

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

H₂Phmdo LİGANDININ Cu(II) VE Ni(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Aslıgöl ARMUTCU

AĞUSTOS 2006

TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**H₂Phmdo LİGANDININ, Cu(II) VE Ni(II)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**

Kimyager Ashgöl ARMUTCU

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Kimyager”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25.07.06
Tezin Savunma Tarihi : 11.08.06**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Halit KANTEKİN
Jüri Üyesi : Doç. Dr. Uğur ÇEVİK**

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT

Trabzon – 2006

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez danışmanlığımı üstlenen ve bu süre içinde benden değerli bilgilerini ve zamanını esirgemeyen, Sayın Hocam Prof. Dr. Serdar KARABÖCEK'e teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarımındaki maddi desteklerinden dolayı Karadeniz Teknik Üniversitesi Araştırma Fonuna, tez çalışmalarımındaki yardımlarından dolayı Sayın Asiye BAKARAY'a teşekkür ederim.

Bugüne kadar aldığım her kararda bana destek olan aileme de teşekkür ederim.

Aslıgül ARMUTCU

Trabzon - 2006

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET.....	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
EK ŞEKİLLER DİZİNİ	IIX
TABLolar DİZİNİ	IX
SEMBOLLER DİZİNİ.....	X
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. GİRİŞ	1
1.2. Nikel Kimyası.....	3
1.2.1. Nikel Cevherleri.....	3
1.2.2. Nikel Eldesi	3
1.2.3. Nikel Bileşikleri.....	4
1.2.3.1. Ni(0) Bileşikleri	4
1.2.3.2. Ni(II) Bileşikleri.....	4
1.2.3.2.1. Altı Koordinasyonlu Yapı	4
1.2.3.2.2. Beş Koordinasyonlu Yapı.....	5
1.2.3.2.3. Dört Koordinasyonlu Yapı	5
1.2.3.3. Ni(III) ve Ni(IV) Bileşikleri	6
1.3. Bakır Kimyası	7
1.3.1. Bakır Cevherleri.....	7
1.3.2. Bakır Eldesi	7
1.3.3. Bakır Bileşikleri.....	7
1.3.3.1. Bakır(I) Bileşikleri	7
1.3.3.2. Bakır(II) Bileşikleri.....	8
1.3.4. Bakır Bileşiklerinin Katalizör Özellikleri	8
1.4. Koordinasyon Bileşiklerinin Biyokimyasal Özellikleri	9
1.4.1. Şelat Etkisi.....	9
1.4.2. Redoks Potansiyelleri.....	10

1.4.3.	Spektroskopik Özellikleri.....	12
1.5.	Metaloproteinlerin Fonksiyonları	12
1.6.	Metal İçeren Model Kompleksler	16
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	23
2.1.	Araç Gereç.....	23
2.1.1.	Saflaştırma	23
2.2.	Kimyasallar.....	23
2.3.	Cihazlar	23
2.4.	Deneyler	24
2.4.1.	Ligandın, Bakır ve Nikel Komplekslerinin Sentezi	24
2.4.1.1.	(2E,3E)-3-[(2-{{(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden] amino}fenil)imino]butan-2-on oksim Sentezi	24
2.4.1.2.	(2E,3E)-3-[(2-{{(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden] amino}fenil)imino]butan-2-on oksime İle Bakır(II) Kompleksinin (4) Sentezi	24
2.4.1.3.	(2E,3E)-3-[(2-{{(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden] amino}fenil)imino]butan-2-on oksim İle Nikel(II) Kompleksinin (5) Sentezi	24
2.4.1.4.	(2E,3E)-3-[(2-{{(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden] amino}fenil)imino]butan-2-on oksim İle Dinükleer Bakır(II) Kompleksinin (5) Sentezi	25
2.4.1.5.	(2E,3E)-3-[(2-{{(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden] amino}fenil)imino]butan-2-on oxime İle Nikel(II) Kompleksinin (5) Sentezi	25
2.4.1.6.	(2E,3E)-3-[(2-{{(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden] amino}fenil)imino]butan-2-on oksim İle Trinükleer Bakır(II) Kompleksinin (8) Sentezi	25
3.	BULGULAR	26
4.	TARTIŞMA	30
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	33
	KAYNAKLAR	35
	EKLER.....	39
	ÖZGEÇMİŞ	45

ÖZET

Yeni tip, 2-(hidroksiimino)-1-metilpropilidenaminofeniliminobutan-2-on oksim, ligand ve bunun Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri sentezlendi. Elde edilen bileşikler ^{13}C -, ^1H -NMR, IR, UV-Vis, kütle spektroskopisi çalışmaları ve manyetik moment ölçümlerinin kombinasyonları ile yapıları aydınlatıldı.

Metal şelatlarının geometrileri manyetik ve spektroskopik ölçümler yardımı ile tartışıldı. IR spektrumları ligandların dört dişli ligand olarak davrandığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Mono, Di ve Trinükleer Bakır(II) ve Mono ve Dinükleer Nikel(II) Kompleksleri

SUMMARY

(Synthesis H₂Phmdo ligands and Cu(II) and Ni(II) complexes)

Cu(II) and Ni(II) complexes of 2-(hydroxyimino)-1-methylpropylideneamino phenyliminobutan-2-one oxime, ligand were synthesized and characterized by a combination of ¹³C-, ¹H-NMR, IR, UV-Vis, mass spectral studies and magnetic moments.

The geometry of the metal chelates is discussed with the help of magnetic and spectroscopic measurements. I.r. spectra show that the ligand acts in a tetradentate manner and coordinates.

Keywords: Mono, di and trinuclear copper(II) and mono and dinuclear nickel(II) complexes

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Tripod ligandların tercih ettiği trigonal bipiramidal bileşiğinin gösterilişi	5
Şekil 2. Bis(dimetilglioksimato)nikel(II) bileşiği.....	6
Şekil 3. Şelat oluşturabilen makrosiklik ligandlar.....	10
Şekil 4. Değişik donör atomlu Schiff bazı yapılara sahip bakır kompleksleri.....	11
Şekil 5. Oksijen bağlayan proteinlerde bulunan fonksiyonel birimler.....	15
Şekil 6. Basillus pastör ureas enziminin yapısı.....	16
Şekil 7. (Et4N)2[Ni(NpPepS)] ve (Et4N)2[Ni(PhPepS)] ligandlarının nikel kompleksleri.....	17
Şekil 8. Vassian ve arkadaşlarının sentezlediği H2PnAO ligandının yapısı.....	17
Şekil 9. Serbest ve arkadaşlarının sentezlediği kompleksler mononükleer Cu(II) (A), homodinükleer Cu(II) (B), homotrinükleer Cu(II) (C), heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) (D) kompleksleri.....	18
Şekil 10. Oksimato grubu içeren homodinükleer(A), trinükleer Cu(II) (B), heterodinükleer Ni(II)-Cu(II) (C) ve homodinükleer nikel(II) (D) kompleksleri.....	19
Şekil 11. [Ni6([22]-HMTADO)3(CN)4][Ni(CN)4] · 5H2O · 8CH3OH kompleksinin yapısı	20
Şekil 12. Kaizer ve arkadaşlarının sentezledikleri dimerik yapılar.....	20
Şekil 13. Brewer ve arkadaşlarının komplekslerin sentezleyip incelediği ligand.....	21
Şekil 14. Tetranükleer nikel(II) kompleksi (L2Ni4(N3)3(O2CR))(ClO4)2.....	21
Şekil 15. Brown ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın şematik gösterilişi.....	22
Şekil 16. (2E,3E)-3-[(2-[(1E,2E)-2-(hydroxyimino)-methylpropylidene]amino}phenyl)imino butan- 2-oneksimin mononükleer Cu(II) kompleksinin önerilen yapısı...	28
Şekil 17. (2E,3E)-3-[(2-[(1E,2E)-2-(hydroxyimino)-methylpropylidene]amino}phenyl)imino butan- 2-oneksimin mononükleer Ni(II) kompleksinin önerilen yapısı...	28
Şekil 18. (2E,3E)-3-[(2-[(1E,2E)-2-(hydroxyimino)-methylpropylidene]amino}phenyl)imino butan- 2-oneksimin dinükleer Cu(II) kompleksinin önerilen yapısı.....	28
Şekil 19. (2E,3E)-3-[(2-[(1E,2E)-2-(hydroxyimino)-methylpropylidene]amino}phenyl)imino butan- 2-oneksimin hetero dinükleer Ni(II)-Cu(II) kompleksinin önerilen yapısı.....	29
Şekil 20. (2E,3E)-3-[(2-[(1E,2E)-2-(hydroxyimino)-methylpropylidene]amino}phenyl)imino butan- 2-oneksimin trinükleer Cu(II) kompleksinin önerilen yapısı.....	29

EK ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Ek Şekil 1. Sentezlenen bileşiklerin reaksiyon Şeması.....	40
Ek Şekil 2. Ligandı IR spektrumu.....	41
Ek Şekil 3. Ligandı ¹ H-n.m.r. spektrumu.....	42
Ek Şekil 4. Ligandı ¹³ C-n.m.r. spektrumu.....	43
Ek Şekil 5. Ligandı Kütlev spektrumu.....	44

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Dimetil formamid de Cu(I)/Cu(II) nin indirgenme potansiyellerine ligandların etkisi.....	11
Tablo 2. (2E,3E)-3-[(2-{{[(1E,2E)-2-(hydroxyimino)-1-methylpropylidene]amino} phenyl]iminobutan-2-oneoksimin (3)} ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrum değerleri	26
Tablo 3. (2E,3E)-3 -[(2-{{[(1E,2E) -2-(hydroxyimino) -methylpropylidene]amino} phenyl]imino butan- 2-oneoksimin (3)}, bakır(II) ve nikel (II) komplekslerinin (4,5,6,7,8) manyetik moment ve Uv-Vis spektrum değerleri.....	27
Tablo 4. (2E,3 E)- 3-[(2-{{[(1E,2E) -2- (hydroxyimino)-methylpropylidene]amino} phenyl] imino butan- 2-oneoksimin (3)}, bakır(II) ve nikel (II) komplekslerinin (4,5,6,7,8) titreşim (IR) frekansları (cm ⁻¹)	27

SEMBOLLER DİZİNİ

DMSO	: Dimetilsülfoksit
EtOH	: Etil Alkol
Et ₂ O	: Dietileter
H ₂ Phmdo	: 2E,3E)-3-[(2-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropilidene]aminofenil)imino]butan-2-on oksim
IR	: Infrared
MeOH	: Metil Alkol
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans

1. GENEL BİLGİLER

1.1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşiklerine ait tepkimelerin açıklanması ve bağ kuramlarının incelenmesi İsviçreli Kimyager Alfred Werner ile başladığı kabul edildiği halde, bu bileşikler yıllar önce de biliniyordu. Eski çağlardan beri boyar madde olarak bilinen koordinasyon bileşiklerine örnek olarak, Prusya mavisi ($KFe[Fe(CN)_6]$), Aurolin ($K_3[Co(NO_2)_6]6H_2O$, sarı) ve Alizarin kırmızısı (1,2-dihidroksi-9,10-antrakinonun kalsiyum ve alüminyum tuzları) verilebilir [1].

Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki en önemli çalışmalar Danimarkalı Kimyager S.M. Jorgensen ve İsviçreli Alfred Werner (1893) tarafından 19. yüzyılın sonlarında gerçekleştirilmiştir. Koordinasyon teorisi konusundaki başarılı çalışmaları nedeniyle Werner 1913 yılında Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüştür [2].

Werner kuramına göre bileşikte iki tip bağlanma mevcuttur. İlk tip bağlanmada merkez metal katyonunun artı yükü, bileşikte bulunan eksi yük ile dengelenir. İkinci tip bağlanmada ise ligand adı verilen molekül veya iyonlar metal iyonuna doğrudan bağlanır. Merkez atomu kuşatan ligandlar genel olarak negatif iyonlar (Cl^- , CN^- , $C_2O_4^{2-}$...) veya nötral moleküller (H_2O , NH_3 , CO) olabilir. NO^+ katyonu gibi kararsız ligandlara az rastlanır. Merkez atoma bağlı ligand sayısına "koordinasyon sayısı" denir [2]. İkinci tip bağlanmada oluşan birime "kompleks iyon" veya "koordinasyon küresi" adı verilir. Koordinasyon küresi tek bir birim gibi davranır. Köşeli parantez dışındaki iyonlar koordinasyon küresinin yükünü dengeler, çözeltide serbest iyonlar şeklinde bulunurlar [1].

Werner teorisinden sonra koordinasyon alanında hızlı gelişmeler meydana gelmiştir. Lewis (1916), Werner'in ileri sürdüğü esas valansa iyonik bağ, yardımcı valansa da koordine kovalent bağ denilmesini önermiştir. Bu çalışmalardan sonra Linus Pauling (1930), "Valans Bağ Teorisi"ni geliştirmiştir. Komplekslerin geometrisi ve hibrit türü ile ilgili olan bu teori, metallerin elektronlarının elektriksel alandaki davranışını göz önüne almaz. Koordinasyon bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan daha gerçekçi bir teori ise "Kristal Alan Teorisi"dir. H.Bethe (1929), Pauling'in Valans Bağ Kuramı'nı geliştirdiği dönemde Kristal Alan Teorisi'ni önermiştir. Ancak bu teori 1950'li yıllara

kadar çok fazla rağbet görmemiştir. Daha sonraları bu kuram, bilim adamları tarafından bileşiklerin yapısal ve fiziksel özelliklerini açıklayabilmek için kullanılmıştır. Bu teoriye göre metal-ligand arasındaki bağ iyonik karakterdedir. Moleküler Orbital Teori'de ise değerlik elektronlarının sadece kendi çekirdeklerini değil, molekülü oluşturan tüm çekirdekleri kuşattığı, bu elektronların herhangi bir atoma değil moleküle, yani molekülü oluşturan tüm atomlara ait olduğu kabul edilir [2,3].

Geçiş metalleri periyotlar çizelgesinin ikinci baş grup elementleri ile üçüncü baş grup elementleri arasında kalan d bloğu olarak adlandırılan bölgesinde bulunur [4,5]. Bu elementler aşağıda verilen ortak özelliklere sahiptir;

- 1- Hepsi metaldir.
- 2- Sert, güçlü, yüksek erime (civa hariç) ve kaynama noktalı, elektriği ve ısıyı iyi ileten elementlerdir.
- 3- Birbirleri ile alaşım verirler.
- 4- Birkaç örnek dışında iyonları ve bileşikleri renklidir.
- 5- Değişik yükseltgenme basamakları bulunabilir [3,5].

Geçiş metalleri d orbitali kısmen dolu; ana grup geçiş elementleri, 4f orbitalleri kısmen dolu 5d orbitalleri boş olan; lantanitler ve 5f orbitalleri kısmen dolu 6d orbitalleri boş olan; aktinitler olmak üzere üçe ayrılırlar [3].

Birinci sıra geçiş elementlerinden olan nikel elementi 4. periyotta ve 10. grupta yer alır. 1455°C' de eriyen ve 2730°C' de kaynayan bu elementin yoğunluğu 8.90 g/ml' dir [6]. Yüksek oksidasyon basamağının kararlılığı azaltıcı etkisi nedeniyle nikel(II), nikel(III) ve nikel(IV)' e göre daha fazla yapıda mevcuttur [7].

Bir diğer birinci sıra geçiş elementi de 4. periyot ve 11. grupta yer alan bakırdır. 1083°C' de eriyen ve 2730°C' de kaynayan bu elementin yoğunluğu 8.920 g/ml'dir [6]. Bakır(I) ve bakır(II) olmak üzere başlıca iki değerliği bulunmaktadır. Pek çok bakır(I) bileşiği kolaylıkla oksijen ile reaksiyona girerek bakır(II)' ye dönüşür. Ancak bakır(III)' e yükseltgenmek çok zor şartlar gerektirir [7].

1.2. Nikel Kimyası

1.2.1. Nikel Cevherleri

Nikel yer kabuğunda bolluk bakımından 24. sırada yer alır. Başlıca cevherleri sülfürler, oksitler, silikatlar ve arsenitlerdir [8]. NiS militerit, (Fe,Ni)9S8 pentlandit, (Ni,Mg,SiO₃)xH₂O garnierit, (Al,Co,Ni) nikrom, Ni-Fe oksit ve sülfürleri karışımı nikel pirholit, NiAsS arsenikli nikel galeni, NiO bunset, [Ni₃(AsO₄)₂.8H₂O] anabergit, NiSb brayhoptit doğada bol bulunan nikel cevherleridir [7,9-11].

1.2.2. Nikel Eldesi

Endüstride nikel eldesi iki şekilde yapılmaktadır;

Birinci yöntem de nikel cevheri 60-80°C arasında CO ile muamele edilir ve gaz halindeki Ni-CO oluşumu ile katı safsızlıktan ayrılır. Gaz 180-200°C arasında ısıtıldığında saf nikel, karbonilden ayrılır. CO' de sisteme geri döner [4].



Diğer bir yöntem ise pirotin adı verilen pirit cevherlerinin işlenmesini içerir. Kavurma işlemi yapılarak cevherdeki demir, demirokside yükseltgenirken, nikel sülfürleri halinde kalır. Bu ürün silis, kok ve kil ile karıştırılarak eritilir. Oluşan nikel matı denilen kükürtçe zengin erimiş haldeki karışım kavrularak NiO elde edilir. Oksit derişik HCl asit ile çözdürüldükten sonra oluşan tuz bazikleştirilerek Ni(OH)₂ elde edilir. Kızdırılarak tekrar daha saf NiO elde edilir. Kok indirgenmesi ile saf nikel elde edilir [12].

1.2.3. Nikel Bileşikleri

1.2.3.1. Ni(0) Bileşikleri

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ ince bölünmüş nikel üzerinden 60-80°C arasında CO geçirilmesi ile elde edilir. 43°C' de kaynayan renksiz bir sıvı olan bu bileşik nikel(0) bileşiklerinin en bilinen örneğidir [14]. Ayrıca $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ ve $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$ gibi bileşiklerde bu yapıya örnektir [13].

1.2.3.2. Ni(II) Bileşikleri

Nikel(II) bileşikleri oktahedral, trigonalbipiramidal, kare piramidal, tetrahedral ve kare düzlem olarak isimlendirilen 4, 5 ve 6 koordinasyonlu geometrilere sahiptir. Yapıyı belirleyen en önemli faktörler sıcaklık ve konsantrasyondur [7,14].

Bazı önemli nikel(II) bileşikleri; yeşil NiO, sarı NiCl_2 , siyah NiS, yeşil $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ 'dir. NiO, nikel(II)'nin hidroksit, karbonat veya etandioat ile ısıtılması ile hazırlanır. NiS, bazik nikel(II) çözeltisine sülfür iyonları veya hidrojen sülfür eklenmesi sonucu çöktürülerek hazırlanır. NiCl_2 ise elementlerin direkt karıştırılıp ısıtılması ile hazırlanır [9,13].

1.2.3.2.1. Altı Koordinasyonlu Yapı

Genellikle nötral ligandlar özellikle amin ve su molekülleri bu yapıyı tercih ederler. Nikelin su içinde çözünmesiyle oluşan $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ en çok bilinen oktahedral yapılardır [7,14].

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ bileşiğindeki su molekülleri özellikle aminler ile kolayca yer değiştirir ve örneğin $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ veya $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{+2}$ gibi bileşikler verirler [7].

1.2.3.2.2. Beş Koordinasyonlu Yapı

Geçiş metallerinde beş koordinasyonlu yapılar karepiramidal bileşikler içermekle beraber genelde trigonal bipiramidal yapıdadırlar. Birçoğu dört dişli “tripod” adı verilen $[N(CH_2CH_2NMe_2)_3]$ tarzı ligandlar içerirler (Şekil 1) [7].

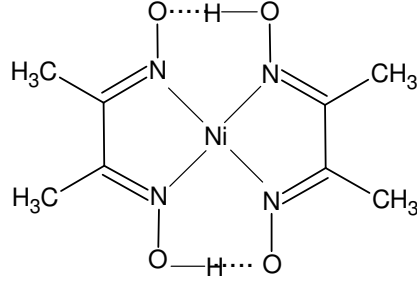


Şekil1.Tripod ligandların tercih ettiği trigonal bipiramidal bileşiğinin gösterilişi

1.2.3.2.3. Dört Koordinasyonlu Yapı

Bu bileşiklerin çoğu kare düzlemdir. d^8 konfigürasyonunun sonucu düzlemsel ligand d orbitallerinden $d_{x^2-y^2}$ 'nin yüksek enerjiye sahip olmasına sebep olur ve ligandın $8e^-$ 'u Yanteller dejenerasyonu sonucunda 10 Dq'nün altında kalan düşük enerjili diğer 4 tane d orbitaline yerleşir. Bu orbitaller düşük enerjili olması nedeniyle bağlayıcı orbital özelliği artar ki bu durumda 10 Dq'nün altında kalan 4 tane d orbitalinin tamamen dolması son derece kararlı kare düzlem bileşiklerin oluşmasını sağlar. Buna karşılık 10 Dq'nün üstünde olan ve yüksek enerjili orbital de $(d_{x^2-y^2})$ antibağ orbitali olur. Tetrahedral koordinasyonlarda ise antibağ orbitalinin kullanımı kaçınılmazdır.. Yüksek enerjili orbital de antibağ orbitali olur. Tetrahedral koordinasyonlarda ise antibağ orbitalinin kullanımı kaçınılmazdır [3,7].

Kare düzlem nikel(II) bileşikleri diamanyetiktir. Yaygın olarak kırmızı, sarı veya kahverengi bileşiklerdir. En iyi bilinen örnek, nikelin gravimetrik tayininde de kullanılan, $DMGH_2$ ligandının etanol çözeltisinin, nikel(II)'nin amonyak çözeltisine eklenmesi ile çöken kırmızı bis(dimetilglioksimate)nikel(II) bileşiğidir (Şekil 2) [7].



Şekil 2. Bis(dimetilglioksimate)nikel(II) bileşiği

Kare düzlemden daha az tercih edilen tetrahedral yapı bileşikleri paramanyetikdir. Genel türleri NiX^{-2} , NiX_3L^{-} , NiX_2L_2 ve $Ni(L-L)_2$ (X = halojen, L = nötral ligand, ve $L-L$ = çift dişli şelat) şeklindedir. Hegzametilformamid'in nikel(II) ile verdiği bileşik NiL_4^{+2} türüne en iyi örnektir [7].

1.2.3.3. Ni(III) ve Ni(IV) Bileşikleri

Bu iki değerlik nikel tarafından çok fazla tercih edilmediğinden çok fazla örnek mevcut değildir.

$Ni(OH)_2$ bazik çözeltide brom yardımıyla oksitlenerek siyah nikel(III) çökeleğini verir [11]. Ayrıca $Ni_2O_3 \cdot 2H_2O$, $NiBr_3(PR_3)_2$, $[Ni(diars)_2Cl_2]^+$ ve $[NiF_6]^{-3}$ bilinen örneklerindendir [10], [13], [14].

NiO_2 , K_2NiF_6 , $[Ni(Bu_2dtc)_3]^{+d}$ ve $[NiCl_2(C_6H_4(As(CH_3)_2)_2)_2]Cl$ nikel(IV) değerliğinin örneklerindendir [10,14,15].

1.3. Bakır Kimyası

1.3.1. Bakır Cevherleri

Doğada varlığı bilinen bakır cevherlerinden en çok karşılaşılanları şunlardır; saf bakır nabit bakır, Cu_2S kalkozit, CuS kovellin, CuFeS_2 kalkopirit, Cu_5FeS_4 bornit, Cu_2O kuprit, CuO tenorit, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ malahit, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ azurit, $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ krisokol, Cu_3AsS_4 enargit, CuSbS_4 famatinit, CuAs_3 tenantit [16].

1.3.2. Bakır Eldesi

Bakır cevherlerinden bakır eldesi, bu cevherlerde demir sülfür bulunduğu zaman oldukça zordur. Yüzdürme ile zenginleştirme yapılır ve kavurma işlemi ile demir sülfürleri demir oksitlere çevrilir. Eğer kavurma sıcaklığı 800°C ' nin altında yapılırsa, bakır sülfür değişmez. Kavurulmuş cevher fırında 1400°C ' ye ısıtılırsa madde sıvılaşır ve iki tabakaya ayrılır. Alttaki tabaka bakır mat'ı olup, başlıca bileşenleri bakır ve demir sülfürleridir. Üstteki tabaka ise, Fe, Co ve Al oksitlerinin ortamda var olan ya da sonradan eklenen SiO_2 ile oluşturdukları silikat cürufudur. Başka bir fırında, erimiş ham bakır sülfürler içinden hava kabarcıkları geçirilir. Bu işleme dönüştürme adı verilir. Burada kalan demir sülfür önce demir okside, sonra cürufa dönüşür. Bu cüruf atılır ve fırına yeniden hava verilir. Bu işlemlerle %98–99 saflıkta bakır elde edilir. Daha saf bakır isteniyorsa elektroliz yöntemi uygulanır [8].

1.3.3. Bakır Bileşikleri

1.3.3.1. Bakır(I) Bileşikleri

Bakır(I) bileşikleri değişik stokiometrilere sahiptir. Genellikle bileşikleri ya doğrudan doğruya reaktiflerin karıştırılması ile veya elektrokimyasal yöntemlerle elde

edilebilirler. Bakır(I) bileşiklerinin koordinasyon sayısı ikiden beşe kadar değişim göstermiştir [17].

Koordinasyon sayısı iki olan çok az örnek mevcuttur. Koordinasyon sayısı üç olan Cu(I) bileşikleri koordinasyon sayısı iki olanlardan daha fazladır. Koordinasyon sayısı üç olan Cu(I) bileşikleri için ideal geometri üçgen düzlemdir. Bakır(I) bileşiklerinde yaygın olan koordinasyon sayısı dördtür ve ideal geometri ise tetrahedraldir. Ancak beş koordinasyonlu bakır(I) bileşikleri de mevcut olmasına rağmen bunlar içinde örnekler azdır ve en çok tercih edilen yapı kare piramittir [18].

CuCl, CuCN, Cu₂SO₄, Cu₂O, Cu₂S, CuSO₃ önemli bakır(I) bileşikleri arasındadır [5-7,9,15].

1.3.3.2. Bakır(II) Bileşikleri

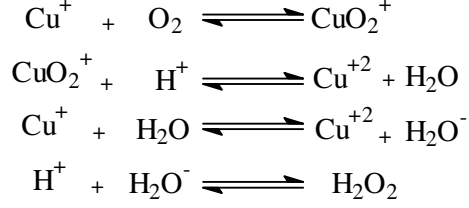
Bakır(II) tuzları muhtelif ligandlar ile çok değişik geometrilere sahip kompleks oluşturdukları bilinmektedir. Bunun nedeni yüksek simetrik geometriye sahip yapılarda Jahn-Teller etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu bileşiklerin elde yöntemleri bakır(I) bileşiklerine benzer olmakla birlikte elektrokimyasal yöntemlere ihtiyaç duyulmamaktadır. Ancak reaksiyon esnasında Cu(I) bileşiği olduğu takdirde uygun bir yükseltgeyici ile bakır(II) bileşiği elde edilebilmektedir [19].

Cu(CN)₂, CuSO₄.5H₂O, CuO, CuS, Cu(NO₃)₂ ve Cu(OH)₂ önemli bakır(I) bileşikleri arasındadır [6,7,9,14,15].

1.3.4. Bakır Bileşiklerinin Katalizör Özellikleri

Geçiş elementlerinin ortak özelliklerinden bir tanesi de kendilerinin veya bileşiklerinin katalitik etki göstermesidir. Birçok reaksiyon için, bakır bileşiklerinin çoğu katalitik etki gösterir. Eğer reaksiyon ortamları su ihtiva ediyor ise oksidasyonda bir azalma olur ve Cu(I)-Cu(II) redoks sistemi oluşur. Bazen yükseltgeyici olarak moleküler oksijenden yararlanır. Örneğin C vitamininin ve Wacker yöntemi ile bakırın yükseltgenmesi muhtemelen aşağıdaki zincirleme reaksiyona göre oluşmaktadır. Buna

göre reaksiyonun ilk adımında oksijenin bağlanması ile reaksiyon başlamaktadır. Bakır bileşiklerinin birçoğu organik reaksiyonlarda yükseltgeyici olarak kullanılmaktadır.



Çok sayıda metal içeren türler modern inorganik kimyada önemli bir yer tutar. Doğal olarak çeşitli metaloenzimlerin aktif bölgelerinde bulunmaları yanında endüstriyel kimyasal kataliz işlemlerinde yaygın bir rol oynarlar. Dolayısı ile birçok biyolojik sistemin aktif bölgelerinde metal merkezleri mevcut olması ve bu sistemlerin fonksiyonlarını yerine getirmesi metal merkezine, çevresine ve geometrisine bağlıdır. Bu bileşikler sınıfının önemli bir kısmını metaloproteinler oluşturmaktadır [18].

1.4. Koordinasyon Bileşiklerinin Biyokimyasal Özellikleri

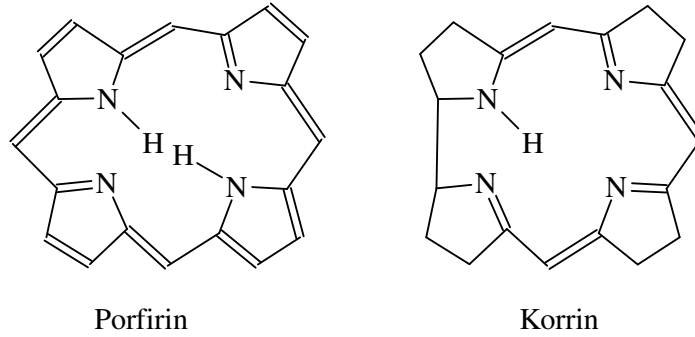
Biyoinorganik kimyacılar özellikle metal iyonlarının canlılardaki rolünü incelerler. Biyolojik bir ortamda fonksiyonel organik bir grubun çevresinden dolayı metal iyonlarının karakteristik özellikleri farklılıklar gösterir. Metal merkezlerinin fonksiyonlarını anlamak için bunların sahip olduğu özellikler araştırılmalıdır. Bu fonksiyonların araştırılması için metal iyonlarının elektronik, yapısal ve kimyasal reaksiyonları hakkında bilgi sahibi olmak gerekir.

1.4.1. Şelat Etkisi

Şelatlaşma tek bir ligandın iki veya daha fazla donör atomun metal merkezine bağlanmasıyla gerçekleşir. Bu şekilde oluşan metal-şelat kompleksi, şelat oluşturmayan ligandların metal komplekslerine göre beklenmedik kararlılığa sahiptir. Bu olgu aşağıda Ni(II) nin sulu çözeltisinin, etilendiamintetraasetat ($\text{H}_2\text{edta}^{2-}$) ile reaksiyonunda verilmiştir.



Biyoinorganik kimyada en önemli şelat örneği porfirin ve korrin ligandlarıyla oluşan metal-ligand şelatlarıdır. Dört tane düzlemsel pirrol halkasına sahip, bu makrosiklik moleküller donör azot atomlarıyla doğrudan doğruya metal atomlarına bağlanırlar.



Şekil 3. Şelat oluşturabilen makrosiklik ligandlar

Bu ligandlarla oluşan farklı yükseltgenme basamağına sahip muhtelif metal iyonlarını bağlayabilen metaloporfirin veya korrin birimleri termodinamik olarak son derece kararlıdır. Sitokrom (Fe), klorofil (Mg) ve vitamin B-12 (Co) bu yapılardan birkaçıdır [20,21].

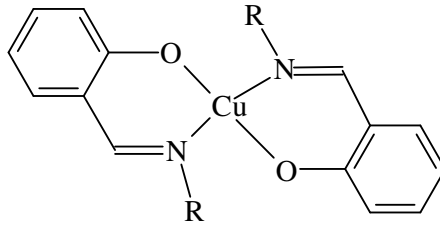
1.4.2. Redoks Potansiyelleri

Merkez atomunun sterokimyasında ve ligand donör atomundaki değişiklikler, elektron-transfer reaksiyonlarının gerçekleşmesi esnasında potansiyelerde çok büyük farklılıklara neden olabilir. İnorganik ve biyoinorganik kimyada en çok çalışılan örneklerden bir tanesi olan Cu(I)/Cu(II) redoks potansiyeli değişik ligandlarla farklılaşmaktadır (Tablo 1). Bakır(I), d orbitali dolu d^{10} sistemine sahiptir ve dört koordinasyonlu tetrahedral veya üç koordinasyonlu üçgen düzlem geometrileri tercih etmektedir. Diğer taraftan bakır(II) iyonu ise genellikle bir veya iki tane ilave aksiyal konumlardan zayıfça bağlanan liganlarla kare düzlem geometriye dönüşmektedir. Böylece

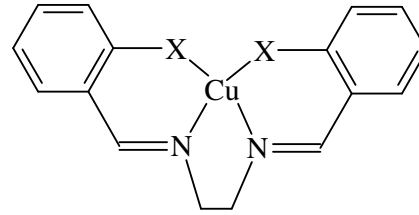
bir ligandın çevresi değişmeden kararlı olan bakır(I) den güçlü bir yükseltgen kullanarak ve redoks potansiyelini değiştirerek bakır(II)' ye yükseltmek suretiyle tetrahedral geometriye sahip kompleks elde edilebilmektedir.

Tablo 1. Dimetil formamid de Cu(I)/Cu(II) nin indirgenme potansiyellerine ligandların etkisi

Bileşik	$E_{1/2}$, V
Cu(<i>O</i> -sal) ₂ en	-1.21
Cu(Me-sal) ₂	-0.90
Cu(Et-sal) ₂	-0.86
Cu(<i>S</i> -sal) ₂ en	-0.83
Cu(<i>i</i> -Pr-sal) ₂	-0.74
Cu(<i>t</i> -Bu-sal) ₂	-0.66



Cu(R-sal)₂



Cu(X-sal)₂en

X= O veya S

Şekil 4. Değişik donör atomlu Schiff bazı yapıları sahip bakır kompleksleri

Tablo 1 incelendiğinde Cu(R-sal)₂ deki R grubunun büyümesi veya potansiyelin artmasıyla bakır indirgenir. Böylece geometri karedüzlem yapıdan tetrahedrale doğru bir bozunma gösterir. Ayrıca bakır(I) yumuşak bir asittir ve yumuşak donör atomlara örneğin, RS⁻ veya R₂S gibi ligandlara bağlanmayı tercih eder. Aynı zamanda koordinasyon küresinde yer alan yumuşak ligandlar Cu(I)/Cu(II) nin indirgenme potansiyelini artırır. Tablo 1. de bu özellik, Cu(I)/Cu(II) nin indirgenme potansiyeline ligandların donör atom

ve sterokimyasal etkileri açıkça görülmemesine rağmen birkaç tane bakır ihtiva eden proteinlerde böyle bir etkinin varlığı tespit edilmiştir [22].

1.4.3. Spektroskopik Özellikleri

Metaloproteinler ve sentezlenmiş koordinasyon bileşikleri için oldukça karakteristik bazı spektroskopik ölçümler gerekmektedir. Bu nedenle bu bileşiklerdeki metal merkezleri önemli sayılabilecek manyetik özelliklere sahip olmaları gerekmektedir. Bu nedenle söz konusu yöntemlerden, manyetik momente sahip bir tanecik manyetik alana getirildiği zaman uygulanan farklı alanlarla, farklı yönlenmelere, farklı enerji ve farklı momentlere sahip olur. Bu haller arasındaki geçişler absorblanan ışığın frekansına bağlıdır. Bu olaya manyetik rezonans denir. Eğer bu tanecikler elektronlar ise, absorblanan ışığın frekansı mikrodalga bölgesindedir. Dolayısıyla kullanılan yöntem elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektroskopisi olarak isimlendirilir. Eğer tanecikler çekirdek ise absorblanan ışık frekansı radyo frekansı bölgesine karşılık gelir ve bu yöntem de nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi olarak isimlendirilir [22].

EPR yöntemi ile yapılarında çiftleşmemiş elektron bulunduran pekçok metaloprotein incelenebilir. Bu yöntemle yapılarında Cu(II), Co(II), Fe(II), Fe(III), Mn(II), Mn(III), Mo(V) gibi metalleri ihtiva eden proteinler ve $\{Fe_2O\}^{+3}$ ve $\{Fe_4S_4\}^{+1,+3}$ gibi metal klastırlar ideal olarak incelenmektedir [22].

Tahmin edilen elektronik yapıların EPR değerleri, metal koordinasyon – küresinin muhtevası ile ilişkisi ve geometrileri bakırın biyoinorganik kimyasının birkaç şekline uygulanmasıyla tarif edilebilir. Özellikle bakır(II) iyonları EPR çalışmaları için uygundur. Çünkü bakır(II) iyonu tek bir çiftleşmemiş elektrona sahiptir [22].

1.5. Metaloproteinlerin Fonksiyonları

Biyolojik sistemlerde metallerin varlığı, hücrelerde bıraktıkları etkiler ve metabolizmada oynadıkları roller yıllardır bilindiği halde bir disiplin olarak biyoinorganik kimya son yıllarda ortaya çıkmıştır. Hücresel redoks işlemlerinin yürütülmesinde kritik görevleri olan metaller tanımlanmış ve karakterize edilmişlerdir. Özellikle metabolik işlemleri katalizlemedeki hayati rolleri olan metaloenzimler keşfedilmekte ve bu

reaksiyonlarda metallerin görevleri açıklanmaya çalışılmaktadır. Birbirinden oldukça farklı fonksiyonlarıyla proteinlerdeki metallerin koordinasyon çevresi ve yapısı aydınlatılmıştır. Bütün bu çalışmalarda, metallerin bu biyolojik fonksiyonlar ve reaksiyonlar için hayati öneme sahip oldukları sonucu ve ayrıca biyolojik aktivitenin sağlanması için gerekli pek çok ölçüt metallerin varlığıyla ortaya çıkmıştır.

İnsan hayatında büyük öneme sahip olan bakır, biyosferde yaşayan tüm bakteri ve yosunlar dahil bitki, hayvan ve insan hücrelerinin çok çeşitli biyolojik fonksiyonların yerine getirilmesinde ve özellikle biyokimyasal reaksiyonların katalizlenmesinde enzimlerin birer prostetik grubu olarak davranır ve böylece hayati önem arz eden fonksiyonlar gerçekleşmiş olur. Cu^{+2} birçok proteinin yapısında kompleksleşmiş halde mevcuttur. Sıcakkanlı hayvanlarda, kan proteini olan hemoglobinde bulunan demirin üstlendiği ve dokulara oksijen taşıma görevini, soğukkanlılar ile kabuklu hayvanlarda yine bir kan proteini olan bileşiminde bakır bulunan hemosiyaninin yerine getirmektedir. İnsanlarda eser element halinde olan bakır, kanın oksijen taşıyıcı bileşeni olan hemoglobinin oluşumunda katalizör görevi üstlendiğinden, eksikliği anemiye sebep olur.

Bakır trosinaz, lakkaz, askorbik asit oksidaz, süperoksit dismutaz ve monoamin oksidaz türünden yükseltgeyici enzimlerin fonksiyonel bir merkezini oluşturur. Bakır bu proteinlerde, oksijen, kükürt ve azot atomları ile koordine olmaktadır.

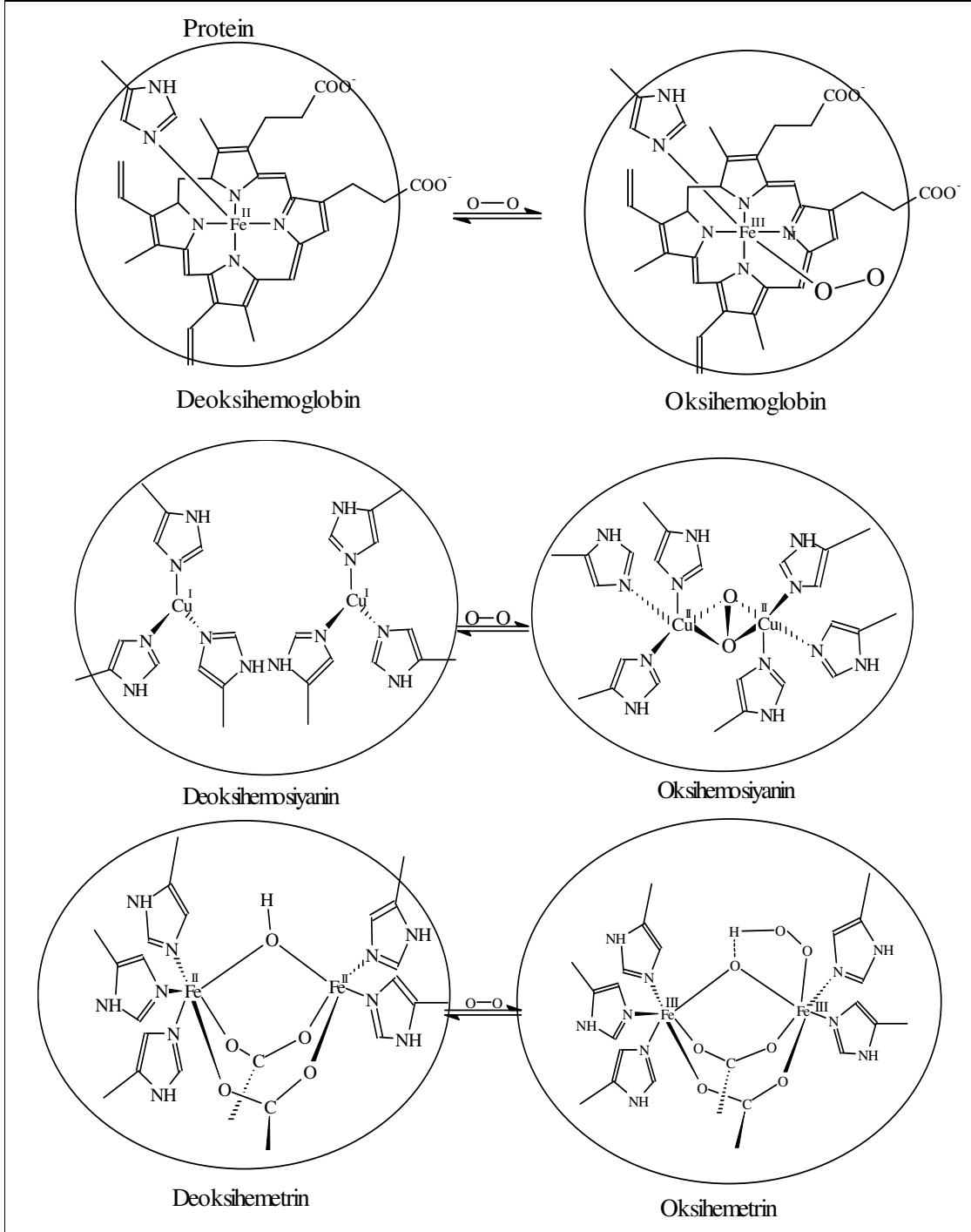
Biyolojik bir sistemin fonksiyonunun, onun yapısına bağlı olduğuna inanılır. Bu nedenle birçok sayıda kristaller üzerinde yapılan X-ray çalışmaları biyolojik sistemlerin aydınlatılmasında kullanılmaktadır. Geometriye bağlı olarak fonksiyonlarda farklılaşmalar olduğundan, yapıların detaylı olarak ortaya konulması gerekmektedir. Bununla birlikte NMR teknikleri de çözelti fazındaki yapıların aydınlatılmasında kullanılmaktadır. Elektron taşıyıcı proteinlerde demir ve bakırın tetrahedral geometriye, buna karşılık çinkonun bozunmuş tetrahedral geometriye sahip olduğu bulunmuştur [23].

Biyolojik sistemlerdeki metal ihtiva eden yapıların aydınlatılmaya başlanması ile son yıllarda, İnorganik kimyacılar sentezledikleri bileşikler için uygulamaya yönelik araştırmalar da yapmaya başlamışlardır. İnorganik elementler yapısal ve fonksiyonel özelliklerinin açıklanabilmesi içinde biyolojik sistemlere suni olarak verilebilmektedir. Örneğin, ağır metallerden civa ve platinin fonksiyonları X-ray ve elektron mikroskobu yöntemiyle çalışan araştırmacılar tarafından yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Paramanyetik metal iyonları manyetik rezonans uygulamalarında önemlidir. Metal ihtiva

eden bileşikler yalnızca biyolojik özelliklerin ortaya konulmasında kullanılmazlar, aynı zamanda teşhis ve tedavi ilaçları olarak da kullanılırlar.

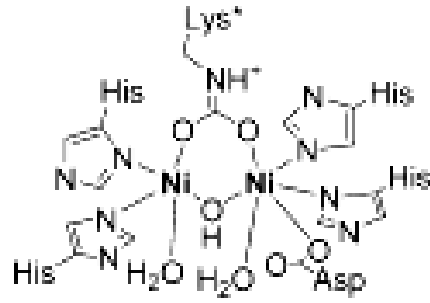
Proteinlerin yapılarında, metaller yaygın olarak mevcuttur. Doğa metal iyonlarının canlı organizmalardaki spesifik fonksiyonlarını ve tüm özelliklerini bilir ve bunları gerekli miktarlarda dengede tutar. Burada sentetik kimyacıları düşündüren nokta aynı kimyasal çevreye sahip ve aynı metal merkezli protein benzeri bir molekül sentezlenirse aslı ile aynı fonksiyonu gösterip göstermeyeceğidir.

Metaloproteinlerin en önemli fonksiyonlarından bir tanesi de solunumdur. Oksijen taşıyıcı proteinlerinin bilinen üç sınıfı vardır, bunlar hemoglobin-miyoglobinin sınıfı, hemosiyaninler ve hemetrimlerdir. Bu proteinlerin fonksiyonel metal merkezleri Şekil 5. de gösterilmiştir. Bu proteinler bir bakır veya demir merkezine oksijen molekülünün bağlanmasıyla tersinmez olarak O-O bağını kırarak elektron transferini ve redoks reaksiyonunu eş zamanlı gerçekleştirerek çok hassas bir denge oluştururlar. Hemoglobinde (Hb) ve miyoglobinde (Mb) oksijen bağlayan bölge demir-porfirin kompleksidir. Bu bölgede oksijenin bağlanmasıyla yapısal değişiklikler olur. Diğer iki solunum proteinlerinde dioksijenin bağlanması reaksiyonlarında bir çift metal bu fonksiyonu yerine getirir. Denizanasında ve ahtapotta bulunan hemosiyanin(Hc) de dioksijen molekülü iki bakır atomu arasında bağlanırken, deniz omurgasızlarında bulunan hemetrim proteininin de (Hr) O₂ molekülü ünitesinde bulunan demirlerden bir tanesinin uç kısmından bağlanır. Her iki durumda da oksijenin bağlanması, indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonudur. Bu reaksiyonlar sonucunda peroksit veya hidroperoksit türevleri oluşur. Hemosiyanin ve hemetrim bu sınıf proteinlerden sadece iki tanesidir. Aynı fonksiyonu yerine getiren ve aynı şekilde iki metal merkezi ihtiva eden farklı proteinlerde mevcuttur. Böyle proteinlerde metaloporfirin ünitesi bulunur. Bu üniteye hemetrim ve hemosiyaninin varlığıyla tersinir O₂ bağlanması gerçekleşmektedir. Ayrıca birbirine benzer bu üç sınıf reaksiyondaki mekanizmada aynıdır. Böylece doğa benzer fonksiyonları gerçekleştirmek üzere farklı geçiş metallerini farklı organizmalarda kullanmaktadır [22].



Şekil 5. Oksijen bağlayan proteinlerde bulunan fonksiyonel birimler

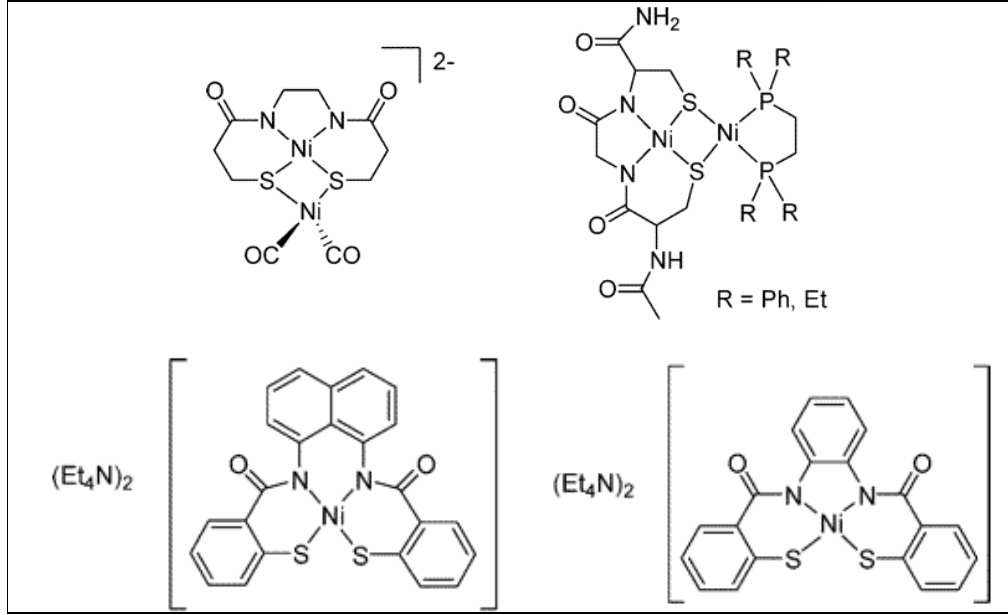
Biyolojik yapılarda bulunan hidrojenaz enziminin pek çoğu demir-sülfür örgüsüne eklenmiş nikel içerir. Nikel merkezler bu enzimin görevi olan hidrojeni yükseltgeme fonksiyonunu yerine getirirler. Enzimin aktif kısmında bulunan nikel merkezi oksidasyon basamağını düzenler. Nikel-tetrapireol koenzimi, Co-F430, metanojenik bakterilerde metil CoM maddesini indirger. Bu tetrapireol porfirin ve korin yapılarından oluşmaktadır. Yine bu yapıda da nikel merkezi indirgeme basamağını değiştirmekle görevlidir [16]. Ürenin karbondioksit ve amonyağa dönüşmesini sağlayan üreaz enziminin aktif bölgesinde de nikel(II) bulunmaktadır (Şekil 6) [22]. Bunlarla beraber karbon monoksit dehidrojenaz enzimi de nikel içermektedir. Ancak metalin bu enzimdeki yapısı ve bu yapıdaki görevi hakkında henüz bir bilgi bulunamamıştır [16].



Şekil 6. *Bacillus pastör* ureas enziminin yapısı

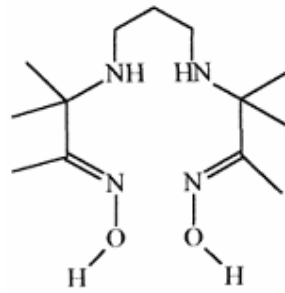
1.6. Metal İçeren Model Kompleksler

Todd ve arkadaşları karboksiamido-N ve tiyolat-S içeren $(Et_4N)_2[Ni(NpPepS)]$ ve $(Et_4N)_2[Ni(PhPepS)]$ donör ligandaları sentezlemiş ve bu ligandların nikel metali ile olan ilişkilerini karakterize etmişlerdir (Şekil 7) [24].

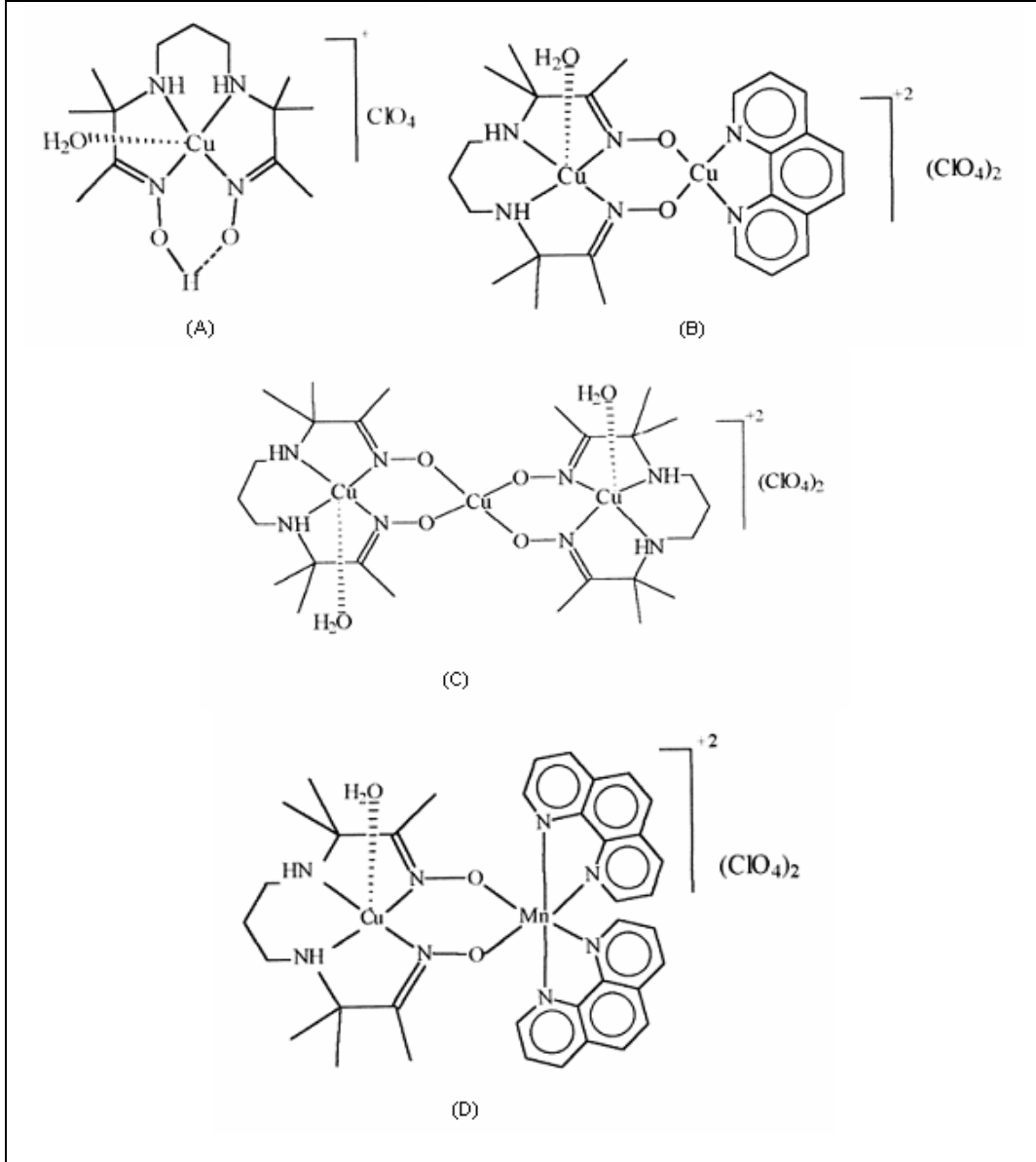


Şekil 7. $(Et_4N)_2[Ni(NpPepS)]$ ve $(Et_4N)_2[Ni(PhPepS)]$ ligandlarının nikel kompleksleri

Vassian ve arkadaşlarının sentezlediği 3,3'-(1,3-propandiyldiimine)bis-(3-metil-2-bütanon)dioksim (H_2PnAO) ligandına (Şekil 8), Serbest ve arkadaşlarının yaptığı çalışma ile bakır ve mangan metalleri bağlanmış ve karakteristik yapıları incelenmiştir (Şekil 9) [25].

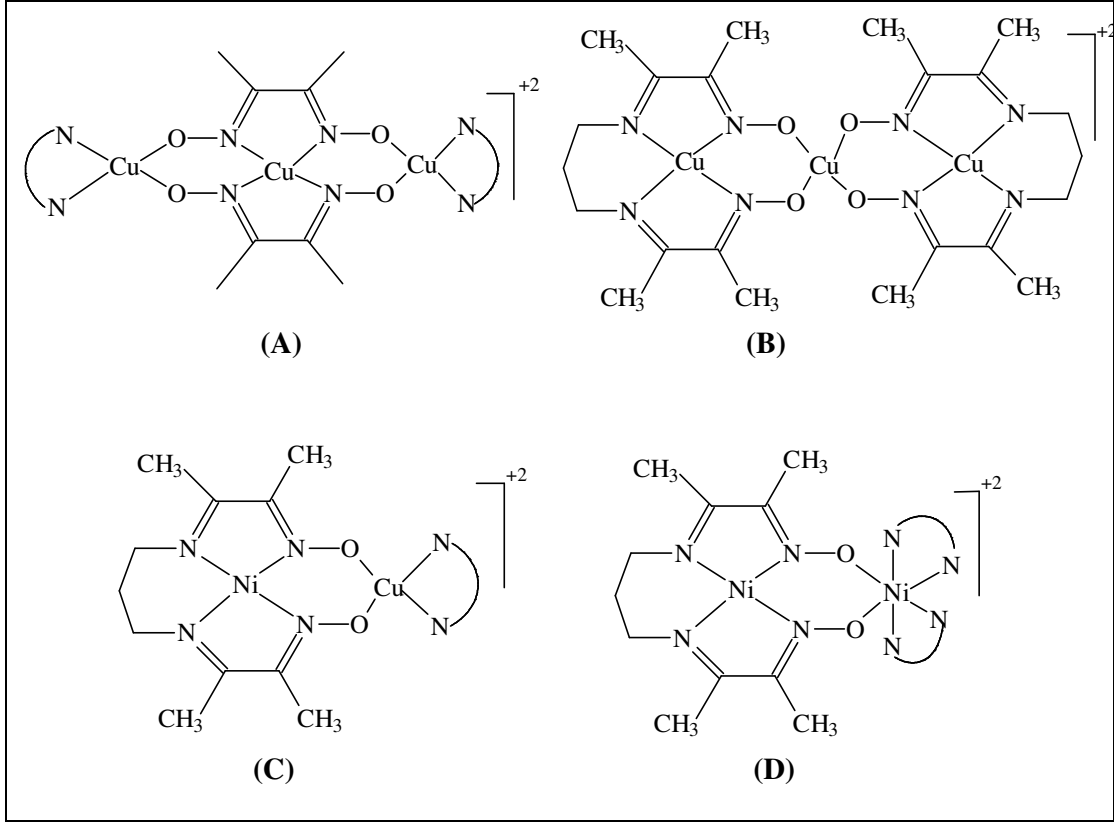


Şekil 8. Vassian ve arkadaşlarının sentezlediği H_2PnAO ligandının yapısı



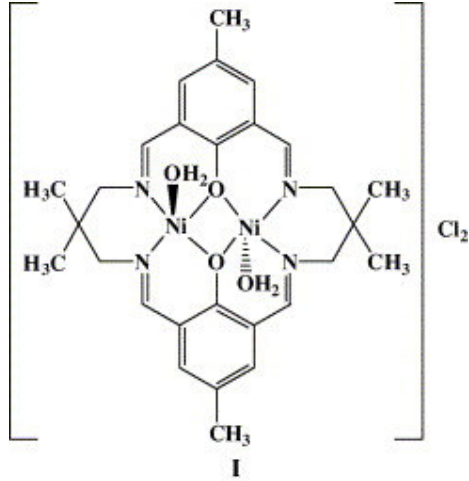
Şekil 9. Serbest ve arkadaşlarının sentezlediği kompleksler mononükleer Cu(II) (A), homodinükleer Cu(II) (B), homotrinerikler Cu(II) (C), heterodinükleer Cu(II)-Mn(II) (D) kompleksleri

Luneau ve arkadaşları tarafından oksimato grupları ihtiva eden homo- ve heterodinükleer metal komplekslerinin sentezi gerçekleştirilerek, manyetizmaları ve karakteristikleri ortaya konmuştur. Bu çalışma sonucunda da kuvvetli moleküller arası antiferromanyetik spin etkileşiminin olduğu gözlenmiştir [26]. Böyle bir etkileşimin olabilmesi için metal merkezleri arasındaki mesafenin uygun olması gerekmektedir (Şekil 10).



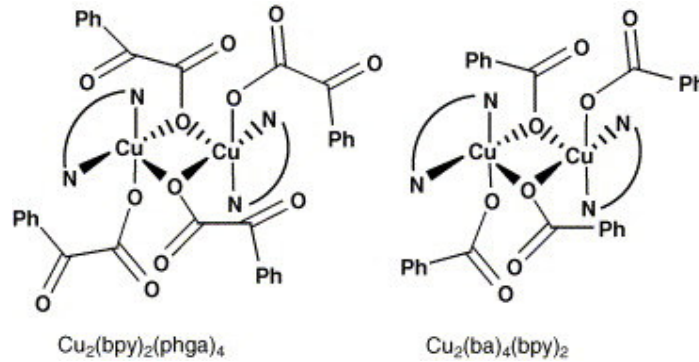
Şekil 10. Oksimato grubu içeren homodinükleer(A), trinükleer Cu(II) (B), heterodinükleer Ni(II)-Cu(II) (C) ve homodinükleer nikel(II) (D) kompleksleri

Byun ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada $[\text{Ni}_2([\text{22}]\text{-HMTADO})(\text{CN})_2] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ ' nun metanolik çözeltisinden elde edilen $\text{H}_2[\text{22}]\text{-HMTADO} = 5,5,11,17,17,23\text{-hekzametil-3,7,15,19-tetraazatrisiklo}[19,3,1,1^{9,13}]\text{heksakosa-1(25),2,7,9,11,13(26),14,19,21,23-dekan-25,26-diol}$ bileşiği nikel metali ile bağlanarak kompleksi (Şekil 11) elde edilmiştir. Elde edilen bu kompleksin X-ray yöntemi ile yapısı aydınlatılmış ve nikelin oksa-azamakrosiklik komplekslerle yaptığı köprülerin karakteristiği incelenmiştir [27].



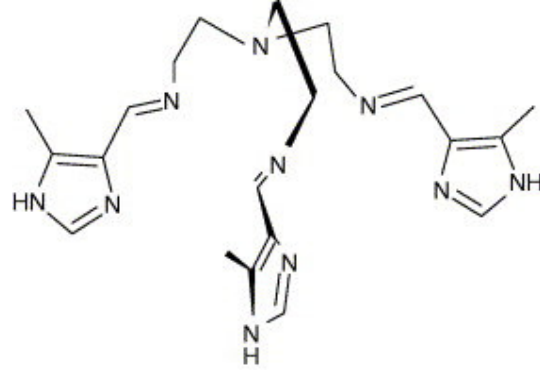
Şekil 11. $[\text{Ni}_6([\text{22}]\text{-HMTADO})_3(\text{CN})_4][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 8\text{CH}_3\text{OH}$ kompleksinin yapısı

Kaizer ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada [28] dimerik $\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{phga})_4$ (bpy: 2,2'-bipiridine; phgaH: fenilglioksilik asid) ve $\text{Cu}_2(\text{ba})_4(\text{bpy})_2$ (baH: benzoik asid) (Şekil 12) kompleksleri sentezlenmiş ve karakteristik yapıları incelenmiştir. Bu çalışma ile bu komplekslerin birer katalizör gibi davrandıkları bulunmuştur.



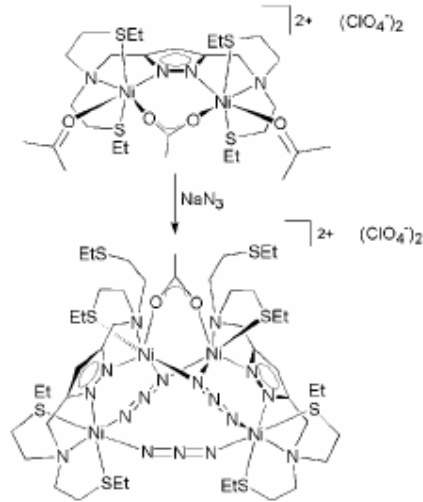
Şekil 12. Kaizer ve arkadaşlarının sentezledikleri dimerik yapılar

Brewer ve arkadaşları Şekil 13'te gösterilen ligandan bakır ve nikel kompleksleri sentezlemiş ve bu ligand ile bakır ve nikel arasındaki ilişkiyi incelemiştir [29].



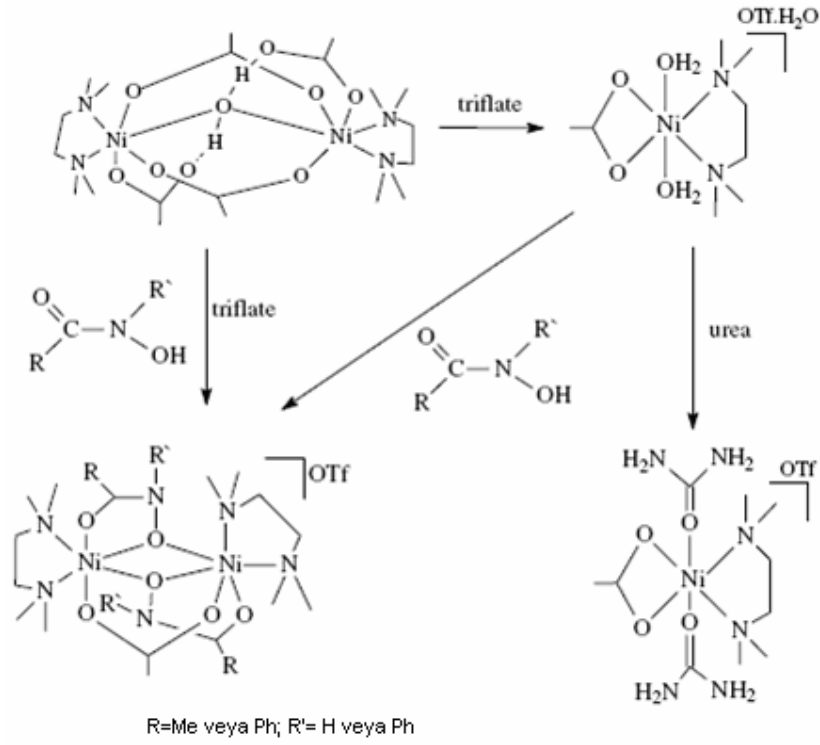
Şekil 13. Brewer ve arkadaşlarının komplekslerin sentezleyip incelediği ligand

Meyer ve arkadaşları üç azido körüsü ve bir karboksilat içeren tetranükleer nikel(II) kompleksini $L_2Ni_4(N_3)_3(O_2CR)](ClO_4)_2$ ($R = Me, Ph$) sentezlemişler ve yapısını ve manyetik özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 14) [30].



Şekil 14. Tetranükleer nikel(II) kompleksi
($L_2Ni_4(N_3)_3(O_2CR)](ClO_4)_2$)

Brown ve arkadaşları yaptıkları çalışmada nikel kompleksinin reaksiyonlarını incelemiş ve karakterize etmişlerdir (Şekil 15) [31].



Şekil 15. Brown ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın şematik gösterilişi

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Araç Gereç

2.1.1. Saflaştırma

Deneylerde kullanılan tüm çözücü ve kimyasal maddelerin saflaştırma işlemleri literatürde [32] açıklanan şekilde yapıldı.

2.2. Kimyasallar

Et₂O Emir Kimya (Ankara, Türkiye), bakır(II) perklorat, Ni(II) Nitrat Fluka Chemie AG (Buchs, Switzerland), 1,2-Fenilendiamin, 2,3-bütadion monoksim, EtOH, MeOH ve dötörodimteilsülfoksit Merck (Darmstadt, Germany) firmalarından temin edilmiştir.

2.3. Cihazlar

NMR Spektrofotometresi : Varian XL-200 NMR Spectrophotometer
Infrared Spektrofotometresi : ATI Unicam Matson 1000 Model FT spektrophotometer
UV-VIS Spektrofotometresi : ATI Unicam UV2 Model UV/Vis spektrophotometer
Kütle Spektrofotometresi : Micromass Quattro LC-MS/MS
Manyetik Suseptibilite : Ölçümler ODTÜ' de alındı.

2.4. Deneyleler

2.4.1. Ligandın, Bakır ve Nikel Komplekslerinin Sentezi

2.4.1.1. (2E,3E)-3-[(2-[[1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden] amino}fenil)imino]butan-2-on oksim Sentezi

1,2-Fenilendiamin (50 mmol) ve 2,3-butadion monoksim (100 mmol) absol EtOH (50 cm³) ortamında birbirine eklendi. Oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldıktan sonra, çözelti 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen kırmızı çözelti ısıtılıp yoğunlaştırıldıktan sonra süzüldü. Süzülen çözelti soğuduktan sonra kristalleşmeye bırakıldı ve sarı renkli kristaller elde edildi. Kristaller EtOH ile vakum filtresinde yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı. % 74 verimle sarı renkli ligand elde edildi.

2.4.1.2. (2E,3E)-3-[(2-[[1E,2E)-2-(hidroksimino)-1-metilpropiliden] amino}fenil)imino]butan-2-on oksim İle Bakır(II) Kompleksinin (4) Sentezi

Cu(ClO₄)₂.6H₂O (5 mmol) çözeltisi EtOH(25cm³) içinde kurutuldu, ligandın (5 mmol) 30cm³ EtOH içindeki çözeltisine eklendi ve 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu süre sonunda elde edilen kahverengi çözelti sıcakken süzüldü. Sıcak çözelti soğuduğunda koyu kahverengi kristaller elde edildi. Elde edilen bu kristaller önce EtOH ile sonra Et₂O ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. % 60 verimle kompleks elde edildi.

2.4.1.3. (2E,3E)-3-[(2-[[1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden] amino}fenil)imino]butan-2-on oksim İle Nikel(II) Kompleksinin (5) Sentezi

Deney 2.4.1.2.'e benzer şekilde yapıldı. Ni(NO₃)₂.6H₂O (5 mmol) çözeltisi EtOH(25cm³) içinde kurutuldu, ligandın (5 mmol) 25cm³ EtOH içindeki çözeltisine eklendi ve 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. İki çözelti karıştırıldığı an pembe bir çökelek meydana geldi. Bu çökelek süzüldü önce EtOH ile sonra Et₂O ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. % 70 verimle kompleks elde edildi.

2.4.1.4. (2E,3E)-3-[(2-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden] amino}fenil)imino]butan-2-on oksim İle Dinükleer Bakır(II) Kompleksinin (6) Sentezi

Mononükleer bakır kompleksi (1 mmol) Et₃N'e eklendi ve kuru MeOH (25cm³) ile 1 saat karıştırıldı. MeOH (10cm³) içindeki Cu(ClO₄)₂.6H₂O (1 mmol) çözeltisi ve yine MeOH (10cm³) içindeki 1,10-fenantrolin monohidrat (1 mmol) çözeltisi mono nükleer bakır çözeltisine eklendi ve 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Koyu yeşil çözelti süzüldü ve MeOH ve Et₂O ile yıkanıp vakumda kurutuldu.

2.4.1.5. (2E,3E)-3-[(2-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden] amino}fenil)imino]butan-2-on oxime İle Nikel(II) Kompleksinin (7) Sentezi

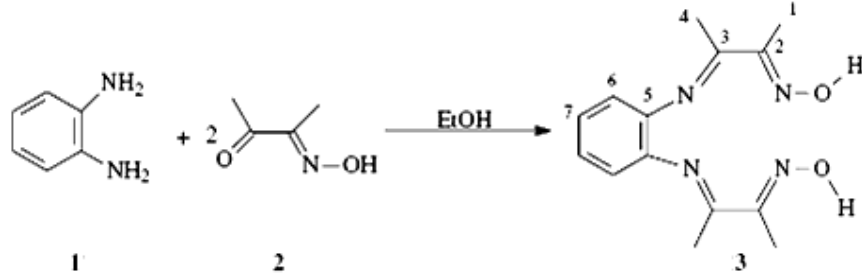
Mononükleer nikel kompleksi (457 mg, 1 mmol) Et₃N'e eklendi ve kuru MeOH (25cm³) ile 1 saat karıştırıldı. MeOH (10cm³) içindeki Cu(ClO₄)₂.6H₂O (370 mg, 1 mmol) çözeltisi ve yine MeOH (10cm³) içindeki 1,10-fenantrolin monohidrat (200 g, 1 mmol) çözeltisi mono nükeer nikel çözeltisine eklendi ve 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Koyu kırmızı çökelek süzüldü ve MeOH ve Et₂O ile yıkanıp vakumda kurutuldu. % 57 verimle ürün elde edildi.

2.4.1.6. (2E,3E)-3-[(2-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden] amino}fenil)imino]butan-2-on oksim İle Trinükleer Bakır(II) Kompleksinin (8) Sentezi

Mononükleer bakır kompleksi (874 mg, 2 mmol) Et₃N'e eklendi ve kuru MeOH (25cm³) ile 1 saat karıştırıldı. MeOH (10cm³) içindeki Cu(ClO₄)₂.6H₂O (370 mg, 1 mmol) çözeltisi bakır kompleksine karıştırıldı ve 8 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Açık yeşil çökelek süzüldü ve MeOH ve Et₂O ile yıkanıp vakumda kurutuldu.

3. BULGULAR

2,3-Dimetil-1,3-Butadienmonoksim (1) ve 1,2-Fenilendiaminden (2) birleştirilerek (2E,3E)-3-[(2-[[1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino}fenil)imino]butan-2-on oksim elde edildi. Spektroskopik ve fiziksel sonuçlar yapıyı doğrulamaktadır (Tablo 1). Erime noktası, 185°C.



2E,3E)-3-[(2-[[1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino}fenil)imino]butan-2-on oksimin (3), bakır(II) ve nikel (II) kompleksleri (4,5,6,7,8) hazırlandı. Bu bileşiğin ve komplekslerinin spektroskopik verileri Tablo 2, 3 ve 4' de verilmiştir.

Tablo 2. (2E,3E)-3-[(2-[[1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino}fenil)imino]butan-2-on oksimin (3) ¹H- ve ¹³C-NMR spektrum değerleri (TMS /DMSO)

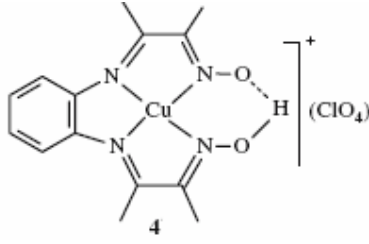
	¹³ C (δ /p.p.m.)	¹ H (δ /p.p.m.)
	9.16	1.95 (s. 6H)
C-2	152.9	-
C-3	153.7	-
CH3-4	22.6	2.68 (s. 6H)
C-5	140.3	-
C-6	128.5	7.74 (AA'BB', 2H)
C-7	127.8	7.94 (AA'BB', 2H)
C=N-OH	-	11.4 (s. 2H)

Tablo 3. (2E,3E)-3-[(2-{{[1E,2E) -2- (hidroksiimino) -1-metilpropiliden]amino}fenil) imino butan-2-on oksimin (3), bakır(II) ve nikel (II) komplekslerinin (4,5,6,7,8) manyetik moment ve Uv-Vis spektrum değerleri

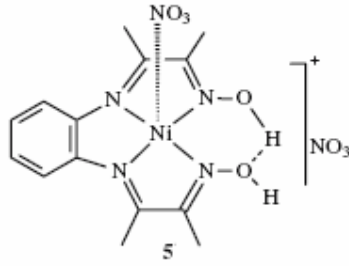
Bileşik	Renk	μ_{eff} (BM)	Sol. λ_{maks}
3	Yeşil		260,275, 317
4	Kahve	1.71	268,326, 494
5	Kırmızı	2.45	266,332, 428,595
6	Mavi	1.83	293,380, 470,671
7	Kırmızı	2.98	272,326, 377,510
8	Yeşil	1.76	287,413, 680

Tablo 4. (2E,3E)-3-[(2-{{[1E,2E) -2- (hidroksiimino) -1-metilpropiliden]amino}fenil) imino butan-2-on oksimin (3), bakır(II) ve nikel (II) komplekslerinin (4,5,6,7,8) titreşim (IR) frekansları (cm^{-1})

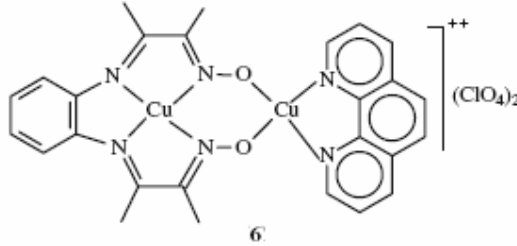
Bileşik	(O-H)	(C=N)	(N-O)	(ClO ₄)	(NO ₃)	(O-H...H)
3	3180	1629	1357	-	-	-
				1086		
4	3466 br	1618	1363	935	-	1651
				626		
5	3460 br	1571	1367	-	1239	1786
					1100	
				1102		
6	3368 br	1586	1347	1089	-	-
				626		
7	3475	1570	1372	-	1239	-
					1099	
				1120		
8	3480	1629	-	1067	-	-
				615		



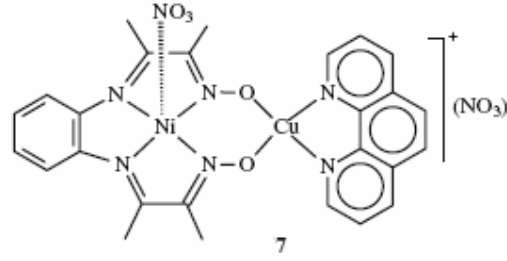
Şekil 16. (2E,3E)-3-[(2-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino}fenil) imino butan-2-on oksimin mononükleer Cu(II) kompleksinin önerilen yapısı



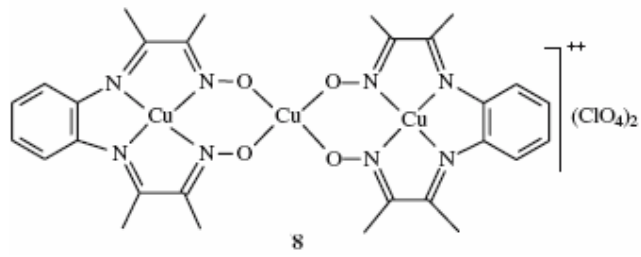
Şekil 17. (2E,3E)-3-[(2-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino}fenil) imino butan-2-on oksimin mononükleer Ni(II) kompleksinin önerilen yapısı



Şekil 18. (2E,3E)-3-[(2-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino}fenil) imino butan-2-on oksimin dinükleer Cu(II) kompleksinin önerilen yapısı



Şekil 19. (2E,3E)-3-[(2-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino}fenil) imino butan-2-on oksimin hetero dinükleer Ni(II)-Cu(II) kompleksinin önerilen yapısı



Şekil 20. (2E,3E)-3-[(2-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden]amino}fenil) imino butan-2-on oksimin trinükleer Cu(II) kompleksinin önerilen yapısı

4. TARTIŞMA

(2E,3E)-3-[(2-[(1E,2E)-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden] amino) fenil] imino] butan-2-one oksim, (H₂Phmdo) (**3**) bileşiği 2,3-butadienmonoksim(**2**) ile 1,2-fenilendiaminin (**1**) EtOH deki reaksiyonu ile hazırlandı. H₂Phmdo'nun yapısı Tablo 1-3 de ¹H-n.m.r. ve ¹³C-n.m.r. IR manyetik moment Uv-Vis spektroskopik verileri ile yapısı aydınlatıldı.

Bileşiğin önerilen yapısındaki N₄ bölümü metal iyonları ile kare düzlem geometri vermek için uygundur. Bu koordinasyon şekli Ni(NO₃)₂.6H₂O 'ın ve ligandın EtOH içindeki reaksiyonları ile bire bir oranında oktahedral kompleks vermesini sağladı. Bakır kompleksi ise dioksim ligandının bakır(II) tuzu ile EtOH'da karıştırılması ile hazırlandı.

Ligandın DMSO-d₆' da hazırlanan çözeltisi ile alınan ¹H-n.m.r. spektrumunun sinyalleri Tablo 2 de gösterildi. Bu spektrumdaki 1.95 (6H)' deki siglet CH₃-4 protonlarına, 2.68 (6H)' deki singlet CH₃-1 protonlarına, 7.74-7.94'deki AA'BB' sistemi ise C-6, C-7 deki aromatik protonların ve 11.4 deki singlet oksim OH protonlarının varlığını açıkça göstermektedir. H₂Phmdo 'un DMSO-d₆ çözeltisi ile alınan ¹H-n.m.r. spektrum verileri önerilen yapının doğruluğunu açıkça göstermektedir. Ayrıca 11.4 ppm deki numuneye sinyal D₂O ilave edildikten sonra gözlenemedi. Bu durum ise döteryum ile yer değiştirebilen -OH protonlarının varlığını doğrulamaktadır. 11.4 ppm de gözlenen oksim sinyallerinin tek bir singlet olması ve kimyasal kayma değerleri oksim gruplarının *E,E* formunda olduğunu göstermektedir [33–34]. ¹H-n.m.r. spektrumlarındaki sinyallerin integral değerleri de incelendiğinde beklenen proton dağılımları gözlemlendi. 1.95 ppm deki sinyal 6H' a, 2.68 ppm deki sinyal 6H' a, 7.74 ppm deki sinyal 2H' a, 7.94 ppm deki sinyal 2H' a ve 11.4 ppm deki sinyal ise 2H' karşılık gelmektedir. ¹³C- spektrumunda yedi adet sinyal gözlenmiştir ki bu da yapı için beklenen bir durumdur. Bu sonuçlarda yapıyı doğrulamakta olup ¹³C- rezonans değerleri Tablo 2 de verilmiştir.

Kütle spektrumunda m/z 276 [M+2]⁺, sinyali gözlenmiştir. Bu sinyal değeri de moleküler iyonun ve ligandın (H₂Phmdo) (**3**) oluştuğunu göstermektedir. (m/z, ESI) 542 [M+4]⁺ sinyali mononükleer Cu(II) (**4**), 455 [M-2]⁺ deki sinyal mononükleer Ni(II) (**5**), 784 [M+5]⁺ deki sinyal homodinükleer Cu(II) (**6**), 699 [M+1]⁺ deki sinyal heterodinükleer Ni(II)–Cu(II) (**7**), ve 939 [M+5]⁺ deki sinyal homotrinükleer Cu(II) (**8**)' in oluştuğunu göstermektedir. Cu(II) kompleksinin (**4**), moleküler iyon piki komplekste bir mol ligand

molekülünün, bir mol bakırın ve bir mol perklorat iyonunun olduğunu göstermektedir. Ni(II) kompleksinin (5), moleküler iyon piki komplekste bir mol ligand molekülünün, bir mol nikelin ve iki mol nitrat iyonunun olduğunu göstermektedir. Homodinükleer bakır kompleksinin (6) moleküler iyon piki komplekste bir mol ligand molekülünün, iki mol bakırın, iki mol perklorat iyonunun ve bir mol de 1,10-fenantrolin molekülünün olduğunu göstermektedir. Heterodinükleer Ni(II)-Cu(II) kompleksinin (7) moleküler iyon piki komplekste bir mol ligand, bir mol nikel, bir mol bakır, iki mol nitrat iyonu ve bir mol de 1,10-fenantrolin varlığını göstermektedir. Homotrinükleer Cu(II) kompleksinin (8) moleküler iyon piki molekülde iki mol ligandın, üç mol bakırın ve iki mol perklorat iyonunun varlığını göstermektedir.

IR spektrumlarındaki piklerde önerilen yapıların doğruluğunu destekler niteliktedir. Dioksimin (3) 3180 cm^{-1} deki piki yapıdaki -O-H bandını göstermektedir. Kompleks (4)'ün spektrumunda 1086 cm^{-1} deki yaygın bandı, 935 cm^{-1} deki zayıf bandı ve 626 cm^{-1} deki keskin bandı perklorat iyonunun tipik karakteristik iyonlarını [35], 1651 cm^{-1} deki pik de intramoleküler hidrojen bağı göstermektedir [35]. Kompleks (5)'in spektrumundaki 1786 cm^{-1} deki yaygın band intramoleküler hidrojen bandını [37], 1571 , 1239 ve 1100 cm^{-1} deki pikler $\nu(\text{N=O})$, $\nu_{\text{asim}}(\text{NO}_2)$ ve $\nu_{\text{sym}}(\text{NO}_2)$ koordine nitrat iyonunu göstermektedir. Ayrıca spektrumda 1367 cm^{-1} de karakteristik nitrat iyon piki de gözlenmektedir[38]. Bu bilgiler kompleks (5)'de hem koordine bağlı hem de iyonik bağlı nitrat iyonu olduğunu göstermektedir. H_2Phmdo 'nun NO gerilim titreşimleri 1357 cm^{-1} de orta şiddette bir pik gözlenmiştir [39]. 1629 cm^{-1} deki imin keskin bandı ve 1466 cm^{-1} deki oksim N-O piki komplekslerdeki (4-5) gerilim titreşim frekanslarına karşılık gelmektedir. Oksim ligandının metal iyonları ile koordinasyonundan sonra titreşim frekanslarında düşük frekanslara doğru kaymalar gözlenmiştir. Serbest oksim ligandında -O-H gerilme titreşim bandının gözlenememesi, buna karşılık mononükleer bakır(II) kompleksinde 1651 cm^{-1} de ve mononükleer nikel(II) kompleksinde 1786 cm^{-1} de gözlenen bantlar oksim oksijen atomları arasında molekül içi hidrojen bağlarının oluştuğunu göstermektedir [40-42]. Bütün bu veriler Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının, oksim ligandının donör atomları olan N_4 sistemi ile koordinasyona girdiğinin bir delili olarak gösterilebilir ve IR verileri ile önerilen yapılar uyumaktadır denilebilir [39].

Kompleks (6)'nın IR spektrumunda gözlenen 1089 cm^{-1} deki şiddetli bant, 852 cm^{-1} deki zayıf bant ve 626 cm^{-1} deki keskin bant iyonik perkloratın karakteristik özelliğidir [35]. Kompleks (7)'nin spektrumundaki 1570 , 1239 ve 1099 cm^{-1} deki pikler $\nu(\text{N=O})$,

$v_{\text{asim}}(\text{NO}_2)$ ve $v_{\text{sym}}(\text{NO}_2)$ koordine nitrat iyonunu göstermektedir. Ayrıca 1372 cm^{-1} deki pik bu yapıda da iyonik bağlı nitrat iyonu olduğunu göstermektedir [38]. Kompleks (8)'in IR spektrumunda 1651 cm^{-1} de intramoleküler H bağı ve $1120, 1067$ ve 615 cm^{-1} de olmak üzere iyonik perkloratın karakteristik pikleri gözükmemektedir [35].

Oda sıcaklığında bulunan bütün kompleksler için manyetik momentler normal değerler olarak gözlenmiştir. Elde edilen değerler Tablo 3 de verilmiştir. Cu(II) kompleksi (4) için manyetik moment yaklaşık 1.70 Bor magnetonu cinsinden bulunmuş olup bu değer çiftlenmemiş bir elektronun varlığını gösterir. Bu durumda mononükleer Cu(II) kompleksi karedüzlem geometriye sahip olabileceğini gösterebilir [37]. Ni(II) komplekslerinin (5-7) yaklaşık 2.45-2.98 B.M. bu yapıların oktahedral olduğunu açıkça göstermektedir [43]. Dinükleer Cu(II) kompleksinin (6) yaklaşık 1.83 B.M. ve trinükleer Cu(II) kompleksinin (8) yaklaşık 1.76 B.M olarak ölçüldü.

Ligand ve kompleksler Uv-Vis spektrum için DMF' de çözüldü. Absorbsiyon bandları Tablo 3' de verildi. H_2Phmdo ligandının sinyali yaklaşık 300 nm dedir ve bu değer C=N grubundaki p-p* geçişlerine karşılık gelir. Bütün komplekslerin d-d geçişleri 500-680 nm arasında gözlendi.

H_2Phmdo ' nun ve Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının H_2Phmdo ile yaptığı komplekslerin önerilen yapıları, yapılan spektroskopik çalışmalar ile uyuşmaktadır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen ((2E,3E)-3-[(2-([1E,2E]-2-(hidroksiimino)-1-metilpropiliden] amino}fenil) imino butan-2-on oksimin (H₂Phmdo) (**3**) ve bu ligandın mononükleer Cu(II) ve mono nükleer Ni(II), di ve tri homo ve heteronükleer Cu(II)-Ni(II) kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır, elde edilen sonuçlar Uluslararası bir dergide yayımlanmıştır[44].

Son yıllarda aktif bölgelerinde metal iyonları içeren proteinler biyosistemlerdeki fonksiyonları açısından oldukça ilgi çekmişlerdir. En detaylı incelenmiş bakır proteinleri olan hemosiyanin ve tirozinaz sırasıyla oksijen taşınmasında ve tirozinin oksidasyonu için O₂ 'i aktive etmede rol oynamaktadırlar. Bu nedenle oksijen taşıyan proteinlere model olabilecek veya yerine geçebilecek (moleküler mimik) bakır komplekslerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Lineer ligandlarla hazırlanan birçok dinükleer kompleksin oksijen taşınması gibi fonksiyonları araştırılmıştır. Homodinükleer bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonuna da özel bir ilgi gösterilmektedir [45]. Bu kompleksler sadece bir enzim mimiği değil aynı zamanda moleküler mıknatıs özelliğe de sahiptirler.

Bakır içeren bazı redoks aktif koordinasyon komplekslerinin nükleik asitler üzerine etkileri de bilinmektedir. Bu nükleaz mimikleri fizyolojik pH ve sıcaklık altında metalin de görev aldığı bir işlem ile DNA'nın kesilmesine sebep olur ve bu komplekslerin aktiviteleri DNA ile zayıf veya kuvvetli etkileşimlerine bağlıdır. Bis-(1,10-fenantrolin)-bakır iyon kompleksi DNA sarmalında gevşemeyi sağlayan ilk koordinasyon kompleksidir ve takiben demir-EDTA türevlerinin, çeşitli metaloporfirinlerin, cis-diaminodikloro platin kompleksleri ve 4,7-difenil-1,10-fenantrolin'in rutenyum kompleksleri de bu tür özellik göstermektedirler [46]. Ayrıca platin komplekslerinin kanser tedavisinde etkin bir şekilde klinik olarak kullanımı anti kanser özellik gösteren yeni metal komplekslerinin dizaynı ve nükleik asitlerle etkileşimlerinin incelenmesine olan ilgiyi daha da artırmıştır. Bu yüzden nükleik asitlerle etkileşen ve zincirleri kesen yeni metal komplekslerinin geliştirilmesi ve DNA ile olan etkileşim mekanizmalarının anlaşılmasının bu komplekslerin moleküler biyoloji, farmakoloji ve gen terapisi gibi farklı amaçlar için kullanımını sağlayacağı aşikârdır [46].

Diğer bir metaloenzim sınıfını da süperoksit dismutazlar (SOD) oluşturur. Bu enzimler biyolojik sistemlerde birçok kendi kendine ve enzimatik oksidasyonlar ile meydana gelen süperoksit radikallerini katalitik olarak temizleme görevini yaparlar. Süperoksit radikal anyonu genelde tahrip edici hastalıklara, kansere ve yaşlanmaya neden olan birçok biyolojik sistemde bulunan toksik bir türdür. Oksijen toksitesine karşı bir koruma sağladığı için bu enzimler solunum hücrelerinin hayatta kalması için gereklidir ve solunum yapan organizmalarda yaygın olarak bulunurlar. Oksijenli solunum yapan organizmalarda süperoksit radikalinin hidrojen peroksit'e dönüşümünü katalizleyen SOD enzimleri aktif merkezinde Fe, Mn veya Cu/Zn gibi geçiş metalleri bulunur.

Proteinlerle etkileşimlerinin bir sonucu olarak nükleik asitler üzerinde gerçekleşen yapısal değişimlerin belirlenmesi protein-DNA komplekslerinin biyolojik fonksiyonlarının ve mekanizmalarının aydınlatılması açısından oldukça önemlidir. Bu moleküler yapıların ve değişikliklerin ortaya konması kristalografik ve/veya NMR analizlerini gerektirebilir [47].

Bu çalışmada tasarlanan ve sentezlenen spektroskopik yöntemlerle yapısı belirlenen mono-, di-, trinükleer Cu(II)ve Ni(II) kompleksleri çeşitli proteinlerde mevcut olan Tip 2 ve Tip 3 türden yapılara örnek teşkil etmektedir. Ancak sentezlenen bu bileşiklerin herhangi bir biyokimyasal fonksiyona sahip olup olmadığı detaylı biyokimyasal çalışmalar sonucunda ortaya konulabilir. Yapılar ile ilgili elde edilen bilgiler spekülatif model olabileceklerini desteklemektedir. Dolayısıyla, bu türden çeşitli metal merkezleri bulunan model bileşiklerin sentezi ve herhangi bir biyolojik fonksiyonu yerine getirebilmeleri, hem yapısı tam olarak bilinmeyen yapıların aydınlatılması ve hem de benzer aktif bölgelerin fonksiyonlarının ortaya konulması açısından son derece önemlidir. Dolayısıyla sentezlenen metal bileşiklerinin çeşitli endüstriyel alanlarda ve tıp alanında kullanılabilir hale getirilmesi durumunda ülkemize sağlayacağı ekonomik ve bilimsel katkılar mümkündür.

KAYNAKLAR

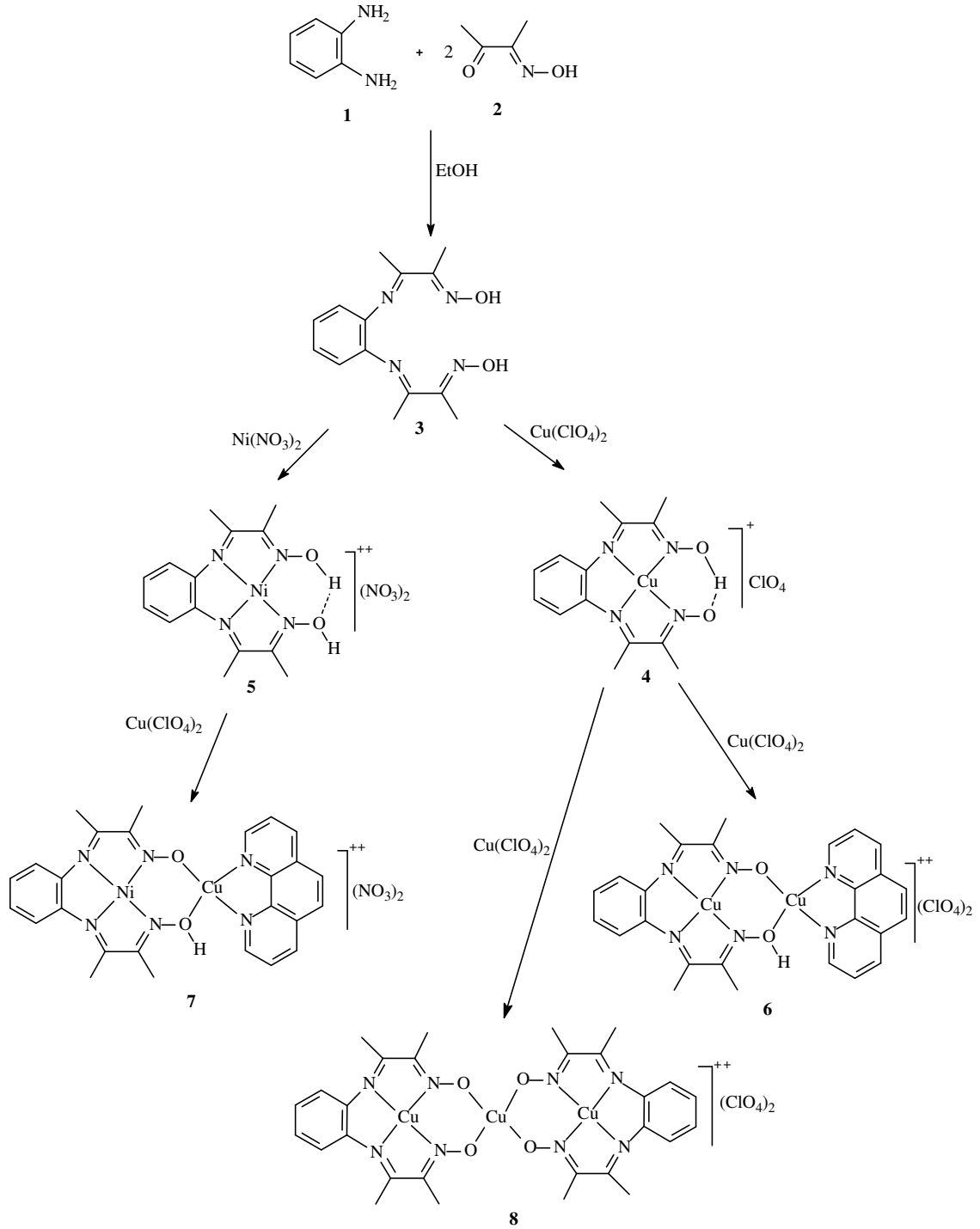
1. Miessler, G.L. ve Tarr, D.A., Inorganic Chemistry, 5, Prentice Hall, New Jersey, 1999.
2. Ölmez, H. ve Yılmaz V.T., Anorganik Kimya Temel Kavramlar, 3, Furkan Kitabevi, 2004.
3. Tunalı, N.K. ve Özkar S., Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara, 1993.
4. Mortimer, C.E., Chemistry, 1, Litton Educational Publishing, London, 1979.
5. Hezar. B., Genel Kimya, 4, Akademi Ltd, Trabzon, 1979.
6. Moody, B., Comperative Inorganic Chemistry; 3, Chapman and Hall, USA, 1991.
7. Cotton, F.A. ve Wilkinson, G., Basic Inorganic Chemistry, 1, John Wiley and Sons USA, 1976.
8. Petrucci, R.H. ve William, S.H., Chemistry, 6, Macmillian Publishing Company USA, 1999.
9. Change, R., Chemistry, 3, Random House, USA, 1988.
10. Liptrot, G.F., Modern Inorganic Chemistry, 1, Scotprint, England, 1983.
11. Ün, R., Metal Kimyası Dersleri, 1, Mürettebiye, İstanbul, 1968.
12. www.kimyaevi.org/elementler/nikel, 16.Nisan.2006.
13. Brockigton, J., ve Stamper, P.J., Inorganic Chemistry for higher education, 1, Longman Inc., New York, 1983.
14. Cotton, F.A. ve Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, 3, Inter Science Publishers, USA, 1972.
15. Kleinberg, J., Argersinger, W.J., ve Griswold, E., Inorganic Chemistry, 1, Heath and Company, USA, 1960.
16. [http.wikipedia.org/wiki/bakır](http://wikipedia.org/wiki/bakır) 15.Mart.2006
17. Dunaj-jurco, M., Ondrejovic, G. ve Melnik M., Mixed-Valans Copper(I)-Copper(II) Compounds: Analysis and Classification of Crystallographic Data, Coord. Chem. Rev., 83, 1-28 1988.

18. Karaböcek, N., Di- Ve Tetranükleer Bakır(I) Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü Trabzon, 2002.
19. Willet, R. D. ve Gatteschi, D., Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems, Kahn, O., Eds, NATO ASI Series, 140, Reidel, Dordrecht, 1985.
20. Halpern, J., Mechanism of Coenzym B12-Dependent Rearrangements, *Science*, 227, 869-875, 1985.
21. Frausto da Silva, J. J. R., Williams, R. J., *The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life*, Oxford University Press, Oxford 1991.
22. Lippard, S. J. ve Berg, J. M., *Principles of Bioinorganic Chemistry*, Kelly, A., University Science Books, USA, 1994.
23. Lagner, A.L., Cantarow and Trumper *Clinical Biochemistry*, Seventh Edition, W.B. Saunders Company, Philadelphia, USA, 1975.
24. Harrop, T.C., Olmstead M.M. ve Mascharak, P.K., Reactions with CO, *Inorganic Chemistry*, 45, 8 (2006) 3424-3436.
25. Serbest, K., Çolak, A., Güner, S., Karaböcek, S. ve Kormalı, F., Copper(II)-Manganese(II) Complexes of 3,3'-(1,3-propanediylimine)bis-3-methyl-2-butanone dioxime with superoxide dismutase-like activity, *TMC*, 26 (2001) 625-629.
26. Luneau, D., Oshio, H., Okawa, H., Koikawa, M. ve Kida, S., Synthesis, Structure, and Magnetism of Binuclear Cu(II)Cu(II), Cu(II)Ni(II), and Ni(II)Ni(II) Complexes Doubly Bridged By Oxymate Groups, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 1990, 2212-2217.
27. Byun, J.C., Han, C.H. ve Kim, K.J., Synthesis and crystal structure of a new polymer built from a cyano nickel(II) oxa-azamacrocyclic complex, *Inorganic Chemistry Communications*, 9 (2006) 171-174.
28. Kaizer, J., Csonka R., Speier, G., Giorgi M. ve R'eglier M., Synthesis, structure and catalase-like activity of new dicopper(II) complexes with henylglyoxylate and benzoate ligands, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 236 (2005) 12-17.
29. Brewer, G., Brewer, C., Butcher R.J. ve Carpenter, E.E., Synthesis and characterization of Cu(II) and Ni(II) complexes of a tripodal ligand containing imidazoles, *Inorganica Chimica Acta*, 359, (2006) 1263-1268.
30. Meyer, F., Demeshko, S., Leibelng, G., Kersting, B., Kaifer, E., ve Pritzkow, H., Structures and Magnetic Properties of Tetranuclear Nickel(ii) Complexes with Unusual m3-1,1,3 Azido Bridges, *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 1518 - 1526.
31. Brown, D.A., Glass W.K., Fitzpatrick, N.J., Kemp, T.J., Errington, W., Müller-Bunz, H., Hussein A.J. ve Nimir, H., Mononuclear and dinuclear model hydrolases of nickel and cobalt, *Inorganica Chimica Acta* 358 (2005) 2755-2762.

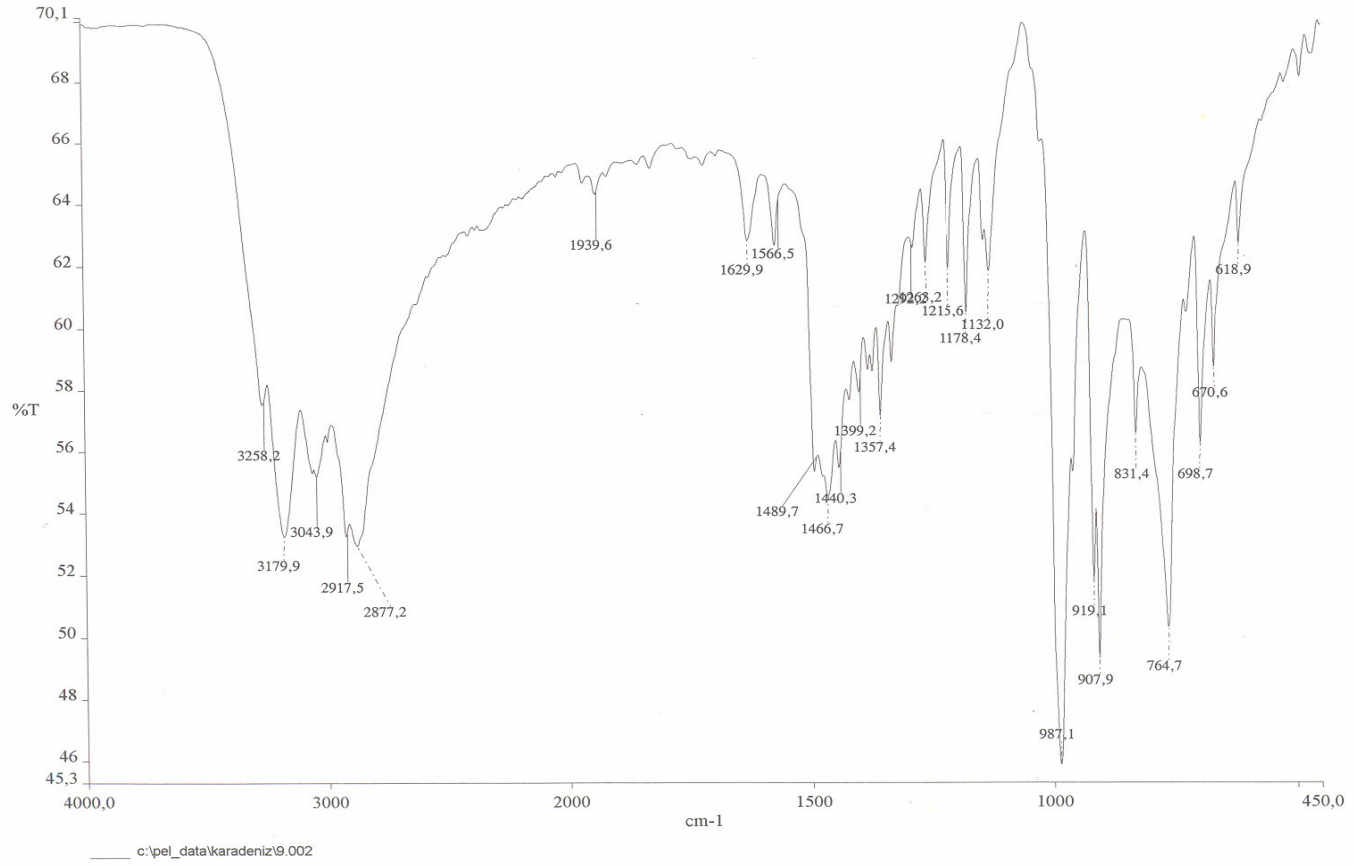
32. Oskay, E., Denel Organik Kimya, Hacettepe Üni., Ankara, Pergamon Press Ltd., Purification of Laboratory Chemicals, New York, USA, 1979.
33. Birkelbach, F., Winter, M., Floerke, U., Haupt, H.J., Butzlaff, C., Lengen, M., Bill, E., Trautwein, A.X., Wieghardt, K. VEChaudhuri P., Exchange Coupling in Homo- and Heterodinuclear Complexes CuIIM [M = Cr(III), Mn(III), Mn(II), Fe(III), Co(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)]. Synthesis, Structures, and Spectroscopic Properties, Inorg. Chem 33, 18 (1994) 3990-4001.
34. Ramadan, A. M., ve El-Naggar, M. M., Synthesis, characterization and demonstration of superoxide dismutase-like activity of copper(II) chloride, bromide, nitrate, thiocyanate, sulphate, and perchlorate complexes with 2-methyl-amino pyridine, J. Inorg. Biochem, 63 (1996)143-153.
35. Rosenthal, M.R., T. Chem. Edu., 50 (1973) 331.
36. Serbest, K., Karaböcek, S., Değirmencioğlu, İ., Güner, S. ve Kormali, F., Mono-, di- and trinuclear copper(II) dioxime complexes; 3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methylpropylideneamino)ethylamino]ethylimino}butan-2-one oxime, TMC, 26 (2001) 375-379.
37. Tang, J.K., Si, S.F., Gao, E., Liao, D.Z., Jiang, Z.H., ve Yan, S.P., Heterobinuclear copper(II)–nickel(II) complexes of macrocyclic oxamide with diamines and tetraazacyclam as blocking ligands: synthesis, crystal structure and magnetic properties, Inorg. Chim. Acta, 332 (2002) 146-152.
38. Iskander, M.F., Khalil, T.E., Werner, R., Haase, W., Svoboda, I., ve Fuess, H., Synthesis, reactivity and magnetochemical studies on copper(II) complexes derived from N-salicylidenearylhydrazines. X-ray structure of [mononitratoOO(-1)(N-salicylideneatobenzoylhydrazine)ONO(-1)]copper(II) monohydrate, Polyhedron, 19 (2000) 949-958.
39. Blinc, R., ve Hadzi, D., J. Chem. Soc. A (1958) 4356.
40. Karaböcek, S. ve Karaböcek, N., A new binucleating macrocycle incorporating exocyclic oxime groups and its polynuclear complexes, TMC, 23 (1998) 29-32.
41. Altink, R., van Arkel, B., van der Baan, J.L., Balt, S., de Bolster, M.V.G., van Delft, R.J., Klumpp, G.W., de Koning H., ve Van den Winkel, Y., Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 113 (1994) 329.
42. Ramanujam, V.V. ve Alexander, V., Inorg. Chim. Acta, 26 (1987) 3124.
43. Ismaiel, A.A.A., Baraka, R.M., ve Namsan S.M., Template synthesis and characterization of mono, and homobi-nucleating mixed dithiatetraazamacrocyclic complexes, Polyhedron, 20 (2001) 455-459.

44. Karaböcek, S., Karaböcek, N., ve Armutcu, A., Synthesis and structural studies of 2-(hydroxyimino)-1-methylpropylideneaminophenyliminobutan-2-one oxime, ligand and its complexes with Cu(II) and Ni(II), Transition Metal Chemistry, 31 (2006) 459-464.
45. Chand, D. K., Schneider, H.-J., Aguilar, J. A., Escarti, F., Garcia-Espana, E. ve Luis, S. V., Copper Complexes of Polyaza[n]cyclophanes and Their Interaction with DNA and RNA, Inorg. Chim. Acta, 316 (2000)71-78.
46. McGhee, J. D. ve von Hippel, P. H., Theoretical Aspects of DNA-Protein Interaction: Co-operative and Non-co-operative Binding of Large Ligands to a One-Dimensional Homogeneous Lattice, J. Mol. Biol., 86 (2000) 469-489.
47. Goodisman, J., Kirk, C., Dabrowiak, J. C., Kinetic Analysis of Drug Cleavage of Closed-Circular DNA, Biophysical Chem., 69 (1997) 249-268.

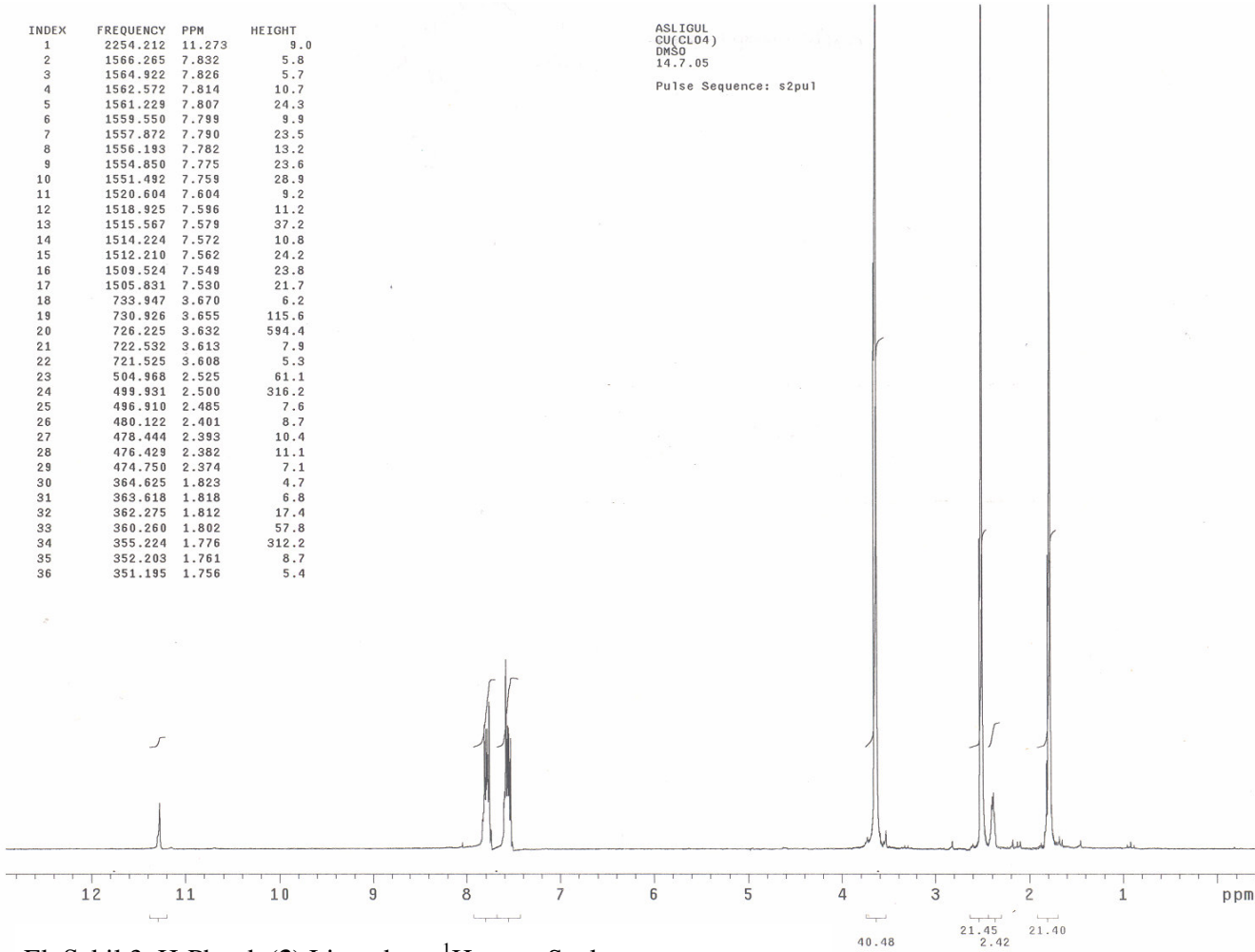
EKLER



Ek Şekil 1. Sentezlenen bileşiklerin reaksiyon şeması

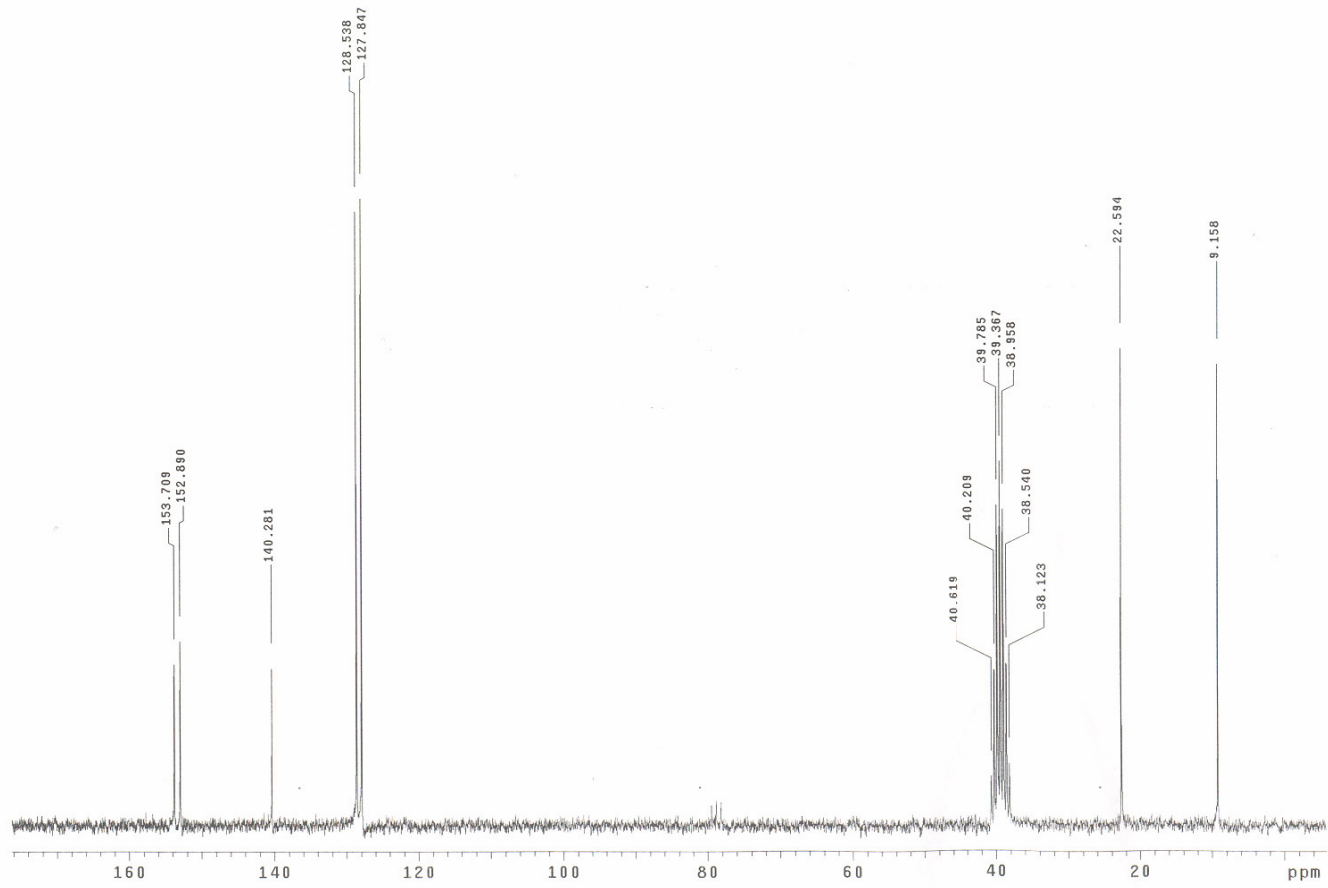


Ek Şekil 2. H₂Phmdo(3) Ligandının IR Spektrumu

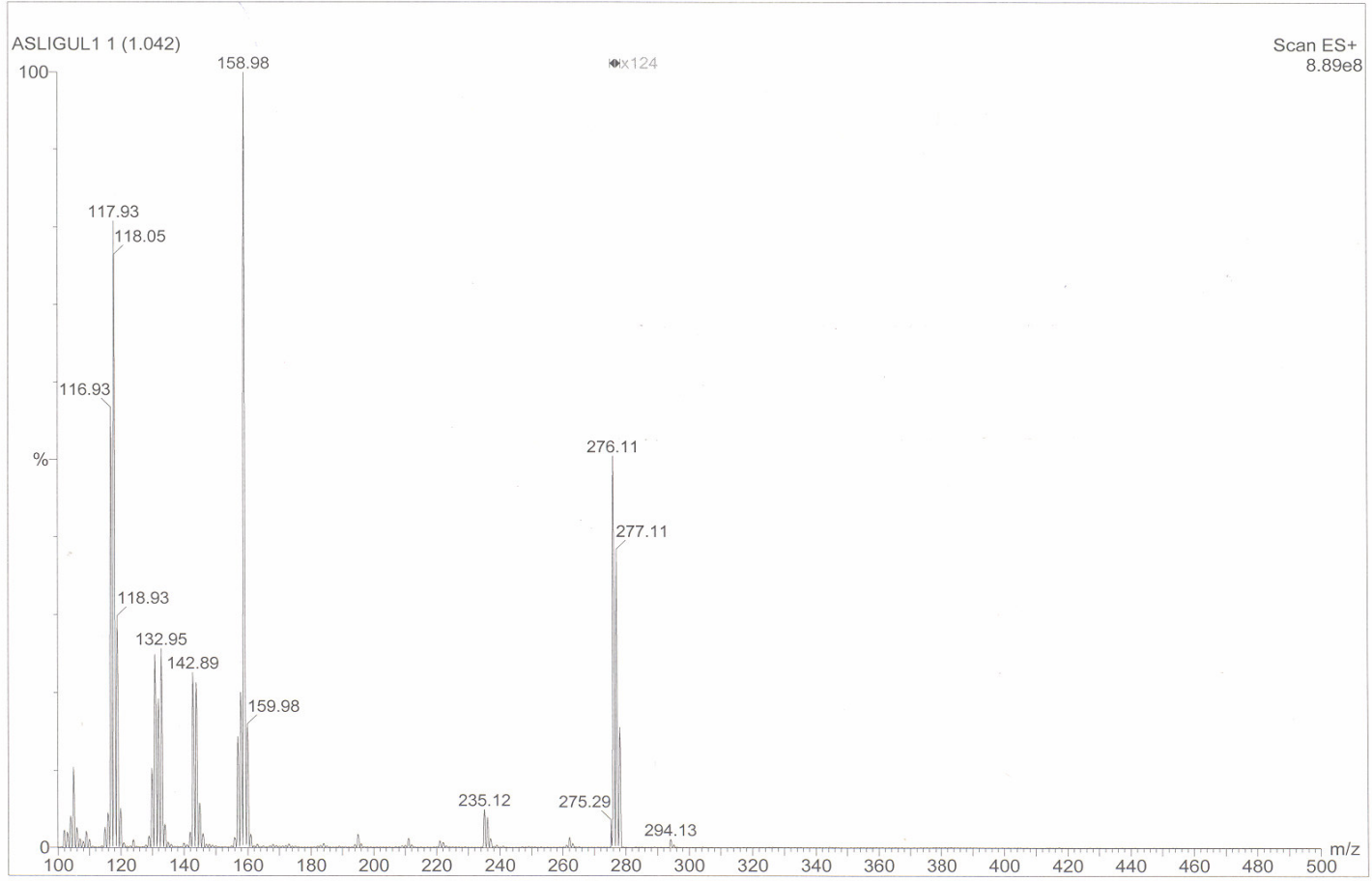


Ek Şekil 3. H₂Phmdo(3) Ligandının ¹Hn.m.r. Spektrumu

ASLIGUL
1
DMSO
30.6.05
Pulse Sequence: s2pu1



Ek Şekil 4. $\text{H}_2\text{Phmdo(3)}$ Ligandının ^{13}C n.m.r. Spektrumu



Ek Şekil 5. H₂Phmdo(3) Ligandının Kütle Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Trabzon'da doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Trabzon'da tamamladı. 2004' de Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden Kimyager Unvanı ile mezun oldu. 2006 yılında, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Dalında Yüksek Lisansa başladı. Yabancı Dili İngilizcedir.