok önemli olan koordinasyon bileşiklerinin sayılarının fazlalığı, yapıları, renkleri, manyetik özellikleri ve kimyasal tepkimeleri nedeniyle oldukça geniş bir araştırma alanına sahiptir. Zira koordinasyon bileşikleri endüstride de sık olarak kullanılmaktadır. Katalizörler, endüstride çok önemlidir. Endüstride kullanılan alüminyum ve titan komplekslerinden oluşan ve düşük baskı etilen polimerizasyonu oluşturan Zeigle-Natta katalizörü, koordinasyon bileşiklerinin bu sahaya olan katkısına en güzel örnektir. Bütün bunlara bakıldığında koordinasyon bileşiklerinin önemi ve bu konuyu daha geniş olarak araştırmanın gerekliliği dikkat çekmektedir (Şekerci, 1997).

Komplekslerde iyon halinde tutulan iyonlardan dolayı biyolojik öneme sahip olan moleküllerin etkinliğini biyokimya açıklarken metalin biyosistemdeki önemi de Biyoanorganik Kimya'nın gelişmesine neden olmuştur. Biyolojik sistemlerde önemi gittikçe artan koordinasyon bileşiklerinin özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki etkinliğinin tespit edilmesi ile bu bileşiklerin daha fazla araştırılmasına olan ilgiyi artırmaktadır. Bu çalışmalar Biyoorganik Kimya bilim dalı kapsamında yapılmaktadır (Sarıkaya ve ark. 1987). Koordinasyon bileşiklerinden vücutta biriken zararlı maddelerin atılmasında, kanser tedavisinde de yararlanılmıştır.

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

Kompleks yapılarının aydınlatılmasında ilk ortaya atılan değerlik bağı kuramına göre metal ile ligand arasında var olduğu sanılan koordine kovalent bağlardan dolayı bu komplekslere koordinasyon bileşiği denilmektedir.

Metal komplekslerinden doğrudan metale bağlı olan atoma verici (donör) atom denir. Komplekslerde genellikle metal atomu veya iyonu olarak geçiş metalleri yer alır. Metal katyonuna bağlanan ve ortaklanmamış elektron çiftlerine sahip olan anyon veya moleküllere de **ligand** denir (Porterfield, 1986).

Alfred Werner 1893 yılında koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk modern teorileri ortaya atmıştır (Huheey, 1972). Werner'in bu teorisi ile eski teoriler çürütüldüğü gibi kompleks bileşiklerin yeni birçok özelliği de açıklanmıştır. Bileşikleri bir arada tutan kimyasal bağlara kuantum mekaniğini uygulayarak Valens Bağ Teorisi'ni ortaya çıkaran Pauling, komplekslerin yalnızca hibrit türleri ve geometrileri ile ilgilenerken metallerin ve elektronların elektriksel alandaki davranışlarını dikkate almamıştır (Bekaroğlu ve Tan, 1990). Koordinasyon bileşiklerinin bağlanması, komplekslerin elektrik spektrumlarındaki yük transfer olayları ve diğer yapısal özelliklerinin açıklanması ise Kristal Alan Teorisi ve Moleküler Orbital Teorisi'nin gelişmesiyle mümkün olmuştur (Griffith ve Orgel, 1957). Ayrıca spektroskopik metodların gelişmesinin ve kullanılmasının bu çalışmalardaki katkısı oldukça büyüktür (Huheey, 1972).

Ligandlar ise anyon veya nötral moleküller olarak ayrılabilirler. Kloro (Cl^-), siyano (CN^-), ve nitro (NO_2^-) gibi iyonlar anyon ligandlara, akua (H_2O), amin (NH_3) gibi moleküller de nötral ligandlara örnek verilebilir. Metal katyonu ile koordine kovalent bağ meydana getirecek ortaklanmamış elektron çiftine sahip olması her iki ligand türünün de ortak özelliğidir. Özellikle aromatik ve olefin yapılı olan çeşitli organik bileşikler de koordinasyon bileşiklerinde ligand olarak kullanılmaktadır. Buna göre kompleks oluşumu Lewis Asit –Baz tepkimesi olarak düşünülebilir, gerçekte de koordinasyon bileşiklerindeki ligandlar çok az sayıdaki istisnalar haricinde Lewis Bazı gibi davranırlar (Gündüz, 1994).

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

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

Bazı metal iyonları tek koordinasyon sayısına sahip iken diğerleri ligandın çeşidine göre farklı koordinasyon sayılarında kompleksler verebilir.

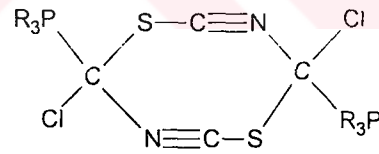
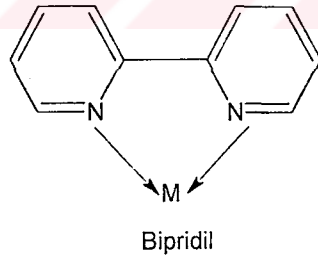
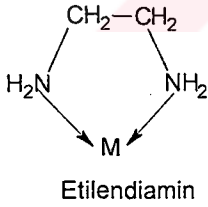
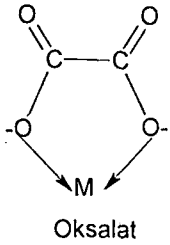
Tablo: 1.1. Kompleks İyonların Koordinasyon Sayıları ve Geometrileri.

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

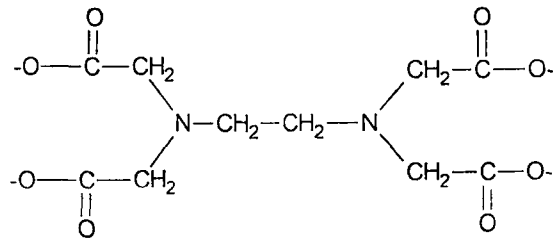
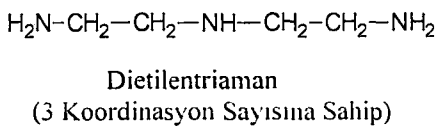
Altı çizgili olan metallerin koordinasyon sayısı tektir.

Bir kompleksin elde edilmesi ve çeşitli özellikleri, bir taraftan reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, diğer taraftan donör olarak hareket eden ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomlara bağlı olarak elektron delokalizasyonuna göre değişir. Bundan dolayı koordinasyon bileşikleri organik ve anorganik özelliklerin bileşkesi olarak ortaya çıkarlar (Pursel ve Kotz, 1977).

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



(2 Koordinasyon Atomuna Sahip)



Etilendiamintetraasetat (EDTA)

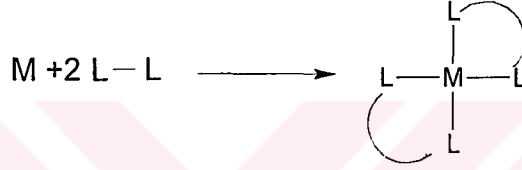
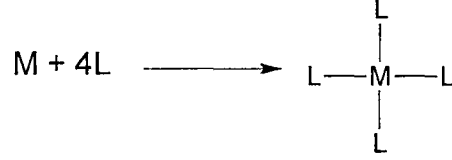
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Şelatlar (Kelatlar)

2.1.1. Şelatların tanımı ve önemi

Bidentat veya polidentat ligandlar ile metal arasında oluşan metal komplekslerine şelat (kelat) bileşiği veya **metal şelat** denir.

Bağın yapısını dikkate almadan, basit bir şelata örnek aşağıdaki gibi verilebilir.



Burada M metal iyonu, L kompleksi oluşturan ligandı, L-L ise donör atom grubunu (şelat) grubunu simgelemektedir. Periyodik cetveldeki metallerin hemen hemen hepsi kompleks oluşturmaktadırlar. V ve VI grup ametalleri, özellikle N, O ve S çok güçlü donör olarak metallere bağlanırlar.

Metal şelatlar fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bazı metal kompleksleri ile aynı olmasına rağmen yine de ayrı bir sınıf oluştururlar.

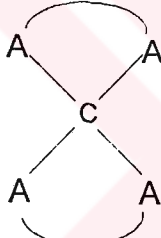
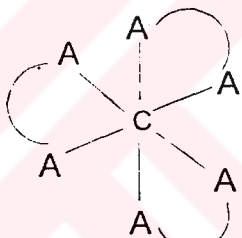
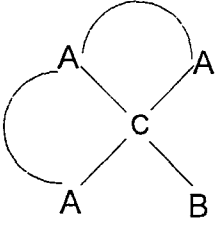
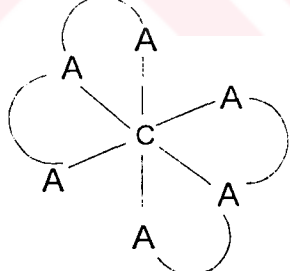
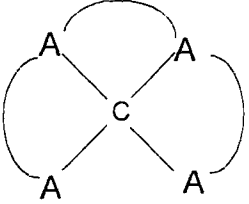
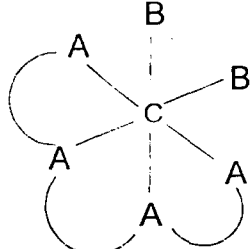
1,2-diaminoetan ve 1,3-diaminopropan birden fazla donör grup içerdiği için meydana getirdiği kompleksler genellikle şelat bileşikleridir. Şelatların önemi günümüzde kabul edilmiştir. Dimetilglioksim, 8-hidroksi quinol, kupferton, fehling çözeltileri. o-fenantolen ve alüminyum gibi şelat bileşikleri analitik ayırmalarda çöktürmelerde kullanılırken, şelatlardan hazırlanan belirteçlerden de kalitatif ve kantitatif analiz yöntemlerinde yararlanılmaktadır. Şelat bileşikleri alizarin boyaları ve krom boyaları (o-o'-dihidroksi azo bileşikleri) gibi renkli boyaların hazırlanmasında da önem kazanmıştır.

2.1.2. Şelatların eldesi

Bir metale iki veya daha fazla donör grubun bağlanması ile oluşan siklik bileşikler aynı donörlerin metal komplekslerine göre oldukça kararlı ve farklı özelliklere sahiptirler. Bu siklik bileşikler dörtlü, beşli veya altılı halka yapısında olabilirler. Morgan pek çok organik molekülün metallerle kovalent ya da koordine kovalent bağ meydana getirerek monodentate, bidentate, tridentate,..... polidentate (sırasıyla tek dişli, iki dişli, üç dişli,.....çok dişli) ligand olarak davrandıklarını ileri sürmüştür.

Komplekslerin veya şelatların yapılarının belirlenmesinde koordinasyon sayısından faydalanılmaktadır. Örnek olarak; koordinasyon sayısı 4 olan bir metale iki tane iki dişli ligand bağlanır. Koordinasyon sayısı 6 olan bir metale üç tane iki dişli ligand bağlanabileceği gibi iki tane üç dişli ligand ya da altı tane tek dişli ligand da bağlanabilir (Heiber ve ark. 1929).

Tablo.2.1. Bazı Şelat Tipleri

	Koordinasyon Sayısı 4	Koordinasyon Sayısı 6
İki dişli		
Üç dişli		
Dört dişli		

2.1.3. Şelatların dayanıklılığı

Şelatlar komplekslerin daha dayanıklı olmasını sağlar. Şelat halkaları içeren kompleksler diğer komplekslere göre daha dayanıklıdır. Çünkü kompleks içinde ligand metal atomuna birden fazla yerden bağlanır. Şelatların rezonans özelliğine sahip olması da kompleksin dayanıklılığını artırır. Yapısında tek amin grubu içeren kompleks ile iki amin grubu içeren bir kompleks karşılaştırıldığında iki amin grubu içeren kompleksin daha dayanıklı olduğu gözlenir. Bunun nedeni ise; tek amin grubu içeren kompleksteki amin grubunun merkez atomdan uzaklaştırılması (dissosiyasyon olduğunda) durumunda komplekse yeniden bağlanma olasılığının az olmasına karşın iki amin grubu içeren kompleksin bir amin tarafı kompleksten ayrılabilir bile ligandın diğer tarafındaki aminin komplekse bağlı olmasından dolayı ayrılan ucun kompleksin öteki kısmıyla çarpışıp tekrar yerine bağlanma olasılığının daha fazla olmasıdır. Bunun sonucu olarak şelat halkası içeren diammin kompleksleri daha dayanıklıdır (Durmuş, 1993).

2.2. Merkez Atomları

2.2.1. Kobalt

$3d^7 4s^2$ elektron dizilişine sahip bir metal olan kobalt +2, +3 ve +4 değerlikleri ile kararlı bileşikler verir. Ayrıca kobaltın +2 değerlikli olduğu bileşikler +3 değerlikli olan bileşiklere oranla daha kararlıdır. Geçiş metallerinde d elektronlarının sayısının artmasına karşın yüksek değerlikli bileşiklerin kararlılığının genellikle azalması özelliğine uygun olarak kobaltın değerliğinin +4'ten büyük olduğu bileşiklere rastlanmamaktadır (Cotton ve Wilkinson, 1972).

Co(II)'nin zayıf olan komplekslerinde oktahedral konum kararlılık enerjisi oldukça düşük olduğu için Co(II) tetrahedral yapıya da sahiptir. Co(II)'nin oktahedral geometriye sahip kompleksleri genellikle yüksek spinlidir. CN^- ve NO_2^- gibi güçlü ligandlarla Co(II)'nin verdiği komplekslerde Co(II) kolaylıkla elektron vererek Co(III)'e döndürür.

Co(III) kolaylıkla kompleks oluşturduğundan dolayı çok sayıda Co(III) kompleksi vardır. Oldukça yavaş yer değiştirme reaksiyon mekanizmasına sahip olan ligand yer değiştirme reaksiyonları kolay incelenebildiği için çok sayıda Co(III) bileşiği sentezlenmiştir. Ayrıca Co(III) iyonunun N atomlarına olan ilgisi nedeniyle azot içeren bileşiklerle, özellikle amonyak ve etilendiamin ile kolaylıkla kompleks oluşturmaktadır.

2.2.2. Nikel

$3d^8 4s^2$ elektron dizilişine sahip bir metal olan nikel, suyun çözücü olduğu ortamda çoğunlukla +2 değerlidir. Suyun dışındaki ortamlarda da nikel çoğunlukla +2 değerlidir. Nikel komplekslerinin koordinasyon sayısı 4, 5 ve 6 olabilmektedir.

Koordinasyon sayısı 4 olan nikelin trialkil fosfinle komplekslerin de olduğu gibi tetrahedral yapıda olmasına rağmen trifenil fosfinli komplekslerinde kare düzlem yapıdadır. Çeşitli nötral ligandlar özellikle aminle su molekülleri ile yer değiştirerek oktahedral kompleksler de oluştururlar. Buna en iyi örnek ise $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ verilebilir.

Bazı şelatlar ise nikeli, üçgen bipiramit veya kare piramit yapısında kompleksler oluşturmaya zorlarlar.

Nikelin karışık değerlikli oksitler veya stokiyoemrik olmayan bileşiklerde bulunan +3 veya +4 değerlikli olduğu bileşiklere rastlanmaktadır. Nikelin -1 değerlikli bileşiklerinden de söz edilmektedir. Ancak bunlar değerlik kavramının fiziksel anlamdan çok formal anlam taşımasından ileri gelmektedir.

2.2.3. Bakır

$3d^9 4s^2$ elektron dizilişine sahip bir metal olan bakır, genellikle +1, +2 ve +3 değerlikleri ile kararlı bileşikler verir. Doğada en çok bulunan filizler oksit ve sülfürleri olan bakır, açık kırmızı renkli, oldukça yumuşak, tel ve levha haline kolayca gelebilen ve elektriği en iyi ileten metaldir.

Havada oldukça yavaş ve yüzeysel olarak Cu_2O 'e yükseltgenen bakır CO_2 etkisiyle bazik karbonat verir. Bakır sadece HNO_3 ve derişik sülfat asidi gibi yükseltgen asitlerde çözünür.

+1 değerlikli Cu iyonu sp melezleşmesiyle koordinasyon sayısı 2 olan $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ örneğinde olduğu gibi çizgisel kompleksler oluştururlar.

Birçok Cu(II) tuzları ve kompleksleri de tetragonal bozunmaya uğrar. Cu(II) d^9 yapısındadır, t_{2g} orbitallerinde altı, eg orbitallerinde üç elektron bulunur. Merkez atomun d orbitalleri ile ligandlar arasındaki itmeyi azaltabilmek için, iki elektron d_z^2 orbitaline, bir elektronda $d_{x^2-y^2}$ orbitaline girer. Z eksenini üzerinde yer alan iki ligand daha çok itileceğinden tetragonal uzamış tetrahedral yapı oluşturur.

Zayıf ve kuvvetli alanda 1 eşleşmemiş elektrona sahip olan Cu(II) kare düzlem komplekslerde verir. Koordinasyon sayısı 5 olan bakır kompleksleri üçgen çift piramit yapıdadır. Buna en güzel örnek ise $[\text{Cu}(\text{Cl})_5]^{3-}$ iyonu verilebilir.

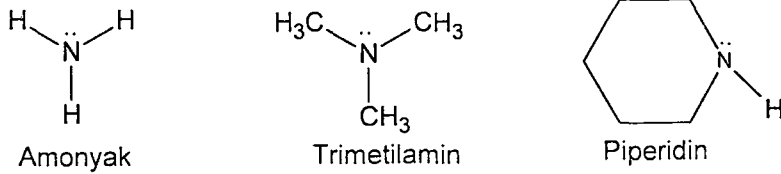
2.3. Aminler

Bir yada daha fazla karbon atomuna bağlı, üç değerli azot atomu içeren RNH_2 , R_2NH ve R_3N genel formüllerine sahip organik bileşiklere **amin** denir. Azot atomuna bağlı alkil veya aril grubunun sayısına göre aminler birincil (RNH_2), ikincil (R_2NH) ve üçüncül (R_3N) olarak sınıflandırılabilir (Fessenden ve Fessenden, 1990).

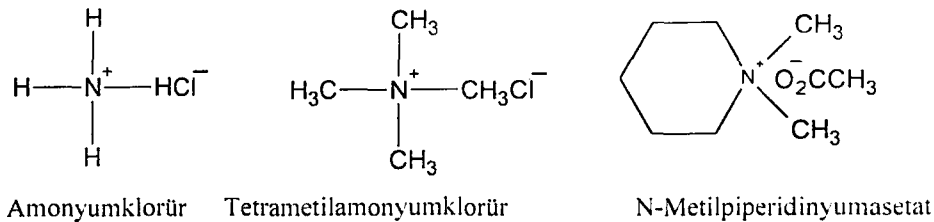


2.3.1. Aminlerde bağlanma

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



Bir amin tuzunda (kuaterner amonyum tuzunda -NH_4^+) dördüncü sigma bağı ortakanmamış elektron çifti oluşturur (Fessenden ve Fessenden, 1990).



2.3.2. Aminlerin fiziksel özellikleri

Aminler, atom veya gruplarla hidrojen bağı oluştururlar: N. O'den daha az elektronegatif ve NH bağı daha az polar olduğu için N.....HN hidrojen bağı, O.....HO hidrojen bağından daha zayıftır. Aminlerin kaynama noktalarının, hemen hemen aynı molekül ağırlığına sahip, hidrojen bağı olmayan (alkanlar veya eterler gibi) bileşiklerin kaynama noktalarının arasında bir değer almasının nedeni de amin molekülleri arasındaki bu zayıf hidrojen bağlarıdır (Fessenden ve Fessenden; 1990).

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ k.n. : 34,5 °C	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ k.n. : 56 °C	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ k.n. : 117 °C
---	---	--

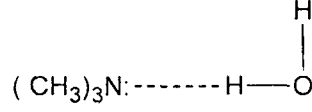
Tablo 2.3.2.1. Bazı Aminlerin Fiziksel Özellikleri

Adı	Yapısı	k.n. (°C)	Sudaki çözünürlüğü
Metilamin	CH_3NH_2	-6,3	-
Dimetilamin	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	7,5	-
Trimetilamin	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	3,0	-
Etilamin	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	16,6	-
Benzilamin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	185,0	-
Anilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	184,0	3,7 gr/100ml

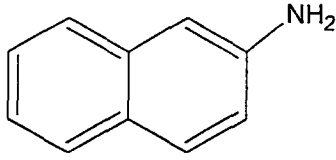
Üçüncül aminlerin saf sıvı halde, NH bağı içermedikleri için, hidrojen bağı oluşturmadıklarından kaynama noktaları karşılaştırılabilen birincil ve ikincil aminlerinkinden daha düşük, yaklaşık aynı molekül ağırlığına sahip alkanların kaynama noktalarına daha yakındır.

$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ k.n. : 3 °C	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ k.n. : -10 °C	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ k.n. : 48 °C
--	---	--

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



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



2-Naftilamin(β -Naftilamin)

Erime noktası yüksek, suda çözünebilir ve kokusuz bileşikler olan amin tuzları fiziksel özelliklerine bakıldığında anorganik tuzlar gibi davranırlar (Fessenden ve Fessenden, 1990).

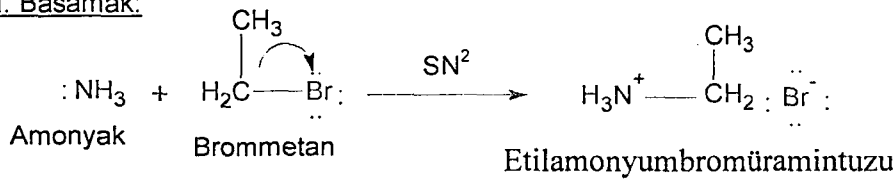
2.3.3. Aminlerin sentez yöntemleri

2.3.3.1. Yerdeğiştirme (nükleofilik) tepkimeler ile yapılan sentezler

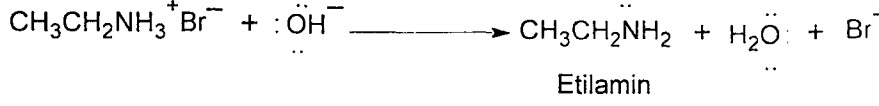
Ortaklanmamış elektron çifti taşıyan amonyak veya amin alkil halojenürle verdiği yerdeğiştirme tepkimesinde bir nükleofil gibi davranır. Diğer nükleofillerin RX ile tepkimesi gibi azot nükleofili tepkime verir. Aminlerin alkil halojenürlerle verdiği tepkimenin ürünü bir amin tuzudur. NaOH gibi bir bazla bu amin tuzunun etkileşmesinden serbest amin elde edilir.

SN² Tepkimesi :

I. Basamak:

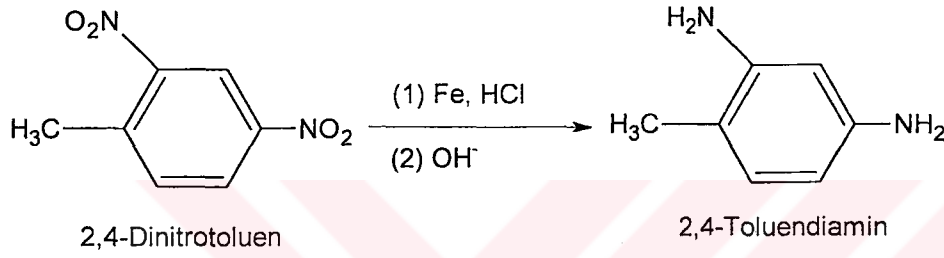


II. Basamak: (Bazla Etkileştirilmesi)

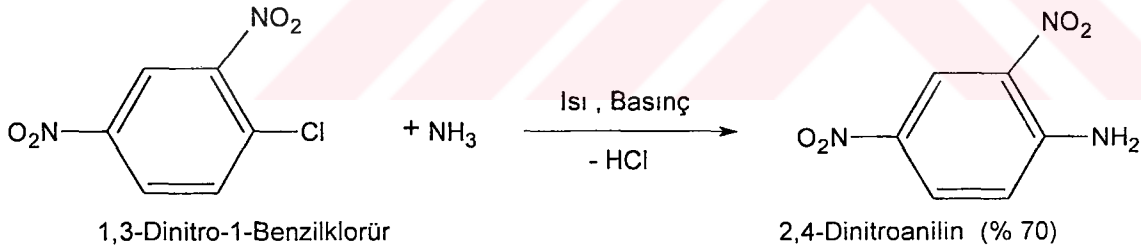


2.3.3.2. İndirgenme tepkimeleri ile sentezler

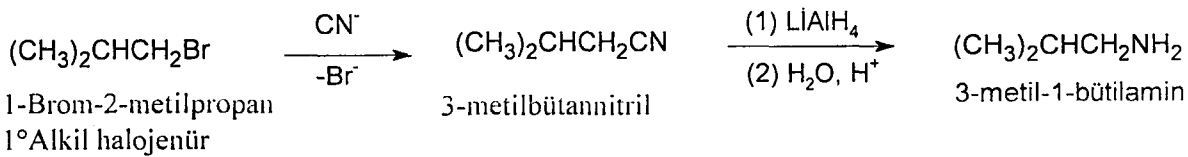
Amin bileşiklerinin sentezi için kullanılan en uygun yol indirgenme tepkimeleridir.



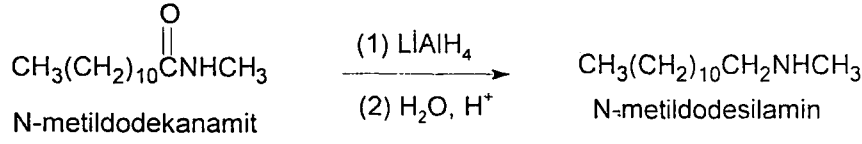
Aril halojenürlerle aminlerin etkileştirilmesi ile bazı aril aminler elde edilebilir.



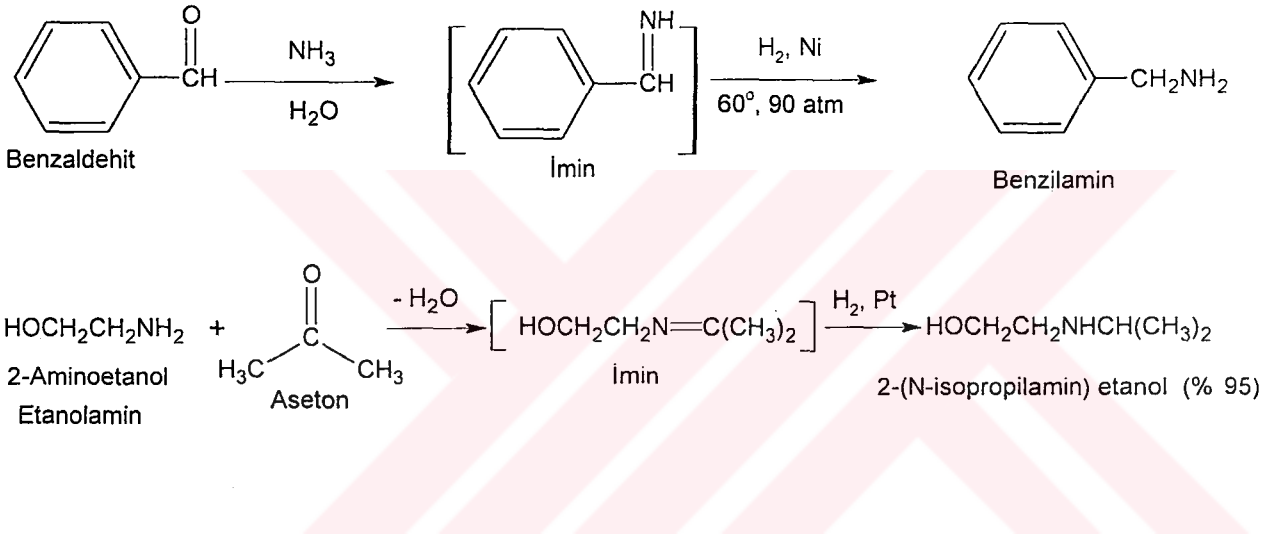
Alkil halojenülden elde edilebilen nitriller, katalitik hidrojenleme veya LiAlH₄ ile indirgenme yöntemi ile % 70 verimle RCH₂NH₂ tipinde aminler verirler. Bu nedenle amin sentezinde kullanılan nitriller karbon zincirini uzatmak içinde kullanılırlar.



Aminler, amitlerin indirgenmesi ile de sentezlenebilir.

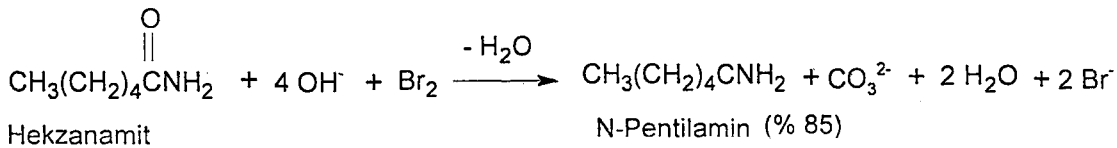


R_2CHNH_2 yapısındaki bir birincil aminin sentezlenmesinde kullanılan R_2CHBr ile NH_3 'ün ayrılması ile birlikte yürüyen tepkimesinden çok daha iyi bir yöntem, keton ve aldehitlerin indirgenmesidir. İkincil ve üçüncül aminlerin sentezinde ise indirgeyerek aminleme tepkimesinde NH_3 yerine sırasıyla bir birincil amin yada ikincil amin kullanılır.



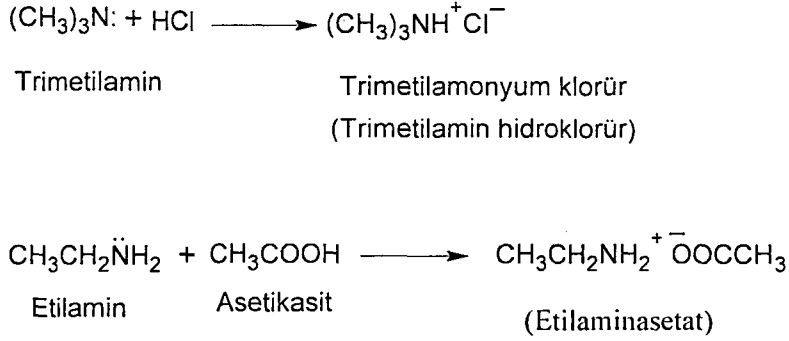
2.3.3.3. Amit çevrilme tepkimesi ile yapılan sentezler

Bromun sudaki bazik çözeltisi ile süstitüe olmamış bir amit (ROCNH_2) tepkimeye sokulursa, Hofmann Çevrilmesi olarak bilinen bir çevrilmeye uğrar ve amin verir. Bu çevrilme sonucunda karbonil grubu CO_3^{2-} halinde ayrıldığından amin başlangıçtaki amitten bir karbon atomu daha az karbon zinciri içerir (Fessenden ve Fessenden, 1990).

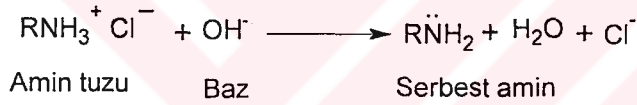


2.3.4. Aminlerin verdikleri reaksiyonlar

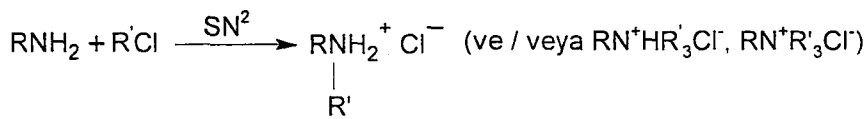
1. HCl gibi bir mineral asidi veya bir karboksilli asit ile aminin tepkimesi sonucunda amin tuzu meydana gelir.



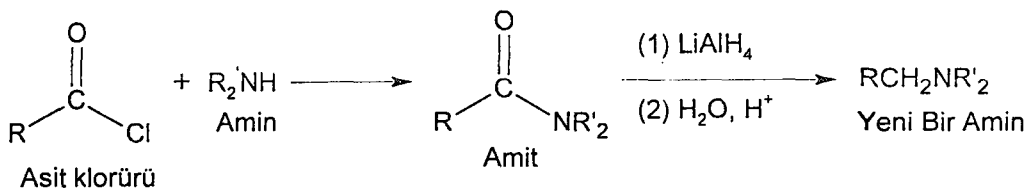
2. NaOH gibi güçlü bir bazla amin tuzlarının reaksiyonları sonucunda serbest amin elde edilir. Kuarterner amonyum tuzları bu reaksiyonları gerçekleştirmezler.



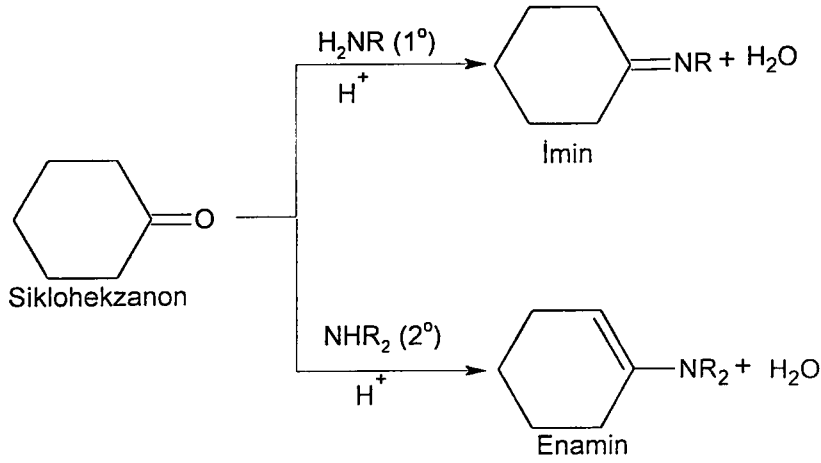
3. Alkil halojenürlerle aminler yerdeğiştirme tepkimesi verirler.



4. Açillendirilerek aminler, amide dönüştürülür ve amidin indirgenmesi ile diğer aminler elde edilebilir.

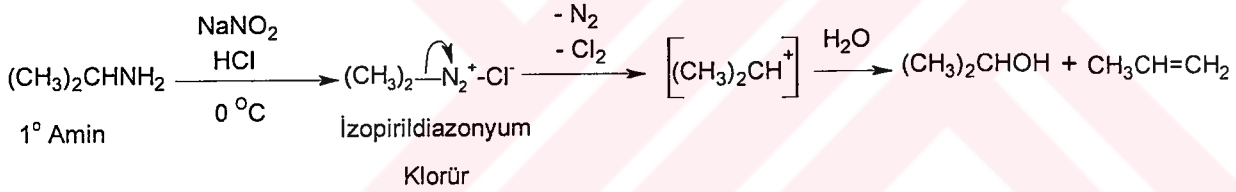


5. Aldehit ve ketonlarla aminlerin tepkimeleri sonucunda iminleri ve enaminleri oluşur.

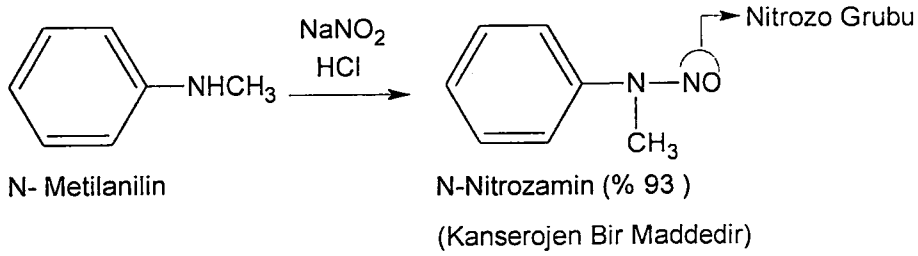


6. NaNO_2 ve HCl reaksiyon ortamında HNO_2 verirler.

Birincil alkil aminler ;



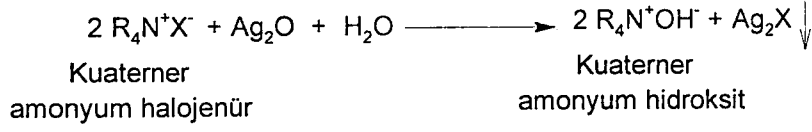
İkincil aminler ;



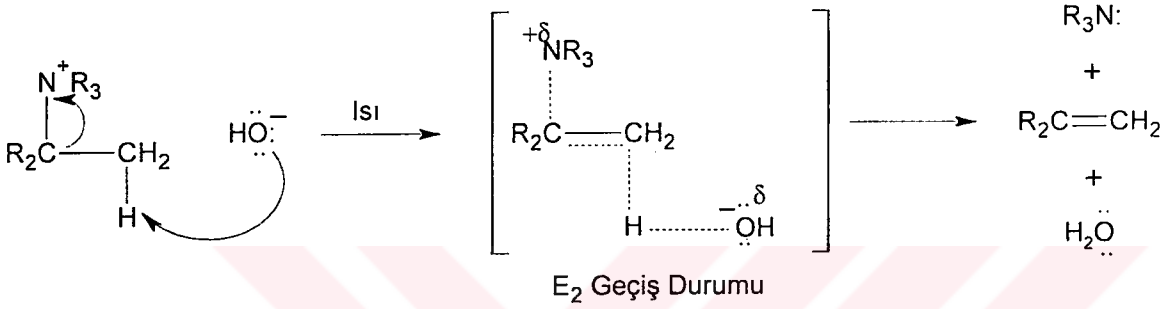
Nitroz asitle üçüncül aminlerin tepkimesinden hangi ürünün oluşacağı tam olarak bilinmemektedir.

7. Hofmann Ayrılması

- a. Kuaterner amonyum hidroksitler amonyum halojenürlerin sulu gümüş oksitle tepkimeye sokulması sonucu elde edilir.

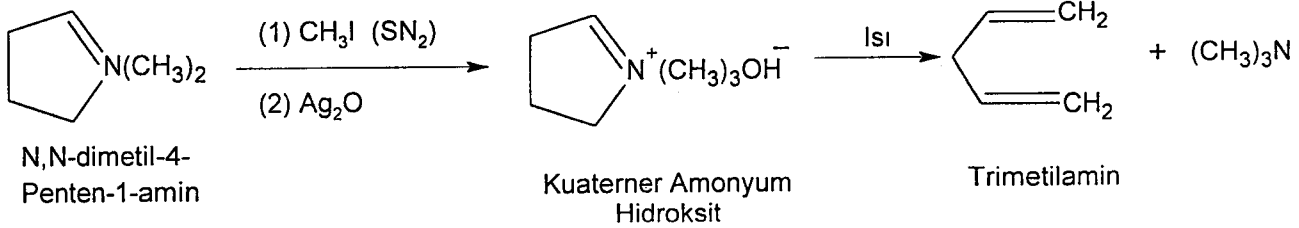


- b. Hofmann ayrılması olarak bilinen ayrılma, kuaterner amonyum hidroksitin ısıtılmasıyla gerçekleşir. Bu bir amin grubunun ayrılmasıyla beraber E₂ tepkimesidir.



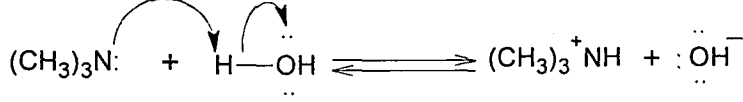
Bu ayrılma sonucunda genellikle en az dallanmış ve dolayısıyla az kararlı bir alken oluşurken bu alkenin oluşması ara üründe geniş hacimli R₃N⁺-X grubundan ileri gelen sterik engelle bağlanabilir.

- c. Hofmann ayrılmasını aşırı metilleme yöntemi ile açıklamak için basit bir halka yapısına sahip piperidini inceleyelim. Önce aşırı CH₃I (S_N2) ve sonra Ag₂O ile piperidin bileşiğinin etkileşmesi ile kuaterner amonyum hidroksit oluşur. Bu bileşiğin ısıtılmasıyla da alkenil amonyum elde edilebilir.



2.3.5. Aminlerin bazlığı

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



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



Baz özelliği gösteren bileşik olan amonyak da hidrojen yerine başka grupların bağlanmasıyla bazlığında değişiklik olur. Elektron çeken gruplar bazlığı azaltırken, elektron veren gruplar ise bazlığı artırır (Tunalı ve Özkar, 1993).

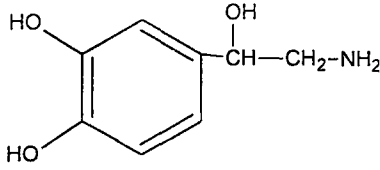
Katyon üzerindeki pozitif yükün dağılmasına neden olan ve bazlık kuvvetini artıran azot üzerindeki elektron verici gruptur. Katyonun serbest aminden daha kararlı olmasının nedeni de bu pozitif yükün dağılmasıdır. Bu nedenle bazlık: NH_3 , CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ sırasına göre artar.

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

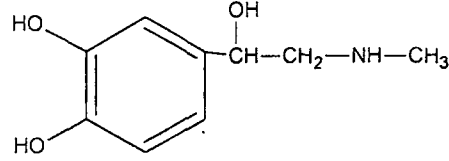
2.3.6. Amin bileşiklerinin önemi

Karbon, hidrojen ve oksijenle beraber canlı sistemlerde en çok rastlanan dördüncü elementte azottur. Protein ve nükleik asitlerde bulunan azot, hem bitkisel hem de hayvansal kökenli doğal bileşiklerin büyük çoğunluğunda da bulunmaktadır. Aminler ise azotlu bileşiklerdir.

Bitki ve hayvanlarda oldukça çok bulunan aminlerin bir çoğu fizyolojik etkinlik gösterir. Norepinefrin ve epinefrin (adrenalin) gibi amin bileşiklerinin insan vücudunun, sempatik sinir sisteminin savaşmak yada kaçmak gibi iki doğal uyarısı örnek olarak verilebilir.

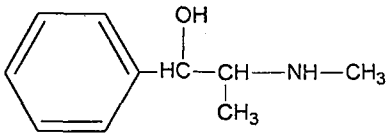


Norepinefrin

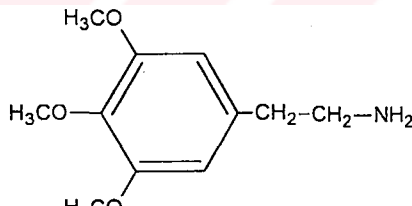


Epinefrin (Adrenalin)

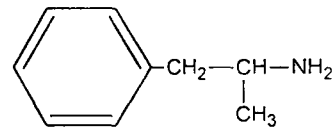
M.Ö. Çin'de Ma-Huang bitkisinden ekstrakte edilerek ilaç olarak kullanılan efedrin bugün, burun damlalarında, geniz açıcı olarak ve soğuk algınlığı ilacı olarak kullanılmaktadır. Şişmiş geniz zarlarının büzülmesine ve geniz salgılarının azalmasına neden olan efedrinin aşırı miktarda alınması sinirlilik ve uykusuzluk vermektedir. Amerika'da, Kuzeybatı Kızılderili'lilerinde ve Meksika'da dinsel ayinlerde kullanılan meskalin peyot kaktüsünden elde edilmiştir ve sancıya neden olmaktadır. Sentetik bir uyarıcı olan amfetamin uykusuzluk ve sinirliliğe neden olduğu gibi aşırı şişmanlık durumlarında doktorlar tarafından iştah azaltıcı olarak verilir.



Efedrin



Meskalin



Amfetamin

Geçiş metallerinin diamine reaksiyonu sonucunda elde edilen metal kompleksleri ; enzimatik metotlarla doğal sudaki civanın belirlenmesinde, renkli termoplastik reçinelerin yapımında, basınca duyarlı fotoğrafçılıkta, epoksi reçinelerde çapraz bağlı yapıyı oluşturmada, tıpta allerjiye karşı hazırlanmış bazı bileşiklerde kullanılırlar.

2.3.7. Aminlerin spektroskopik özellikleri

2.3.7.1. IR spektrumları

C-N ve N-H bağları aminlerin IR soğurması veren karakteristik bağlarıdır. Bütün alifatik aminler C-N gerilme bandını parmak izi bölgesinde gösterirler. Sadece birincil ve ikincil aminler spektrumda N-H soğurmasını C-H soğurmasının solunda ayırt edici bir şekilde gösterirler. OH soğurmasının görüldüğü yerle bu soğurma kıyaslanırsa; OH soğurmasının NH soğurmasından daha yayvan ve şiddetli olduğu gözlenir. Bunun nedeni ise OH bağındaki H-bağının daha kuvvetli ve polar olmasıdır.

Aminlerin NH gerilme soğurması CH gerilmesinin soluna doğru 3000-3700 cm^{-1} 'de gözlenir. 1° aminlerin NH soğurması 3250-3400 cm^{-1} 'de bir çift pik şeklinde gözlenirken 2° aminlerin 3330 cm^{-1} 'de bir pik şeklinde gözlenir. 3° aminlerde hiç H- bağı olmadığı için bu bölgede hiç soğurma ve pik vermezler.

Parmak izi bölgesinde çok sayıda pik sık bir şekilde olduğu için, aminlerin bu bölgede verdikleri C-N soğurması kolaylıkla tanınmaz. Bu bölgede 1020 cm^{-1} 'de 1° amin, 2° amin ve 3° aminlere ait C-N gerilme pikleri gözlenir (Fessenden ve Fessenden, 1990).

2.3.7.2. ¹H-NMR spektrumu

¹H-NMR'da komşu protonlar tarafından yarılmayan NH soğurma spektrumu çoğunlukla keskin bir singlet şeklindedir. Bu nedenle NH soğurması ile OH soğurması birbiri ile aynıdır. δ 0,5-5,0 ppm aralığında alifatik aminler NH soğurması verirken δ 2,6-4,7 ppm civarlarında aril aminler soğurma yaparlar (bu konum çözücüye bağlı olarak değişim gösterir). α -protonlarının kimyasal kayması δ 2,2-2,8 ppm aralığındadır. Bunun nedeni ise elektronegatif azot tarafından perdeleme etkisinin azaltılmasıdır (Fessenden ve Fessenden, 1990).

2.4. Dioksalan Grubunun Önemi

Polimer teknolojisinde monomer, homopolimer, kopolimer eldesin de kullanılan 1.3-dioksalan grubu içeren bileşikler bu özelliklerin yanında çözücü, katkı maddesi, korozyon durdurucu ve biyolojik aktif ilaç sanayiinde de kullanılmaktadır. Dioksalan grubu içeren polimerlerin yarı iletken özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir (Rahmankulov ve ark., 1979).

1,3-Dioksalan gruplu vinil polimerinin yarıiletken ve biyolojik aktif özellik taşıdığını Oguchi ve ark. 1990 yılında tespit etmiştir. Grubumuz tarafından yapılan çalışmalar neticesinde 1,3-Dioksalan grubu ihtiva eden diammin bileşiklerinin yarıiletken özellik gösterdikleri tespit edilmiştir (Aydoğdu ve ark., 1999-a; Aydoğdu ve ark., 1998-a; Aydoğdu ve ark., 1999-b; Aydoğdu ve ark., 1999-c; Yakuphanoglu ve ark., 2001-a; Yakuphanoglu ve ark., 2001-b; Yakuphanoglu ve ark., 2001-c; Aydoğdu ve ark., 2000; Şekerci. 1997).

2.5. Literatür Çalışmaları

Son yıllarda yapılan çalışmalarda; Mahapatra ve arkadaşları (1984), ONNO Tetradante N,N'-bis(asetoasetanilid)-1,3-diaminopropan'ın Co(II) ve Cu(II)'den oluşan 10 kompleksini sentezlemişler ve komplekslerin elementel analiz, iletkenlik, manyetik süsseptibilite, elektronik spektrum ölçümleri ile yapıları karakterize edilmiştir.

Rai ve arkadaşları (1988), 1,2-difenil-1-hidroksiiminoetan ile 1,2-diaminoetan ve/veya 1,3-diaminopropan'dan elde ettikleri ligandlar ile Cu(II) ve Co(II) komplekslerini sentezlemişler ve bu kompleksleri elementel analiz, manyetik moment, infrared, elektronik ve ESR spektrum ölçümleri ile yapıları aydınlatmışlardır.

Nishino ve arkadaşları (1999), kapiler elektroforez metodu ile Cu(II) bileşiği ve protein arasındaki etkileşimi incelemiş ve Cu(bdpg)Cl₂'nin hidrojen peroksit içindeki durgun karbonik anhidraz (BCA)'ın bozunabileceğini açıklamışlardır. Kapiler elektroforez metodunun protein ve Cu(II) kompleksi arasındaki etkileşimi açıklamak için çok yararlı bir yöntem olduğunu söylemişlerdir.

Aikawa ve arkadaşları (2000), yeni bir çift merkezli olan ksan-bis(tris(2-piridilmetilamin)) ve onun Mn(II) kompleksini sentezlemişler ve bu kompleksin [Mn₂(M-O)₂] çekirdek yapısında bulunduğunu ve bu ligandın çift merkezli metal komplekslerinin yapımı için faydalı olacağını belirtmişlerdir. Yapıyı UV, IR, NMR yöntemleri ve HPLC cihazı ile tayin etmişlerdir.

Bora ve arkadaşları (2000), [Ni[di(2-aminoetil)amin]₂]-Montmorillonit ve [Ni(2,2':6,2''-terpiridin)₂]-Montmorillonit bileşiklerini sentezlemişler ve bu bileşiklerin termal hallerini ve spektroskopik yapılarını tayin etmişlerdir. Yapı tayini için; IR, XRD, TGA, DTG ve DTA ile çalışmışlar ve bu çalışmalarını 20-250 °C arasında yapmışlardır.

Qian ve arkadaşları (2000), beş üyeli ligand ile bir makrosiklik ligandın çift merkezli metal komplekslerini sentezlemişler ve bu ligandların Cd(II) ve Mn(II) ile olan

komplekslerinin yapılarını XRD ile tayin etmişlerdir. Çift merkezli metal komplekslerinin $[M_2L](ClO_4)_2$ (M=Mn(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) olabilir) yapısında olduğunu söylemişlerdir.

Kajdan ve arkadaşları (2000), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II)'nin 4-amino-3-etil-1,2,4-triazol-5-tiyon'un bis çift dişli komplekslerini, etanol içindeki perklorat hidrat veya metal nitrat veya ligandın doğrudan kombinasyonu ile kristallendirmişleridir. Bu yapıları XRD tekniği ile belirlemişlerdir.

Mederos ve arkadaşları (1996), Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Mn(II) ile 2,4-ditoluen diamin-N,N,N',N'-tetra asetik asit (2,4-TDTA)'nin dimer komplekslerini ve bunların X-ışını yapılarını incelemişlerdir. Komplekslerin oluşum sabitlerini belirlemişlerdir. Çeşitli dağılım diyagramları ile pH=6 'da 1:1 oranında metal ligand ile yoğunlaştırılmış çözeltinin Cu, Ni, Co, Zn ve Mn 'nin çeşitli dimerik kompleksinin kristalik tuzlarının sentezi için uygun olduğunu söylemişlerdir. Yapıları XRD, manyetik süsseptibilite, kütle ve IR spektroskopisi ve termogravimetrik analiz ile karakterize etmişlerdir.

Bouwman ve arkadaşları (2000), yeni üç dişli N,N-bis(2-etil-5-metil-imidazol-4-yl metil)aminopropan (biap)'ın sentez ve karakterizasyonları ile 18 geçiş metal koordinasyon bileşiklerini tanımlamışlardır. Kompleksin genel formülü $[M(biap)(X)(Y)(H_2O)_n]$, (X,Y=Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻, NSCN⁻ ve n = 0 ve M = Co(II), Ni(II) ve Zn(II)'dir). Kompleksler XRD, IR, NMR teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Abd El Wahed ve arkadaşları (1997), bazı aminlerin ve onların Zn(II), Cd(II), Hg(II), As(II), Sb(II), Bi(II) ile olan komplekslerinin elektriksel iletkenliklerini ve bu iletim ürünlerinin aktivasyon enerjisi, konsantrasyon değişimi ve akışkanlığını 290-450°K aralığındaki sıcaklıklarda ölçmüşlerdir. Aminlerin iletkenliklerinin genellikle, aminlerin π (π) elektron delokalizasyonuna metal atomlarının dahil olması sebebiyle arttığını gözlemişlerdir. Komplekslerin kararlılığını, iletkenlik değerinin büyüklüğünün etkilediğini ve metal iyonları için, komplekslerin kararlılıklarının normalde katyonların büyüklüğünün azalması ile arttığını söylemişlerdir. Yapıyı IR, TGA, DTA ve XRD ile tayin etmişlerdir.

Beswick ve arkadaşları (1997), p blok dimetilamido ayıraçlarının sentetik uygulamaları üzerine çalışmalardır. Dimetilamido p blok metal ayıraçları ile birincil aminler (RNH₂), birincil amido ve fosfido alkali metal komplekslerinin ([REHM]: E=N, P; M= alkali metal) reaksiyonlarının imido ve fosfiden bileşiklerinin bir bölümüne doğrudan olarak sağlayacağını ve partiküldeki, yeni p blok metal poliimido ve fosfiniden anyonların kolaylıkla bu reaksiyonları gerçekleştirebileceğini belirtmişlerdir. Bu yeni inceleme ile imido ve fosfiniden kompleks ürünlerinin reaktivitelerini ve p blok metal bileşiklerinin bir bölümüne p blok metal dimetilamido ayıraçlarının sentetik uygulamalarını tanımlamışlardır.

Mc Clure ve Warrel (1998), lineer ve düzlem üçgen geometriye sahip dört dişli veya beş dişli ligandlar içeren azot ve/veya donör atomlardan oluşan Co(III) komplekslerini sentezlemişlerdir. Metal komplekslerinin yapılarını tayin ve izomerik yapıları tespit etmeye yardım eden NMR spektroskopisinin çok yüksek kapasite ve kullanımlarını izlenen çalışmalarla açıklamışlardır. Bu çalışmalar ile komplekslerin yapısal karakterizasyonu için ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopik tekniklerinden faydalanılabileceğini belirtmişlerdir.

Robinson ve arkadaşları (1992), kobalt(III) ile trans-6,13-diamino-6,13-dimetil-1,4,8,11-tetraazasikloheksan (diam)'ın 7 kompleksini sentezlemiş ve bu bileşiklerin yapılarını X-ışını difraktometresi ile belirlemiştir.

Polikarpov ve arkadaşları (1992), donör atomlar ve yan zincirler ile siklik parçalar içeren çok sayıda siklopendant ligandlarını incelemişlerdir. Bu çalışma ile siklopendant ligandların özelliklerinin ve sentezlerinin metotları üzerine literatür çalışmalarını sınıflandırarak kantitatif analizin farklı ligandların seçicilik ve yeterliliğini verdiği belirtilmiştir. Siklopendant'ın kompleks oluşumundaki yüksek yeterlilik ve seçicilik değerlerini göstermişlerdir.

Chawla ve arkadaşları (1992), (a) Cis-[Co(en)(tn)ACI]Y [en=1,2-diaminoetan, tn=1,3-diaminopropan; A=NH, Me-NH₂, Et-NH₂, n-Bu-NH₂, Piridin (py), beta ve gama pikolin (pic), imidazol (imz); Y=ZnCl₂ veya 2 ClO₄⁻] ve (b) cis-[Co(tn)₂ACI]Y, [A=py, beta ve gama pic, 1-Me-imz ve 1,2-dimetil-imidazol[Me₂-imz] tipindeki bir seri yeni kompleks hazırlanmış ve yapıları UV, ^{13}C NMR ve elementel analizlerini kullanarak karakterize etmişlerdir.

Massoud ve arkadaşları (1994), 1,10-diamino-4,7-diazodekan'ın Co(III) komplekslerini sentezlemiş ve bu komplekslerin spektroskopik özelliklerini kaydetmişlerdir. IR ve UV spektrumunu, sentezlenen kompleksleri karakterize etmek; karbonat, oksalat ve etilendiamin gruplarını cis-geometri, diğer grupları trans-geometri ile bağlamak için kullanmışlardır.

Bonomo ve arkadaşları (1994), diamino-diamido tipi ligandlar ile Cu(II) komplekslerini O₂ dismutasyon katalizörleri gibi çalışarak sentezlemişlerdir. Bu yapıları ESR spektrumu ile tayin etmişlerdir.

Lampeka ve arkadaşları (1994), biyolojik önemi olan ligandlar ile metal kompleksleri alfa hidroksiimino asitler ile Rutenyum(II), Iridyum(III), Radyum(III), Kobalt(III)'ün komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu kompleksleri eta(5)-C(5)-Me(5)Co(CO)I⁻² veya [eta(5)-C(5)-Me(5)MCI(2)](2) (M=Rh, Ir) ve alfa oxokarboksilat, o-metilhidroksilamin veya

hidroksilaminden de kolayca sentezlenebileceğini belirterek bu komplekslerin yapılarını X-ışınları difraksiyonu ile aydınlatmışlardır.

Aydoğdu ve arkadaşları (1999-a), 1,3-Dioksasikloalkan ve alkilamino grupları ihtiva eden Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metali komplekslerinin elektriksel özelliklerini inceleyerek bütün komplekslerin düşük iletkenlik gösterdiklerini belirtmişlerdir. Sonuç olarak, bunların yalnızca yarıiletken özellik gösterdiklerini metallerin atom numarası azalması ve komplekslerin eşleşmemiş elektron sayısının artması ile aktivasyon enerjisinin arttığını söylemişlerdir.

Aydoğdu ve arkadaşları (1998-a), 1,3-Dioksasikloalkan alkilamino grupları içeren farklı ligandların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) ihtiva eden metal komplekslerinin elektriksel özelliklerini incelemişler ve komplekslerin elektriksel iletkenliklerini iki uç metodunu kullanarak ölçüp aktivasyon enerjilerini Arrhenius eğrisini kullanarak hesaplamışlardır. Sıcak uç ve termoelektrik güç ölçümlerinden komplekslerin n-tipi olduklarını belirtmişlerdir.

Aydoğdu ve arkadaşları (1999-b), 1,3-Dioksasikloalkan ve alkil amino grupları içeren $UO_2(VI)$ komplekslerinin optik ve elektriksel özelliklerini araştırarak örneklerin elektrik iletkenliğini iki uç metodu ile ölçmüşlerdir. Sıcak uç ve termoelektrik güç ölçümlerinin n-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Şekerci ve Alkan (1999-a), 6,7-O-Siklopentilidin-1-amino-4-azaheptan (L) ile onun Co(II), Ni(II), Cu(II) ve $UO_2(VI)$ komplekslerini sentezleyerek yapılarını IR, NMR, UV, termal analiz, manyetik moment, diferansiyel puls poligrafisi (DPP) ve mikro kimyasal analiz teknikleri ile karakterize etmişlerdir. $UO_2(VI)$ kompleksi hariç sentezlenen komplekslerin bozunmuş oktahedral ML_2Cl_2 yapısında olduğunu tespit etmişlerdir.

Şekerci ve Alkan (1999-b), farklı 1,3-Dioksalan halakalı diammin ligandlarını ve Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerini sentezleyerek bu maddelerin yapılarını IR, UV, NMR, TGA, DTA, iletkenlik, manyetik moment ve elementel analiz teknikleri kullanarak aydınlatmışlardır.

Şekerci ve arkadaşları (1999-e), benzilklorür ile 1,2-diaminoetan reaksiyonu sonucunda 1-amino-2-(N-benzilamino)etan ligandını (L) elde ederek Cu(II), Ni(II), Co(II), $UO_2(VI)$ ve Cd(II) tuzlarını kullanarak komplekslerini sentezlemişlerdir. Yapıları elementel analiz, IR, UV, manyetik süsseptibilite, 1H -NMR, TGA, kondüktometri yardımıyla aydınlatılmıştır.

Şekerci (1999-a), 1-Klor-2,3-O-benzalpropan, benzaldehit ve epiklorhidrin reaksiyonundan hazırlanarak 1,2-O-Benzal-4-aza-6-aminohekzan'ı (L) sentezlemiş ve bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) ve $UO_2(VI)$ tuzları ile komplekslerini elde etmişlerdir. Ligand ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, UV-VIS, 1H ve ^{13}C -NMR spektrumları, manyetik süsseptibilite ölçümleri, TGA ve DTA tekniklerine göre önermişlerdir.

Şekerci ve arkadaşları (1997-a), 1-Amino-3-N-(benzilamino)propan'ı sentezleyerek bu ligandı mutlak alkollü ortamda susuz Cu(II), Ni(II), Cd(II) metallerinin klorür tuzları ile reaksiyona sokarak ML_2Cl_2 türünde kompleksler elde etmişlerdir. Yapılan analiz sonuçlarına göre ligandın azot atomları ile metale bağlandığını tespit ederek bu komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, NMR, manyetik süsseptibilite, UV ve TGA ile aydınlatmışlardır.

Şekerci ve Taş (2000), Epiklorhidrin ile sikloheksanonun reaksiyonundan hazırlanan 1-klor-2,3-O-Sikloheksiliden'den başlayarak 1,2-O-Sikloheksiliden-4-aza-8-aminooktan (L) ligandını sentezlemişlerdir. Bu ligandın komplekslerini Co(II), Ni(II), Cu(II) ve $UO_2(VI)$ tuzları ile hazırlayarak ligand ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, UV-VIS, 1H ve ^{13}C -NMR spektrumları, manyetik süsseptibilite ölçümleri, TGA ve DTA ile aydınlatılmıştır.

Şekerci (2000-a), 1,2-O-İzopropiliden-4-aza-7-aminoheptan (L)'i aseton ve epiklorhidrin'in reaksiyonundan hazırlanan 1-klor-2,3-O-izo-propilidenpropan'dan başlayarak sentezleyerek bu ligandın komplekslerini Co(II), Ni(II), Cu(II) ve $UO_2(VI)$ tuzları ile hazırlamıştır. Bu ligand ve komplekslerin yapısını elementel analiz, IR, UV-VIS, 1H ve ^{13}C -NMR spektrumları, manyetik süsseptibilite ölçümleri, TGA ve DTA tekniklerine göre önermiştir.

Şekerci ve Alkan (1999-c), 1,2-O-Benzal-4-aza-7-aminoheptan'ı (L) benzaldehit ve epiklorhidrin'in reaksiyonundan hazırlanan 1-klor-2,3-O-benzalpropan'dan başlayarak sentezleyerek Co(II), Ni(II), Cu(II) ve $UO_2(VI)$ tuzları ile ligandın komplekslerini hazırlamışlardır. Bu ligand ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, UV-VIS, 1H ve ^{13}C -NMR spektrumları, manyetik süsseptibilite ölçümleri, TGA ve DTA tekniklerine dayanarak önermişlerdir.

Şekerci (1999-b), 1,2-O-İzobütülden-4-aza-7-aminoheptan (L)'i metiletilketon ve Epiklorhidrin'in reaksiyonundan hazırlanan 1-klor-2,3-O-izo-bütüldenpropan'dan başlayarak sentezlemiş ve bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) ve $UO_2(VI)$ tuzları ile komplekslerini hazırlamıştır. Ligand ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, UV-VIS, 1H ve ^{13}C -NMR spektrumları, manyetik süsseptibilite ölçümleri, TGA ve DTA ile aydınlatılmıştır.

Şekerci (2000-b), epiklorhidrin ve benzaldehit'in reaksiyonu sonucunda hazırlanan 4-Klorometil-2-fenil-1,3-dioksalan'dan başlayarak 4-(2,4-diaminobütül)-2-fenil-1,3-dioksalan (L) ligandını sentezleyerek bu ligandın komplekslerini Co(II), Ni(II) ve Cu(II) tuzları ile hazırlamıştır. Ligand ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, UV-VIS, 1H ve ^{13}C -NMR spektrumları, manyetik süsseptibilite ölçümleri, TGA ve DTA ile belirlemişleridir.

Aydoğdu ve arkadaşları (1999-c), $M_2 \cdot [Cd_2LCl_4]$, $M_3 \cdot [CuL_2](NO_3)_2$, $M_4 \cdot [CuL_2]Cl_2$ ve $M_5 \cdot [NiL_2]Cl_2$ olarak adlandırılan 1-Amino-3-(N-benzilamino)propan ligandı içeren Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) metal komplekslerini X-RD ile yapısal olarak, iki prob metodu ile elektriksel olarak ve optik metot ile optiksel olarak araştırmışlardır. X-RD sonuçlarından örneklerin birim hücreleri M_2 'nin monoklinik olarak ve M_3 , M_4 , M_5 'in ise triklinik olduğunu, sıcak uç ve termoelektrik güç ölçümleri M_3 , M_4 , M_5 'in elektrik iletkenliğinin n-tipi ve komplekslerin optik band aralığının sırasıyla 1.66 eV, 1.31 eV, 1.25 eV ve 1.29 eV olduğunu göstermişlerdir.

şekerci ve Alkan (1999-d), iki veya daha fazla azot ihtiva eden aminlerin geçiş metalleri ile şelat teşkil edici olarak verdikleri kararlı komplekslerin büyük önem taşıdığını belirterek bu çalışmanın ilk basamağında, benzilchlorür ile 1,3-diaminopropan reaksiyonu sonucunda 1-amino-(N-benzilamino)propan ligandını (L) elde etmişlerdir. Çalışmanın ikinci basamağında elde edilen ligandın (L); $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $CuCl_2$, $NiCl_2$, $CdCl_2 \cdot H_2O$ bileşiklerini kullanarak komplekslerini elde etmiş ve yapılarını elementel analiz, IR, UV, mağnetik süsseptibilite, 1H -NMR, TGA, kondüktometri yardımıyla aydınlatmışlardır.

Yakuphanoğlu ve arkadaşları (2001-a), 6,7-O-Sikloheksiliden-1-amino-4-azaheptan bileşiğini içeren Cu(II) metal komplekslerinin elektriksel dirençlerini 285-335 °K sıcaklık aralığında iki uç metoduyla ölçerek aktivasyon enerjilerini Arrhenius eğrilerinin eğiminden hesaplamışlardır. Optiksel band aralığını optik soğurma spektrumlarından hesaplayıp iletkenlik tipini de sıcak uç metoduyla belirlemişlerdir. Elektriksel ölçümler sonucunda numunenin elektriksel dirençlerinin artan sıcaklıkla azaldığını, bununda bu numunenin yarı iletken özelliğe sahip olduklarını gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, optik soğurma sonucunda iletkenlik ve valans bandı arasındaki geçişler yüzünden numunelerin doğrudan band aralığına ve sıcak nokta-uç ölçümleri ile numunelerin n-tipi iletkenliğe sahip oldukları gösterilmiştir.

Yakuphanoğlu, şekerci ve arkadaşları (2001-b), Ni(II) komplekslerinin elektriksel direncini sıcaklığa karşı ölçüp soğurma spektrumlarını alarak yasak enerji aralıklarını hesaplamışlardır. Bu çalışma sonucunda, yasak enerji aralıklarının 1,97-2,36 ev aralığında bulmuş ve komplekslerin dirençlerinin de artan sıcaklıkla azaldığını tespit etmiştir.

şekerci ve Alkan (2000), 5,6-O-Sikloheksilidin-1-amino-3-azahekzan (L) ile Co(II), Ni(II), Cu(II) ve $UO_2(VI)$ komplekslerini hazırlayarak bunları IR, NMR, UV, termal, mağnetik, diferansiyel puls polarografi (DPP) ve mikrokimyasal analiz teknikleri ile karakterize etmişlerdir. $UO_2(VI)$ kompleksi hariç sentezlenen ML_2Cl_2 komplekslerinin

bozulmuş oktahedral geometriye sahip olduğu tespit etmişlerdir. Komplekslerin cis ve trans izomerlerini ise DPP, IR, UV metotlarını kullanarak belirlemişlerdir.

Şekerci (2000-c), benzil klorür ile 1,4-aminobütan'ın reaksiyonu sonucunda 1-Amino-4-(N-benzilamino)bütan ligandı elde ederek bu ligandın Cu(II), Ni(II) ve Co(II) tuzları ile komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligand ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, UV, manyetik süsseptibilite, ¹H-NMR, TGA, kondüktometri yardımıyla aydınlatmıştır.

Yakuphanoğlu ve arkadaşları (2001-c), 1,2-O-Sikloheksiliden-4-aza-8-aminoheptan ve 1,2-O-Sikloheksiliden-4-aza-7-aminoheptan ligandlarını ve bunların Cu(II) komplekslerini sentezleyerek yapılarını XRD, SEM, ESR ve elektriksel yük transfer ölçümleri ile aydınlatmaya çalışmışlardır. Cu(II) komplekslerinin elektriksel iletkenliklerinin $7.70.10^{-7}$ - $3,05.10^{-8}$ cm⁻¹ aralığında olduğunu tespit etmişlerdir.

Aydoğdu ve arkadaşları (2000), bazı geçiş metal komplekslerinin elektronik ve yapısal özelliklerini inceleyerek bu komplekslerin iletkenliklerini iki uç metodu ile ölçmüşlerdir. Bu metal komplekslerinin yarı iletken özellik gösterdiklerini tespit ederek numunelerin X-ışını difraksiyonu ile farklı kristal yapıda olduklarını belirtmişlerdir.

Şekerci (1997), 1,3-dioksasikloalkan alkil aminogrupları içeren dört ligand ve bunların çeşitli metal komplekslerini sentezlemiştir. Bu çalışmada ilk olarak, epiklorhidrin, siklohekzanon ve siklopentanon'u ayrı ayrı reaksiyona sokarak 1-klor-2,3-O-Sikloheksilidenpropan (1) ve 1-klor-2,3-O-Siklopentilidenpropan (2)'i elde etmiştir. İkinci olarak elde ettiği (1) ve (2) bileşiklerinin 1,3 diaminopropan ile reaksiyonu sonucunda 6,7-O-Sikloheksiliden-1-amino-4-azaheptan (L₁)'i, 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan (L₂)'i ve 1,2-diamino-etan ile reaksiyonu sonucunda 5,6-O-Sikloheksiliden-1-amino-3-azaheksan (L₃)'i, 5,6-O-Siklopentiliden-1-amino-3-azaheksan (L₄)'i sentezlemiş, üçüncü olarak ise elde ettiği bu ligandların Co(II), Ni(II), Cu(II) ve UO₂(VI) tuzları ile komplekslerini elde etmiştir. Bu ligandların ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, UV, manyetik süsseptibilite, NMR, TGA, diferansiyel puls, kondüktometri yardımıyla aydınlatarak komplekslerin yarı iletkenlik özelliklerini incelemiştir.

Gömlüksiz (2000), 6,7-O-Sikloheksiliden-1-amino-4-azaheptan ligandını ve onun Co, Ni, Cu metallerinin sülfat ve nitrat tuzları ile komplekslerini sentezleyerek bu ligand ve komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, UV-VIS, NMR, manyetik süsseptibilite, TGA ve kondüktometri metotları ile aydınlatmıştır.

Şeran (2002), 6,7-O-Sikloheksiliden-1-amino-4-azaheptan ligandını ve onun V, Cr, Mn, Fe metallerinin klor tuzları ile komplekslerini sentezleyerek yapılarını elementel analiz, IR, UV-VIS, NMR, manyetik süsseptibilite, TGA ve kondüktometri metotları ile aydınlatmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

Labaratuvarında sürekli kullanılan cihaz ve malzemelere ek olarak.

Pharmacia LKB-Ultrspec III. UV Spektrofotometresi.

Christon marka marka Mağnetik Süsseptibilite.

Jeol FX 90 Q, 90 MHz NMR Spektroskopisi

Ati-Lnicom Mattson 1000 series FT-IR İnfrared Spektrofotometresi.

Leco 932 CHNS-O Elementel Analiz Cihazı.

CMD 750WPA Kondüktometresi

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Epiklorhidrin (Merck), bortriflorüretileterat (Aldrich), siklopentanon (Sigma), 1,3-diaminopropan (Sigma), $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (Merck), $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (Merck), $Co(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (Merck).

Çözücü olarak; mutlak etanol, saf su, ksilen (Sigma).

Kurutma için; susuz $MgSO_4$ (Merck), susuz Na_2SO_4 (Merck), susuz $CaCl_2$ (Merck).

3.3. Saflaştırma

Deneyleerde kullanılan bütün çözücüler ve diğer kimyasal maddeler gerekli çalışmalarla saflaştırıldı. Metal tuzlarının içerdiği su uygun koşullarda susuz hale getirilmiştir (Weast ve Astle, 1982-83; Kirk-Othmar, 1972).

3.3.1. Mutlak etanol

Saf CaO 'nun bir elektrik fırınında 6 saat $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılması ile ticari alkolden mutlak alkol hazırlanmaktadır. Bunun için 1 lt ticari alkole 250 gr CaO ilave edilir. Geri soğutucu altında 6 saat kaynatılarak bir gece dinlenmeye bırakılır ve damıtılır.

3.3.2. Mutlak ksilen

1 lt'lik balona bırakılan Ksilen, adi destilasyon ile 132 °C'de saflaştırıldı. Daha sonra metalik Na üzerinde tekrar damıtılarak ilk 15 ml'si atıldı. Geri kalan temiz bir şişeye konularak saklandı.

3.4. Analiz ve Ölçümler

3.4.1. Element Analizleri

Ligandın ve komplekslerin C, H, N, O analizleri Leco 932 (HNS-O Elementel Analiz cihazı ile Ankara Tübitak Enstrümental Analiz Laboratuvarı'nda yapıldı.

3.4.2. Manyetik süsseptibilite ölçümleri

Maddelerin manyetik alanda polarlaşması durumuna manyetik süsseptibilite denir. Paramanyetizma ve diyamanyetizma olarak ikiye ayrılan manyetik alandaki maddelerin yarı dolu orbitallerindeki elektronların spinleri çiftleştiğinde diyamanyetizma, tersi durumunda ise paramanyetizma oluşur (Bekaroğlu ve Can, 1988).

Homojen olmayan manyetik alanın, numuneye uyguladığı kuvveti tartarak ölçme temeline dayanan manyetik süsseptibilite ölçüm metodunda, paramanyetik maddelerin ağırlığı manyetik alanda artarken diyamanyetik maddelerin ağırlığı ise ya değişmez ya da azalır.

Gouyy terazisi ile yapılan ölçümde, önce madde homojen olarak havanda tanecik büyüklüğünde toz haline getirildi ve sonra numune 1,5 cm uzunluğunda cam tüplere boşluk kalmayacak şekilde doldurularak manyetik süsseptibilite ölçüldü ve bağıntılarıyla manyetik moment hesaplanır.

$$X_g = \frac{C_{BAL} \cdot l \cdot (R - R_0)}{10^9 \cdot (m_2 - m_1)} \quad X_M = X_g \cdot M_A \quad \text{ve} \quad \mu = 2,84 \cdot \sqrt{(T \cdot X_M)}$$

Burada ;

X_g : Gram başına manyetik süsseptibilite

m_1 : Boş tüpün ağırlığı (gr)

m_2 : Tüp + numunenin ağırlığı

C_{BAL} : Kalibrasyon sabiti (1,071)

l : Örneğin uzunluğu

R_0 : Boş tüpün okunan değeri

R : Numunenin okunan değeri

X_M : Molar süsseptibilite

M_A : Maddenin molekül ağırlığı

μ : Manyetik moment

T : Kelvin cinsinden sıcaklık ($T = t + 273$)

Bu çalışmalarda manyetik süsseptibilite F.Ü. Fen-Edeb. Fak. Kimya Bölümü'nde bulunan Christon marka manyetik süsseptibilite cihazı kullanılarak (Şekerci, 1997) Gouyy metodu ile tayin edildi.

3.4.3. Spektroskopik ölçümler

F.Ü. Fen-Edeb. Fak. Kimya Bölümü'nde bulunan Ati-Lnicom Mattson 1000 series FTIR spektrofotometresi ile 4000-400 cm^{-1} aralığında IR spektrumları alındı. KBr ile 10 ton/ cm^2 'lik basınç altında disk haline getirilen komplekslerin IR spektrumları ise aynı aralıkta alındı.

F.Ü. Fen-Edeb. Fak. Kimya Bölümü'nde bulunan Pharmacia LKB-Ultraspec III ile UV spektrumları alındı kompleksler Kloroformda çözülerek 10^{-3} M çözeltileri hazırlanarak UV spektrumları alındı.

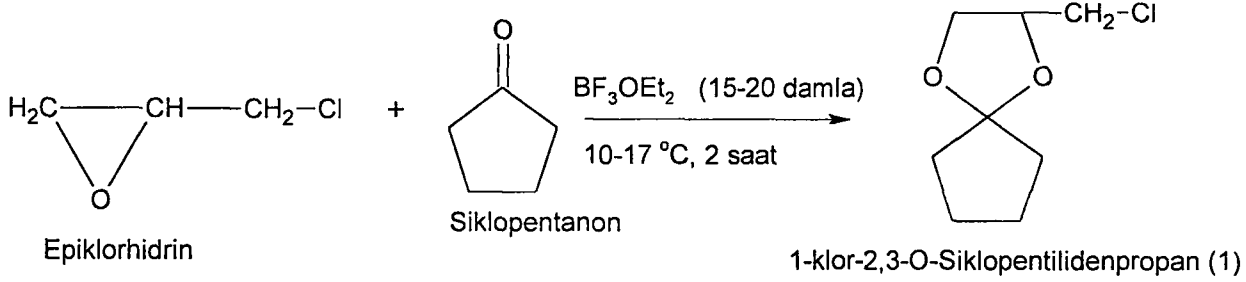
F. Ü. Fen-Edeb. Fak. Kimya Bölümü'nde bulunan Jeol FX 90 Q, 90 MHz NMR Spektroskopisi ile NMR spektrumları alındı.

3.4.4. Komplekslerin molar iletkenlik ölçümleri

F.Ü. Fen-Edeb. Fak. Kimya Bölümü'nde bulunan CMD 750WPA kondüktometresi ile iletkenlik ölçümleri yapıldı. Komplekslerin molar iletkenlikleri etil alkolde 10^{-3} M çözeltileri hazırlanarak ölçüldü (Geary, 1971; Mannor ve Naidu, 1972; Mercetta ve ark., 1994; Şekerci, 1997).

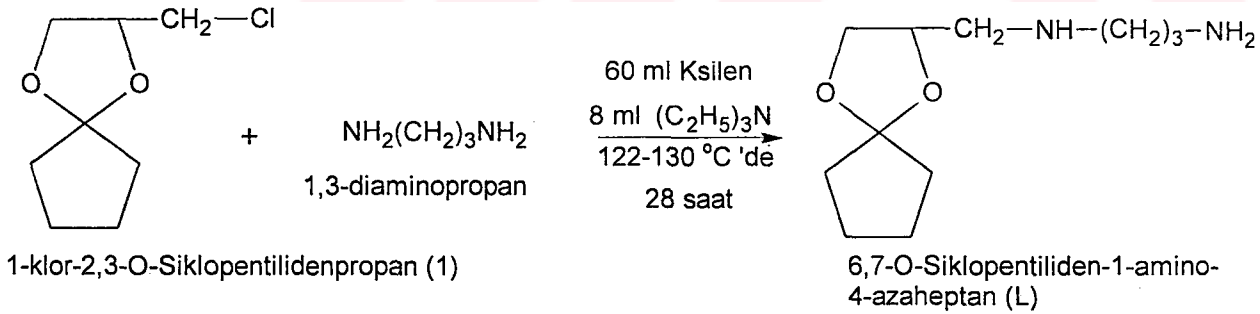
3.5. Başlangıç Maddelerinin ve Ligandın Sentezi

3.5.1. 1-Klor-2,3-O-Siklopentilidenpropan'ın sentezi



Üç ağızlı bir reaksiyon balonuna kurutulmuş CaCl_2 tüpü, termometre ve damlatma hunisi takıldı. Balona 16.8 gr (0.20 mol) kurutulmuş siklopentanon bırakıldı. Bunun üzerine 40 damla bortriflorüretileterat (BF_3OEt_2) damlatıldı. Mekanik karıştırıcı ile karıştırma işlemine devam edilirken 46 gr (0.50 mol) epiklorhidrin 20 dakika içinde damla damla ilave edildi. Reaksiyona sıcaklık $10-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde kontrollü olarak 2 saat devam edildi. $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 23 mm-Hg basınç altında reaksiyona girmemiş fazla epiklorhidrin ve siklopentanon geri alındı. 1-Klor-2,3-O-Siklopentilidenpropan 2 mm-Hg basınç altında $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de saflaştırıldı. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$ (176.5 gr/mol), verim : % 84.98 (30.00 gr) (Şekerci, 1997).

3.5.2. 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan (L)'in sentezi



Bir reaksiyon balonuna geri soğutucu ve CaCl_2 tüpü takıldı. 16.74 ml (0.2 mol) 1,3-diaminopropan, 8 ml (0.057 mol) trietilamin ve 60 ml ksilen çözeltisi karıştırılarak balona bırakıldı. Üzerine 20 ml Ksilen'de çözülmüş 8.825 gr (0.05 mol) 1-klor-2,3-O-Siklopentilidenpropan damla damla ilave edildi. Reaksiyona $122-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de karıştırılarak 28 saat devam edildi. Soğutulan çözelti süzüldü. oluşan tuz ayrıldı ve vakum evaporatöründe reaksiyona girmemiş olan ve fazla 1,3-diaminopropan uzaklaştırıldı. $111\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1 mm-Hg basınç altında Ligand (L) saflaştırıldı. $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (214.0 gr/mol), verim: % 46.73 (5 gr) (Şekerci, 1997).

3.6. Komplekslerin Sentezi

3.6.1. 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan (L)'ın Cu(II) kompleksinin sentezi

0.214 (1 mmol) 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan ligandı 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü ve 150 °C'de ısıtılıp karıştırılarak 0.1996 gr (1 mmol) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 10 ml mutlak alkolde çözülerek damla damla ilave edildi. Renk değişimi gözlenirse de çökme gözlenmedi. Reaksiyona 8 saat devam edildi. Koyu yeşil olarak gözlenen çözeltilerden alkolün yarısı buharlaştırıldı. Çökme gözlenmedi ve çözücü tamamen uzaklaştırıldı. Çözücüsü uçurulan kompleks kloroformda çözülüp n-hekzan'da 1/5 oranında çöktürüldü ve oda sıcaklığında kurutuldu. $\text{CuC}_{15}\text{N}_2\text{O}_6\text{H}_{28}$ (395.54 gr/mol), $[\text{CuL}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, verim : % 63.20 (0.25 gr). Elementel analiz sonuçları; teorik (deneysel) C: 45.51 (45.29), H: 7.08 (5.81), N: 7.08 (8.84) (Şekerci, 1997).

3.6.2. 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan (L)'ın Ni(II) kompleksinin sentezi

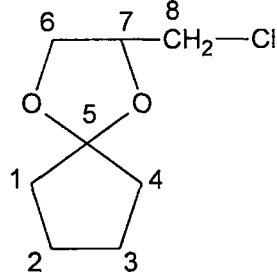
0.214 gr (1 mmol) 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan ligandı 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü ve 150 °C'de ısıtılıp karıştırılarak 0.496 gr (2 mmol) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözülerek damla damla ilave edildi. Renk değişimi gözlenirse de çökme gözlenmedi. Reaksiyona 8 saat devam edildi, koyu çimen yeşili olarak gözlenen çözeltilerden alkolün yarısı buharlaştırıldı. Çökme gözlenmedi ve çözücü tamamen uzaklaştırıldı. Çözücüsü uçurulan kompleks kloroformda çözülüp n-hekzan'da 1/5 oranında çöktürüldü ve oda sıcaklığında kurutuldu. $\text{Ni}_2\text{C}_{19}\text{N}_2\text{O}_{15}\text{H}_{44}$ (657.42 gr/mol), $[\text{Ni}_2\text{L}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, verim % 39.55 (0.26 gr). Elementel analiz sonuçları; teorik (deneysel) C: 34.68 (34.94), H: 6.69 (6.24), N: 4.25 (4.14) (Şekerci, 1997).

3.6.3. 6,7-O-Siklopentiliden-1-Amino-4-Azaheptan (L)'ın Co(II) kompleksinin sentezi

0.214 gr (1 mmol) 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan ligandı 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü ve 150 °C'de ısıtılıp karıştırılarak 0.498 gr (2 mmol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözülerek damla damla ilave edildi. Renk değişimi gözlenirse de çökme gözlenmedi. Reaksiyona 8 saat devam edildi, koyu kahverengi olarak gözlenen çözeltilerden alkolün yarısı buharlaştırıldı. Çökme gözlenmedi ve çözücü tamamen uzaklaştırıldı. Çözücüsü uçurulan kompleks kloroformda çözülüp n-hekzan'da 1/5 oranında çöktürüldü ve oda sıcaklığında kurutuldu. $\text{Co}_2\text{C}_{19}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{H}_{42}$ (639.86 gr/mol), $[\text{Co}_2\text{L}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, verim % 56.26 (0,36 gr). Elementel analiz sonuçları; teorik (deneysel) C: 35.63 (36.08), H: 6.56 (5.38), N: 4.38 (5.92) (Şekerci, 1997).

4.SONUÇLAR

4.1. 1-Klor-2,3-O-Siklopentilidenpropan'ın Karakterizasyonu



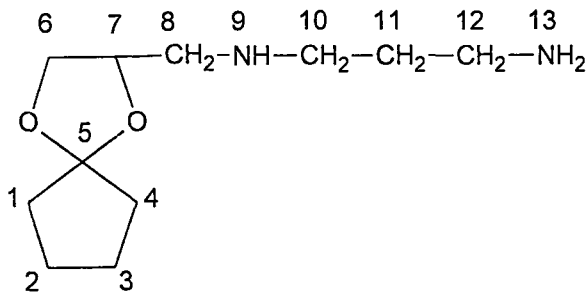
a) IR Spektrumu:

2559-2877 cm^{-1} 'de görülen pik alifatik C-H gerilme titreşimidir. 1442 cm^{-1} 'de alifatik C-H düzlem içi eğilmesi, 1111 cm^{-1} 'de eterik yapıya ait C-O asimetrik gerilmesi ve 758 cm^{-1} 'de C-Cl titreşimlerine ait pikler görülmektedir (Ek 1-a).

b) NMR Spektrumu:

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 1.72 ppm 1, 2, 3, 4 No'lu H (d, 8H); 3.51 ppm'de 6 No'lu H (m, 2H); 3.89 ppm'de 8 No'lu H (m, 2H); 4.25 ppm'de 7 No'lu H (m, 1H) (Ek 1-b).

4.2. 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan Ligandının Karakterizasyonu



a) IR Spektrumu:

3361-3292 cm^{-1} 'de görülen iki pik NH ve NH_2 'ye ait N-H gerilme pikidir. 2934-2873 cm^{-1} 'de görülen pik alifatik C-H gerilme titreşimidir. Yine güçlü hidrojen bağından dolayı 2668 cm^{-1} 'de görülen Siklopentan'a ait CH_2 'lerin C-H gerilmesi çok dikkatle bakıldığında görülmektedir. NH_2 'ye ait NH eğilmesi 1592 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ayrıca

1111 cm^{-1} 'de eterik yapıya ait C-O bandı görülmektedir. C-N alifatik gerilme piki 1042 cm^{-1} 'de görülmektedir (Ek 2-a).

b) NMR Spektrumu:

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 4.03 ppm 7 No'lu H (p, 1H); 3.67 ppm 6 No'lu H (t, 2H); 2.68 ppm 8, 10, 12 No'lu H (m, 6H); 1.69 ve 1.299 ppm 1, 2, 3, 4, 9, 11, 13 No'lu H (m, 13H) (Ek 2-b).

4.3. 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan Ligandı Komplekslerinin Karakterizasyonu

4.3.1. Cu(II) kompleksinin karakterizasyonu

a) IR Spektrumu:

3425-3250 cm^{-1} 'de NH ve NH_2 'ye ait N-H gerilme titreşimleri, 2957-2870 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme titreşimleri, 2957-2870 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1605 cm^{-1} 'de ayrılmamış kaba pik NH_2 'ye ait N-H eğilme titreşimi, 1104 cm^{-1} 'de eterik yapıya ait C-O titreşimi, 1575 cm^{-1} 'de asetat karboniline ait asimetrik eğilme titreşimi. 1433 cm^{-1} 'de asetat karboniline ait simetrik eğilme titreşimi ve 1042 cm^{-1} 'de C-N eğilme titreşimi görülmektedir (Ek 3).

4.3.2. Ni(II) kompleksinin karakterizasyonu

a) IR Spektrumu:

3469-3318 cm^{-1} 'de NH ve NH_2 'ye ait N-H gerilme titreşimleri hidrojen bağından dolayı net olarak görülmemekte ve bu etkiden dolayı N-H gerilme titreşimi örtülmektedir. 2933-2873 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1614 cm^{-1} 'de NH_2 'ye ait N-H eğilme titreşimi, 1108 cm^{-1} 'de eterik yapıya ait şiddetli bir C-O piki, 1040 cm^{-1} 'de zayıf bir pik C-N titreşimine aittir. 1567 cm^{-1} 'de asetat karboniline ait asimetrik eğilme titreşimi, 1413, 1435 cm^{-1} 'de de asetat karboniline ait simetrik eğilme titreşimi görülmektedir (Ek 4).

4.3.3. Co(II) kompleksinin karakterizasyonu

a) IR Spektrumu:

3393-3250 cm^{-1} 'de NH ve NH_2 'ye ait N-H gerilme titreşimleri, 2958-2876 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1614 cm^{-1} 'de ayrılmamış kaba pik NH_2 'ye ait N-H eğilme titreşimi, 1102 cm^{-1} 'de eterik yapıya ait C-O eğilme titreşimi, 1043 cm^{-1} 'de C-N eğilme titreşimine ait pik, 1570 cm^{-1} 'de asetat karboniline ait asimetric eğilme titreşimi. 1416. 1432 ve 1448 cm^{-1} 'de de asetat karboniline ait simetric eğilme titreşimi görülmektedir (Ek 5).

4.4. Komplekslerin Manyetik Özellikleri ve Molar İletkenlikleri

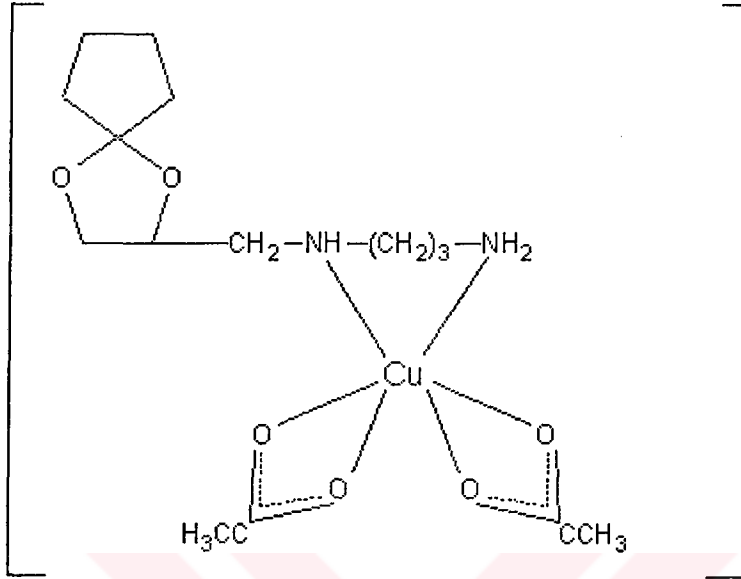
Komplekslerin manyetik momentleri ve molar iletkenlikleri Tablo 4.4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.4.1. Komplekslerin Manyetik Momentleri ve Molar İletkenlikleri.

Kompleks	Eşleşmemiş d Elektron Sayısı	$\sqrt{n(n+2)}$ Bohr Magneton	DeneySEL Bohr Magneton	Molar İletkenlik $\Lambda_m (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$
Cu(II) Kompleksi	1	1.73	1.82	4.89
Ni(II) Kompleksi	2	2.83	2.75	14.87
Co(II) Kompleksi	1	1.73	2.10	13.31

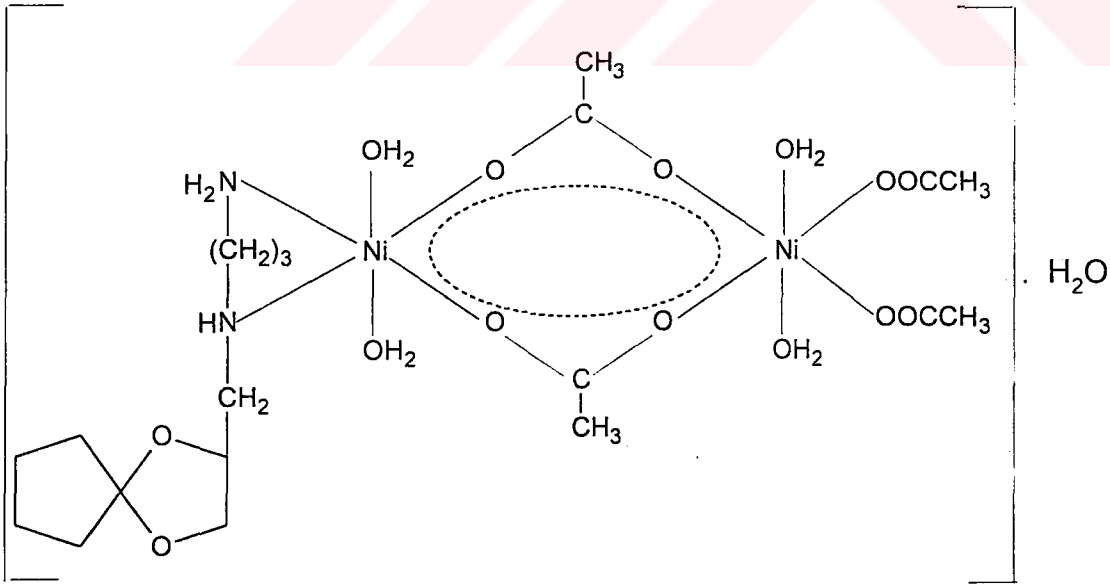
4.5. Cu(II), Ni(II), Co(II) Komplekslerinin Açık Formülleri

Cu(II) Kompleksinin açık formülü şekil 4.5.1'de gösterilmiştir.



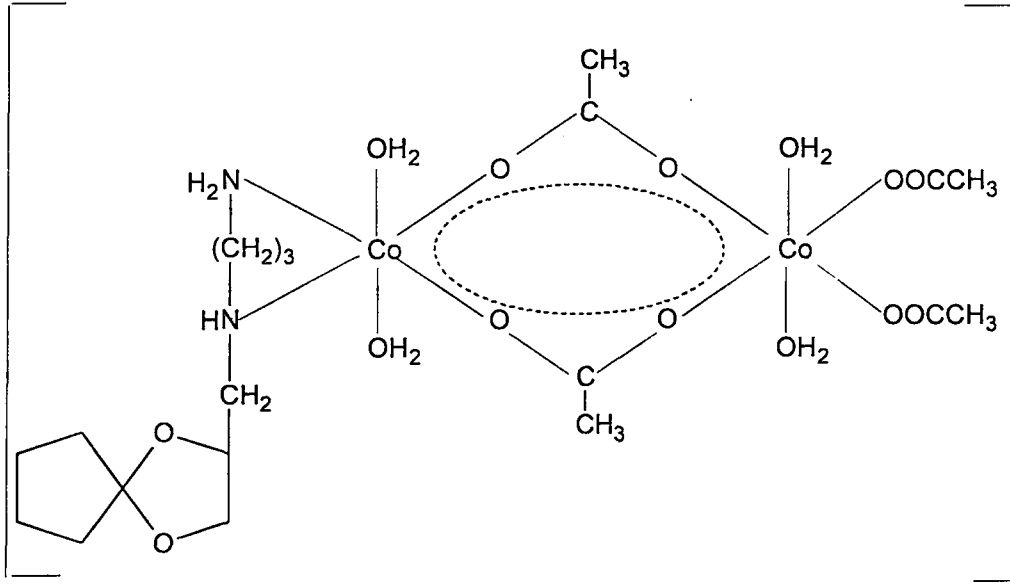
Şekil 4.5.1. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan'ın (L) yapmış olduğu Cu(II) kompleksinin açık formülü.

Ni(II) Kompleksinin açık formülü şekil 4.5.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.5.2.: $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan'ın (L) yapmış olduğu Ni(II) kompleksinin açık formülü.

Co(II) kompleksinin açık formülü şekil 4.5.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5.2.: $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan'ın (L) yapmış olduğu Co(II) kompleksinin açık formülü.

4.6. UV Spektrumları

Komplekslerin UV spektrumları Tablo 4.6.1'deki gibi gösterilebilir.

Tablo 4.6.1. Alkolde Çözünmüş Komplekslerin Karakteristik UV-VIS Bandları

nm ($\epsilon = \text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

Kompleks	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)
Renk	Koyu Yeşil	Yeşil	Kahverengi
Geçişler	640, 754,5 (190, 146)	424; 750, 765 (304; 172, 169)	477,5; 750, 775 (398; 175, 161)

5. TARTIŞMA

Bölüm 4'te belirtildiği gibi 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan ligandı (I.) ve bu ligand ile Cu(II), Ni(II), Co(II) asetatları etkileştirilerek yeni asetat kompleksleri sentezlenmiş ve sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, kondüktometri, mağnetik süsseptibilite, IR, UV ve NMR teknikleri ile aydınlatılmıştır.

Bütün komplekslerin ve ligandın çözünürlüğüne bakılmış ve kloroform, etil alkol, su, dimetil sülfoksit gibi çözücülerde çözündüğü belirlenmiştir.

Ligandın ve komplekslerin oluştuğu, infrared absorpsiyon spektroskopisi ile tespit edilmiş, infrared spektrumlarında meydana gelen band kaymalarından ligandın hangi donör atomlar üzerinden koordinasyona girdiği tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçların literatürle uygunluğu tartışılmıştır.

Elementel analiz sonuçlarına göre;

$[\text{CuL}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, $[\text{Ni}_2\text{L}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Co}_2\text{L}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ tipinde oktahedral yapılar da oluştuğu tespit edilmiştir. Buna göre; Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri oluşurken 1 mol ligand bağlanmıştır. Ni(II) kompleksinde 1 mol hidrat suyu mevcuttur. Ayrıca Ni(II) ve Co(II) komplekslerinde 4'er mol koordinasyon suyu bulunmaktadır.

Ni(II) kompleksi hariç, Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin spektrumlarına bakıldığında liganddaki N-H'lara ait piklerin maksimumlarında düşük enerjiye doğru kayma gözlenmektedir. Ni(II) kompleksinde NH ve NH₂'ye ait kaymaların net olarak gözlenmemesinin sebebi, sulara ait titreşimlerin NH ve NH₂'ye ait titreşimleri örtmesinden dolayıdır. Liganda ait NH ve NH₂ titreşimleri 3361, 3292 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Cu(II) ve Co(II) komplekslerinde düşük enerjiye kayan NH ve NH₂ titreşimleri sırasıyla 3225, 3125 cm⁻¹; 3259, 3220 ve 3157 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

Liganda ait NH₂ ve NH grubunun varlığını gösteren ve 3361-3292 cm⁻¹ bölgesindeki karakteristik gerilme titreşimlerinin, metal komplekslerinde (Ni(II) kompleksi hariç) daha düşük enerjili bölgeye kaydığı gözlenmiştir. Bu kayma NH₂ ve NH'daki N atomu ile metal atomu arasında metal-N bağının oluştuğunu göstermektedir. Cu(II) ve Co(II) komplekslerinde gözlenen bu durum, azotun elektronları metal tarafından çekildiğinden NH bağının zayıflaması ve düşük enerjiye kayma ile sonuçlanması şeklinde açıklanabilir (Ayad ve ark., 1991; Kulawole ve Patel, 1981; Lin, 1993; Şekerci, 1997; Şekerci, 1999-a; Şekerci, 1999-b; Şekerci, 2000-a; Şekerci, 2000-c; Şekerci ve Alkan, 1999-a; Şekerci ve Alkan, 1999-b; Şekerci ve Alkan, 1999-c; Şekerci ve Alkan, 1999-d; Şekerci ve Alkan, 2000; Şekerci ve ark., 1997-a; Şekerci ve ark., 1997-b; Şekerci ve ark., 1999-e; Şekerci ve Taş, 2000).

Komplekslerin IR spektrumunda 1600 cm^{-1} civarlarında gözlenmesi beklenen NH_2 'ye ait eğilme titreşimleri, komplekslerdeki asetat grubunun $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ asimetrik gerilme titreşim bandının geniş olması nedeni ile net olarak görülmemektedir.

Komplekslerin IR spektrumlarında $3600\text{-}3110\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen geniş bandlar su molekülleri için karakteristik olan O-H gerilme titreşimleridir (Zishen ve ark., 1987; Ayad ve ark., 1991; Şekerci, 1997).

CH_3COOH 'da 1720 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}=\text{O}$ piki, asetat tuzlarında yaklaşık $1609\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ 'de asimetrik gerilme titreşimi ve $1453\text{-}1427\text{ cm}^{-1}$ 'de simetrik gerilme titreşimi olarak gözlenirken komplekslerde $1575\text{-}1567\text{ cm}^{-1}$ 'de asimetrik gerilme titreşimi ve $1433\text{-}1413\text{ cm}^{-1}$ 'de de simetrik gerilme titreşimi olarak gözlenmiştir. Düşük enerjiye kayma ile sonuçlanan bu durum, asetatın komplekslere bağlanmasıyla asetik asit yapısındaki $\text{C}=\text{O}$ bağının kompleks yapısında zayıflamasından ileri gelmektedir (Şekerci, 1999-b; Şekerci, 2000-a; Şekerci ve ark., 1999-e; Şekerci, 1999-a; Şekerci ve Alkan, 1999-a; Şekerci ve Alkan, 1999-c; Şekerci, 1997; Şekerci ve Taş, 2000; Şekerci ve Alkan, 2000).

Kompleksin manyetik süsseptibilite ölçümlerinde Cu(II) , Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin paramanyetik olduğu görülmüştür. Komplekslerin manyetik süsseptibilite değerleri sırasıyla 1.82 B.M.; 2.75 B.M.; 2.10 B.M. olarak bulunmuştur. Komplekslerin bu manyetik süsseptibilite değerleri (Tablo 4.4.1.) Oktahedral yapılar için literatürde verilen değerlerle uyum halindedir (Cotton ve Wilkinson, 1980; Tanaka ve ark., 1974; Maurya ve ark., 1993; Burns ve Townshend, 1981; Koçak ve Bekaroğlu, 1985; Rao ve Ark., 1986; Erk, 1990; Şekerci, 1997; Tunalı ve Özkar, 1993; Şekerci, 1997; Şekerci, 1999-a; Şekerci, 1999-b; Şekerci, 2000-a; Şekerci, 2000-c; Şekerci ve Alkan, 1999-a; Şekerci ve Alkan, 1999-b; Şekerci ve Alkan, 1999-c; Şekerci ve Alkan, 1999-d; Şekerci ve Alkan, 2000; Şekerci ve ark., 1997-a; Şekerci ve ark., 1997-b; Şekerci ve ark., 1999-e; Şekerci ve Taş, 2000).

Cu(II) kompleksindeki simetrik gerilme titreşiminin (1433 cm^{-1}) orta şiddette olması, Ni(II) ve Co(II) komplekslerinde ise simetrik gerilme titreşiminin asimetrik gerilme titreşimi ile aynı şiddette olması yapılar da asetat anyonlarının fazlalığını göstermektedir. Metal asetat tuzlarının hepsinde 2 asetat grubu vardır ve diğer piklere oranla şiddeti en fazla olup asimetrik gerilme ve simetrik gerilme titreşimlerine ait pik şiddetleri aynıdır. Ayrıca Cu(II) kompleksinin simetrik gerilme ile asimetrik gerilme ($1575\text{-}1433 = 142\text{ cm}^{-1}$) arasındaki 142 cm^{-1} 'lik fark Cu(II) kompleksinde asetat grubunun çift dişli (bidentat) olarak (Shen ve ark., 2001) bağlandığının delili olarak gösterilebilir (Şekil 4.5.1.).

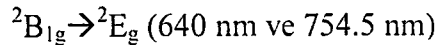
Cu(II) kompleksinin simetrik gerilme titreşiminden farklı olarak Ni(II) ve Co(II) komplekslerinde simetrik gerilme titreşiminde yarımalar gözlenmiştir. Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri (sırasıyla $1567\text{-}1413 = 154\text{ cm}^{-1}$ ve

1570-1416 = 154 cm⁻¹) arasındaki farkın 154 cm⁻¹ olması asetat anyonlarının bazılarının monodentat bağlanmasının delili olarak gösterilebilir. Ayrıca Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin simetrik gerilmesinin soluna düşen orta şiddetteki pikler Ni(II) için 1435 cm⁻¹ ve Co(II) için 1432, 1448 cm⁻¹) köprü konumunda bidentat bağlanmanın delili olarak gösterilebilir. Yani Ni(II) ve Co(II) komplekslerinde asetatlar köprü konumunda bidentat ve monodentat olarak metallerle koordinasyona girmiştir. (Şekil 4.5.2. ve Şekil 4.5.3.: Rakha, 2000; Shen ve ark., 2001).

Komplekslerin UV spektrumlarında 216-290 nm arasında gözlenen n→σ* geçişi liganda ve n→π* geçişi komplekslere ligand olarak bağlanan asetat karbonil gruplarına (C=O) aittir (Tablo 4.6.1.).

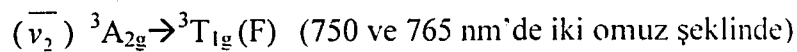
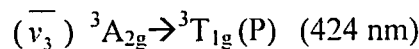
UV spektrumlarında d-d geçişlerinin zayıf olması oktahedral ve tetrahedral yapıların meydana gelebileceğini işaret etmektedir. UV ve Manyetik süseptibilite sonuçları dikkate alındığında Cu(II) kompleksinin bozulmuş oktahedral (Ölmez ve Yılmaz, 1998). Ni(II) kompleksinin yüksek spinli oktahedral ve Co(II) kompleksinin ise alçak spinli oktahedral yapılarında olduğu sonucuna varılmıştır (Tunalı ve Özkar, 1993; Ölmez ve Yılmaz, 1998). Özellikle Cu(II) kompleksinde ²B_{1g}→²E_g geçişinin 640 nm ve 754.5 nm'de ikiye ayrılması bozunmuş oktahedral yapıyı doğrulamaktadır. Ni(II) ve Co(II) komplekslerinde $\bar{\nu}_2$ geçişlerinde ikiye yarıma varsa da tam bir yarıma söz konusu olmadığından Ni(II) kompleksinin yüksek spinli oktahedral, Co(II) kompleksinin ise alçak spinli oktahedral yapıda olduğu sonucu kuvvetlilik kazanmaktadır.

Cu(II)'nin d⁹ elektron yapısına sahip olduğu [CuL(CH₃COO)₂] (koyu yeşil) kompleksi bozulmuş oktahedral yapıdadır. Eşleşmemiş 1 elektrona sahip olan ve manyetik momenti 1.82 B.M. olarak ölçülen Cu(II) kompleksinde.



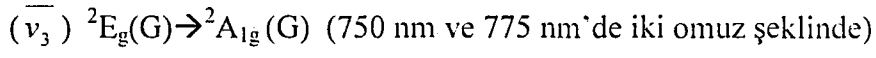
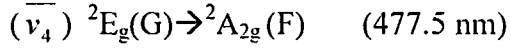
geçişleri görülmektedir.

Ni(II)'nin d⁸ elektron yapısına sahip olduğu [Ni₂L(CH₃COO)₄·4H₂O]·H₂O (yeşil) kompleksi yüksek spinli oktahedral yapıdadır. Eşleşmemiş 2 elektrona sahip olan ve manyetik momenti (Her Ni(II) için) 2.75 B.M. olarak ölçülen Ni(II) kompleksinde;



geçişleri görülmektedir.

Co(II)'nin d^7 elektron yapısına sahip olduğu $[\text{Co}_2\text{L}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ kompleksi alçak spinli oktahedral yapıdadır. Eşleşmemiş 1 elektrona sahip olan ve manyetik momentini (Her Co(II) için) 2.10 B.M. olarak ölçülen Co(II) kompleksinde:



geçişleri görülmektedir (Tunalı ve Özkar, 1993).

6. KAYNAKLAR

- ABD EL WAHED, M.G., METWALLY, K.A., 1997. Electrical Conductivity of Some Amines and Their Non-Transition Metal Complexes, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 47, Iss 1, 238.
- AIKAWA, K. and NAGATA, T.. 2000. Synthesis of a Dinucleating Ligand Xnathane-Bis(Tris(2-Pridilmetil)Amin) and Its Manganese Complex. *Inorganica Chimica Acta* 306, 223-226.
- AYAD, M.I.,SALLAM, S.A., and MABRUOK, H.E., 1991. Characterization and Thermal Behaviour of Cu(II) Chelates of Schiff Bases Drived From Aminopyridines, *Thermochimica Acta*, 189 , 65-73.
- AYDOĞDU, Y., ŞEKERCİ, M., YAKUPHANOĞLU, A., ŞEKERCİ, M.,and ALKAN, C., 1998-a. Bazı Amin Metal Komplekslerinin Elektriksel iletkenliklerinin İncelenmesi, 2. Uluslar arası Kızılırmak Fen-BilimleriKongresi-Kırıkale, 425.
- AYDOĞDU, Y., ŞEKERCİ, M., YAKUPHANOĞLU, F., AYDOĞDU, A., ve ALKAN, C., 1998-b. 1-Amino-3-(N-Benzilamino)propan Ligandı İçeren Komplekslerin Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, TFD 17. Fizik Kongresi-Alanya, 421.
- AYDOĞDU, Y., ŞEKERCİ, M., YAKUPHANOĞLU, F., AYDOĞDU, A., and ALKAN. C.. 1999-a. Electrical Conductivity Properties of Some Metal Complexes of the Ligands Including 1,3-Dioxocycloalcane and Alkylamino Groups, *Balkan Physics Letters.*, 7, 294.
- AYDOĞDU, Y., YAKUPHANOĞLU, F., AYDOĞDU, A., ŞEKERCİ, M.. and ALKAN, C.. 1999-b. Electrical and Optical Properties of UO₂(VI) Complexes, TFD 18. Fizik Kongresi-Adana, 235.
- AYDOĞDU, Y., YAKUPHANOĞLU, F., AYDOĞDU, A., ŞEKERCİ, M., BALCI, Y. And AKSOY, I., 1999-c. X-Ray Diffraction Studies. Electrical and Optical Properties of Some Metal Complexesof the Ligannd Including 1-Amino-3-(N-Benzylamino)propane. *Synthetic Metals*. 107. 191.

- AYDOĞDU, Y., YAKUPHANOĞLU, F., AYDOĞDU, A., ŞEKERCİ, M., ALKAN, C., and AKSOY, I., 2000, Electrical and Structural Properties of Some Transition-Metal Complexes, TFD II. Ulusal Yoğun Madde Fiziği Kongresi-Erzurum, 84.
- BAYKUT, F., Anorganik Kimya Praktimu, 305-307.
- BAYKUT, F., Modern Genel Anorganik Kimya, 780-782.
- BEKAROĞLU, Ö., CAN, S., 1988. Synthesis and Characterization of a Crown-Ether Substituted Salicyladimine Schiff-Base Ligands and Its Complexes with Cobalt(II), Copper(II), Nickel(II) and Uranly (IV). J. Chem. Soc. Dalton Trans, 2831.
- BEKAROĞLU, Ö., TAN, N., 1990. Anorganik Kimya I., Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.
- BELSKI, F.A., POLIKARPOV, Y.M., KABACHNIK, M.I., 1992. Cyclopentand Ligands. Uspekhi Khimii, Vol. 61, Iss. 2, 415-455.
- BESWICK, M.A., WRIGHT, S.D., 1997. Synthetic Applications of p Block Metal Dimethylamido Reagents. Coordination Chemist Reviews 176. 373-406.
- BIPIN, B.M., and DEBENDRA, P., 1984. Transition Met. Chem., 9, 117-119.
- BONOMO, R.P., CONTE, E., MARCHELLI, R., SANTORO, A.N., and TABBI, G., 1994. O₂⁻ Scavenger Properties of Copper(II) Complexes With Diamino-Diamide-Type Ligands. Journal of Inorganic Biochemistry. 53. 127-138.
- BOUWMAN, E., DOUZIECH, B., GUTIERREZ-SOTO, L., BERETTA, M., DNESSEN, W.L., REEDIJK, J., MERDOŽA-DIAZ, G., 2000. Co(II), Ni(II) and Zn(II) Compounds of The New Tridantate Ligand N,N-Bis(2-Ethyl-5-Methyl-Imidazole-4-yl Methyl) Amino Propane (biap). X-Ray Structures of biap.H₂O, [Co(biap)(NCS)OAC], [Ni(biap)(NCS)OAC], [Ni(biap)(NCS)₂(MeCN)](MeCN) and [Ni(biap)₂(BF₄)₂(EtOH)], Inorganica Chimica Acta, 304, 250-259.
- BONA, M., GANGULI, J.N., DUTTA, D.K., 2000. Thermal and Spectroscopic Studies on The Decomposition of [Ni{di(2-aminoethyl)amine}₂]-and [Ni(2,2',6,2''-terpyridine)₂]-Mantmorilonite Intercalated Composites. Thermochima Acta, 346, 169-175.

- CHAWLA, S.K., ALKA, SANDLU, S.S., 1992. Synthesis and Characterization of Some New $(Co(N-N)_2ACI)^{2+}$ ((N=N)=Bidentate Amine, a = Monoamine) Complexes and a Study of The Role of The Inert Ligand a In Controlling The Rate of Aquation of $(Co(N-N)_2ACI)^{2+}$ Complexes, Polyhedron, Vol. 11, Iss 13, 1467-1473.
- COTTON, F.A., and WILKINSON, 1972. Advanced Inorganic Chemistry. Interscience Publisher, Third edition.
- COTTON, F.A., and WILKINSON, 1980. Advanced Inorganic Chemistry, A.Wiley-Interscience Publication.
- CURTIS, F.N., ROBINSON, T.W., and WEATHERBURN, D.C., 1992. Structural Studies of Seven Compounds of Cobalt(III) With Trans-6,13-Diamino-6,13-dimethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, Aust. Journal Chemistry, 45, 1663-1680.
- DURMUŞ, S., 1992. o-Fenilendiaminin Bazı Geçiş Metalleriyle Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Ankara Üniv. Fen Bil. Enst., Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- ERDİK, E., 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
- FESSENDEN, R.J., and FESSENDEN, J.S., 1990. Organic Chemistry, Brooks/Cole Publishing Company Pacific Grove, California, 823-852.
- GEARY, W.J., 1971. Coord. Chem. Rew., 7, 81-122.
- GÖMLEKSİZ, M., 2000. 6,7-O-Sikloheksiliden-1-amino-4-azaheptan Ligandının Co, Ni ve Cu Metallerinin Sülfat ve Nitrat Tuzları ile Komplekslerinin Sentezi ve İncelenmesi, F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. Elazığ
- GRIFFITH, J.S., ORGEL, L.E., 1957. Ligand-Field Teory, Quart. Revs., Vol. 11, 381-389.
- GÜNDÜZ, T., 1994. Koordinasyon Kimyası, Ankara Üniv. Fen Fakültesi, Ankara.
- HEIBER, W., SCHLICMAAN and RIES. K.. 1929. Über Metallsalzverbindungen mit Orthophenylendiamine, Z. Anorg. Chem, 190, 89-105.
- HUHEEY, E.J., 1972. Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity. Harper and Row, New York.

- KAJDAN, T.W., SQUATRITO, P.J., DUBEY, S.N., 2000. Coordination Geometries of Bis(4-amino-3-ethyl-1,2,4-triazole-5-thione) Complexes of Mn, Fe, Co, Ni, Cu And Zn: Relationship To The 3-Methyl Analogs, *Inorganica Chimica Acta*, 300-302, 1082-1098.
- KIRK-OTHMER, 1972. *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 2, 99; Vol. 4, 908; Vol. 5, 726, 738; Vol. 6, 131, 181, 265; Vol. 7, 22; Vol. 12, 1, 12; Vol. 13, 735, 753; Vol. 21, 1.
- KULAWOLE, A., and PATEL, K.S., 1981. The Stereochemistry of Oxovanadium(IV) Complexes Drived From Salicylaldehyde and Polyethyendiamines. *J.C.S. Dalton*, 1241-1245.
- LAMPEKA, R., BERGS., R., KRAMER, R., POLBORN, K., BECK, W., 1994. Metal-Complexes with Biological Important Ligands. Half Sandwich Complexes of Cobalt(III), Rhodium(II), Iridyum(III) and Ruthenium(II) With Anions of Apha-Hydroxyimino Acids, *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-A Journal of Chemical Sciences*, Vol. 49, Iss 2, 225-232.
- LIN, C., 1993. Synthesis and Characterization of Some Indium(III) Complexes of Schiff Bases, *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 23 (7), 1097-1106.
- MANNAR, B.R., NAIDU, P.R., 1972. Isotopic Exchange Studies of Benzene Diamine Complexes of Cobalt(II), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 379-382.
- MARCETTA, Y., DARENSBUURG, IVAN, F., MAGDALENA, P., and JOSEPH, H.R., 1994. *J. Coord. Chem.* Vol. 32, 39-49.
- MASSOUD, S.S., 1994. Spectroscopic Investigation of Cobalt(III) Complexes of 1,10-Diamino-4,7-Diazadecane. *Polyhedron*, Vol. 13, Iss 9, 1467-1473.
- MC CLURE, M.L., JUNG, K.W., WORREL, J.H., 1998. High-Resolution NMR Analysis of Cobalt(III) Complexes with 1,8-Diamino-3,6-Dithiaoctane. *Coordination Chemistry Reviews*, 174, 33-50.
- MEDEROS, A., DOMINGUEZ, S., GILI, P., RANCEL, A., RIVERO, A.E., BRITO, F., LIORET, F., SOLENS, X., RUIZ-PEREZ, C., RODRIGUEZ, M.L., BRITO, I., 1996. Dimer Complexes of 2,4-Toluendiamine-N,N,N',N'-Tetraacetic Acid (2,4-TDTA) with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Zinc(II) and Manganese(II), Studies in Aqueous Solution and Solid State. X-Ray Crystal Structure of $\text{Na}_4[\text{Ni}_2(2,4\text{-TDTA})_2]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$, *Inorganica Chimical Acta*, 255, 367-380.

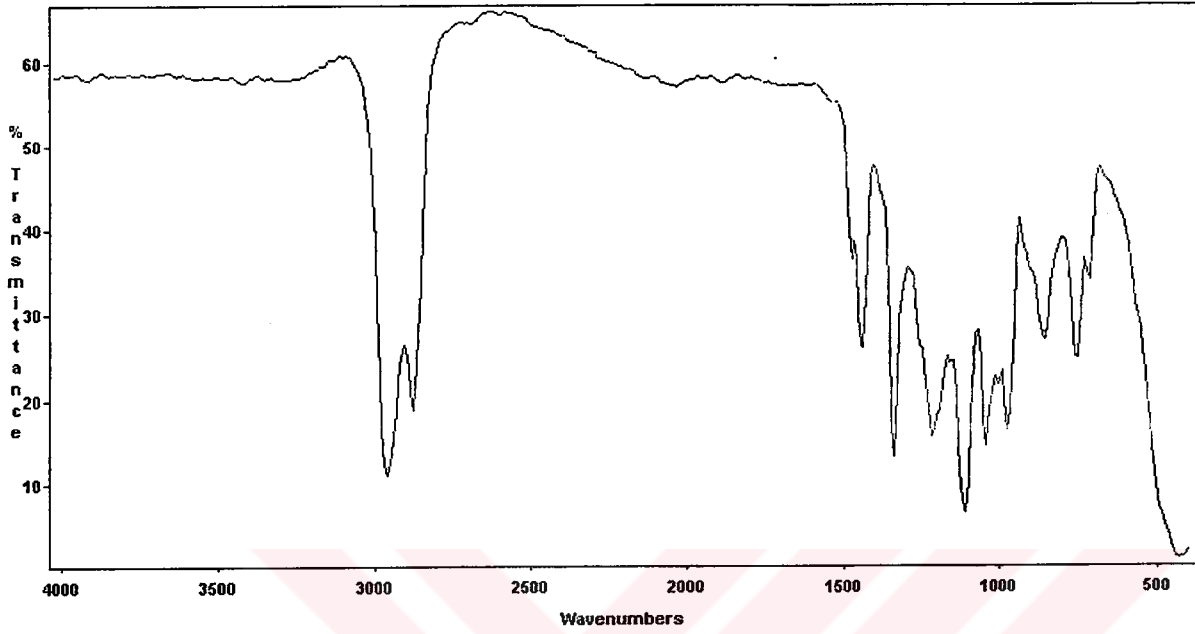
- NISHINO, S., ISHIKAWA, Y. and NISHIDA, Y., 1999. Interaction Between a Copper(II) Compound and Protein in Investigated in Terms of The Capillary Electrophoresis Metod, *Inorganic Chemistry Cominications* 2. 438-441.
- ÖLMEZ, H., ve YILMAZ, V.T., 1998. *Anorganik Kimya Temel Kavramlar*.
- ÖZDEMİR, Ü., 1988. Cr, Co, Ni ve Zn'nin o-Fenilendimin ve 2-Aminofenol Komplekslerinin Sentezi, $[Co(opd)_2]SO_4$ ve $[CrCl_2(opd)_2]Cl$ 'nin Aktivasyon Kinetiği, Gazi Ünv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- POTERFIELD, W.W., 1986. *Inorganic Chemistry*, Addison Wesley Publishing Company. 286, Sydney-Canada.
- PURSELL, K.F., KOTZ, J.C., 1977. *Inorganic Chemistry*, W.B., Saunders Co., Philadelphia.
- RAHMANKULOV, D.L., KARAHANOV, R.H., ZLOTSKIY, S.S., KANTAR, E.A., IMASEV, U.B., SIRKIN, A.M., 1979. Kitapta: VKn: Itogi Nauki Itekniki Ser. Teknologiya Organiçeskih Veşestr. T.S. Kimya Iteknologiya 1,3-Dioksasikloalkanov, M.: PIK BINITI.
- RAI, H.C. and KUMAR, R., 1988. Complexes of Copper(II)&Cobalt(II) with Ligands Derived from The Reactions of 1,2-Diphenyl-1-hydroxyiminoethane-2-one with 1-2-Diaminoethane&1,3-Diaminopropane *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 27A, 886-888.
- RAKHA, T.H., 2000. Transition Metal Chelates Derived From Potasium Nikotinoyldithiocarbazate (KHNDK), *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 30(2), 205-224.
- SHEN, H.Y., LIANG, S.Y., LUO, Z.F., ZHANG, X.C., and ZHU, X.D., 2001. Synthesis. Characterization and Biological Aktivities of Copper(II), Zinc(II), Iron(III), Cobalt (III) and Nickel(II) Complexes of D-Glucosamine., *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 31(1), 167-177.
- QIAN, M., GOU, S., CHANTROPROMMA, S., RAJ, S.S.S., FUN, H.K., ZENG, Q., YU, Z., YOU, X., 2000. Synthesis of Dinuclear Metal of a Macrocyclic Ligand with Multi-Ligating Pendant-Arm Crystal Structures of Its Manganese(II) and Cadmium(II) Complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 305. 83-90.
- SARIKAHYA, Y., GÜLER, Ç., SARIKAHYA, F., 1987. *Genel Kimya II*, Bük Basımevi, Bornova/İzmir.
- ŞEKERCİ, M., 1997. 1,3-Dioksalan Alkilamino Grupları İçeren Ligandların Metal Komplekslerinin Eldesi, F.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.

- ŞEKERCİ, M., ALKAN, C., TAŞ, E., 1997-a. 1-Amino-3-N(benzilamino)propan Ligandı'nın ve Cu(II), Ni(II), Cd(II) komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. XI. Ulusal Kimya Kongresi, Van.
- ŞEKERCİ, M., TAŞ, E., SAYDAM, S., ve ALKAN, C., 1997-b. 6,7-O-Benziliden-1-amino-3-azaheptan Ligandı'nın ve Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. XI. Ulusal Kimya Kongresi-Van, 104.
- ŞEKERCİ, M., GÖMLEKSİZ, M., ve YAZICI, A., 1999. 1-Amino-2-(N-benzilamino)etan Ligandı'nın Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, XIII. Ulusal Kimya Kongresi-Samsun, 153.
- ŞEKERCİ, M., ALKAN, C., 1999-a. Synthesis and Characterization of Co(II), Ni(II), Cu(II). UO₂(VI) Complexes With 6.7-O-Cyclopentylidene-1-Amino-4-Azaheptane and Their Semiconducting and Thermal Properties, XIII. Ulusal Kimya Kongresi-Samsun, 196.
- ŞEKERCİ, M., 1999-a. The Synthesis and Co(II), Ni(II), Cu(II). UO₂(VI) Complexes of a New Amine Group Containing 1,3-Dioxalane. XIII. Ulusal Kimya Kongresi-Samsun, 161.
- ŞEKERCİ, M., ALKAN, C., 1999-b. Synthesis and Metal Complexation of New Amine Derivatives Containing 1,3-Dioksalane, XIII. Ulusal Kimya Kongresi-Samsun, 138.
- ŞEKERCİ, M., 1996-b. The Synthesis and Co(II), Ni(II), Cu(II) and UO₂(VI) Complexes of New Amine Containing 1,3-Dioksalane, Russ. J. Inorg. Chem., 44, 1147.
- ŞEKERCİ, M., and ALKAN, C., 1999-c. The Synthesis and Co(II), Ni(II), Cu(II) and UO₂(VI) Complexes of 1,2-O-Benzal-4-Aza-7-Aminoheptane, Synt. Inorg. Met.-Org. Chem., 29, 1685.
- ŞEKERCİ, M. ve ALKAN, C., 1999-d. 1-Amino-3-(N-benzilamino)propan Ligandı'nın Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, F.Ü. Fen ve Müh. Bilimleri Dergisi. 11, 191.
- ŞEKERCİ, M., and TAŞ, E., 2000, The Synthesis and Characterization of 1,2-O-Cyclohexylidene-4-aza-8-amino and Some of its Transition Metal Complexes, Heteroatom Chem., 11, 254.
- ŞEKERCİ, M., and ALKAN, C., 2000. Preparation and Characterization of Co(II), Ni(II), Cu(II) and UO₂(VI) Complexes with 5,6-O-Cyclohexylidene-1-Amino-3-azahexane, XIV. Ulusal Kimya Kongresi-Diyarbakır. 62.

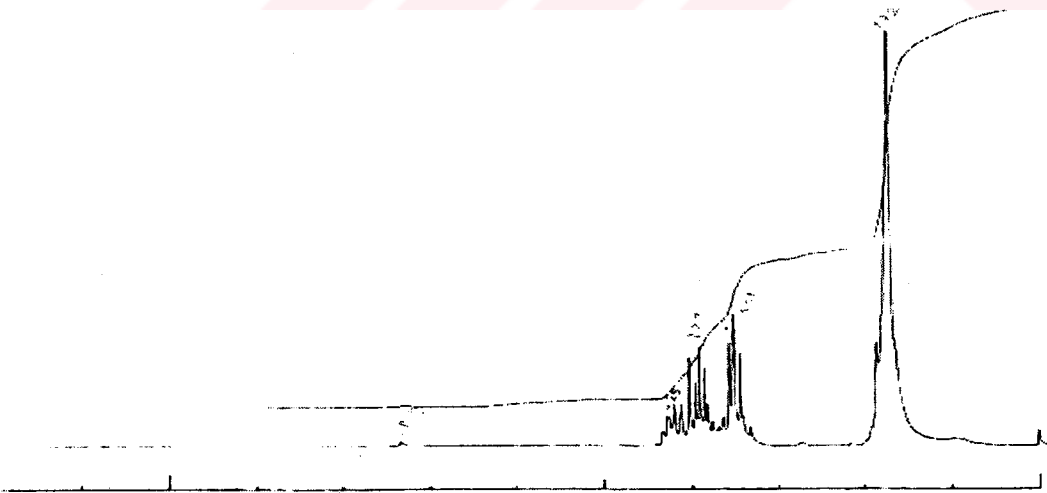
- ŞEKERCİ, M., 2000-a. Spectrophotometric Studies, Synthesis and Magnetic Properties Co(II), Ni(II), Cu(II) and UO₂(VI) Complexes of 1,2-O-Isopropylidene-4-aza-7-aminoheptane, Russ. J. Inorg. Chem., 45. 1348.
- ŞEKERCİ, M., 2000-b. The Synthesis Co(II), Cu(II) and Ni(II) Complexes of 4-(2,4-Diaminobutyl)-2-phenyl-1,3-dioxalane, Synt. Inorg. Met.-Org. Chem., 30. 117.
- ŞEKERCİ, M., 2000-c. 1-Amino-4-(N-benzilamino)bütan Ligandı'nın Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, XIV. Ulusal Kimya Kongresi-Diyarbakır, 413.
- ŞERAN, E., 2002. 6,7-O-Sikloheksiliden-1-amino-4-azaheptan Ligandının V, Cr, Mn, Fe Metallerinin Klor Tuzları ile Komplekslerinin Sentezi ve İncelenmesi. F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- TUNALI, N.K., ÖZKAR, S., 1993. Anorganik Kimya, Gazi Üniv. Yayınları No: 185, Ankara.
- ULUSOY, E. ve BREUSCH, F.L., Genel Anorganik Kimya. 278-279.
- WEAST, C., and ASTLE, J.M., 1982-1983. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 63rd Edition, CRC Press Inc. Boca Raton, Florida.
- YAKUPHANOĞLU, F., GÖMLEKSİZ, M., AYDOĞDU, Y., AYDOĞDU, A., ŞEKERCİ, M., ALKAN, C., 2000-a. 6,7-O-Sikloheksiliden-1-amino-4-azaheptan Bileşimini İçeren Cu(II) Metal Komplekslerinin Elektriksel ve Optiksel Özellikleri, XV. Ulusal Kimya Kongresi-İstanbul, AN-P82.
- YAKUPHANOĞLU, F., ŞEKERCİ, M., AYDOĞDU, A., AYDOĞDU, Y., ALKAN, C., 2001-b. Ni(II) Metal Komplekslerinin Elektriksel Direnç ve Optiksel Özellikleri, XV. Ulusal Kimya Kongresi-İstanbul, AN-S43.
- YAKUPHANOĞLU, F., AYDOĞDU, Y., AYDOĞDU, A., ŞEKERCİ, M., EKEN, M., 2001-c. XRD, SEM, ESR and Electrical Charge Transport Measurements Studies in Cu(II) Complexes Including Ligands 1,2-O-Cyclohexylidene-4-aza-7-aminoheptane. 1st Hellenic-Turkish International Physics Conference, Bodrum-Turkey and Kos-Greece.
- ZISHEN, W., HUIXIA, W., ZHENHUAN, Y., and CHANGHAI, H., 1987. XXV. International Conference on Coordination Chemistry. Book of Abstracts. 663.

7. EKLER

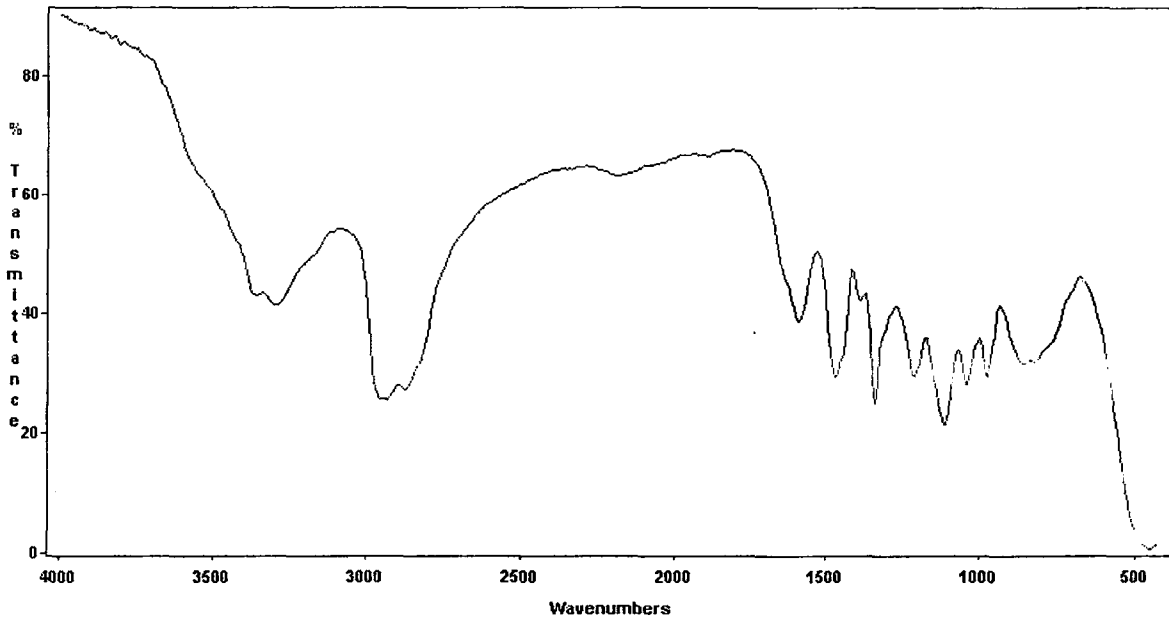
Ek 1-a. 1-Klor-2,3-O-Siklopentilidenpropan'ın IR Spektrumu



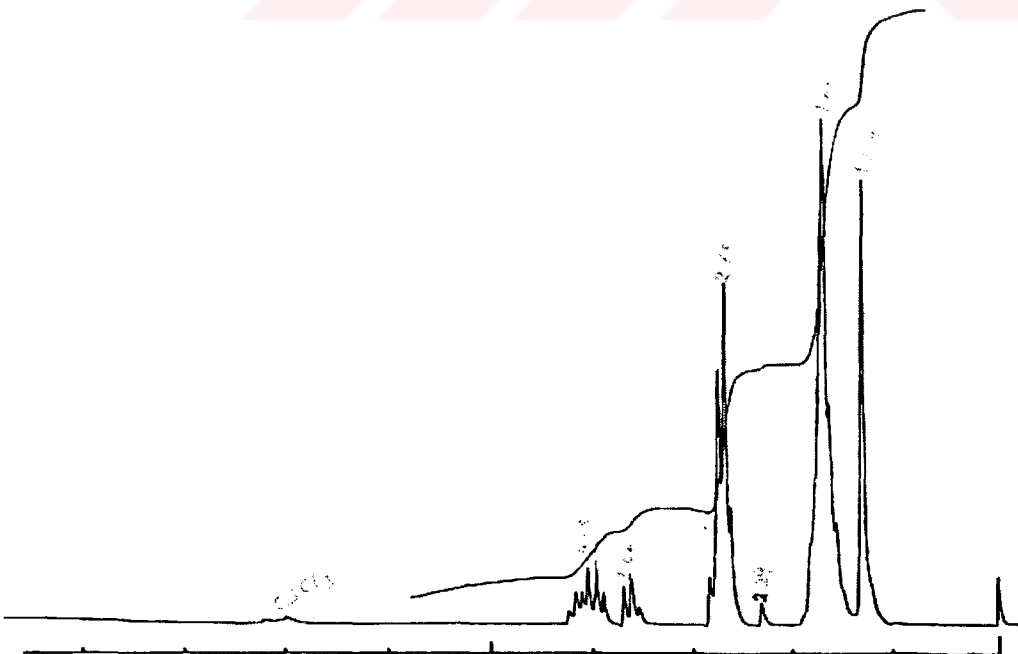
Ek 1-b. 1-Klor-2,3-O-Siklopentilidenpropan'ın NMR Spektrumu



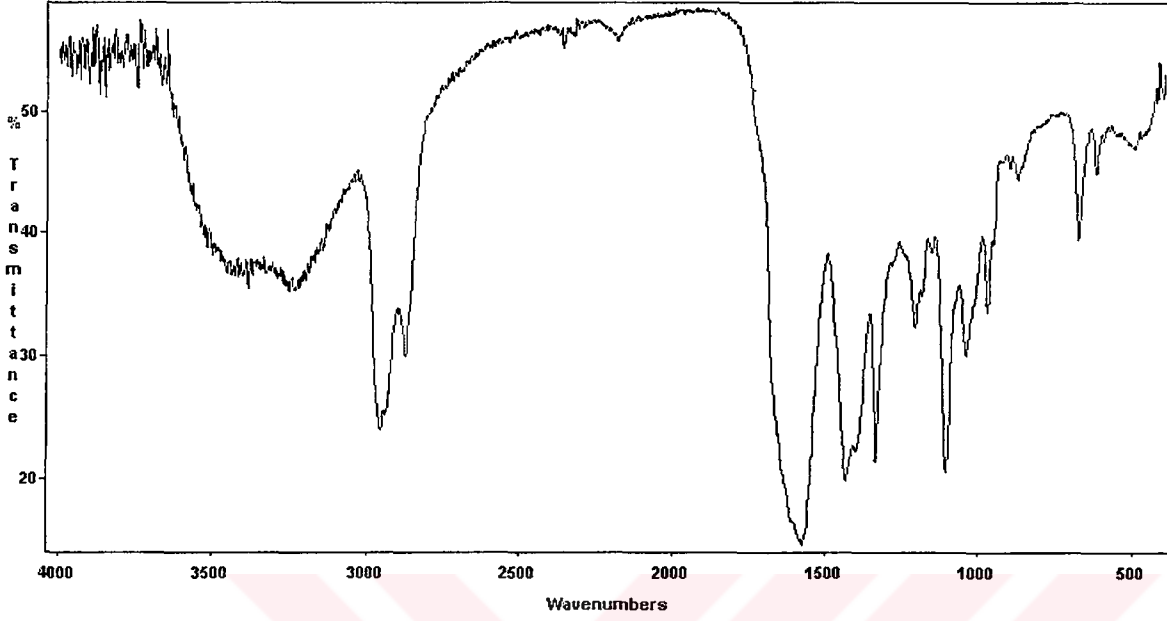
Ek 2-a. 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan (L)'in IR Spektrumu



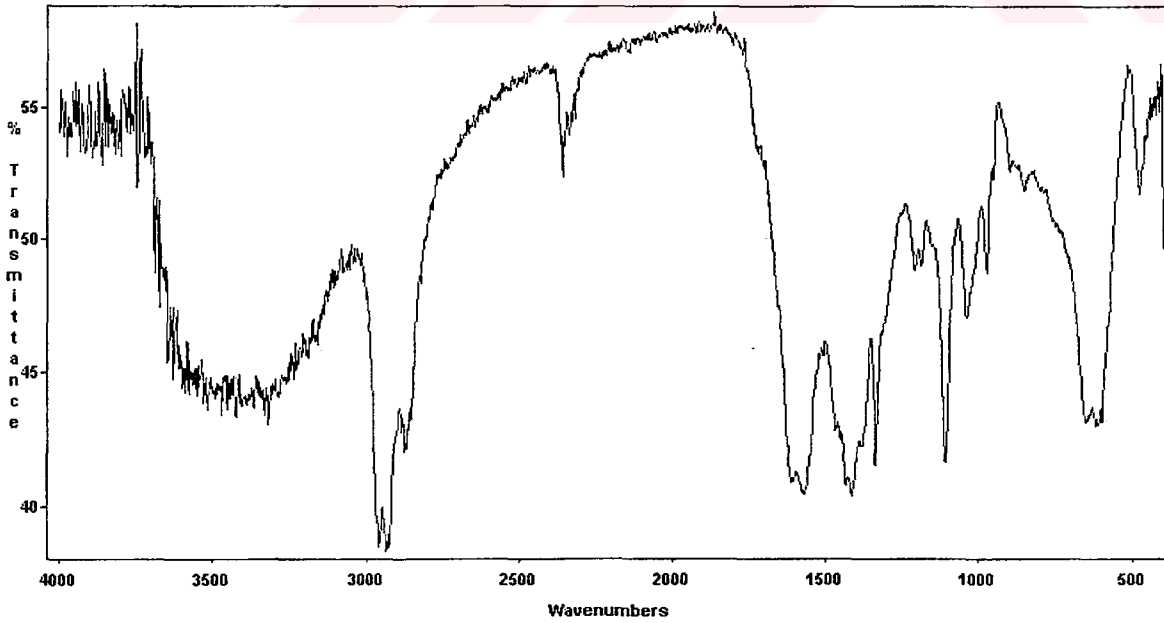
Ek 2-b. 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan (L)'in NMR Spektrumu



Ek 3. Cu(II) Kompleksinin IR Spektrumu



Ek 4. Ni(II) Kompleksinin IR Spektrumu



Ek 5. Co(II) Kompleksinin IR Spektrumu

