

T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

İMİNOOKSİMLİ SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ VE GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Selma Yıldırım UÇAN

728970

Doktora Tezi

128570

Danışman: Doç. Dr. Bedrettin MERCİMEK

128570

Ağustos, 2002

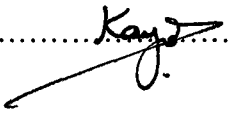
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne;

Bu çalışma jürimiz tarafından KİMYA ANABİLİM DALI'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir

Başkan: Prof. Dr. Gazi İREZ (Muğla Üniversitesi)

.....


Üye: Prof. Dr. Kadriye KAYAKIRILMAZ (Niğde Üniversitesi)

.....



Üye: Prof. Dr. H. İsmet UÇAN (Selçuk Üniversitesi)

.....


Üye: Doç. Dr. Bedrettin MERCİMEK (Muğla Üniversitesi)


.....


Üye: Yrd. Doç. Dr. Ali İhsan PEKACAR (Niğde Üniversitesi)

.....


ONAY:

Bu Tez 29.08/2002 tarihinde Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca Belirlenmiş Olan Yukarıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Uygun Görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun Kararıyla Kabul Edilmiştir.

29/08/2002

Doç. Dr. Aydın TOPÇU
Enstitü Müdürü

ÖZET

İMİNOOKSİMLİ SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ VE GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

UÇAN, Selma Yıldırım

Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Bedrettin MERCİMEK

Agustos, 2002, 110 sayfa

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak 2-asetilnaftalin kullanıldı. 2-Asetilnaftalin sodyum etoksitli ortamda n-bütülnitrit ile nitrozolanarak izonitroso-2-asetilnaftalin elde edildi. İsonitroso-2-asetilnaftalinin farklı aminler (metilamin, benzilamin, 1,2-diamino-propan ve etilendiamin) ile reaksiyonlarından dört yeni ligand; metiliminoisonitroso-2-asetilnaftalin, benziliminoisonitroso-2-asetilnaftalin, 1,2-propilimino-bis(isonitroso-2-asetilnaftalin) ve 1,2-etilimino-bis(isonitroso-2-asetilnaftalin) sentezlendi.

Schiff bazlarının Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) asetat tuzları ile 24 kompleksi sentezlendi. Sentezlenen 28 yeni bileşiğin yapıları; elementel analiz, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis, magnetik susseptibilite ve MS yöntemleriyle aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler : İminooksim, Schiff baz, metal kompleksler,

SUMMARY

SYNTHESIS OF İMİNEOXİME SCHİFF BASES AND İNVESTİGATION OF THEIR TRANSİTION METAL COMPLEXES

UÇAN, Selma Yıldırım

Niğde Üniwersity Graduate School of Natural and Aplied Science

Department of Chemistry

Supervisor : Doç. Dr. Bedrettin MERCİMEK

Agust 2002, 110 pages

In this work 2-acetylnaphthalene was used as a starting material. Isonitroso-2-acetylnaphthalene has been isolated through the nitrosation reaction between 2-acetylnaphthalene and butylnitrite in sodium ethoxide medium. Isonitroso-2-acetylnaphthalene was reacted with different amines (methylamine, benzylamine, 1,2-diaminopropane and 1,2-diaminoethane). As a result of these reactions, four new ligands; methyliminoisonitroso-2-acetylnaphthalene, benzyliminoisonitroso-2-acetylnaphthalene, 1,2-propylimino-bis(isonitroso-2-acetylnaphthalene) and 1,2-ethylimino-bis(isonitroso-2-acetylnaphthalene) were synthesized.

The complexes of Schiff bases were synthesized by Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) acetat salts.

As a conclusion of above work, four different ligands and their complexes were characterized by elementary analysis, IR, ¹H NMR, ¹³C-NMR, MS, UV-Vis ve Magnetic Susceptibility spectroscopy.

Key Words: İmineoxime, Schiff Base, Metal Complexes

ÖNSÖZ

Bu çalışma, danışmanım Doç. Dr. Bedrettin Mercimek'in Niğde Üniversitesi Araştırma Fonundan (NÜAF) sağladığı proje desteği ile Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarların dan yararlanılarak yürütülmüştür.

Donör gruplara sahip ligandların metaller ile oluşturdukları komplekslerin yapı ve özelliklerinin incelenmesi, anorganik, organik, analitik kimyada büyük öneme sahip olup, üzerinde her geçen gün daha çok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmanın amacı yeni iminooksimli schiff baz türevlerini ve geçiş metal komplekslerini sentezlemek ve bazı özelliklerini incelemektir.

Bu çalışmada 2-asetilnaftalin'den çıkılarak, isonitroso-2-asetilnaftalin sentezlendi. İsonitroso-2-asetilnaftalin ile metilamin, benzilamin, 1,2-diaminopropan ve etilendiamin'den dört yeni Schiff bazı ve Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) acetat tuzları ile schiff bazlarının kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen 28 yeni bileşiğin yapıları elementel analiz, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis, Magnetik susseptibilite ve MS yöntemleriyle aydınlatıldı.

Bu çalışma, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulmuştur.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmamın yönetimini kabul eden, konu seçiminde, çalışmaların yönlendirilmesinde, NÜAF'dan proje alınmasında, araştırma laboratuvarı olanaklarının sağlanmasında, tezin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen ve bana her zaman destek olan değerli hocam Doç. Dr. Bedrettin Mercimek'e saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez süresince çalışmalarımın her safhasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm Tez İzleme Komitesi üyesi olan Prof. Dr. H. İsmet UÇAN'a ve Yrd.Doç.Dr.Ali İhsan PEKACAR'a, araştırmam süresince yardımlarını gördüğüm, Prof. Dr. Kadriye KAYAKIRILMAZ'a ve eşim Dr. Mustafa UÇAN'a teşekkür ederim.

Hep yanımda olduklarını bildiğim bütün hocalarıma, mesai arkadaşlarıma ve yaşamım süresince bana her zaman destek olan aileme teşekkür ederim.

Bu araştırmayı FEB 2001 / 022 nolu proje olarak destekleyen N. Ü. Araştırma Fonuna teşekkür ederim.

Arş. Gör. Selma Y. UÇAN

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
SUMMARY	iv
ÖNSÖZ	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
KISALTMA ve SİMGELER	xiii

BÖLÜM-I

GİRİŞ ve ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	1
----------------------------------	---

BÖLÜM-II GENEL BİLGİLER

2.1.Schiff Bazları	6
2.1.1. Schiff bazları ve özellikleri	6
2.1.2. Schiff bazlarının oluşum mekanizması	10
2.1.3. Azometin grubunun geometrik izomeri	10
2.1.4. Schiff bazlarının sentezleri.....	11

2.1.5. Schiff bazlarının metal kompleksleri ve spektroskopik özellikleri	12
2.2. Oksimler	17
2.2.1. Oksimlerin genel özellikleri	18
2.2.2. Oksimlerin eldesi	19
2.2.3. Oksimlerin reaksiyonları	21
2.2.4. Oksimlerin spektroskopik özellikleri	23
2.3. Çalışmanın amacı	24

BÖLÜM-III

MATERYAL-METOT

3.1. Materyal	25
3.1.1. Çalışmada Kullanılan cihazlar	25
3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler	25
3.2. Metot	26
3.2.1. Sentezler	26
3.2.1.1. İzonitrozo-2-asetilnaftalin'in sentezi	26
3.2.1.2. Metilimino izonitrozo-2-asetilnaftalinin sentezi	27
3.2.1.3. HL ¹ 'in Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Hg(II) komplekslerinin sentezi	27
3.2.1.4. Benzilimino izonitrozo-2-asetilnaftalin'in sentezi	28
3.2.1.5. HL ² 'in Ni(II),Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Hg(II) komplekslerinin sentezi	29
3.2.1.6. 1,2-Propilimino-bis(izonitrozo-2-asetilnaftalin)'in sentezi	29
3.2.1.7. H ₂ L ³ 'ün Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Hg(II) komplekslerinin sentezi	30
3.2.1.8. 1,2-Etilimino-bis(izonitrozo-2-asetilnaftalin)'in sentezi	31
3.2.1.9.. H ₂ L ⁴ 'ün Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Hg(II) komplekslerinin sentezi	31
3.2.2. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu	32

3.2.1.8. FTIR spektrumlarının alınması	32
3.2.1.8. ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumlarının alınması	32
3.2.1.8. Kütle spektrumlarının alınması.....	32
3.2.1.8. Elementel analiz sonuçlarının değerlendirilmesi	32

BÖLÜM-IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Erime noktası renk ve verim bulgularının değerlendirilmesi .	33
4.2. Elementel Analiz bulgularının değerlendirilmesi .	33
4.3. FT-IR Spektrum bulgularının değerlendirilmesi .	35
4.4. Magnetik Susseptibilite sonuçlarının değerlendirilmesi	39
4.5. ¹ H-NMR Spektrum bulgularının değerlendirilmesi	40
4.6. ¹³ C-NMR Spektrum bulgularının değerlendirilmesi	44
4.7. Kütle Spektrumlarının (MS) Değerlendirilmesi.....	45
4.8. UV-Vis spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	47
4.9. Ligandlar ve kompleksler için önerilen yapılar.	49
4.9.1. Ligandların yapıları.....	49
4.9.2. Komplekslerin yapıları.....	49

BÖLÜM-V

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

SONUÇLAR	53
ÖNERİLER	56
KAYNAKLAR	57
EKLER	63
I Ligand ve komplekslerin UV-Vis Spektrumları.....	63
II. Ligand ve komplekslerin karakteristik IR Spektrumları.	68

III. Ligand ve komplekslerin ^1H -NMR Spektrumları	82
IV. Ligand ve komplekslerin Kütle Spektrumları.....	88
V. Ligandların ^{13}C -NMR Spektrumları	94
ÖZGEÇMİŞ	97



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Azometin bağına komşu orto pozisyonunda SH grubu bulunduran Komplekslerin yapısı	9
Şekil 2.2. Salisilaldimin'in syn- izomeri	10
Şekil 2.3. Salisilaldoksimin Ni(II) kompleksi	12
Şekil 2.4. Co(II), Mn(II), Fe(II) ve Ni(II)'nin binükleer komplekslerinin yapısı	13
Şekil 2.5. N,N'-bis(salisilaldehit)-o-fenilendiamin Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapısı.....	14
Şekil 2.6. Cu(II) kompleksinin kare düzlem yapısı.....	15
Şekil 2.7. Ni(II) ve Cu(II) heterobimetalik komplekslerinin yapısı	15
Şekil 2.8. 2-Hidroksiimino propiyonik asit	17
Şekil 2.9. syn-Benzaldoksimin geometrik izomerleri	17
Şekil 2.10. vic-Dioksimlerde –OH gruplarının syn-, amphi- ve anti- izomerleri.....	18
Şekil 2.11. syn-, amphi- ve anti- Fenilglioksimlerin erime noktaları ve yapıları.....	18
Şekil 4.1. İzonitrozo-2-asetilnaftalin'in FT-IR spektrumu	36
Şekil 4.2. İzonitrozo-2-asetilnaftalin'in ¹ H-NMR spektrumu	42
Şekil 4.3. İzonitrozo-2-asetilnaftalin'in ¹ C-NMR spektrumu	43
Şekil 4.4. İzonitrozo-2-asetilnaftalin'in MS spektrumu	46
Şekil 4.5. İminooksimli Schiff bazlarının yapısı	49
Şekil 4.6. Ligandların Cu(II) komplekslerinin kare düzlem yapısı	50
Şekil 4.7. Ligandların Ni(II), Cd(II), Zn(II) ve Hg(II) komplekslerinin tetrahedral yapısı	51
Şekil 4.8. Ligandların Co(II) komplekslerinin oktahedral yapısı	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Sentezlenen ligandların ve komplekslerin fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları	35
Çizelge 4.2. Ligandların ve komplekslerin karakteristik FTIR Spektrumları (cm^{-1}) (KBR Pellet) ve Magnetik Susseptibilite değerleri	38
Çizelge 4.3. Ligandların ve komplekslerin CDCl_3 $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları δ (ppm)	40
Çizelge 4.4. Ligandların ve komplekslerin CDCl_3 $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumları δ (ppm) ...	40
Çizelge 4.5. Ligandların ve komplekslerin Kütle Spektrumları	42
Çizelge 4.6. Ligandların ve komplekslerin UV-Vis. Spektrumları	43



KISALTMA ve SİMGELER

DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMF	: Dimetilformamit
CCl₄	: Karbontetraklorür
CHCl₃	: Kloroform
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
L	: Litre
mL	: Mililitre
g	: Gram
FT-IR	: Fourier Transformu İnfrared Spektroskopisi
MS	: Kütle Spektrometresi
Ph	: Fenil
B.M.	: Bohr Magneton

BÖLÜM I

GİRİŞ VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Geçiş metalleri ile farklı donör gruplara sahip ligandların meydana getirdikleri komplekslerin; özellikle makrosiklik bileşiklerin sentezinde ara kademe rolünü oynamaları, ayrıca bazı komplekslerin oluşum mekanizmalarının incelenmesiyle birçok biyokimyasal reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması, bu konu üzerindeki çalışmaların artmasına neden olmaktadır (Bekaroğlu,1972, Tan,1981, Uçan, 1997).

Schiff bazları ve oksimler, sürekli bir yenisi sentezlenen geniş bir kimyasal grup olup başlıca sağlık olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bazı oksimler antibiyotik olarak klinik kullanım alanı bulmuşlardır. Bazıları da organofosforlu ve karbamatlı bileşiklerin yol açtığı zehirlenmelerde atropinle birlikte tedavi amacıyla kullanılmaktadır. Bir oksim çeşidi olan fluoksamin antidepresant olarak psikiyatrik tedavi amacıyla kullanılmaktadır (Şimşek,1998). Schiff bazlarının La(III) ve Eu(III) kompleksleri antitümör etkisi nedeniyle kanser araştırmalarında kullanılmaktadır (Yang ve Ark. 2000).

Kromatografide bazı polimerik Co(II) kompleksleri sabit faz olarak kullanılmıştır (Ersöz ve ark.1993, Ayar ve ve ark, 2002). Fenol grupları içeren makrosiklik Schiff bazları ile geçiş metal iyonlarının sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılması incelenmiştir (Shigeki ve ark. 1993, Shigeki ve ark. 1994).

Schiff bazları karbonil bileşiklerinin primer aminlerle reaksiyonundan elde edilen kondensasyon ürünleridir. Schiff bazları ilk defa 1869 yılında alman kimyager H.Schiff tarafından sentezlenmiştir (Schiff, 1869). Pfeiffer tarafından da ilk kez ligand olarak kullanılmıştır. Bu tarihe kadar ligand olarak sadece küçük moleküller (CN⁻,C₂O₄²⁻,H₂N-NH₂,) bilindiği için böylesine büyük moleküller ilginç birer ligand olarak kabul edilmiş ve pek çok metalle Schiff bazı kompleksleri hazırlanmıştır (Pfeiffer,1932).

Bazı alifatik diaminlerle isonitrosoasetofenonun reaksiyonu sonucu alifatik bis(aminogliksim) ve bis(isonitrosofenilketimin)etan-1,2, bis(isonitrosofenilketimin)-propan-1,3 ligandlarını sentezleyerek bunların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metal kompleksleri incelenmiştir (Deveci ve İrez, 1994)

Fenilendiamin ile salisilaldehit'in kondensasyon reaksiyonu ile meydana gelen Schiff bazının binükleer Cu(II) ve Cd(II), mononükleer Co(II) ve Zn(II) kompleksleri

sentezlenmiştir. Bu komplekslerin Sn(IV) ve Ti(IV) klorür ile reaksiyonları incelenmiştir (Sarıkahya ve Demirhan, 1997).

Rao ve Kumar, 1995 yılında, 2,6-diasetilpiridin(N-benzol)glisilhidrazon Schiff bazını ve La(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III) ve Y(III) metal komplekslerini sentezlemişlerdir (Rao ve Kumar, 1995).

Garnovskii ve arkadaşları, 2-aminopiridine 2-tosilaminobenzaldehitin toluen deki çözeltisi ilave edilerek 2-tosil-amino(2-piridil) anilin Schiff bazını elde etmişlerdir. Schiff baz ile Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Cu(II) metal tuzlarını kullanarak elektrokimyasal yöntemle metal komplekslerini sentezlemişlerdir (Garnovskii ve ark, 1997).

o-Fenilendiaminin sulu çözeltisine 1,1,3,3-tetrametoksiopropan ilave edilerek N,N'-(1,3 propandiylidene)-bis(1,2-benzendiamin) Schiff bazını ve Ni(II) kompleksi sentezlenmiştir (Dolphin ve ark, 1985).

1-Fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolin ve isoniazidin kondensasyonu ile 1-fenil-3-metil-5-hidroksi-4-pirazolil fenil keton isonikotinoil hidrazon Schiff bazı ve Ln(HL)₃.3.5H₂O (Ln(III) = La, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho ve Er) kompleksleri Yang ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Araştırmacılar La ve Eu komplekslerinin antitümör etkisi olduğunu araştırmaları sonucunda saptamışlardır (Yang ve Ark. 2000).

İmin-oksimin Ni(IV) kompleksleri, perkloratlı ortamda pH 4.50-7.00'de Ni(III) imin-oksim komplekslerine indirgenmesi araştırılmıştır (Banerjee ark. 1998).

[N,N'-bis(salisilidin)-2,2'-dimetil-1,3-propandiimin] in türevlerinin Co(II) kompleksleri sentezlenerek, çözünürlükleri ve oksijen adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır (Mathur ve ark. 1998).

Uçan ve arkadaşları, asetofenonun nitrozolanmasıyla izonitrozoasetofenonu sentezlemişlerdir. Bu çalışmada izonitrozoasetofenonun substitue diaminler (1,4-fenilendiamin, 1,1'-bifenil-4,4'-diamin, 1,1'-difenilmetan-4,4'-diamin veya 1,1'-difeniloksi-4,4'-diamin) ile kondensasyonu ile dört dişli Schiff bazları [1,4-fenilimino-bis(fenilasetoksim), 1,1'-bifenil-4,4'-diimino-bis(fenilasetoksim), 1,1'-difenilmetan-4,4'-diimino bis(fenilasetoksim) ve 1,1'-difeniloksi-4,4'-diimino-bis(fenilasetoksim)] elde edilmiştir. Bu Schiff bazları Ni(II) ve Cu(II) ile polimerik kompleks verirken Co(II) ile oktahedral kompleks

verdikleri rapor edilmiştir. Ligand ve komplekslerin yapıları ¹H-NMR, IR spektroskopisi ve elementel analiz metodları ile aydınlatılmıştır (Uçan ve ark.1997)

Bir araştırmada 1,2-etilendiaminin 0 °C de metanol-etanol karışımında siyanojen [(CN)₂] ile reaksiyonu sonucu bis(Δ²-2-imidazolin) sentezlenmiştir. Bis(Δ²-2-imidazolin)'in "siyanojen-di-N-oksid" ile -10 °C de metilen klorür içerisindeki reaksiyonu sonucu "bis(Δ²-2-imidazolin)-5,5'-dioksim" (LH₂) sentezlenmiştir. LH₂'nin Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) kompleksleri hazırlanmıştır. Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin metal-ligand oranı 1:2 ve mononükleer yapıda olmalarına karşılık Cu(II) komplekslerinin metal-ligand oranı 3:2 ve trinükleer yapıda olduğu tespit edilmiştir. Çinko(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinde ise altı üyeli şelatın oluşması sonucu metal-ligand oranı 1:1 olan kompleksler olduğu saptanmıştır. Mononükleer Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin Cu(II) ile reaksiyonu sonucu heterotrinükleer kompleksler elde edilmiştir (Mercimek ve İrez, 1995). Ayrıca başka bir çalışmada; Değişik mikroorganizmaların "in vitro" koşullarında "Bis(Δ²-2-imidazolin)-5,5'-dioksim" (LH₂)'nin Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinin antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir (Uğur ve ark.1999).

Mercimek ve Özler 1999 yılında yaptıkları çalışmada, ditizon ile siyanojen-di-N-oksid reaksiyonu sonucu yeni heterosiklik bir oksim (2,3-hidroksiimino-4-fenil-6-fenilazo-1-tia-4,5-diazasiklohexa-5-dien (H₂L) ve altı kompleks sentezlemişlerdir. H₂L 'nin Ni(II), Co(II) ve Cu(II) komplekslerinde metal-ligand oranının 1:2 ve mononükleer yapıda olduğu tesbit edilmiştir. H₂L'nin Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) ile oluşturduğu [(HL)Cl(H₂O)M] komplekslerde ise altı üyeli şelatın oluşması sonucu metal-ligand oranı 1:1 olan kompleksler olduğu rapor edilmiştir (Mercimek ve Özler, 1999).

Fenilendiamin ile salisilaldehit, 2-hidroksi-1-naftilaldehit ya da o-hidroksiasetofenonun kondensasyon sonucunda oranı 1:2 olan üç tane dört dişli ligand; N,N-bis(salisilaldehit)-o-fenilendiamin, N,N-bis(2-hidroksi-1-naftilaldehit)-o-fenilendiamin ve N,N-bis(o-hidroksiasetofenon)-o-fenilendiamin sentezlenmiştir. Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları ile metal-ligand oranı 1:1 olan kompleksler elde edilmiştir (Mokles ve Elzaher, 2001).

o-Fenilendiamin ve asetoasetanilitin kondensasyonu; Schiff bazı ve Ni(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II) ve VO(II) iyonları ile nötral dört dişli N₂O₂ tipinde kompleksler sentezlenmiştir. Komplekslerin yapısı magnetik süsseptibilite, IR, UV-Vis ve ¹H-NMR ile aydınlatılmıştır. IR, UV-Vis spektrumları, Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin kare

düzlem, VO(II) kare piramit , Mn(II) kompleksinin oktahedral yapıda olduğunu göstermiştir (Raman ve ark.2001).

H₂L (3,14-dimetil-4,7,10,13-tetraazahexadeka-3,13-dien-2, 15-dion dioksimato) ligandı ile Fe(II)' nin perklorat tuzu kullanılarak [Fe(H₂L)](ClO₄)₂ Fe(II) kompleksi Chakravorty tarafından belirtilen metod ile sentezlenmiştir (Chakravorty, 1974). Sentezlenen [Fe(H₂L)](ClO₄)₂ imin-oksim kompleksinin periodat oksidasyonu üzerine kinetik çalışması yapılmıştır (Saha ve ark. 1998).

Tümer ve arkadaşları binükleer dört dişli Schiff bazlarının [N,N'-bis(salisilidin)-1,5-diaminonaftalin, N,N'-bis(3-metoksisalisilidin)-1,5-diaminonaftalin ve N,N'-bis(4-hidroksisalisilidin)-1,5-diaminonaftalin]nin Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerini sentezlenmişlerdir. Araştırmacılar, bu komplekslerin yapılarını; elementel analiz, magnetik süsseptibilite, TG-DTA, IR spektrumları ile karakterize edilmiştir. Schiff bazların N₂O₂ tipinde olan dört dişli ligandları binükleer Cu(II) komplekslerinin geometrik yapısının tetrahedral, binükleer Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin yapısının ise oktahedral geometriye sahip olduklarını bildirmişlerdir (Tümer ve ark. 1996).

Tümer ve arkadaşları 1997 yılında yaptıkları çalışmada, N-(3-hidroksisalisilidin) -3,5-di(ters-bütül)-4-hidroksianilin ve N-(3,4-hidroksi-salisilidin) -3,5-di(ters-bütül)-4-hidroksianilin schiff bazlarının Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerini sentezleyerek. magnetik süsseptibilite, IR, UV, ¹H NMR, ¹³C NMR ve elementel analiz yöntemleri ile komplekslerin yapılarını aydınlatmışlardır. Tüm komplekslerde metal-ligand oranı 1:2 olarak bulunmuş, Co(II) kompleksinin yapısının tetrahedral, Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin ise kare düzlem olduğu saptanmıştır (Tümer ve ark.1997).

Bir araştırmada, 2,4-Pentandion ve 2-aminobenzentiyoinden bir Schiff bazı ile Ni(II) kompleksi [Ni(C₁₁H₁₁NOS)]₂ sentezlenmiştir. Bu Schiff bazının yapısında üç donör atom bulunduğu, 2-(2-merkaptο-fenil)imino-4-pentano üç dişli bir ligand olduğu ve Ni(II) ile üçlü koordinasyon yaptığı bulunmuştur. Kompleksin yapısı IR, ¹H NMR, MS ve elementel analiz sonuçlarına göre açıklanmıştır. Kristal ve molekül yapısı X-ray kristal difraksiyon metoduyla belirlenmiştir. Kompleksin yapısında iki tane Ni(II) iyonunun merkezde NOS₂ tipinde koordinasyona girdiği. Ni(II) kompleksinin kare düzlem yapıda olduğu bulunmuştur (Ancin ve ark. 2001).

Zishen ve arkadaşları, 4-hidroksi salisilaldehit ve L-alaninden oluşan schiff bazının Cu(II), Zn(II) Ni(II) ve Co(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin Ehrlich Ascites Carcinoma virüsüne karşı kanser aktivitesinin oldukça yüksek olduğu fareler üzerinde yapılan deneylerle gözlenmiştir (Zishen ve ark.1990).

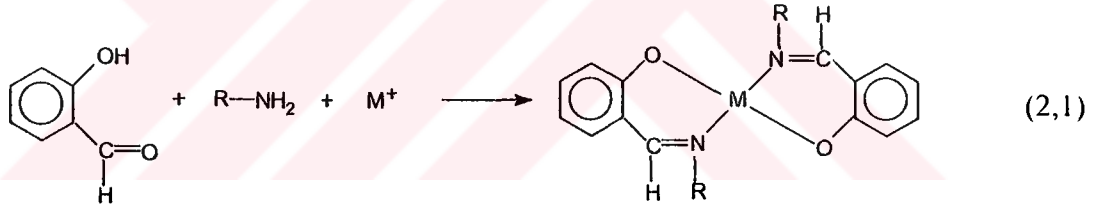


BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

2.1. Schiff Bazları

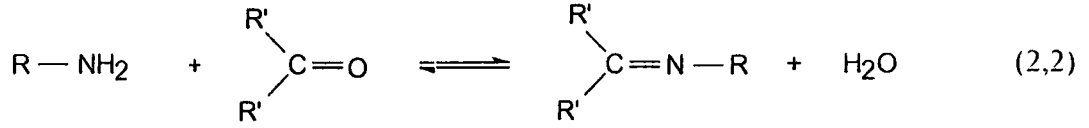
Aldehit ve ketonların uygun reaksiyon şartlarında primer aminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen ve yapılarında karbon-azot çift bağı bulunan bileşiklere "Schiff bazları" denir. Genel olarak yapılarında karbon-azot çift bağı (C=N) bulunan bileşiklere "Azometin yada imin bileşikleri" ve karbon azot çift bağından oluşan fonksiyonel guruba da "Azometin Gurubu" denir. Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiştir (Schiff,1869). 1930 yılında Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır (Pfeiffer,1932). Salisilaldehit ile stokiometrik orandan biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle, alkollü veya sulu-alkollü ortamda, az miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetat varlığında geçiş metalleri ile geri soğutucu altında ısıtılması ile N-alkil salisilaldiminlerin metal kompleksleri ilk kez Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff 1869) Bu tepkimeye ait denklem 2,1 de verilmiştir.



2.1.1. Schiff bazları ve özellikleri

Azometin grubundaki azot atomuna elektron salıcı bir alkil ya da aril grubu bağlandığı takdirde, azometin bileşiğinin kararlılığı (stabilitesi) artmaktadır. Azot atomunda -OH taşıyan oksimler, -NH taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, alkil ya da aril sübstitüentini taşıyan schiff bazlarına göre hidrolize karşı çok daha dayanıklıdır.

Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan, N-alkil veya N-aril sübstitüe imin yapısındaki schiff bazları, hidrolize karşı pek dayanıklı değildir. Özellikle düşük pH'larda denklem 2,2 de gösterildiği gibi kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılır.



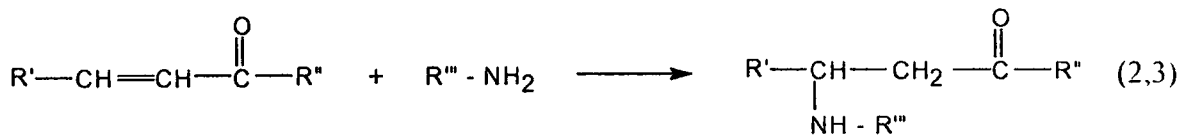
Reaksiyon iki yönlüdür ve denge genel olarak hissedilir bir hızla gerçekleşir. Reaksiyon. azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminlerle (örneğin: hidroksilaminin, semikarbazit veya hidrazinle) yapıldığı takdirde, tam olarak tamamlanır. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek bir verimle izole edilebilir.

Hidrolize yatkın olmaları nedeniyle Schiff bazlarının elde edilmesinde, daha çok susuz ortamda çalışılır. Reaksiyon sonucu meydana gelen su, azeotrop oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken, reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, aldehit ve dialkil ketonlardan schiff bazı sentezinde suyun uzaklaştırılması gerekli olmamaktadır. Buradan diaril ve alkilaril ketiminler hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha az dayanıklıdır ((Pratt, 1961)

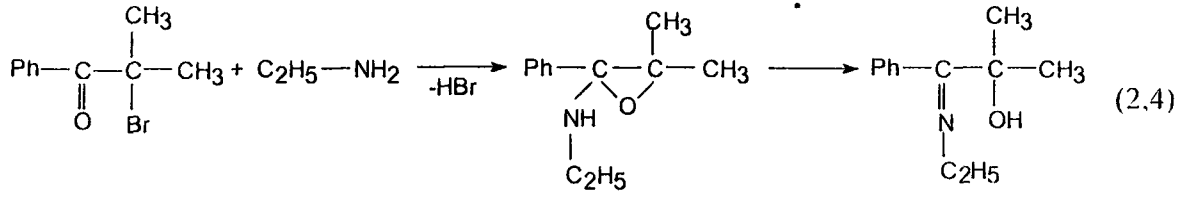
Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondenzasyonunda, para pozisyonunda elektron çekici bir substitüentin aldehitte bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise, reaksiyon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

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

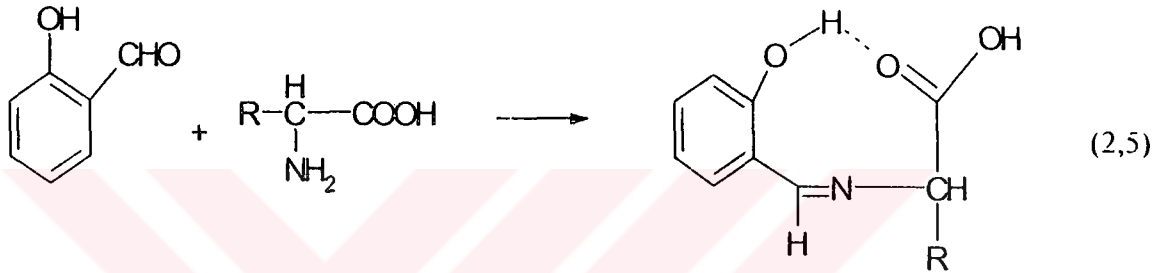
α -, β - Doymamış ketonlar primer aminlerle ve amonyakla azometin bileşiği vermezler. Fakat çift bağa katılma sonucu β -amino ketonları oluşur. (2,3)



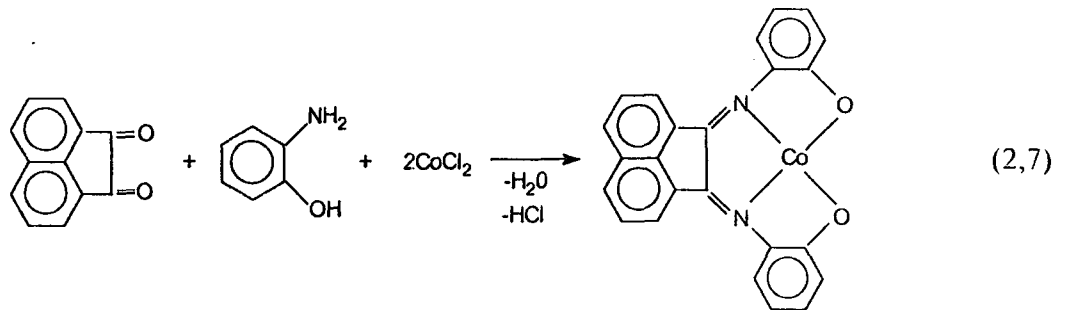
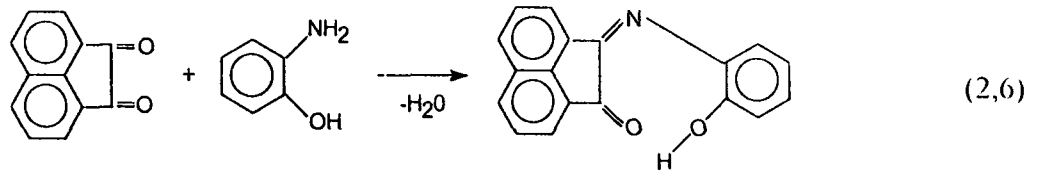
α -Bromoketonlar alkil aminlerle tepkimeye girdiğinde α -hidroksi iminleri verir. Reaksiyon ara ürünü olarak epoksitler oluşur (Stevens,1963) (2,4).



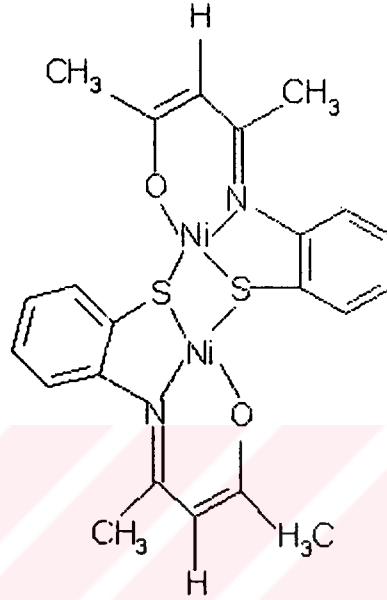
α -Amino asitlerin o-hidroksi benzaldehit veya benzer aldehitlerle verdikleri schiff bazları şelat bağları nedeniyle kararlı olduğundan, sentezlenebilmektedir (Gerngross,1963) (2,5).



Bir α -Diketon olan asenaftakinonun metanollü çözeltisinde o-aminofenol ile doğrudan reaksiyona girdiğinde karbonil gruplarından sadece birinin o-aminofenolle azometin bağı oluşturduğu denklem 2,6 de gösterilmiştir. Aynı reaksiyon Co^{2+} ve UO_2^{2+} iyonları varlığında gerçekleştirildiğinde ise, metal iyonlarının yönlendirici etkisi nedeni ile asenaftakinon daki her iki karbonil grubunun azometin bağına dönüştüğü görülmüştür (Bıçak 1980) (2,7).



Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılır. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranır. Ligandın yapısında azometin bağına komşu orto konumunda OH, SH gibi gruplar varsa bunlar metalle birlikte altılı halka oluşturdukları için dayanıklı kompleksler meydana gelir (Ancin ve ark. 2002) (Şekil 2.1.).



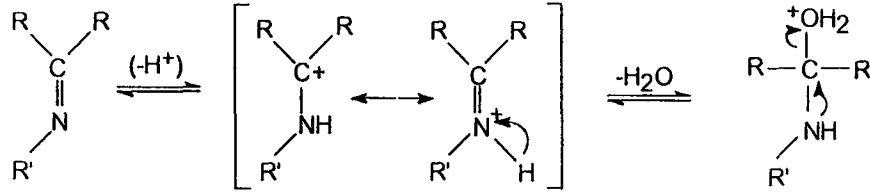
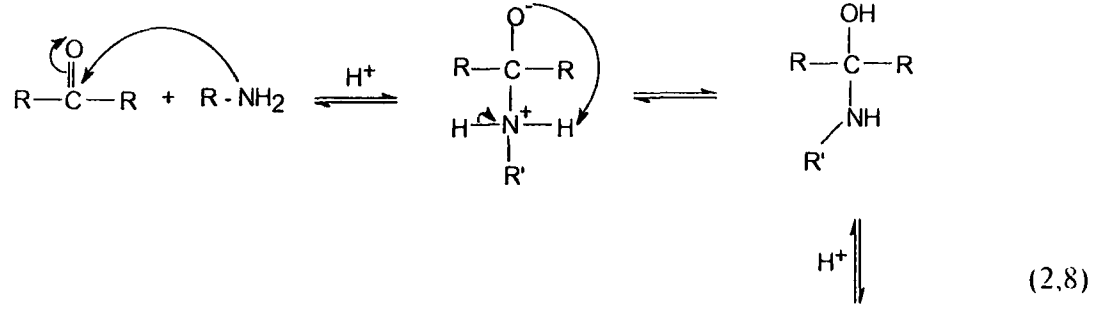
Şekil 2.1. Azometin bağına komşu orto konumunda SH grubu bulunduran komplekslerin yapısı

2.1.2. Schiff bazlarının oluşum mekanizması

Schiff bazlarının oluşum mekanizması; ilk basamakta nükleofilik özelliğe sahip olan amin asidik ortamda, karbonil grubuna katılır. Daha sonra azot bir proton kaybederken oksijene bir proton bağlanır, protonlaşmış -OH grubu su olarak ayrılır. Denklem 2,8. İmin oluşumu pH'a bağımlı bir tepkimedir. pH<3 olduğunda aminin tuzu oluşacağından serbest amin derişimi ihmal edilecek kadar düşer. Bu durumda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve bu basamak tepkime mekanizmasında hız belirleyen basamak olur.

Asitliğin azalmasına karşılık birinci basamak daha hızlı ikinci basamak ise daha yavaş yürür. En uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki (pH 3-4 arası) pH tır. Bu pH nükleofilik katılma tepkimesini başlatmak ve yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşmesi için yeterlidir (Uyar, 1988).

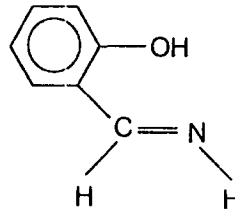
Nükleofilik katılma:



Bu mekanizma, hidrazonların, semikarbozonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir. Aralarındaki fark schiff bazlarının hidrolize yatkın olmaları yani dehidrasyon kademesinin hız belirleyen basamak olarak ortaya çıkmasıdır.

2.1.3. Azometin grubunun geometrik izomeri

Aldiminlerde, *syn*- izomeri, C=N çift bağı çevresindeki hidrojen ve azota bağlı substitüentün çift bağ düzleminin aynı tarafında olması halinde kullanılır (Şekil 2.2).



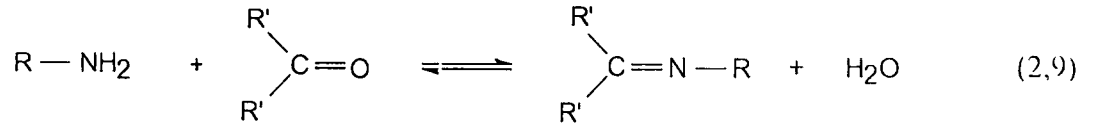
Şekil 2.2. Salisilaldimin'in *syn*- izomeri

C=N bağı etrafındaki dönmenin C=C bağına göre daha kolay olması stereoizomerlerin birbirlerine dönüşebilmesini sağlar. Bunun nedeni ise karbona göre daha elektronegatif olan azot atomunun azometin bağında bir polarizasyona yol açmasıdır. Eğer azometin grubundaki N atomunda elektron salıcı bir grup varsa, (oksimler ve hidrazonlarda olduğu gibi) elektronegatif grubun N atomunun negatif yüklerini karbona doğru itmesi polarizasyonun azalmasına ve kovalent çift bağ karakterinin artmasına neden olur. Yani

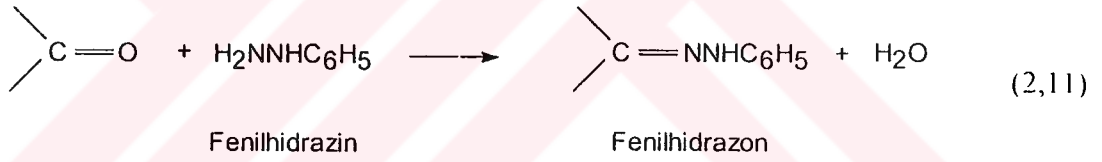
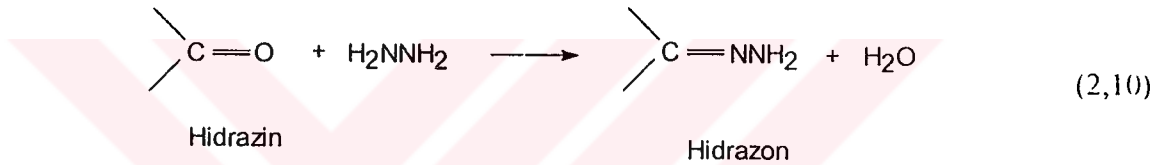
azot atomunda elektron salıcı bir grubun bulunması azometin bağı (C=N) etrafındaki dönmei zorlaştırır (Bıçak, 1980).

2.1.4. Schiff bazlarının sentezleri

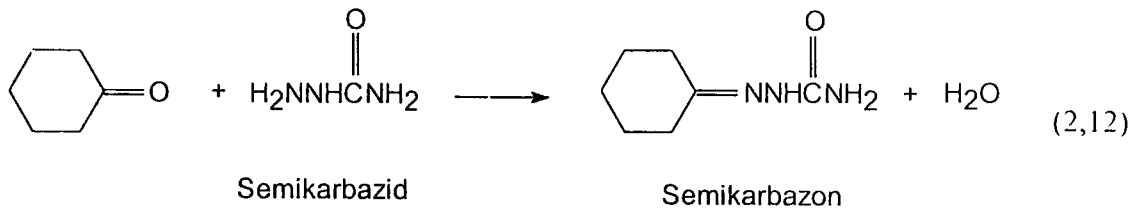
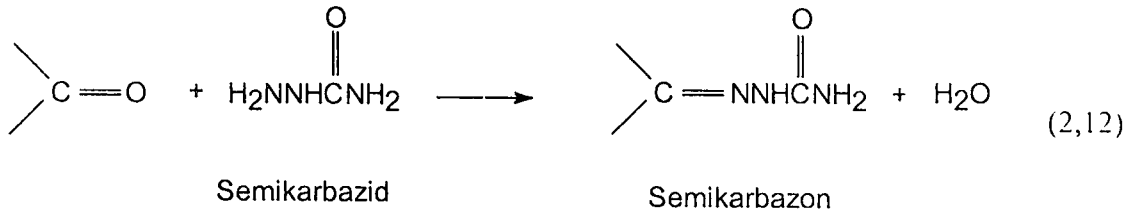
a) Aldehit ve ketonların primer aminler ile reaksiyonları,denklem 2,9 verilmiştir.



b) Aldehit ve ketonların hidrazin ve fenilhidrazin ile reaksiyonları denklem 2,10 ve 2,11 verilmiştir.



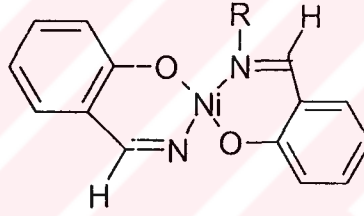
c) Aldehit ve ketonların semikarbazit ile reaksiyonları denklem 2,12 ve 2,13 verilmiştir.



2.1.5. Schiff bazlarının metal kompleksleri ve spektroskopik özellikleri

Azometin bağındaki azot atomunun çiftleşmemiş bir çift elektron (bağ yapmamış veya ortaklaşmamış elektron çifti) taşıması, bu grubun elektron verici olmasına, yani bazik karakterde olmasına neden olur. Böylece Lewis bazı durumundaki azometin grubu çiftleşmemiş bir çift elektronunu metale vererek koordinasyon bileşikleri oluşturur.

Azometin grubunun bazik olması, çiftleşmemiş elektronların metal iyonları ile koordinasyon yaparak kararlı kompleksler oluşturması için yeterli değildir. Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesi için molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (örneğin: fenolik OH grubu gibi) bulunmalıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı kararlı şelat halkaları ortaya çıkar. Bunlara en iyi örnek salisilaldoksim kompleksleridir (Demirhan,1997). Bu kompleksler suda çok az çözünür. (Şekil 2.3.).



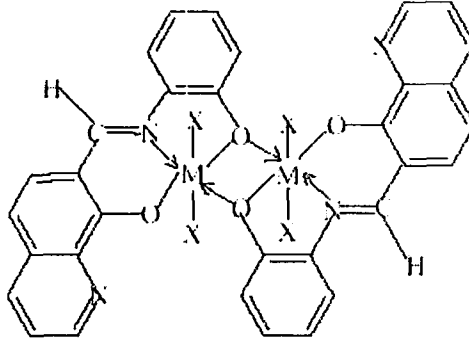
Şekil.2.3. Salisilaldoksim'in Ni(II) kompleksi

Bu tür bileşiklerin iki değerlikli metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin yapıları karedüzlem veya tetrahedraldir. Bu yalnızca metal iyonunun karakterine değil, aynı zamanda azot atomundaki substitüentlerin karakterlerine de bağlıdır.

Bu komplekslerin yapılarının aydınlatılması için en iyi metod magnetik susseptibilitesinin ölçümüdür. Ni^{2+} , Pd^{2+} ve Pt^{2+} iyonları d orbitallerinde 8 elektrona sahiptirler (Ni^{2+} : $[Ar] 3d^8 4s^0 4p^0$). Bu iyonların dördü koordinasyon yapmaları için iki ayrı olasılık vardır. Bu iyonlar eğer dsp^2 hibrit orbitalleri ile koordinasyona girerse, böyle bir kompleks kare düzlem yapıda ve diyamagnetik olacaktır. İyonlar sp^3 hibrit orbitalleri ile koordinasyona girdiğinde tetrahedral yapıda ve paramagnetik bir kompleks oluşur (Bıçak, 1980).

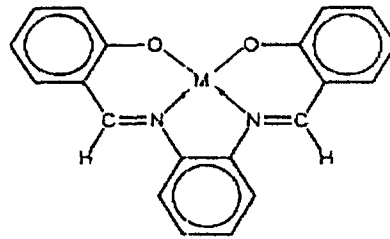
Kobalt atomu nikel atomundan bir eksik elektrona sahiptir ve dsp^2 hibrit orbitalleriyle bağ yapan Co(II) iyonunun kompleksleri karedüzlem yapıda ve bir tane çiftleşmemiş elektron taşıdıklarından, paramagnetiktir. Kobalt(II) nin sp^3 hibrit orbitalleri ile oluşturduğu tetrahedral yapıdaki komplekslerde ise üç tane çiftleşmemiş paralel spinli elektron

bulunduğu için paramagnetiktir. Kobalt(III)'ün d^2sp^3 hibrit orbitalleri ile bağ yaparak oluşturduğu oktahedral komplekslerde ise çiftleşmemiş elektron yoktur. Oktahedral yapıdaki Co(III) kompleksleri diamagnetiktir. 7-Formil-8-hidroksikinolinin 2-amainofenol ile sentezlenen Schiff bazının Co(II), Mn(II), Fe(III) ve Ni(II) kompleksleri oktahedral yapılara Şekil 2.4. örnek olarak verilebilir (El-Sonbati ve El-Bindary, 2000).



Şekil.2.4. Co(II), Mn(II), Fe(III) ve Ni(II)'nin binükleer komplekslerinin yapısı

Çinko(II) atomu d orbitalinde on elektrona sahiptir ve sp^3 hibrit orbitalleri ile tetrahedral yapıda diyamagnetik kompleksler oluşturur. Salisilaldiminin ve salisilaldoksimin Ni(II), Cu(II) ve Pd(II) kompleksleri karedüzlem yapıda ve diamagnetiktir. Şekil 2.5 de yapısı verilen N,N'-bis(salisilaldehit)-o-fenilendiamin Ni(II) kompleksi karedüzlem yapıda ve diamagnetik, Cu(II) kompleksi ise karedüzlem yapıda ve paramagnetiktir (Mokhles, 2001) (Şekil 2.5).

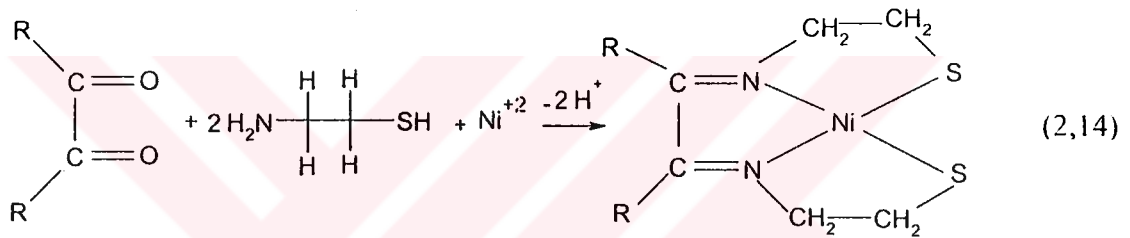


Şekil 2.5. N,N'-bis(salisilaldehit)-o-fenilendiamin Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapısı

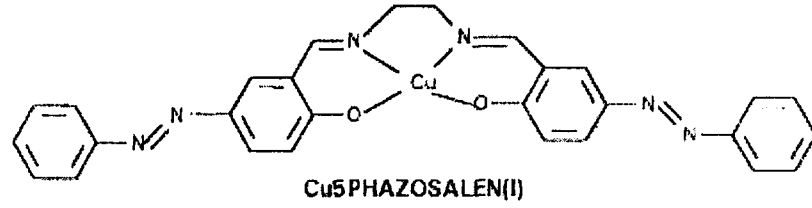
Geçiş metal komplekslerinin IR spektrumlarında metal-ligand titreşim bantları uzak-IR'de ($650-500\text{cm}^{-1}$) görünür. Metal-azot (M-N) titreşim bantları amin komplekslerinde $500-650\text{cm}^{-1}$ de ortaya çıkar (Djebbar,2001).

Asetonil aseton ve türevlerinin metal kompleksleri ile yapılan çalışmalarda metal-oksijen (M-O) titreşim bandları $500-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında, metal-kükürt (M-S) titreşim bandı $420-440\text{ cm}^{-1}$ arasında bulunmuştur (Burger, 1965). Sulu komplekslerde ise su molekülü, koordinasyon suyu halinde veya kristal suyu halinde bulunur. Su molekülü koordinasyon halinde ise -OH düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşim bantları $650-880\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkar. Eğer su molekülü, kristal suyu halinde ise, zayıf hidrojen köprüleri vardır. Suyun gerilme titreşimleri $3350-3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında, eğilme titreşimleri $1630-1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkar (Gül ve Bekaroğlu, 1982).

α -Diketonlar ile β -merkaptoetilamin reaksiyonu sonucu oluşan schiff bazının Ni(II) kompleksinin IR spektrumunda titreşim bantları: C=N 1660 cm^{-1} de, Ni-S 430 cm^{-1} , C-S 670 cm^{-1} , Ni-N 500 cm^{-1} ortaya çıkmıştır (Thompson, 1964). Denklem 2,14.

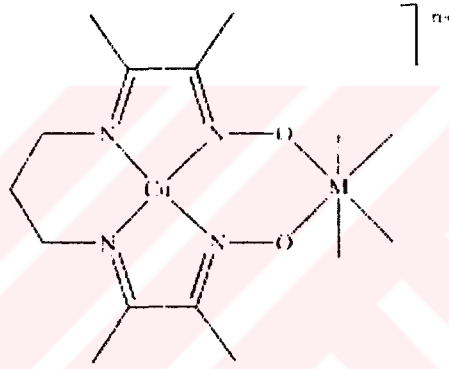


Khandar ve Nejati'nin yaptıkları çalışmada, 5-Fenilazo-salisilaldehitin etilendiamin ile kondensasyon sonucu oluşan Schiff bazından $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile [bis(5-fenilazosalisilaldehit)-etilendiimino]Cu(II) kompleksini sentezlemişlerdir (Şekil2.6) Ligandların, IR spektrumlarında titreşim bantları O-H 3450 cm^{-1} de, C-H_{arom} 3050 cm^{-1} de, C-H_{alif} $2900-2950\text{ cm}^{-1}$ de, C=O 1666 cm^{-1} de, C=N 1640 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır. Kompleksin, IR spektrumunda ise C=N 1630 cm^{-1} , C-H_{alif} 2930 cm^{-1} , C-H_{arom} 3060 cm^{-1} de titreşim bantları gözlenmiştir. Ligandın ^1H NMR spektrumunda protonlarının kimyasal kaymaları; O-H 13.8 ppm (s,2H), CH=N 8.5 ppm , -CH₂ 4.04 ppm de (s,4H) gözlenmiş ve Cu(II) kompleksinin geometrik yapısının kare düzlem olduğu bildirilmiştir (Khandar ve Nejati, 2000).



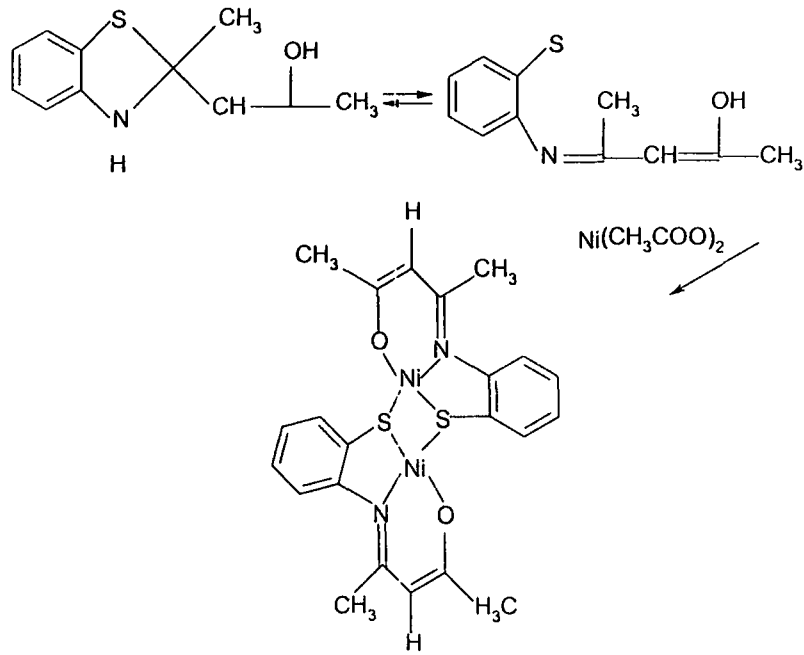
Şekil 2.6. Cu(II) kompleksinin karedüzlem yapısı

Cervera ve arkadaşları Şekil 2.7 de yapıları verilen, Ni(II) ve Cu(II) heterobimetalik kompleksleri sentezleyerek yapısını aydınlatmışlardır. Kompleksin IR spektrumunda C=N titreşim bandını 1553 cm^{-1} de, N-O pikini 1226 cm^{-1} de gözlemişlerdir (Cervera ve ark.1999).

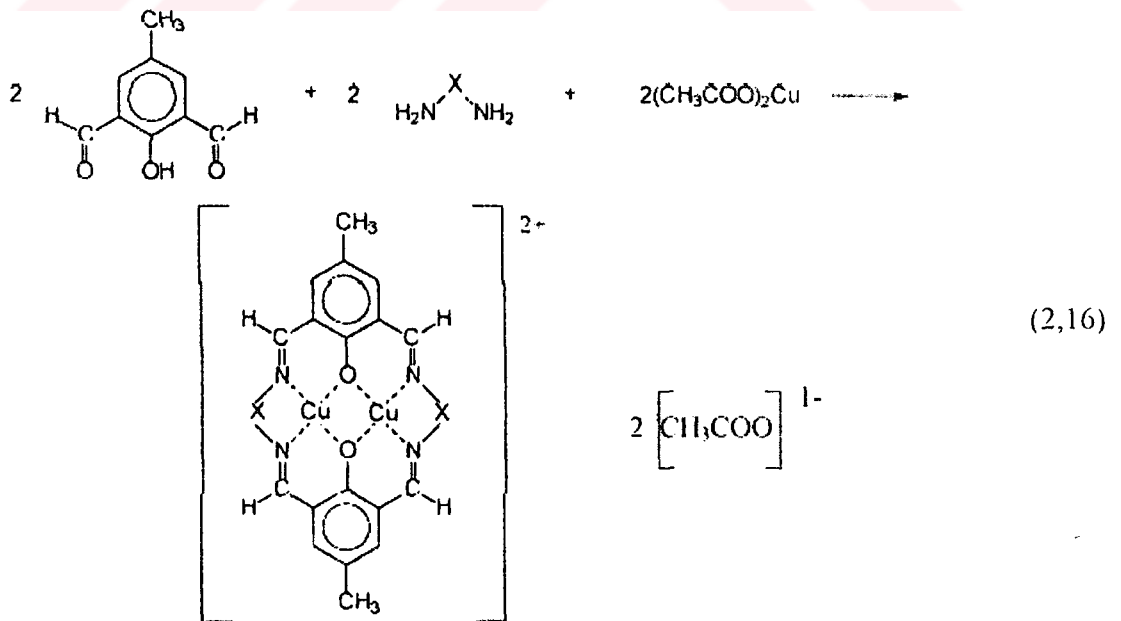


Şekil 2.7. Ni(II) ve Cu(II) heterobimetalik komplekslerinin yapısı

Ancin ve arkadaşları, denklem 2,15 te verilen, 2,4-pentandion ve 2-aminobenzotiyolden bir Schiff bazı oluşturduktan sonra Ni(II) ile $[\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NOS})_2]$ kompleksini sentezlemişlerdir. Yapılan analizler sonucunda yapının kare düzlem geometride ve dimer olduğunu bildirmişlerdir. Ligandların IR spektrumlarında, C=N 1630 cm^{-1} de, C-O $1085-1050\text{ cm}^{-1}$ de, C=O $1720-1710\text{ cm}^{-1}$ de, komplekste 1550 cm^{-1} 'de C=N karakteristik piklerini gözlemişlerdir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında CH=N protonlarının kimyasal kayması 8.6 ppm de, C-H_{arom} $6.94-7.25\text{ ppm}$ de, -CH₃ $1.89-2.27\text{ ppm}$ de olduğunu rapor etmişlerdir (Ancin ve ark. 2002).



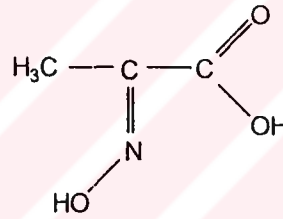
Dziembowska ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, makrosiklik Schiff bazları ile binükleer Cu(II) kompleksini sentezleyerek dimer yapıda olduğunu bildirmişlerdir (Denklem 2.16). Kompleksin IR spektrumunda, 1630 cm^{-1} 'de C=N, 505 cm^{-1} 'de M-O, 620 cm^{-1} 'de M-N, 1400 cm^{-1} 'de karboksilli asitlerin COO titreşim bandlarını gözlemişlerdir (Dziembowska ve ark.1999)



2.2. Oksimler

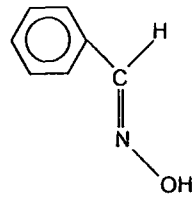
Oksim terimi genel bir adlandırma olup, basitçe aldehit ve ketonların hidroksilaminle bir kondensasyon ürünü olarak tanımlanabilir ve $>C=NOH$ grubu içerirler. Oksim adı oksi ve imin kelimelerinin birleşmesiyle oluşmuştur. oksi-imin adının kısaltılması ile ortaya çıkan oksimler, zayıf bazik karakterli $C=N$ grubu ile zayıf asidik karakterli $-OH$ grubunu içeren amfoter maddelerdir (Chakravorty, 1974).

Oksimler, türetildikleri aldehit ve ketonların sonlarına oksim kelimesi eklenecek isimlendirilebildiği gibi, (benzaldoksim, asetonoksim, benzofenon oksim v.b.), ana grup keton veya aldehit olmak koşuluyla, "hidroksiimino" öneki ile isimlendirilmektedir. Örneğin 2-hidroksiimino propiyonik asidin yapısı Şekil 2.8 de verilmiştir. Ayrıca oksimler nitrozo bileşiklerinin yapı izomerleri oldukları için "izonitrozo" terimi de kullanılır (Smith, 1966).

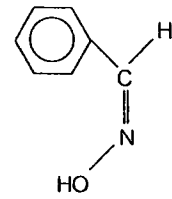


Şekil 2.8. 2-Hidroksiimino propiyonik asit

Basit oksimlerin ve türevlerinin syn- ve anti geometrik izomerleri vardır. Syn- öneki, $C=N$ çift bağı çevresindeki H ve OH gruplarının çift bağ düzleminin aynı tarafında, anti- öneki ise zıt tarafında olması halinde kullanılır (Şekil 2.9)



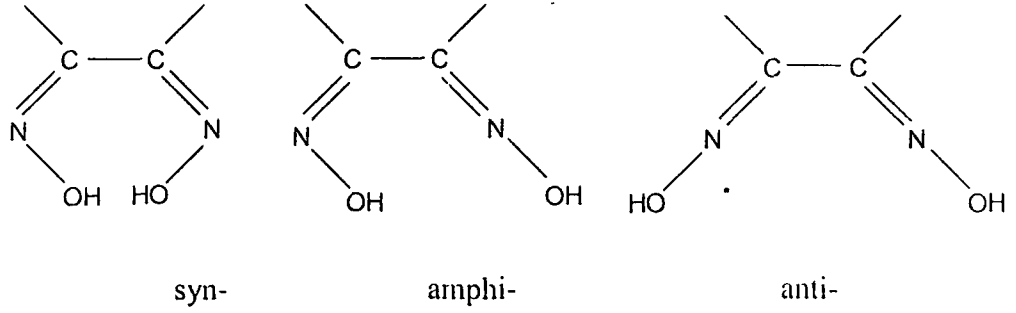
syn-benzaldoksim



anti-benzaldoksim

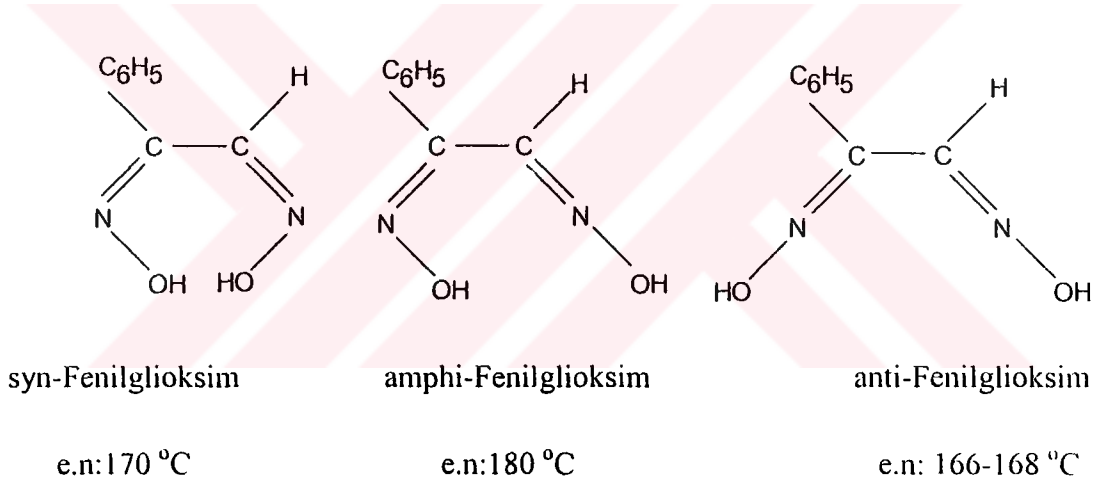
Şekil 2.9. syn-Benzaldoksimin geometrik izomerleri

1,2-Dioksim (vic-dioksim) izomerleri, komşu $C=N$ grubundaki iki $-OH$ in birbirinin konumlarına göre Şekil 2.10 da açıklandığı üzere syn-, amphi- ve anti- şeklinde adlandırılmaktadır (Patai 1970).



Şekil 2.10. vic-Dioksimlerde -OH gruplarının syn-, amphi- ve anti- izomerleri

Genellikle vic-dioksim konfigürasyonlarında anti-formu amphi- formuna göre daha düşük enerjili olduğunda daha kararlıdır. Aynı zamanda anti-formlarının erime noktası, amphi- ve syn-formlarına göre daha yüksektir. Şekil 2.11 de görüldüğü gibi bunun istisnaları da vardır (Burakevic ve ark. 1971) (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. syn-, amphi- ve anti-Fenilgliksimlerin yapıları ve erime noktaları

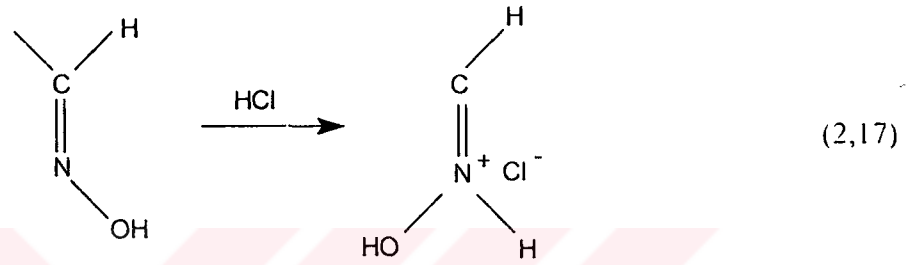
2.2.1. Oksimlerin genel özellikleri

Oksimler; çoğunlukla renksiz, orta derecede eriyen katı maddeler olup, suda çok az çözünürler. Sadece molekül ağırlıkları küçük olanlar dikkate değer ölçüde uçucudur (Chakravorty,1974). Oksimler; daha önce bildirildiği gibi azometin (>C=N-) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil grubundan dolayı zayıf asidik özellik gösteren amfoter maddelerdir. Bununla beraber mono ve dioksimler, zayıf asidik özellik gösterirler. Bu nedenle NaOH' de çözünürler ve CO₂ ile çökerler.

Basit oksimlerin pKa'sı 10-12 arasındadır (Brady ve Chokshi 1929). Örneğin syn-benzaldoksimin pKa'sı 10.68, benzofenonoksiminki 11.30 dur. Anti-keto grubunun asit

gücünü artırmasından dolayı anti-dioksimler mono oksimlerden daha kuvvetli asitlerdir pKa değerleri 7 ile 10 arasında değişir. Metilgliksimin pKa'sı 9.7, dimetilgliksiminki 10.7 civarındadır (Ungnade 1963).

Oksimler iminlerden on kat daha zayıf bazik özellik gösterirler. Bu, hidroksil grubunun etkisinden ileri gelir. Oksimlerin çoğu, derişik mineral asitlerde çözünürlerse de genellikle suyla seyreltme durumunda çökererek hidroklorür kristalleri oluşturur. Syn- ve amphi-izomerleri denklem 2.17 de verildiği gibi HCl ile reaksiyona girerek anti-izomerlerinin hidroklorürlerine dönüştür (Serin ve Bekaroğlu, 1983).



Aminogliksimlerde, R gruplarının yerine NH₂ grubunun geçmesiyle molekülün bazik karakteri artmaktadır (Smith, 1966, İrez ve Bekaroğlu, 1983, Gök ve Bekaroğlu,1981).

Özellikle son yıllarda, klorogliksim, klorometilgliksim ve klorofenilgliksim gibi dioksim klorürlerinin daiminler ile reaksiyonundan tetraoksim türevleri ve bunların polimerik metal kompleksleri elde edilmiştir (İrez ve Bekaroğlu, 1983, Uçan ve Karataş,1991, Deveci ve ark.1991).

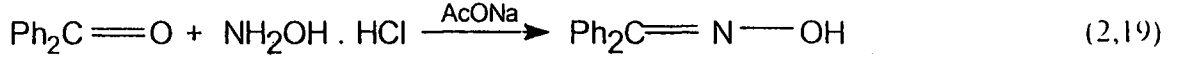
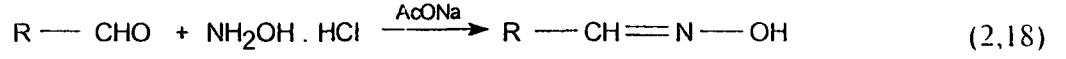
2.2.2. Oksimlerin sentezi

Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği çok önemlidir. Reaksiyon hızı çözelti pH' sına bağlı olarak incelendiğinde nötral noktaya yakın bir yerde maksimum olduğu gözlenir (Nakamura, 1979). Zor çözünen ketonlardan oksim sentezinde, hem baz hem de çözücü görevini, piridin yapar (Weyl,1968, Gül ve ark. 1982).

Aktif metilen grubuna sahip ketonların nitrolanmasıyla oksimler sentezlenebilir (Burakevich, 1971). Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle veya primer aminlerin yükseltgenmesiyle çeşitli oksimler üretilebilir (Thompson, 1963).

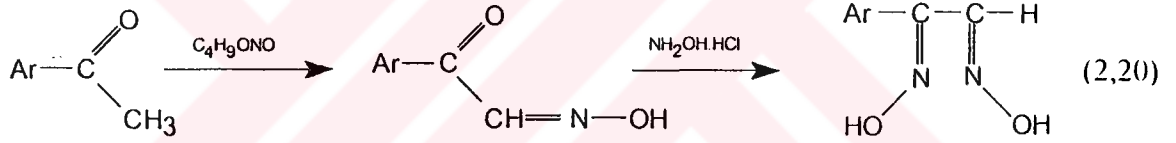
Oksimlerin bir çok sentez yöntemleri vardır. Bunlardan önemli olanları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

a) **Aldehit ve ketonların hidrosil aminle reaksiyonlarında:** Reaksiyon 2.18 ve 2.19 daki denklemlerde görüldüğü gibi sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı koşullarına kadar ve uygun pH'larda gerçekleştirilir (Bierlein ve Lingafelter 1951) (2,18;2,19).

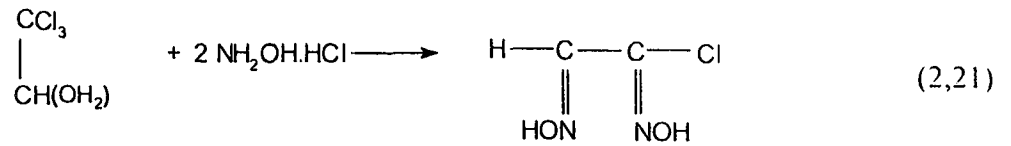


b) **Nitrosolama metodu:** α -Keto oksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen grubu içeren bileşiklerden yararlanır. Bu yöntemle sentez, denklem 2.20 de görüldüğü gibi dioksimler elde edilir (Burakevich 1971)

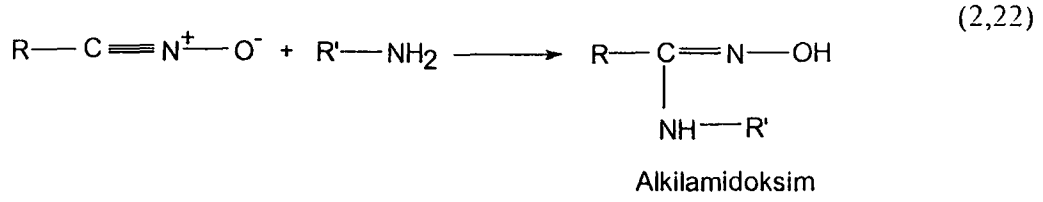
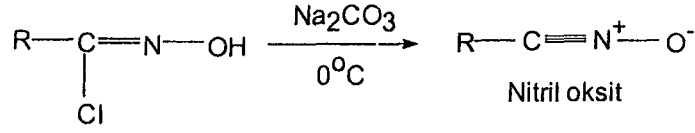
α -Keto oksimlerin karbonil grubunun hidrosilamin ile reaksiyonundan vic-dioksimler elde edilir (Uçan ve Mirzaoğlu 1990) (2,20)



c) **Kloralhidrat ile hidrosilamin reaksiyonundan:** Bu yöntemle Denklem 2.21 görüldüğü gibi kloroglioksim izomerleri elde edilir (Hesse ve Krehbiel 1955, Gök 1981, Deveci 1994) (2,21).

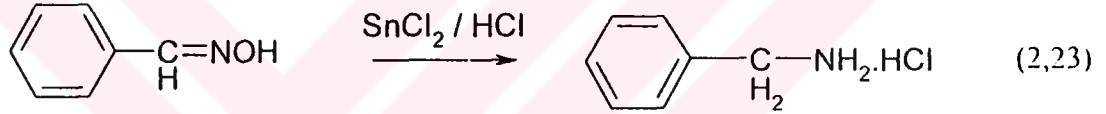


d) **Nitriloksit katılmasıyla:** Mono klorürlerinin soğukta ve bazik ortamdaki reaksiyonundan nitril oksitler elde edilir. Bunlar çözelti ortamında kararlılırlar ve oldukça aktif maddelerdir. Nitril oksitlerin çözeltilerine mono ve diaminlerin katılmasıyla monoamidoksimler sentezlenir (Grundmann ve ark.1971). Denklem 2,22.



2.2.3. Oksimlerin reaksiyonları

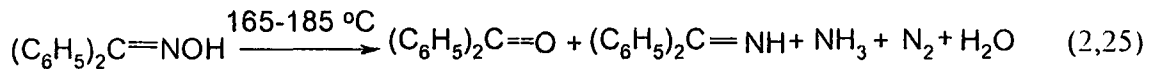
a) **Oksimlerin indirgenmesi:** Oksimler çeşitli reaktiflerle (SnCl_2/HCl , Na , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, LiAlH_4) imin basamağından geçerek primer aminlere indirgenebilirler (Chakravorty, 1974) (2,23).



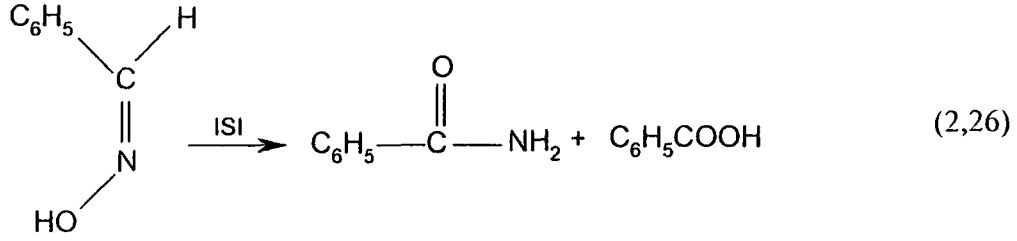
b) **Oksimlerin yükseltgenmesi:** Aldoksimlerde, yükseltendiğinde nitril oksitleri verirler (Chakravorty, 1974). Denklem 2,24.



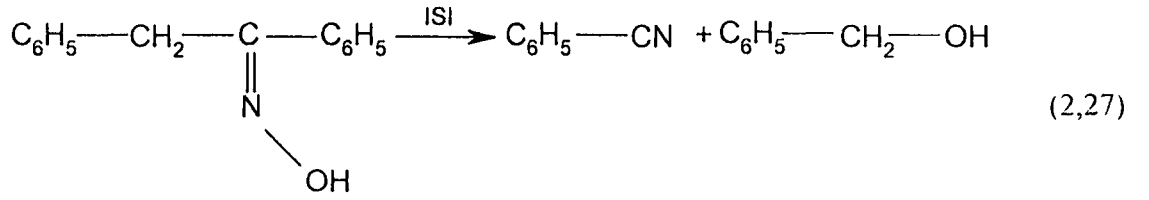
c) **Isı ve ışık etkisi:** Oksimler oldukça kararlı maddeler olmalarına rağmen, uzun süre ışık ve hava oksijenine maruz kaldıklarında bazı bozunmalar olur. Bozunmalar sonucunda genellikle karbonil bileşiği ile bazı azotlu inorganik maddeler meydana gelir. Örneğin; benzofenon oksim ısı etkisiyle bozunduğunda denklem 2,5 te gösterildiği gibi azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır (Smith, 1966).



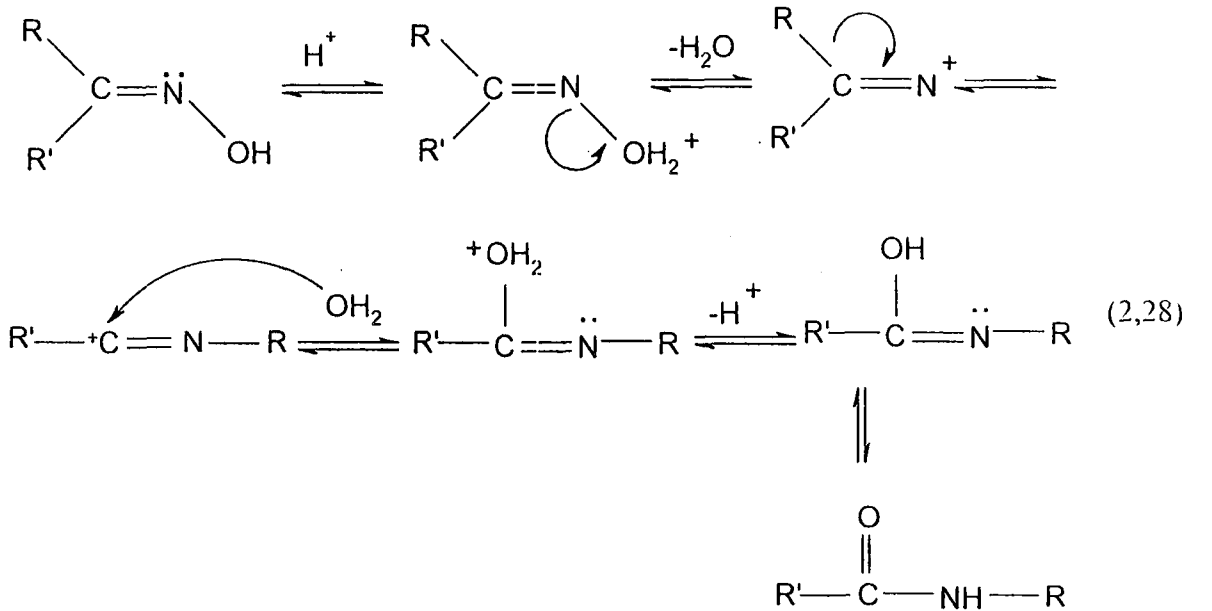
Anti-Benzaldoksim ise; benzamit ve benzoik asite ayrışır. Denklem 2.26.



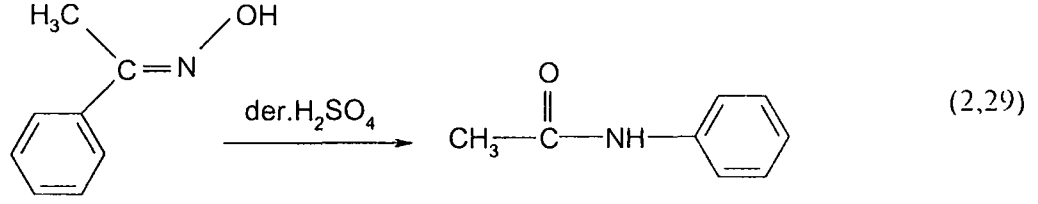
Oksimin yapısında α - hidrojenleri varlığında ise bozunma, alkol ve nitrile ayrışma şeklinde olur (2.27).



d) **Beckmann çevrilmesi:** Oksimlerin katalizlenmiş izomerizasyonu ile amide dönüşümüdür. Özellikle keto oksimler, sülfürik asit, polifosforik asit, hidroklorik asit gibi kuvvetli asitlerle veya fosfor pentaoksit, fosfor pentaklorür varlığında bir çevrilmeye (rearrangement) uğrarlar. Alkil veya aril grubu azot atomu üzerine göç ederek, N-sübstitüe amidler meydana gelir (Uyar, 1988, Gök, 1981). Denklem 2,28. Grupların göçme eğilimi: $\text{H} > \text{Fenil} > 3^\circ \text{ alkil} > 2^\circ \text{ alkil} > 1^\circ \text{ alkil} > \text{CH}_3$ dür (Solomons, 1992)



Örneğin; asetofenonoksim derişik sülfirik asit beraberinde, Beckmann çevrilmesine uğrayarak denklem 2,29 da verildiği gibi aset anilidi verir (Tüzün, 1999).



2.2.4. Oksimlerin spektroskopik özellikleri ve metal kompleksleri

Oksimlerin yapıları magnetik susseptibilite, IR, ve ¹H-NMR, spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmaktadır. IR spektrumunda Aldoksim ve ketoksimler için 3300-3130 cm⁻¹ de -OH, 1660-1600 cm⁻¹ de C=N ve 1000-930 cm⁻¹ deki N-O titreşimlerine ait karakteristik bantlar görülmektedir. Seyreltik çözelti veya gaz halinde IR spektrumu alındığında oksimin -OH grubuna ait gerilme titreşimine ait bant 3600-3500 cm⁻¹ de çıkar. bunun sebebi O-H grubunun serbest olmasıdır (Burakevich 1971).

Doymuş konjuge olmayan oksimlerde C=N bandı 1685-1650 cm⁻¹ de görülürse de vic-dioksimlerde söz konusu bant 1600 cm⁻¹ yakınlarına kadar kayabilir. anti-Glioksimlerde C=N titreşiminin 1621 cm⁻¹ civarında zayıf bir bant olarak görülmesi, merkez simetrik bir yapıda olmalarından ileri gelir. Oksimlerde bir çift bağı komşu N-O titreşimine ait N-O bandın 970-925 cm⁻¹ arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterdiği, N-O frekansının konfigürasyona bağı olarak önemli bir değişiklik göstermediğı, ancak oksim grubuna bağı sübstitüentlerin özelliğine göre değiştiğı, dimetilglioksimde 952 cm⁻¹, anti glioksimlerde 978 cm⁻¹, anti-diklorglioksimlerde ise 1000cm⁻¹ de görüldüğü rapor edilmiştir. (Karataş ve ark. 1991, İrez ve ark.1983).

Aromatik ve heteroaromatik oksimlerde: -OH ait kimyasal kayma değerlerinin 12.50-11.00 ppm. arasında görüldüğü bildirilmiştir [Uçan ve Mirzaoğlu,1990).

Sarısaban, magnetik susseptibilite çalışmasıyla Ni(II) kompleksinin paramagnetik, sp³ konfigürasyonunda ve tetrahedral yapıda olduğunu, portakal renkli komplekslerin diamanyetik, kare düzlem geometride ve dsp² konfigürasyonunda olduğunu, Cu(II) nin genellikle kare düzlem yapıda 1:2 kompleksler vermesine rağmen susuz Cu(II) tuzlarının 1:1 kompleks verdiğı görülmüştür. Cd(II) ve Zn(II) komplekslerinde ise, metal iyonu

oksimlerden birinin azot atomu, diğzerinin oksijen atomu üzerinden koordinasyona girerek şelat oluşturur (Sarısaban,1975).

Oksimlerin Zn(II) ve Cd(II) gibi d^{10} elektron konfigürasyonuna sahip metallere çoğunlukla metal-ligand oranı 1:2 olan kompleksler oluşur (Gök ve Bekaroğlu, 1981. İrez ve Bekaroğlu, 1983). Bununla birlikte etan-1,2-bis(thioglioksim)'in Zn(II) ile metal-ligand oranı 2:1, Cd(II) ile ise metal-ligand oranı 4:1 olan kompleksler oluşur (Koçak ve Bekaroğlu, 1985).

2.3. Çalışmanın amacı

Schiff bazları anorganik, organik, analitik kimyada büyük öneme sahip olup, üzerinde her geçen gün daha çok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmanın amacı yeni iminooksimli schiff baz türevlerini ve geçiş metal komplekslerini sentezlemek ve bazı özelliklerini incelemektir.

Bu çalışmada 2-asetilnaftalin'den çıkarak, izonitrozo-2-asetilnaftalin sentezlemek, izonitrozo-2-asetilnaftalin ile metilamin, benzilamin, 1,2-diaminopropan ve etilendiamin'den dört yeni Schiff bazı (ligand); Metilimino-izonitrozo-2-asetilnaftalin (HL^1), Benzilimino-izonitrozo-2-asetilnaftalin (HL^2), 1,2-Propilimino-bis(izonitrozo-2-asetilnaftalin) (H_2L^3), 1,2-Etilimino-bis(izonitrozo-2-asetilnaftalin) (H_2L^4) ile bu ligandlardan Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) asetatları ile 24 metal kompleksini sentezlemek ve sentezlenen 28 yeni bileşimin yapılarını; elementel analiz, Magnetik Susseptibilite, FT-IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis, ve MS spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmaya çalışmak olmuştur.

BÖLÜM III

MATERYAL METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Çalışmada kullanılan cihazlar

FTIR Spektrofotometresi: IR spektrumları Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan JASCO marka FT/IR-300E model FTIR spektrofotometresi ile çekilmiştir.

Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi: $^1\text{H-NMR}$ - $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarı'nda Bruker marka 200-MHZ model ile (ANKARA) yaptırılmıştır.

Elementel Analiz Cihazı: Sentezi yapılan bileşiklerin elementel analizleri TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarı'nda (ANKARA) yaptırılmıştır.

Kütle Spektrometresi (MS): Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumları TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarı'nda (ANKARA) alınmıştır.

Magnetik Susseptibilite: Ç.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Sherwood Scientific MXI model Gouy Magnetik Susseptibilite terazisi ile yapıldı.

pH metre: Çözeltilerin pH ölçümleri Orion marka 420 A model cam elektrotlu pH metre ile yapılmıştır.

UV-Visible spektrofotometre: Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Shimadzu marka 160-A model UV-Visible spektrofotometre ile çekildi.

3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Kimyasal maddeler Fluka, Merck, Sigma, Riedel-de Haën ve Carlo Erba firmalarından temin edilmiştir.

3.2. Metot

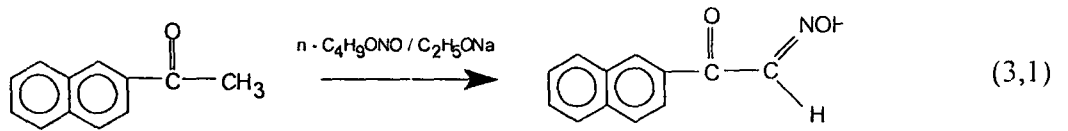
3.2.1. Sentezler

Bu çalışmada, bir monoooksim, dört yeni iminoooksim (ligand) ve bu ligandların 24 metal kompleksi, Uçan ve Deveci'nin yöntemleri kullanılarak, bölümümüz kimya laboratuvarlarında 2-asetilnaftalin'den çıkılarak sentezlenmiştir (Uçan,1998 ve Deveci,1994). İzonitrozo-2-asetilnaftalin, daha önce kullandığımız bir yöntemle yeniden sentezlendi (Pekacar ve Yıldırım,1996)

2-Asetilnaftalin sodyum etoksitli ortamda n-bütilnitrit ile nitrozolandıktan sonra, izonitrozo-2-asetilnaftalin elde edildi. İzonitrozo-2-asetilnaftalin ile metilamin, benzilamin, 1,2-diaminopropan ve etilendiamin' den dört yeni ligand; Metilimino-izonitrozo-2-asetilnaftalin (HL^1), Benzilimino-izonitrozo-2-asetilnaftalin (HL^2), 1,2-Propilimino-bis(izonitrozo-2-asetilnaftalin) (H_2L^3), 1,2-Etilimino-bis(izonitrozo-2-asetilnaftalin) (H_2L^4) sentezlendi.

Bu ligandlardan Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) asetatları ile 24 metal kompleksi sentezlendi. Sentezlenen 28 ligand ve kompleksin yapıları; elementel analiz, FT-IR, 1H -NMR, UV-Vis, Magnetik Susseptibilite ve MS yöntemleriyle aydınlatıldı. Sonuçlar Çizelge 4.1, Çizelge 4.2, Çizelge 4.3, Çizelge 4.4 Çizelge 4.5, Çizelge 4.6 da verildi. Ayrıca örnek olarak üç spektrum Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4'de verildi.

3.2.1.1. İzonitrozo-2-asetilnaftalin'in sentezi



2-Asetilnaftalin

İzonitrozo-2-asetilnaftalin

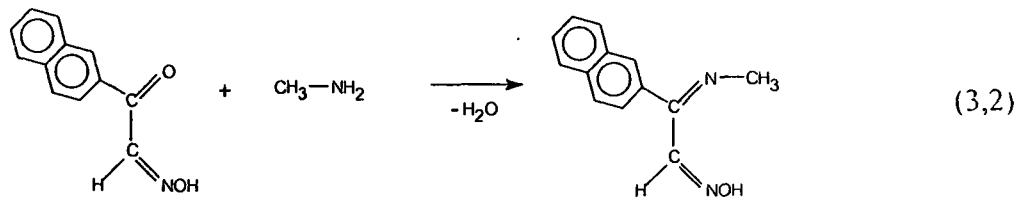
250 mL' lik tek boyunlubir balonda, 0.1000 mol (2.300 g) sodyum metali 50 mL mutlak etanolde çözüldü. Üzerine oda sıcaklığında 20-30 dakika karıştırılarak 0.1000 mol (10.30 g) bütilnitrit yavaş yavaş damlatıldı. Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam ettikten sonra üzerine karıştırılarak 0.1000 mol (17.02 g) 2-asetilnaftalin 20-30 dakika da damlatıldı. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan kırmızı kristaller süzüldü, eterde birkaç defa yıkandı,

asgari miktarda su ile çözüldü. Çözelti, asetik asit ile asitlendirildiğinde, oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su (1/2) karışımında kristallendirildi (3,1).

Verim : 14.40 g (% 72), e.n.: 115°C

Bu bileşik, etanol, DMSO, DMF, piridinde çözünür. CCl₄, CHCl₃ de az çözünür, suda çözünmez.

3.2.1.2. Metilimino-izonitrozo-2-asetilnaftalinin (C₁₃H₁₂N₂O)sentezi (HL¹):



İzonitrozo-2-asetilnaftalin

Metilimino-bis(izonitrozo-2-asetilnaftalin)

250 mL'lik bir balon içerisine Bölüm 3.2.1.1 de sentezlenen izonitrozo-2-asetilnaftalinden, 6 mmol (1.1952 g) alınarak 20 mL metil alkolde çözüldü. Bu çözeltinin üzerine 6 mmol (0.1863 g) metilamin damla damla ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ilave edildi. İki saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon ortamında açık sarı renkli kristalimsi madde oluşmaya başladı. Karıştırma işlemine üç saat daha devam edildi. Çöken madde süzülerek metil alkolle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklorometan-hekzan (1:1) karışımında kristallendirildi (3,2).

HL¹'in fiziksel özellikleri

Verim: 1.150 g (%90), e.n: 84°C

Etanol, DMSO, DMF, dioksan, eter ve diklorometanda çözünür, su, hekzan ve CCl₄'de çözünmez.

3.2.1.3. HL¹'in Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinin sentezi

250 mL'lik bir balon içerisine Bölüm 3.2.1.2 de sentezlenen HL¹ den 1 mmol (0.2120 g) alınarak 20 mL metanol de çözüldü. Bu çözeltiye magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak 0.5 mmol (0.1244 g) (Ni(CH₃COO)₂.4H₂O' in, alkoldeki çözeltisi ilave edildi. 70 °C civarında üç saat geri soğutucu altında tutuldu. Soğutulan kompleks süzüldü. Alkol ve su

ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Aynı işlemler 0.5 mmol (0.0998 g) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.5 mmol (0.1245 g) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.5 mmol (0.1097 g) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.5 mmol (0.1333 g) $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 0.5 mmol (0.1593 g) $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile tekrarlandı.

Komplekslerin fiziksel özellikleri

$[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$: $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}$: Yeşil, verim:0.4430 g (%92), e.n: 251°C

$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2]$: $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cu}$: Yeşil, verim: 0.3980g (%81), e.n: 283°C

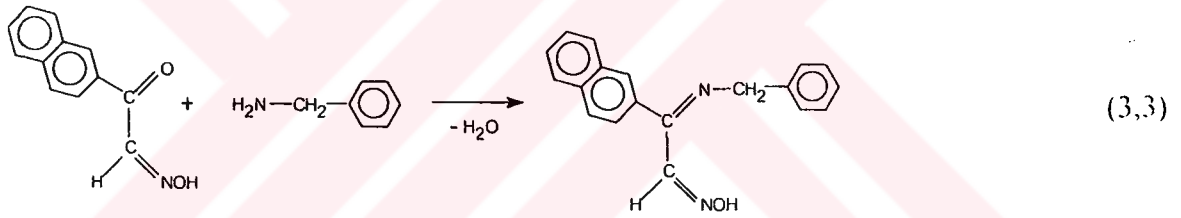
$[\text{Co}(\text{L}^1)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$: $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4\text{Co}$: Kiremit kırmızısı, verim:0.218g (%83), e.n: 220°C

$[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$: $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$: Sarı, verim: 0.4650g (%95), e.n: 137°C

$[\text{Hg}(\text{L}^1)_2]$: $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{Hg}$: Turuncu, verim: 0.5010g (%80), e.n: 123°C

$[\text{Cd}(\text{L}^1)_2]$: $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cd}$: Sarı, verim: 0.4230g (%79), e.n: 196°C

3.2.1.4. Benzilimino-izonitrozo-2-asetilnaftalinin ($\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$) sentezi (HL^2):



İzonitrozo-2-asetilnaftalin

Benzilimino-izonitrozo-2-asetilnaftalin

250 mL'lik bir balon içerisine Bölüm 3.2.1.1 de sentezlenen izonitrozo-2-asetilnaftalinden, 6 mmol (1.1952 g) alınarak 20 mL metil alkolde çözüldü. Bu çözeltinin üzerine 6 mmol (0.6429g) benzilamin damla damla ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ilave edildi. Üç saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon ortamında sarı renkli kristalimsi madde oluşmaya başladı. Karıştırma işlemine iki saat daha devam edildi. Çöken madde süzülerek alkolle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklorometan-hekzan(1:1) karışımında kristallendirildi (3,3).

HL^2 'nin fiziksel özellikleri

Verim: 1.500 g (%86), e.n: 79°C

Etanol, DMSO, DMF, dioksan, eter, diklorometanda çözünür, su, hekzan ve CCl_4 'de çözünmez.

3.2.1.5. HL²'nin Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinin sentezi

250 mL'lik bir balon içerisine Bölüm 3.2.1.4 de sentezlenen HL² den 1 mmol (0.2880 g) alınarak 20 mL metanol de çözüldü. Bu çözeltiye magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak 0.5 mmol (0.1244 g) (Ni(CH₃COO)₂.4H₂O' ın, alkoldeki çözeltisi ilave edildi. 70 °C civarında üç saat geri soğutucu altında tutuldu. Soğutulan kompleks süzülde. Alkol ve su ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Aynı işlemler 0.5 mmol (0.0998 g) Cu(CH₃COO)₂.H₂O, 0.5 mmol (0.1245 g) Co(CH₃COO)₂.4H₂O, 0.5 mmol (0.1097 g) Zn(CH₃COO)₂.2H₂O, 0.5 mmol (0.1333 g) Cd(CH₃COO)₂.2H₂O ve 0.5 mmol (0.1593 g) Hg(CH₃COO)₂ ile tekrarlandı.

Komplekslerin fiziksel özellikleri

[Ni(L²)₂]: C₃₈H₃₀N₄O₂Ni: Yeşil, verim : 0.6330 g (%82), e.n: 284°C

[Cu(L²)₂]: C₃₈H₃₀N₄O₂Cu: Siyah-kahve, verim : 0.4900 g (%76), e.n: 197°C

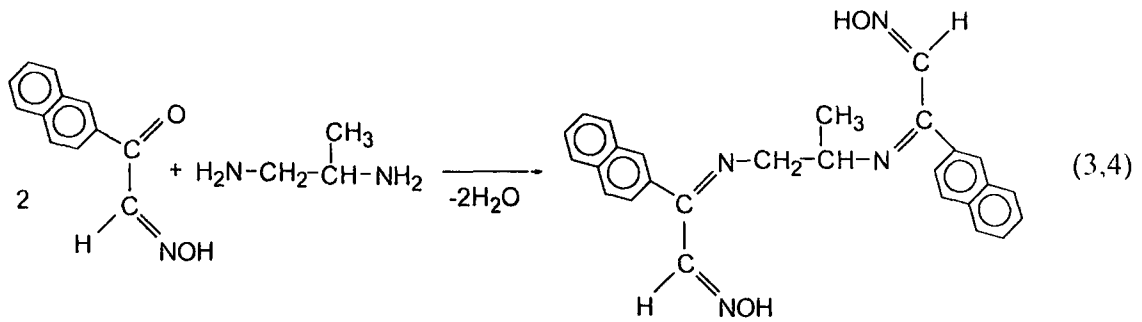
[Co(L²)₂.2H₂O]: C₃₈H₃₄N₄O₄Co: Kiremit kırmızısı, verim:0.5410 g (%80), e.n: 184°C

[Zn(L²)₂]: C₃₈H₃₀N₄O₂Zn: Sarı, verim:0.5920 g (%92), e.n: 133°C

[Hg(L²)₂]: C₃₈H₃₀N₄O₂Hg: Turuncu, verim: 0.6700 g (%86), e.n: 139°C

[Cd(L²)₂]: C₃₈H₃₀N₄O₂Cd: Sarı, verim: 0.6150 g (%89), e.n: 163°C

3.2.1.6. 1,2-Propilimino-bis(izonitrozo-2-asetilnaftalin)in (C₂₇H₂₄N₄O₂) sentezi (H₂L³):



İzonitrozo-2-asetilnaftalin

1-2-Propilimino-bis(izonitrozo-2-asetilnaftalin)

250 mL'lik bir balon içerisine Bölüm 3.2.1.1 de sentezlenen izonitrozo-2-asetilnaftalinden, 20 mmol (3.9840 g) alınarak 20 mL metil alkolde çözüldü. Bu çözeltinin üzerine 10 mmol (0.7413 g) 1,2-diaminopropan damla damla ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ilave

edildi. İki saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon ortamında açık sarı renkli kristalimsi madde oluşmaya başladı. Karıştırma işlemine dört saat daha devam edildi. Çöken madde süzülerek alkolle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklorometan-hekzan (1:1) karışımında kristallendirildi (3,4).

H₂L³ ün fiziksel özellikleri

Verim: 2.0050 g (%88), e.n: 75°C

Etanol, DMSO, DMF, dioksan, eter, diklorometanda çözünür, su, hekzan ve CCl₄'de çözünmez.

3.2.1.7. H₂L³ ün Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinin sentezi

250 mL'lik bir balon içerisine Bölüm 3.2.1.6 da sentezlenen H₂L³ den 1 mmol (0.4360 g) alınarak 20 mL metanol de çözüldü. Bu çözeltiye magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak 1 mmol (0.2488g) Ni(CH₃COO)₂.4H₂O' ın, alkoldeki çözeltisi ilave edildi. 70 °C civarında iki saat geri soğutucu altında tutuldu. Soğutulan kompleks süzüldü. Alkol ve su ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Aynı işlemler 1 mmol (0.1996 g) Cu(CH₃COO)₂.H₂O, 1 mmol (0.2490 g) Co(CH₃COO)₂.4H₂O, 1 mmol (0.2195 g) Zn(CH₃COO)₂.2H₂O, 1 mmol (0.2665 g) Cd(CH₃COO)₂.2H₂O ve 1 mmol (0.3187 g) Hg(CH₃COO)₂ ile tekrarlandı.

Komplekslerin fiziksel özellikleri

[NiL³]_n: C₂₇H₂₂N₄O₂Ni: Yeşil, verim : 0.4289 g (%87), e.n: 139°C

[CuL³]_n: C₂₇H₂₂N₄O₂Cu: Siyah-kahve, verim : 0.4233 g (%85), e.n: 1128°C

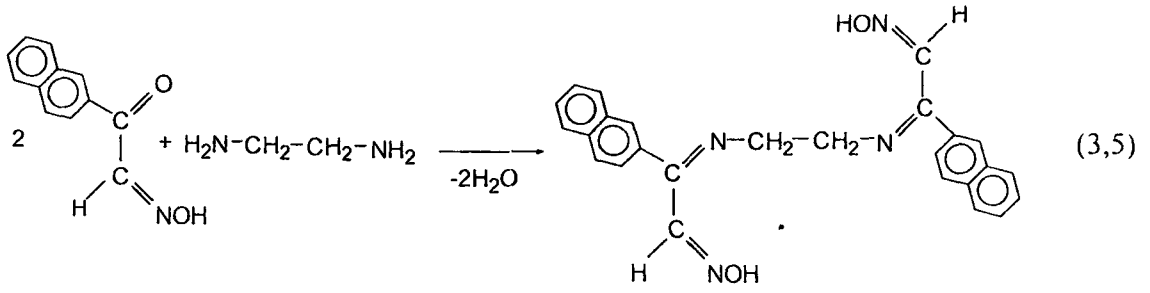
[CoL³.2H₂O]_n: C₂₇H₂₆N₄O₄Co.2(H₂O):Koyu-kahve, verim: 0.4813 g (%91), e.n: 191°C

[ZnL³]_n: C₂₇H₂₂N₄O₂Zn: Sarı, verim: 0.4091 g (%82), e.n: 131°C

[HgL³]_n: C₂₇H₂₂N₄O₂Hg: Turuncu, verim: 0.4953 g (%78), e.n: 122°C

[CdL³]_n: C₂₇H₂₂N₄O₂Cd: Sarı, verim: 0.5132 g (%94), e.n: 142°C

3.2.1.8. 1,2-Etilimino-bis(isonitroso-2-asetilnaftalin) in (C₂₆H₂₂N₄O₂) sentezi (H₂L⁴):



İzonitrozo-2-asetilnaftalin

Etilimino-bis(izonitrozo-2-asetilnaftalin)

250 mL'lik bir balon içerisine Bölüm 3.2.1.1 de sentezlenen izonitrozo-2-asetilnaftalinden, 20 mmol (3.9840 g) alınarak 20 mL metil alkolde çözüldü. Bu çözeltinin üzerine 10 mmol (0.6010 g) etilendiamin damla damla ve magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ilave edildi. Bir saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon ortamında sarı renkli kristalimsi madde oluşmaya başladı. Karıştırma işlemine dört saat daha devam edildi. Çöken madde süzülerek alkolle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklorometan-hekzan (1:1) karışımında kristallendirildi (3,5).

H_2L^4 'ün fiziksel özellikleri

Verim: 2.0100 g (%91), e.n: 90 °C

Etanol, DMSO, DMF, dioksan, eter, diklorometan da çözünür, su, hekzan ve CCl_4 'de çözünmez.

3.2.1.9. H_2L^4 'ün Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinin sentezi

250 mL'lik bir balon içerisine Bölüm 3.2.1.8 de sentezlenen H_2L^4 den 1 mmol (0.4220 g) alınarak 20 mL metanol de çözüldü. Bu çözeltiliye magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak 1 mmol (0.2488g) $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ' ın, alkoldeki çözeltisi ilave edildi. 70 °C civarında dört saat geri soğutucu altında tutuldu. Soğutulan kompleks süzüldü. Alkol ve su ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Aynı işlemler 1 mmol (0.1996 g) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, 1 mmol (0.2490 g) $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, 1 mmol (0.2195 g) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 1 mmol (0.2665 g) $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve 1 mmol (0.3187 g) $Hg(CH_3COO)_2$ ile tekrarlandı.

Komplekslerin fiziksel özellikleri

$[NiL^4]n$: $C_{26}H_{20}N_4O_2Ni$: Yeşil, verim : 0.4263 g (%89), e.n: 258°C

[CuL⁴]_n: C₂₆H₂₀N₄O₂Cu: Siyah-kahve, verim : 0.4202 g (%87), e.n: 189°C

[CoL³.2H₂O]_n: C₂₆H₂₄N₄O₄Co: Kiremit kırmızısı, verim: 0.4738 g (%92), e.n: 252°C

[ZnL⁴]_n: C₂₆H₂₀N₄O₂Zn: Sarı, verim: 0.4074 g (%84), e.n: 126°C

[HgL⁴]_n: C₂₆H₂₀N₄O₂Hg: Turuncu, verim: 0.4905 g (%79), e.n: 131°C

[CdL⁴]_n: C₂₆H₂₀N₄O₂Cd: Sarı, verim: 0.4788 g (%90), e.n: 160°C

3.2.2. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu

3.2.2.1. FTIR spektrumlarının alınması

110°C'de 24 saat etüvde kurutulmuş olan KBr'den spatül ucuyla az miktarda agat havana kondu ve sırasıyla sentezlenen her bileşik ile karıştırılarak ezildi. Ezilen örnek-potasyum bromür karışımı, FTIR'ye ait pres yardımıyla 600 kgflık basınç altında beş dakika tutularak pelet haline getirildi. Dalga sayısı 400-4000 cm⁻¹ aralığında FTIR spektrumları alındı. Sentezlenen 28 yeni bileşiğin spektrumları toplu halde Çizelge 4.2.'de tablo halinde verildi. Örnek olarak da izonitrozo-2-asetilnaftalin'e ait FTIR spektrumu Şekil 4.1.'de verildi.

3.2.2.2. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarının alınması

Sentezlenen altı yeni bileşiğin, ¹H-NMR spektrumları Tübitak-Enstrümental Analiz Laboratuvarında alındı. Spektrumların bulguları Çizelge 4.3, Çizelge 4.4'de tablo halinde, örnek olarak da izonitrozo-2-asetilnaftalin'e ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4.2, Şekil ve 4.3.'de verildi.

3.2.2.3. Kütle spektrumlarının alınması

Sentezlenen altı yeni bileşiğin, kütle spektrumları Tübitak-Enstrümental Analiz Laboratuvarı'nda alındı. Spektrumların bulguları her bileşik için ayrı ayrı değerlendirildi. Örnek olarak da izonitrozo-2-asetilnaftalin'e ait kütle spektrumu Şekil 4.4.'de verildi.

3.2.2.4. Elementel analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

Sentezlenen 28 yeni bileşiğin, elementel analizleri Tübitak-Enstrümental Analiz Laboratuvarı'nda yapıldı. Buradan elde edilen analiz sonuçları toplu olarak Çizelge 4.1.'de verildi.

BÖLÜM IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

İminooksimli schiff bazları ve geçiş metal komplekslerinin sentezlenmesi amacıyla yapılan bu çalışmada sırasıyla dört iminooksimli schiff bazı ve 24 metal kompleksi, literatürde verilen yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir. 2-Asetilnaftalin nitrozolanarak, laboratuarda izonitrozo-2-asetilnaftalin yeniden sentezlenmiştir. İzonitrozo-2-asetilnaftalin ile metilamin, benzilamin, 1,2-diaminopropan ve etilendiamin'den dört yeni ligand: Metilimino-izonitrozo-2-asetilnaftalin (HL^1), benzilimino-izonitrozo-2-asetilnaftalin (HL^2), 1,2-propilimino-bis(izonitrozo-2-asetilnaftalin) (H_2L^3), etilimino-bis(izonitrozo-2-asetilnaftalin) (H_2L^4) ligandları ve bu ligandlardan da Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Hg(II) ve Cd(II) asetat ile 24 kompleks sentezlenmiştir. Sentezlenen 28 yeni ligand ve kompleksin tümünün yapıları; elementel analiz ve FTIR yöntemleriyle, bu yöntemlere ek olarak altı bileşiğin (dört ligand, bir monoksim, bir kompleks) yapısı 1H -NMR, dört bileşiğinki (üç ligand, bir monoksim) ^{13}C -NMR, beş bileşiğinki (üç ligand, bir monoksim, bir kompleks) MS, dokuz bileşiğinki (üç ligand, altı kompleks) UV-Vis spektroskopik yöntemleriyle ve 12 kompleksin yapısı magnetik susseptibilite ölçümleriyle aydınlatılmıştır. Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak ligandlar ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.

4.1. Erime Noktası, Renk ve Verim Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen 28 bileşiğin; erime noktaları, renkleri ile verimleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge 4.1.'de de görüldüğü gibi sentezler sırasında verimler çok yüksek olmuştur. Dağılım aralığı % 76 - % 95'dir. En düşük verim % 76 ile benzilimino-izonitrozo-2-asetilnaftalin ligandının Cu(II) $[Cu(L^2)_2]$ kompleksinin sentezinde, en yüksek verim ise % 95 ile metilimino-izonitrozo-2-asetilnaftalinin Zn(II) $[Zn(L^1)_2]$ kompleksinin sentezi sırasında saptanmıştır. Komplekslerin erime noktaları, beklenildiği gibi ligandlardan yüksek çıkmıştır. Erime noktalarının dağılım aralığı, ligandlarda $75^{\circ}C$ - $90^{\circ}C$, komplekslerde $112^{\circ}C$ - $284^{\circ}C$ olmuştur. Schiff bazlarının tamamı; etanol, DMSO, DMF, dioksan, eter ve diklorometanda çözünmüş, su, hekzan ve CCl_4 'de çözünmemiştir.

4.2. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen 28 bileşiğin C, H ve N miktarları hesaplanarak Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Bileşiklerin karbon miktarının dağılım aralığı %79, 14-%49,97, hidrojeninki %5,69-%3,24,

azotunki %13.19-%7.22 arasında hesaplanmıştır. Elementel analiz sonucu bulunan, karbon, hidrojen ve azot miktarları aynı çizelgede verilmiştir. Bu çizelge incelendiğinde, Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz bulguları, hesaplanan, C, H ve N miktarlarına çok yakın oldukları görülecektir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Sentezlenen ligandların ve komplekslerinin fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları

Bileşikler	Molekül Kütlesi(g)	Renk	E.N.°C (B.N.°C)	Verim %	Hesaplanan(Bulunan)%		
					C	H	N
C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O HL ¹	212	Sarı	84	90	73.56 (73.39)	5.69 (5.77)	13.19 (13.35)
C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₂ Ni [Ni(L ¹) ₂]	481	Yeşil	(251)	92	64.90 (64.74)	4.60 (4.43)	11.64 (11.79)
C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₂ Cu [Cu(L ¹) ₂]	486	Kahverengi	(283)	81	64.25 (64.15)	4.56 (4.46)	11.52 (11.26)
C ₂₆ H ₂₆ N ₄ O ₄ Co [Co(L ¹) ₂ ·2H ₂ O]	517	K.Kırmızısı	(220)	83	60.35 (60.28)	5.06 (4.92)	10.82 (10.50)
C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₂ Zn [Zn(L ¹) ₂]	487	Açık sarı	(127)	95	64.01 (63.91)	4.54 (4.48)	11.48 (11.22)
C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₂ Cd [Cd(L ¹) ₂]	534	Sarı	(196)	79	58.38 (58.30)	4.14 (4.04)	10.47 (10.35)
C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₂ Hg [Hg(L ¹) ₂]	623	Turuncu	(126)	80	50.12 (49.97)	3.55 (3.32)	8.99 (8.87)
C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O HL ²	288	Sarı	79	86	79.14 (78.99)	5.29 (5.23)	9.71 (9.60)
C ₃₈ H ₃₀ N ₄ O ₂ Ni [Ni(L ²) ₂]	633	yeşil	(284)	82	72.06 (71.88)	4.77 (4.61)	8.84 (8.78)
C ₃₈ H ₃₀ N ₄ O ₂ Cu [Cu(L ²) ₂]	638	Siyah-yeşil	(197)	76	71.51 (71.38)	4.73 (4.68)	8.77 (8.67)
C ₃₈ H ₃₄ N ₄ O ₄ Co [Co(L ²) ₂ ·2H ₂ O]	669	K.kırmızısı	(184)	80	68.15 (67.97)	5.11 (5.03)	8.36 (8.24)
C ₃₈ H ₃₀ N ₄ O ₂ Zn [Zn(L ²) ₂]	640	Açık sarı	(141)	92	71.34 (71.26)	4.72 (4.64)	8.75 (8.68)
C ₃₈ H ₃₀ N ₄ O ₂ Cd Cd(L ²) ₂	687	Sarı	(163)	89	66.42 (66.39)	4.40 (4.26)	8.15 (8.09)
C ₃₈ H ₃₀ N ₄ O ₂ Hg [Hg(L ²) ₂]	775	Turuncu	(139)	86	58.87 (58.70)	3.90 (3.75)	7.22 (7.14)
C ₂₇ H ₂₄ N ₄ O ₂ H ₂ L ³	436	Sarı	75	88	74.13 (73.98)	5.50 (5.32)	12.84 (12.79)
C ₂₇ H ₂₂ N ₄ O ₂ Ni [NiL ³] _n	493	yeşil	(136)	87	65.75 (65.57)	4.49 (4.23)	11.36 (11.23)
C ₂₇ H ₂₂ N ₄ O ₂ Cu [CuL ³] _n	498	Siyah-yeşil	(126)	85	65.11 (64.97)	4.45 (4.40)	11.24 (11.30)
C ₂₇ H ₂₆ N ₄ O ₄ Co [CoL ³ ·2H ₂ O] _n	529	Kahverengi	(191)	91	59.29 (59.19)	4.94 (4.87)	10.58 (10.49)
C ₂₇ H ₂₂ N ₄ O ₂ Zn [ZnL ³] _n	499	Açık sarı	(123)	82	64.87 (64.48)	4.43 (4.31)	11.20 (11.15)
C ₂₇ H ₂₂ N ₄ O ₂ Cd [CdL ³] _n	546	Sarı	(141)	94	59.29 (58.95)	4.05 (4.12)	10.24 (10.18)
C ₂₇ H ₂₂ N ₄ O ₂ Hg [HgL ³] _n	635	Turuncu	(112)	78	51.06 (50.91)	3.49 (3.69)	8.82 (8.76)

Çizelge 4.1. (Devamı) Sentezlenen ligandların ve komplekslerinin fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları

Bileşikler	Molekül Kütlesi(g)	Renk	E.N.°C (B.N.°C)	Verim %	Hesaplanan(Bulunan)%		
					C	H	N
C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₂ H ₂ L ⁺	422	Sarı	90	91	73.91 (73.84)	5.24 (5.05)	13.16 (13.11)
C ₂₆ H ₂₀ N ₄ O ₂ Ni [NiL ⁺] _n	479	Yeşil	(258)	89	65.17 (65.03)	4.20 (4.24)	11.69 (11.51)
C ₂₆ H ₂₀ N ₄ O ₂ Cu [CuL ⁺] _n	483	Siyah-yeşil	(189)	87	64.52 (64.24)	4.16 (4.06)	11.57 (11.34)
C ₂₆ H ₂₄ N ₄ O ₄ Co [CoL ⁺ ·2H ₂ O] _n	515	Kahverengi	(252)	92	60.58 (60.73)	4.69 (4.61)	10.86 (10.77)
C ₂₆ H ₂₀ N ₄ O ₂ Zn [ZnL ⁺] _n	485	Açık sarı	(127)	84	64.27 (64.13)	4.14 (4.07)	11.53 (11.38)
C ₂₆ H ₂₀ N ₄ O ₂ Cd [CdL ⁺] _n	532	Sarı	(119)	90	50.60 (50.42)	3.78 (3.18)	10.51 (10.34)
C ₂₆ H ₂₀ N ₄ O ₂ Hg [HgL ⁺] _n	621	Turuncu	(131)	79	50.28 (50.05)	3.24 (3.09)	9.02 (8.90)

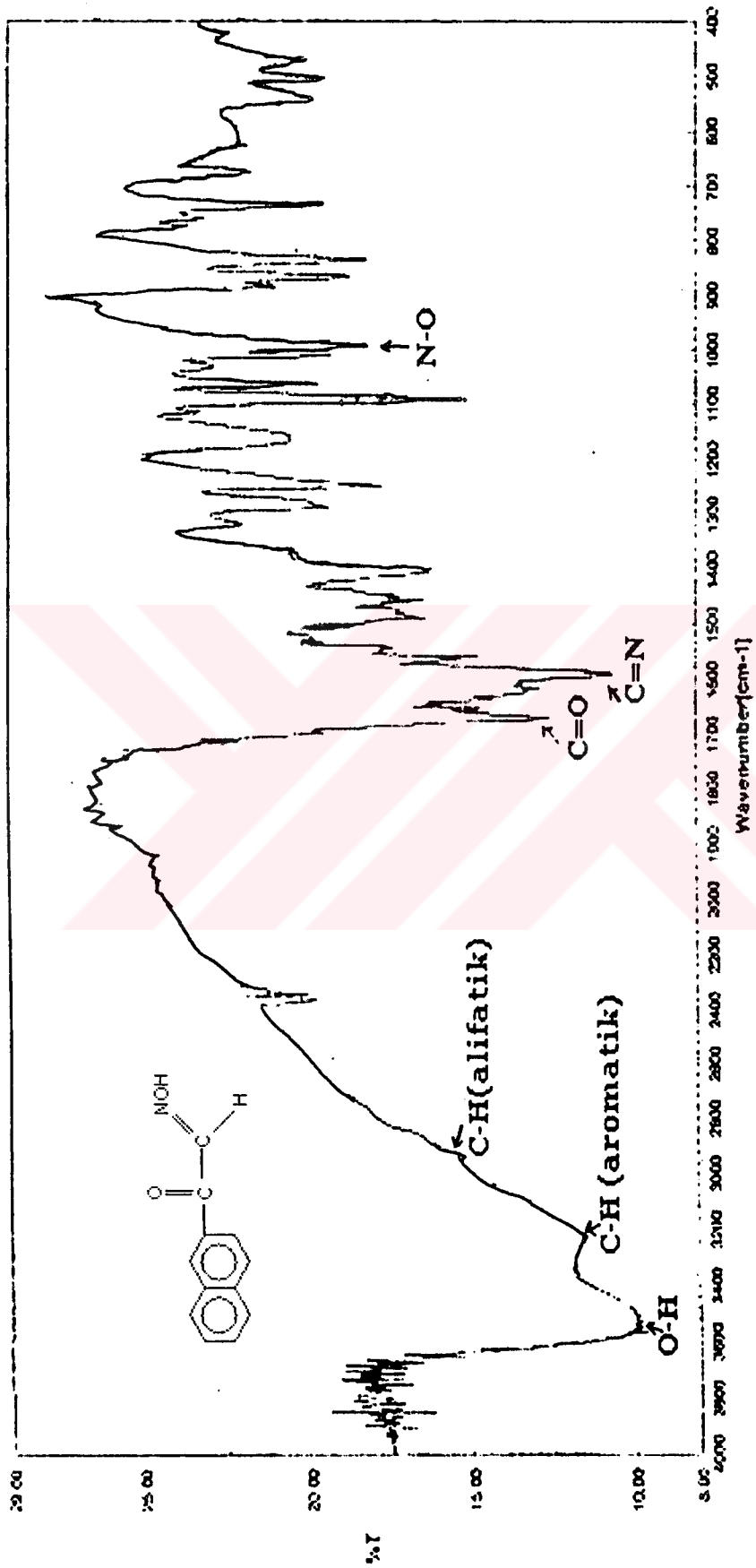
E.N: Erime noktası, B.N: Bozunma noktası

4.3. FTIR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen 28 yeni bileşiğin kırmızı ötesi (IR) spektrumları değerlendirilerek toplu halde Çizelge 4.2 de verilmiştir. Örnek olarak da izonitrozo-2-asetilnaftaline ait FT-IR spektrumu Şekil 4.1'de görülmektedir. Bu spektrum üzerinde, bileşiğin yapısında bulunan işlevsel gruplardaki bağlara ait eğilme ve gerilme titreşimleri not edilmiştir. Diğer bileşiklere ait spektrumlar, Ek II de verilmiştir.

Oksimlerde (C=N-OH); 3650-3500 cm⁻¹ de O-H gerilmesi (H bağlı ise daha düşük frekansta), 1685-1650 cm⁻¹ de C=N gerilmesi (konjuge değilse zayıf, halkalı ise karbonil bileşiklerine benzer), 960-930 cm⁻¹ de N-O gerilmesine ait pikler görülmektedir. İminlerde, R-C=N grubuna ait C=N gerilmesine ait pikin 1670 cm⁻¹ de, Ar-C=N- (konjuge C=N gerilmesine ait pik, C=C gerilmesine yakın olduğu için belirsiz olabilmektedir.) grubunun C=N gerilmesine ait pikin 1620 cm⁻¹ de görüldüğü belirtilmektedir (Erdik, 1993).

Ligandlarda iki ayrı çevreye sahip $\nu(C=N)$ yapıları mevcuttur. Biri oksim (C=N-OH) grubu bulunduran $\nu(C=N)$, diğeri ise azometin grubu bulunduran $\nu(C=N)$ yapısıdır. Bu çalışmada izonitrozo-2-asetilnaftalindeki C=O titreşimine ait pik 1685 cm⁻¹ de gözlenirken, ligandların tümünde C=O fonksiyonel grubu C=N e dönüştüğünden C=N pikleri görülmüştür. İzonitrozo-2-asetilnaftalindeki C=N gerilme titreşim bandları 1650 cm⁻¹ de gözlenmiştir.



Şekil.4.1. İzonitrozo-2-asetilnaftalinin FT-IR spektrumu

Ligandlarda: Oksim grubunun C=N gerilmesi 1649-1645 cm^{-1} de, azometin grubuna ait C=N gerilmesi 1625-1617 cm^{-1} de iki ayrı keskin pik halinde görülmüştür. Komplekslerde, oksim grubunun C=N titreşim bandlarının dağılım aralığı 1629-1600 cm^{-1} , azometin grubunun C=N titreşim bandları 1600-1569 cm^{-1} de görülmüştür. Kompleks oluşumunda, piklerin düşük alana kayması, metal iyonlarının azot atomları üzerinden koordinasyona girdiği şeklinde yorumlanmıştır.

Ligandlarda O-H gerilmesine ait pikler 3260-3208 cm^{-1} de geniş bandlar halinde gözlenmiştir. Bölüm 4.8 de açıklandığı üzere Co(II) komplekslerinde, koordine H_2O dan kaynaklanan -OH gerilme titreşimleri 3420-3410 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Ligandlarda aromatik C-H gerilme titreşimleri 3100-3050 cm^{-1} de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2840-2700 cm^{-1} de gözlenmiştir. C-H bağları kompleks oluşumunda koordinasyona katılmadıkları için, komplekslerdeki C-H gerilme bandları (aromatik ve alifatik) aynı bölgede ortaya çıkmışlardır. Söz konusu pikler sırasıyla 3085-3030 cm^{-1} ve 2930-2700 cm^{-1} de görülmüştür. Merkez atomuna ve amin gruplarına bağlı olarak piklerin yerlerinde çok az kaymalar görülmüştür. Ligandların tümünde N-O gerilme titreşim bandları 990 cm^{-1} 'de görülürken, kompleks oluşumu ile zayıf alana 940-912 cm^{-1} e kaymıştır. Bu kayma metal ile ligandın, oksim (C=N-O) grubundaki oksijen üzerinden koordinasyona girdiğini kanıtlamaktadır.

Komplekslerde metal-heteroatom bağlarına ait IR bandlarının dağılım aralığı, metal-azot bağları için 585-478 cm^{-1} ve metal-oksijen için 400-482 cm^{-1} olmuştur. Ligandlarda görülmeyen bu pikler, kompleks oluşumu sırasında metal iyonlarının azot ve oksijen üzerinden koordinasyona katıldığını göstermektedir.

Uçan ve arkadaşları: ligandlarda -OH gerilme titreşim bandlarını 3400-3260 cm^{-1} de, C=N gerilme titreşimini 1690-1600 cm^{-1} de, N-O pikini 1000-980 cm^{-1} de, komplekslerde ise C=N gerilme titreşim bandlarını 1630-1610 cm^{-1} de, (N-O) pikini 950-890 cm^{-1} de, koordine H_2O dan kaynaklanan -OH gerilme titreşim bandlarını 3440-3300 cm^{-1} de, (M-N) pikini 540 cm^{-1} de, (M-O) pikini 430 cm^{-1} de görüldüğünü bildirmişlerdir (Uçan ve ark. 1998).

Çizelge 4.2. Ligandların ve komplekslerinin karakteristik FTIR bandları (cm⁻¹, KBr Pellet) ve magnetik susseptibilite değerleri (BM)

Bileşikler	v(O-H)	v(C-H _{arom})	v(C-H _{alif})	v(C=N)	v(N-O)	v(M-N)	v(M-O)	μ(B.M)
HL ¹	3230	3100	2770	1645-1625	990			
[Ni(L ¹) ₂]	-	3055	2820	1614-1569	925	535	482	2.02
[Cu(L ¹) ₂]	-	3050	2800	1622-1599	924	540	475	1.66
[Co(L ¹) ₂ ·2H ₂ O]	3420	3070	2750	1629-1605	920	481	436	3.77
[Zn(L ¹) ₂]	-	3050	2700	1613-1576	913	580	481	*
[Cd(L ¹) ₂]	-	3060	2930	1617-1579	924	485	431	*
[Hg(L ¹) ₂]	-	3045	2900	1621-1585	925	489	437	*
HL ²	3208	3050	2700	1645-1621	990			
[Ni(L ²) ₂]	-	3055	2850	1605-1585	925	490	430	2.12
[Cu(L ²) ₂]	-	3050	2820	1600-1580	930	500	400	1.75
[Co(L ²) ₂ ·2H ₂ O]	3415	3075	2880	1621-1600	925	484	431	3.85
[Zn(L ²) ₂]	-	3085	2860	1620-1576	916	481	420	*
Cd(L ²) ₂	-	3070	2830	1622-1585	940	530	425	*
[Hg(L ²) ₂]	-	3046	2825	1614-1585	916	481	420	*
H ₂ L ³	3260	3080	2750	1649-1621	990			
[NiL ³] _n	-	3045	2890	1629-1600	917	478	420	2.20
[CuL ³] _n	-	3050	2850	1625-1583	925	585	474	1.81
[CoL ³ ·2H ₂ O] _n	3410	3070	2700	1621-1600	919	484	430	4.10
[ZnL ³] _n	-	3050	2850	1610-1580	915	495	435	*
[CdL ³] _n	-	3055	2840	1621-1579	914	484	420	*
[HgL ³] _n	-	3046	2836	1614-1583	925	585	474	*
H ₂ L ⁴	3256	3090	2840	1649-1617	990			
[NiL ⁴] _n	-	3050	2890	1614-1577	917	478	420	2.22
[CuL ⁴] _n	-	3100	2900	1625-1596	917	493	428	1.92
[CoL ⁴ ·2H ₂ O] _n	3410	3070	2820	1625-1600	921	482	420	4.30
[ZnL ⁴] _n	-	3030	2820	1615-1590	935	510	425	*
[CdL ⁴] _n	-	3055	2845	1621-1592	917	493	428	*
[HgL ⁴] _n	-	3045	2760	1621-1577	912	482	431	*

*:d¹⁰ elektron konfigürasyonunda olan metal iyonlarının (Zn(II), Cd(II) ve Hg(II)) kompleksleri diamagnetik olduklarından magnetik susseptibilite ölçümleri yapılmamıştır.

Dziembowska ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, makrosiklik Schiff bazları ile binükleer Cu(II) kompleksini sentezleyerek dimer yapıda olduğunu bildirmişlerdir. Kompleksin IR spektrumunda, 1630 cm⁻¹'de C=N, 505 cm⁻¹'de M-O, 620 cm⁻¹'de M-N, 1400 cm⁻¹'de karboksilli asitlerin COO titreşim bandlarını gözlemişlerdir (Dziembowska ve ark.1999)

Ancin ve arkadaşları, 2,4-pentandion ve 2-aminobenzotiyol Schiff bazı oluşturduktan sonra Ni(II) ile [Ni(C₁₁H₁₁NOS)]₂ kompleksini sentezlemişlerdir. Yapılan analizler sonucunda yapının kare düzlem geometride ve dimer olduğunu bildirmişlerdir. Ligandların IR spektrumlarında, C=N 1630 cm⁻¹'de, C-O 1085-1050 cm⁻¹'de, C=O 1720-1710 cm⁻¹'de, komplekste 1550 cm⁻¹'de C=N karakteristik piklerini gözlemişlerdir (Ancin ve ark. 2000).

Cervera ve arkadaşları, Ni(II) ve Cu(II) heterobimetalik kompleksleri sentezleyerek yapısını aydınlatmışlardır. Kompleksin IR spektrumunda C=N titreşim bandını 1553 cm⁻¹ de, N-O pikini 1226 cm⁻¹ de gözlemişlerdir (Cervera ve ark. 1999).

Khandar ve Nejati'nin yaptıkları çalışmada, 5-fenilazo-salisilaldehitin etilendiamin ile kondensasyon sonucu oluşan Schiff bazından Cu(CH₃COO)₂.4H₂O ile [bis(5-fenilazosalisilaldehit)-etilendiimino]Cu(II) kompleksini sentezlemişlerdir. Ligandların IR spektrumlarında titreşim bantları O-H 3345 cm⁻¹ de, C-H_{arom} 3050 cm⁻¹ de, C-H_{alif} 2900-2950 cm⁻¹ de, C=O 1666 cm⁻¹ de, C=N 1640 cm⁻¹ de ortaya çıkmıştır. Kompleksin, IR spektrumunda ise C=N 1630 cm⁻¹, C-H_{alif} 2930 cm⁻¹, C-H_{arom} 3060 cm⁻¹ de titreşim bantları gözlemişlerdir (Khandar ve Nejati, 2000). Bizim çalışmamızda, bulunan değerler, literatürde verilen bulgularla uyum içerisindedir.

4.4. Magnetik Susseptibilite Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Magnetik susceptibilite ölçümleri, komplekslerin geometrik yapıları hakkında bilgi vermektedir. Bu nedenle sentezlenen 12 kompleksin magnetik susceptibilite ölçümleri değerlendirilerek toplu halde Çizelge 4.2 de verilmiştir. [Co(L¹)₂·2H₂O] ve [Co(L²)₂·2H₂O] komplekslerinin oda sıcaklığındaki magnetik susceptibilite (moment) değerleri sırasıyla 3,77 ve 3,85 BM olarak bulunmuştur. Üç eşleşmemiş elektron bulunduran d⁷ elektron konfigürasyonundaki sp³d² hibritleşmesi yapmış Co(II)'nin paramagnetik ve oktahedral yapıdaki kompleksler için hesaplanan magnetik susceptibilite değeri 3.87 BM dir. Görüldüğü gibi deneysel veriler teorik bulgular ile uyum içindedir (Tunalı ve Özkar, 1997). Polimerik [CoL³·2H₂O]_n ve [CoL⁴·2H₂O]_n kompleksleri için magnetik susceptibilite değerleri sırasıyla 4,10 ve 4,30 BM olarak bulunmuştur. Bu değerlerin sp³d² hibritleşmesi yapmış d⁷ metal iyonları için hesaplanan değerden farklı olması, orbital magnetik momentin katkısından ileri geldiği belirtilmektedir (Tunalı ve Özkar, 1997, Köksal ve ark. 1996).

[Cu(L¹)₂], [Cu(L²)₂], [CuL³]_n ve [CuL⁴]_n komplekslerinin, magnetik moment değerleri ise sırasıyla 1.66, 1.75, 1.79 ve 1.81 BM olarak ölçülmüştür. Bu değerler, beklenildiği gibi bir eşleşmemiş elektrona karşılık gelen d⁹ metal iyonları için hesaplanan 1,73 BM değerine yakındır (Tunalı ve Özkar, 1997). Burada komplekslerin karedüzlem veya tetrahedral yapıda olduğu söylenemez. Fakat Schiff bazlarının Cu(II) komplekslerinin karedüzlem yapıda olduğu literatürlerde belirtilmiştir (Mokhles ve Elzaher, 2001, Khandar ve Nejati, 2000).

$[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$, $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{NiL}^3]_n$ ve $[\text{NiL}^4]_n$ komplekslerinin magnetik moment değerleri sırası ile 2.02, 2.12, 2.20 ve 2.22 BM olarak ölçülmüştür. Bu değerler Ni(II) komplekslerin sp^3 hibritleşmesi yaptığını ve tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir (Bıçak,1980).

d^{10} elektron konfigürasyonunda olan Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) metal iyonları tetrahedral yapıda diamagnetik kompleks oluşturur. d^{10} elektron konfigürasyonunda olan metal iyonlarının magnetik susseptibilite ölçümleri yapılmamıştır (Mercimek ve ark.1995, (Tunalı ve Özkar, 1997).

Köksal ve arkadaşları binükleer dört dişli Schiff bazlarının [N,N'-bis(salisilidin)-1,5-diaminonaftalin, N,N'-bis(3-metoksisalisilidin)-1,5-diaminonaftalin ve N,N'-bis(4-hidroksisalisilidin)-1,5-diaminonaftalin]nin Co(II) komplekslerini sentezlenmişlerdir. Kobalt(II) komplekslerinin magnetik moment değerleri sırasıyla 2,96, 3,16 ve 4,40, 4,65 BM olarak bulmuşlardır. Kobalt(II) komplekslerinin paramagnetik ve oktahedral geometriye sahip olduklarını bildirmişlerdir (Köksal ve ark. 1996).

Mokhles ve Elzاهر çalışmalarında, N,N'-bis(salisilaldehit)-o-fenilendiamin Cu(II), N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftilaldehit)-o-fenilendiamin Cu(II) komplekslerinin, magnetik moment değerleri sırasıyla 1,82 ve 1,88 BM olarak bulmuşlardır. Bakır(II) komplekslerinin paramagnetik ve karedüzlem yapıda olduğunu rapor etmişlerdir (Mokhles ve Elzاهر. 2001)

Spinu ve Kriza çalışmalarında, N-(2-tiyonilmetiliden)-1-propanamin Ni(II) kompleksinin, magnetik moment değerini 3,52 BM olarak bulmuşlardır. Nikel(II) kompleksinin paramagnetik ve tetrahedral yapıda olduğunu bildirmişlerdir (Spinu ve Kriza, 2000).

4.5. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen altı bileşiğin (bir monoksim, dört ligand, bir kompleks) DMSO- d_6 'da alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumları değerlendirilerek toplu halde Çizelge 4.3' de verilmiştir. Örnek olarak da izonitrozo-2asetilnaftalin'e ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.2' de görülmektedir. Bu spektrum üzerinde, bileşiklerin protonlarına ait kimyasal kayma değerleri not edilmiştir.

Oksimlerin yapısında bulunan OH' a ait protonların kimyasal kayma aralığı 9,8-8,8 ppm olarak verilmektedir (Gündüz, 1990). C=N-OH protonların D_2O (Döteryum oksit) ilavesi ile kaybolan pikler olduğu ve 11,5 ppm kimyasal kayma değeri gösterdiği, döteryum

oksite'in hem -OH protonlarının belirlenmesi hem de spektrumun basitleştirilmesi için kullanıldığı bildirilmektedir (Erdik, 1993).

¹H-NMR spektrumları incelendiğinde, izonitrozo-2-asetilnaftalin bileşiğindeki -OH protonunun δ 8,70 singlet bir pik olarak görülürken, sentezi yapılan (HL¹, HL², H₂L³, H₂L⁴) ligandlarda -OH protonlarına ait kimyasal kayma değerlerinin dağılım aralığı 8.90-8.62 ppm olmuş ve singlet pikler halinde gözlenmiştir. [CoL³2H₂O]n kompleksinde -OH piklerinin kaybolması, metal iyonlarının oksijen üzerinden bağlandığını göstermektedir.

Naftalin halkası sentezi yapılan tüm bileşiklerde bulunmaktadır. Erdik, eşdeğer protonların kimyasal kayma değerlerinin aynı olması gerektiğini, kimyasal eşdeğer olmayan protonların kimyasal kaymalarının çoğunlukla farklı olduğunu belirtmiştir (Erdik 1993). Sentezlenen bileşiklerin yapısında bulunan naftalin halkasına ait yedi proton eşdeğer değildir. Bu nedenle bileşiklerin yapısında bulunan bu tür protonların literatürde verilen 6,0-9,0 ppm kimyasal kayma değerlerinde çoklu pik (multiplet) vermesi gerekmektedir (Erdik, 1993). Altı bileşik için bu bölgede saptanan kimyasal kayma değerleri 8.38-7.18 ppm arasında multiplet olarak görülmüştür.

Oksim gruplarına komşu (H-C=N-) protonları δ 8,52-8,14 aralığında singlet olarak görülmüştür.. Azot atomlarına komşu CH₂ protonları δ 3,85-2,38 dağılım aralığında çıkmıştır. Alifatik CH protonları δ 2.81 ve 2.50 de multiplet, CH₃ protonları δ 2.48-1.00 de dublet olarak gözlenmiştir.

Ancin ve arkadaşları çalışmalarında, ¹H-NMR spektrumlarında H-C=N protonlarının kimyasal kaymasını 8.6 ppm'de, C-H_{arom} 6.94-7.25 ppm'de, -CH₃ 1.89-2.27 ppm'de olduğunu rapor etmişlerdir (Ancin ve ark. 2000). Khandar ve Nejati çalışmalarında, ¹H NMR spektrumunda Ligand protonlarının kimyasal kaymalarının; O-H 13.8 ppm (s,2H), CH=N 8.5 ppm, -CH₂ 4.04 ppm' de (s,4H) gözlendiğini bildirmişlerdir (Khandar ve Nejati, 2000). Araştırmamızdaki bulgular literatürde verilen değerlerle uyum içindedir. (Ancin ve ark. 2000, Khandar ve Nejati, 2000).

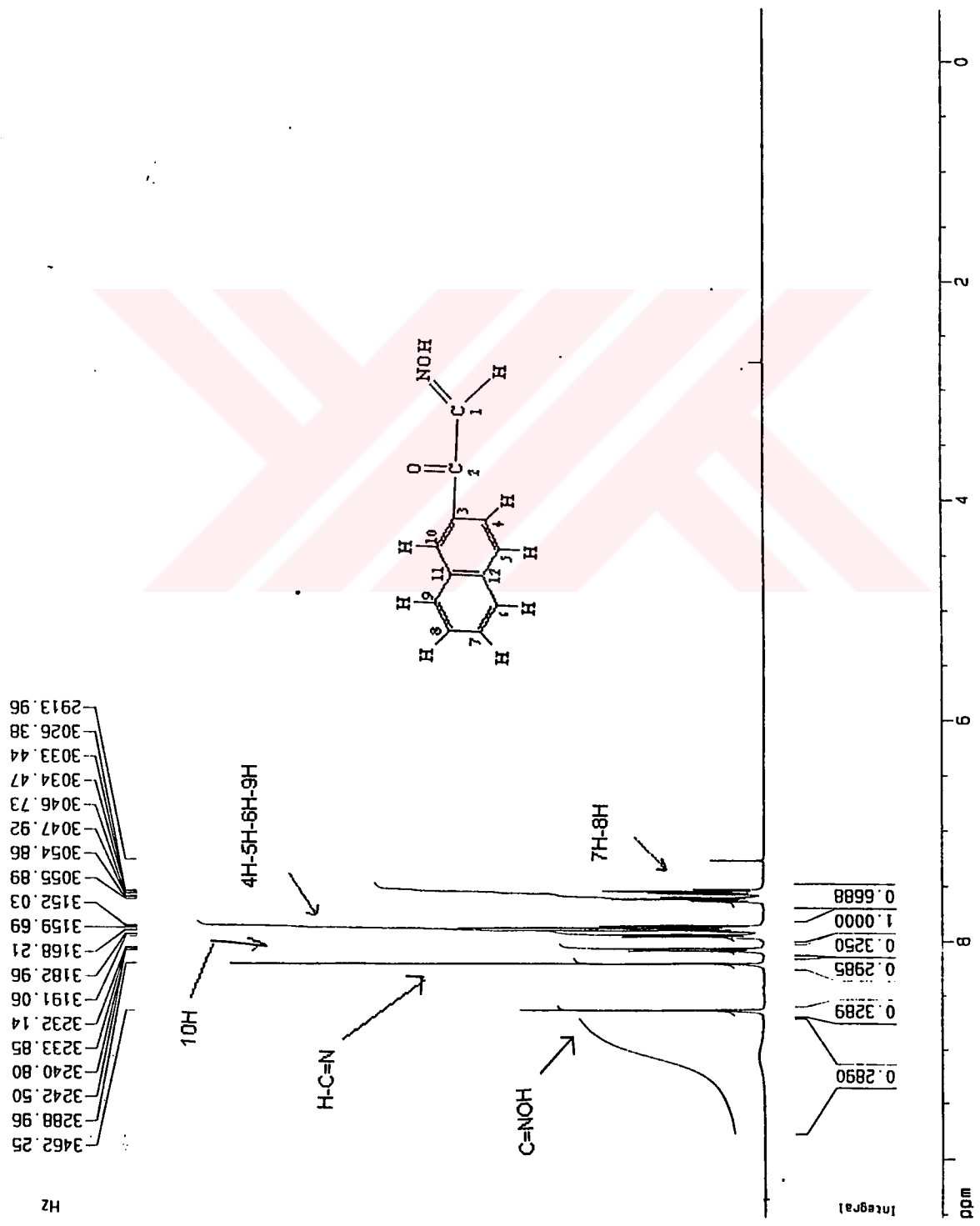
NAME 9n1902
 EXPNO 11
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20020409
 Time 15.05
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 1
 DS 2
 SWH 9861.933 Hz
 FIDRES 0.150481 Hz
 AQ 3.322753 sec
 RG 362
 DW 50.700 usec
 DE 19.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.00000000 sec

***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 1H
 P1 10.00 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 400.1341494 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 400.1300000 MHz
 HSW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 FIP 10.534 ppm
 F1 4215.09 Hz
 F2P -0.475 ppm
 F2 -189.90 Hz
 PPMCM 0.55045 ppm/cm
 HZCM 220.24986 Hz/cm



Şekil 4.2. İzonitrozo-2-asetilnaftalin'in ¹H-NMR spektrumu

Çizelge 4.3. Ligandların ve Komplekslerinin CDCl₃ daki ¹H NMR Spektrumları δ (ppm)

Bileşikler	O-H ^a	C-H(arom)	H-C=N	-CH ₂ -	-CH ₃	-CH-
C ₁₂ H ₉ NO ₂	8.70 (s,1H)	8.21 – 7.54 (m,7H)	8.26 (s,1H)	-	-	-
HL ¹	8.90 (s,1H)	8.38 – 7.80 (m,7H)	8.52 (s,1H)	-	2.48 (s,3H)	-
HL ²	8.62 (s,1H)	8.02-7.18 (m,12H)	8.14 (s,1H)	3.85 (s,2H)	-	-
H ₂ L ³	8.71 (s,1H)	8.08 – 7.54 (m,14H)	8.23 (s,1H)	2.38 (d,2H)	1.00 (d,3H)	2.81 (m,1H)
H ₂ L ⁴	8.62 (s,1H)	8.04 – 7.46 (m,14H)	8.15 (s,1H)	2.96-2.59 (t,4H)	-	-
[CoL ³ 2H ₂ O] _n		8.10-7.53 (m,14H)	8.33 (s,1H)	3.05 (d,2H)	1.40 (d,3H)	2.50 (m,1H)

4.6. ¹³C-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen izonitrozo-2-asetilnaftalin ve HL¹, H₂L³, H₂L⁴ ligandlarının CDCl₃ + DMSO ve DMSO da alınan ¹³C-NMR spektrumları değerlendirilerek toplu halde Çizelge 4.4.'de verilmiştir. Örnek olarak da izonitrozo-2-asetilnaftalin'e ait ¹³C-NMR spektrumu Şekil 4.3 de görülmektedir. Bu spektrum üzerinde, bileşiklerin karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri not edilmiştir.

İzonitrozo-2-asetilnaftalin ve ligandlarda; aromatik halkanın 10 karbon atomunun piklerine ait kimyasal kaymaları 135.88-125.61 ppm aralığında benzer pikler halinde gözlenmiştir. İzonitrozo-2-asetilnaftalinin karbonil grubunun (>C=O) karbon atomunun kimyasal kayması 189.46 ppm'de, oksim grubunun (>C=NOH) δ 148.57 de görülmüştür. Ligandlardaki azometin gruplarının (>C=N-) karbon atomlarına ait kaymalar 189.59-189.36 aralığında, oksim gruplarının (>C=NOH) δ 148.57-148.36 de, N-CH₃ δ 28.30-21.43 de, N-CH₂- δ 49.39-41.83 de, -CH-N δ 50.19 da gözlenmiştir.

¹³C-NMR spektrumunda karbonil karbonlarının kolayca bulunduğu, δ 160-250'de soğurma yaptıkları, aldehit karbonili hariç şiddetleri en düşük pikler olduğu, aromatik halkanın ¹³C atomlarının kimyasal kayma aralıklarının 145-110 ppm olduğu, oksimlerin C=NOH δ 145-170'de soğurma yaptıkları bildirilmektedir (Erdik, 1993). Tümer ve arkadaşları yaptıkları çalışmada: ¹³C-NMR spektrumunda azometin grubunun (>C=N-) karbon atomlarının kimyasal kaymalarının 166.75-161.95 ppm'de görüldüğünü rapor etmişlerdir (Tümer ve ark. 1997). Bu çalışmada saptadığımız değerler, Schiff bazlarının ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

EXPNO 12
 PROCNO 1

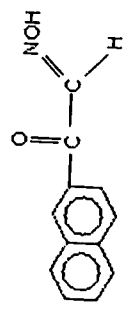
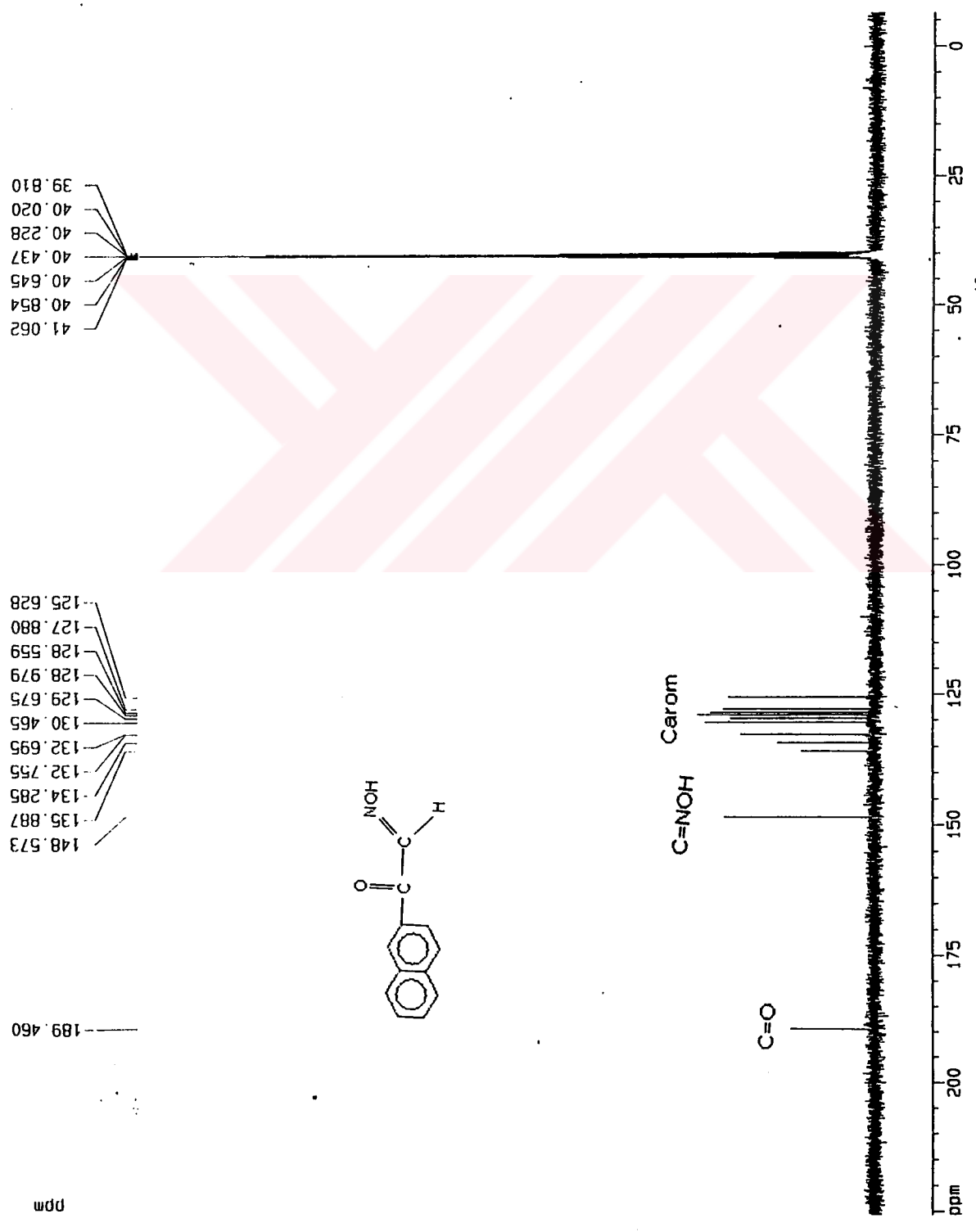
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20020809
 Time 13.06
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 127
 DS 2
 SWH 25125.629 Hz
 FIDRES 0.383387 Hz
 AQ 1.3042164 sec
 RG 4096
 DM 19.900 usec
 DE 19.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 2.0000000 sec
 D11 0.0300000 sec
 D12 0.0002000 sec

***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 13C
 P1 7.30 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO1 100.6237959 MHz

***** CHANNEL f2 *****
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 105.00 usec
 PL2 -6.00 dB
 PL12 17.00 dB
 PL13 19.00 dB
 SFO2 400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 100.6127290 MHz
 MDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

10 NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 225.783 ppm
 F1 22716.88 Hz
 F2P -6.485 ppm
 F2 -650.50 Hz
 PPRCM 11.61243 ppm/cm
 HZCX 1168.35864 Hz/cm



Şekil 4.3. İsonitrozo-2-asetilnaftalin'in ¹³C-NMR spektrumu

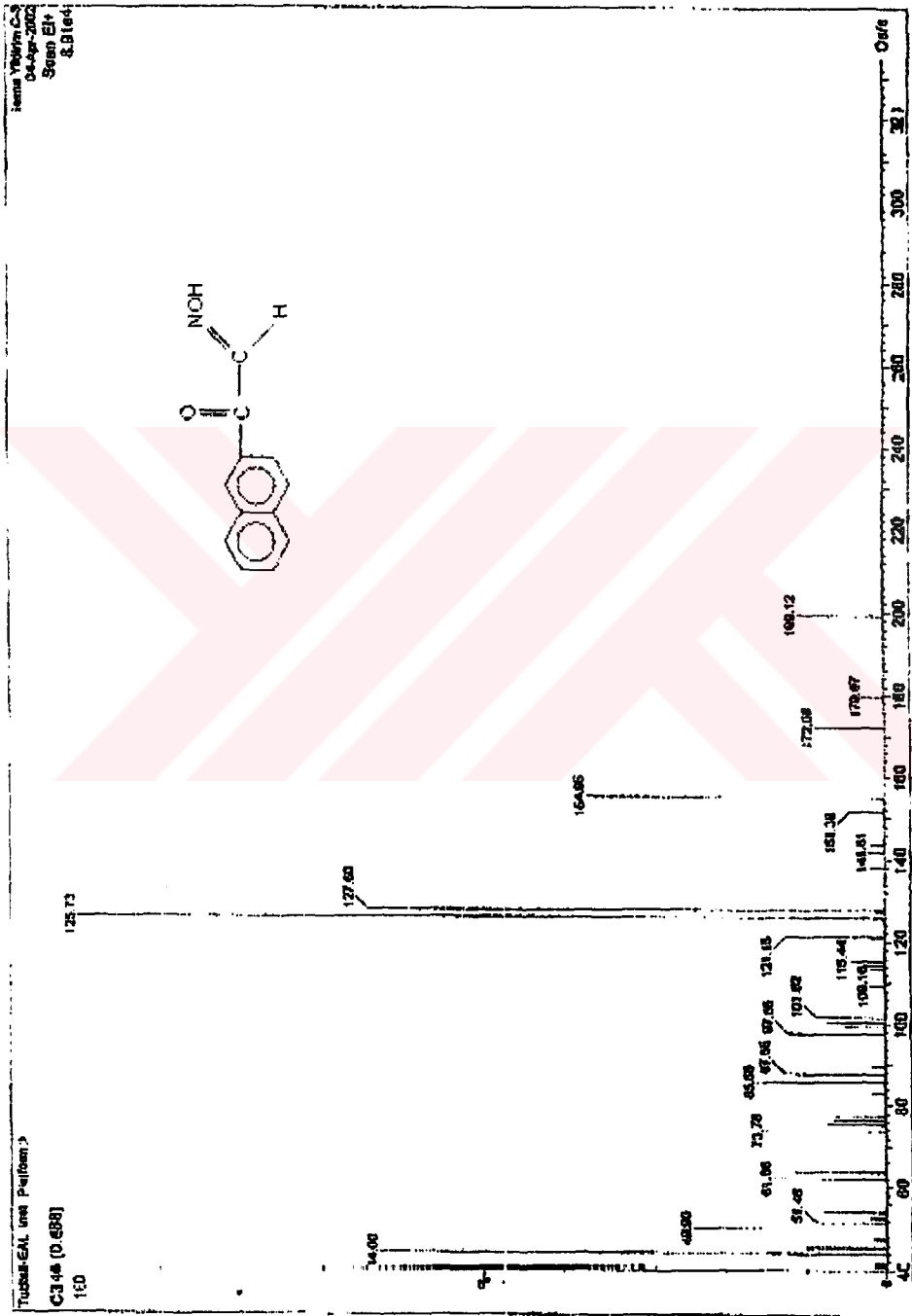
Çizelge 4.4. Ligandların CDCl₃*+DMSO* ve DMSO* daki ¹³C-NMR Spektrumları δ (ppm)

Bileşikler	-C=N-R	>C=NO	C _{arom}	C=O	-CH ₂	-CH-
C ₁₂ H ₉ NO ₂	-	148.57	135.88,134.28,132.75,132.69 130.46,129.67,128.97,128.55 127.88,125.62	189.46	-	-
HL ¹	189.59	148.57	135.88,134.79,134.56,132.76 130.42,129.54,128.86,128.53 127.80,125.75	-CH ₃ 28.30	-	-
H ₂ L ³	189.36	148.36	135.80,134.16,132.66,132.58 130.07,129.14,128.53,128.25 127.38,125.61	-CH ₃ 21.43	49.39	50.19
H ₂ L ⁴	189.58	148.55	135.81,134.51,132.76,132.59 130.43,129.56,128.88,128.53 127.81,125.74	-	44.43 41.83	-

(*) δ_{çözücü} : CDCl₃ : 79.36-78.71ppm, DMSO: 41.17-39.92 ppm

4.7. Kütle Spektrumlarının (MS) Değerlendirilmesi

Sentezlenen 28 bileşikten beş tanesinin (bir monoksim, üç ligand, bir kompleks) kütle spektrumları alınmış ve bu spektrumlardan elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5 de verilmiştir. Diğer spektrumlar ek olarak verilmiştir. Örnek olarak da izonitrozo-2-asetilnaftaline ait kütle spektrumu Şekil 4.4 de görülmektedir. Çizelge 4.5 de görüldüğü gibi moleküleriyon (M⁺) pikleri elementel analizin gösterdiği ampirik formül ile uyum içindedir. Diğer pikler moleküleriyonun fragmentlerini göstermektedir. İzonitrozo-2-asetilnaftalinin mol kütlesi 199.20 g olarak hesaplanmıştır. Kütle spektrumu sonucu saptanan kütle ise 199,12 g dır (Şekil 4.4). Bu değer izonitrozo-2-asetilnaftalinin yapısını doğrulamakta yani sentezin gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Aynı şekilde diğer bileşikler için elde edilen kütle spektrum bulgularının, ligandlar ile kompleksin molekül kütlelerinin doğruluğunu göstermektedir. Yapıları daha önce de FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, magnetik susseptibilite ve elementel analiz bulguları ile aydınlatılan bileşiklerin kütle spektrumları incelendiğinde sonuçların tamamı bileşiklerin yapısının doğruluğunu desteklemektedir.



Şekil 4.4. İsonitroso-2-asetilnaphthalin MS spektrumu.

Çizelge 4.5. Ligandların ve komplekslerin (MS) kütle spektrumları

Bileşiğin Formülü	Bileşiğin mol kütlesi (g)		m/e	Bağlı Bolluk(%)	Fragment
	Hesaplanan	Deneysel			
C ₁₂ H ₉ NO ₂	199,20	199,12	199	10,56	M ⁺ (C ₁₂ H ₉ NO ₂)
			155	36,78	C ₁₁ H ₇ O
			127	64,08	C ₁₀ H ₇
			125	100	C ₁₀ H ₅
C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O HL ¹	212,25	212,1	212	19	M ⁺ (C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O)
			199	65	C ₁₂ H ₁₁ N ₂ O
			155	100	C ₁₁ H ₇ N
C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O HL ²	288,36	288,1	288	3	M ⁺ (C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O)
			199	100	C ₁₂ H ₁₁ N ₂ O
			181	12	C ₁₂ H ₇ NO
C ₂₇ H ₂₄ N ₄ O ₂ H ₂ L ³	436,53	436,1	436	3	M ⁺ (C ₂₇ H ₂₄ N ₄ O ₂)
			387	28	C ₂₇ H ₁₁ N ₃
			345	14	C ₂₅ H ₁₇ N ₂
			155	100	C ₁₁ H ₉ N
			127	84	C ₁₀ H ₇
C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₂ H ₂ L ⁴	422,49	422,1	422	2	M ⁺ (C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₂)
			373	7	C ₂₆ H ₁₉ N ₃
			155	89	C ₁₁ H ₉ N
			127	77	C ₁₀ H ₇
C ₂₇ H ₂₆ N ₄ O ₄ .Co [CoL ³ .2H ₂ O] _n	529,46	529,51	529	9	M ⁺ (C ₂₇ H ₂₆ N ₄ O ₄ .Co)
			384	20	C ₁₇ H ₁₇ N ₄ O ₃ .Co
			306	14	C ₁₇ H ₁₄ N ₄ O ₂
			238	18	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O
			220	17	C ₁₄ H ₈ N ₂ O
			181	100	C ₁₂ H ₇ NO

4.8. UV-Vis Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen dokuz bileşiğin (üç ligand, altı kompleks) elektronik absorpsiyon (UV-Vis) spektral verileri değerlendirilerek toplu halde Çizelge 4.6 da verilmiştir. İminooksimli Schiff bazlarının, naftalin halkasının π - π^* geçişin den kaynaklanan aromatik bantları 260-290 nm de (ϵ = 26420-10660) gözlenmiştir. Azometin grubuna ait (C=N) karakteristik π - π^* geçiş bandı 340-350 nm (ϵ = 5400-5320) de ortaya çıkmıştır.

Çizelge.4.6. Ligand ve komplekslerin UV-visible spektrumları

Şekil No	Maddenin Adı	Çözücü	Konsantrasyon Mol/L	Dalga Boyu (nm),		Molar Absorbsiyon (ϵ)
						Katsayısı (L/mol.cm)
EK.1-Şekil.1.	Metil İmino İsonitroso-2-Asetilnaftalin	DMSO	5×10^{-5}	270	Pik	16240
				300	Pik	10800
				290	Omuz	10660
				350	Pik	2900
EK.1-Şekil.2.	1,2-Propil İmino- Bis(İsonitroso-2-Asetilnaftalin)	DMSO	5×10^{-5}	270	Pik	29780
				290	Omuz	28140
				300	Pik	20260
				340	Omuz	5400
EK.1-Şekil.3.	1,2-Etil İmino- Bis(İsonitroso-2-Asetilnaftalin)	DMSO	5×10^{-5}	260	Pik	26420
				270	Omuz	25740
				290	Omuz	16920
				300	Pik	17020
EK.1-Şekil.4.	Metil İmino İsonitroso-2-Asetilnaftalin Co(II) Kompleksi	DMSO	5×10^{-5}	270	Pik	22380
				300	Omuz	13980
				320	Omuz	13520
				410	Pik	14780
EK.1-Şekil.5.	1,2-Propil İmino- Bis(İsonitroso-2-Asetilnaftalin) Cu(II) Kompleksi	DMSO	5×10^{-5}	240	Pik	1200
				270	Pik	24800
				340	Omuz	12380
EK.1-Şekil.6.	Benzil İmino İsonitroso-2-Asetilnaftalin Zn(II) Kompleksi	DMSO	5×10^{-5}	260	Pik	24200
				290	Pik	15900
				340	Pik	4180
				410	Pik	210
EK.1-Şekil.7.	1,2-Etil İmino- Bis(İsonitroso-2-Asetilnaftalin) Ni(II) Kompleksi	DMSO	5×10^{-5}	270	Pik	24200
				260	Omuz	21000
				300	Omuz	14700
				370	Pik	21140
EK.1-Şekil.8.	1,2-Propil İmino- Bis(İsonitroso-2-Asetilnaftalin) Cd(II) Kompleksi	DMSO	5×10^{-5}	240	Omuz	440
				270	Pik	14080
				290	Pik	9560
				330	Pik	2540
				350	Omuz	2160
EK.1-Şekil.9.	1,2-Etil İmino- Bis(İsonitroso-2-Asetilnaftalin) Hg (II) Kompleksi	DMSO	5×10^{-5}	270	Pik	24100
				290	Pik	15500
				350	Pik	3320

Tümer ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Schiff bazlarının azometin grubunun ($C=N$) $\pi-\pi^*$ geçişine ait bandı 345-465 nm'de gözlemişlerdir. Serbest ligandlar ile

karşılaştırıldığında komplekslerin imin $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait piklerin kaydığı, bu kaymayı metal iyonunun ligandın imin grubunun azot atomu ile koordinasyona girmesine bağlamışlardır. Komplekslerde ayrıca 611 ve 647 nm de Cu(II) metal iyonunun d-d geçişlerinden kaynaklanan bandlar görmüşlerdir (Tümer ve ark. 1996).

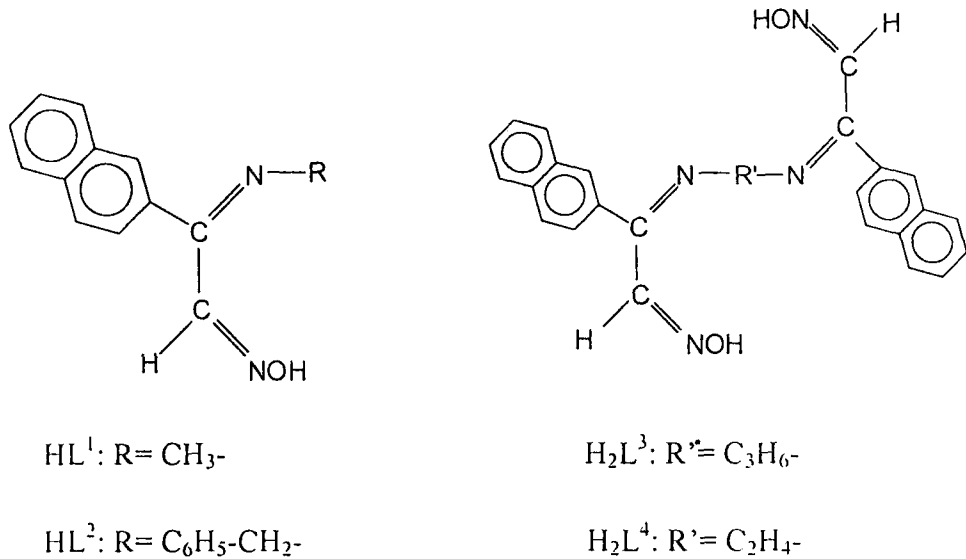
Komplekslerde azometin grubuna ve aromatik halkaya ait karakteristik bandların hemen hemen aynı kaldığı görülmüştür. Komplekslere ait UV-Vis spektrumlarında, kompleks geometrilerinin açıklanmasında yararlı ipuçları verecek olan d-d geçişlerine karşılık gelen bandlar çok zayıf olmaları nedeniyle görülememiştir. UV-Vis bölgedeki yük transfer bandları ile liganda ait bandların genellikle çakışır olması nedeniyle d-d geçişleri görülmemiştir. Kompleks yapılarının aydınlatılmasında UV-Vis spektrumlarından yeterince yararlanılamamıştır. Bu araştırmada kompleks yapılarının açıklanmasında UV-Vis spektrumlarından yararlanılamamıştır (Gök ve Bekaroğlu, 1981).

4.9. Ligandlar ve Kompleksler İçin Önerilen Yapılar

FTIR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS, UV-Vis, magnetik susseptibilite, elementel analiz verileri ve literatür bilgileri dikkate alınarak ligandlar için Şekil 4.5'de ki yapı, kompleksler için Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.6 ve Şekil 4.8 'deki yapılar önerilmiştir.

4.9.1. Ligandların yapıları

İzonitrozo-2-asetilnaftalinden farklı mono(1:1) ve diaminlerden (2:1) sentezlenen ve literatürde bulunmayan dört ligandın yapıları Şekil 4.5'de önerilmiştir.

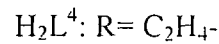
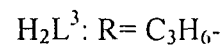
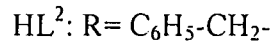
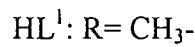
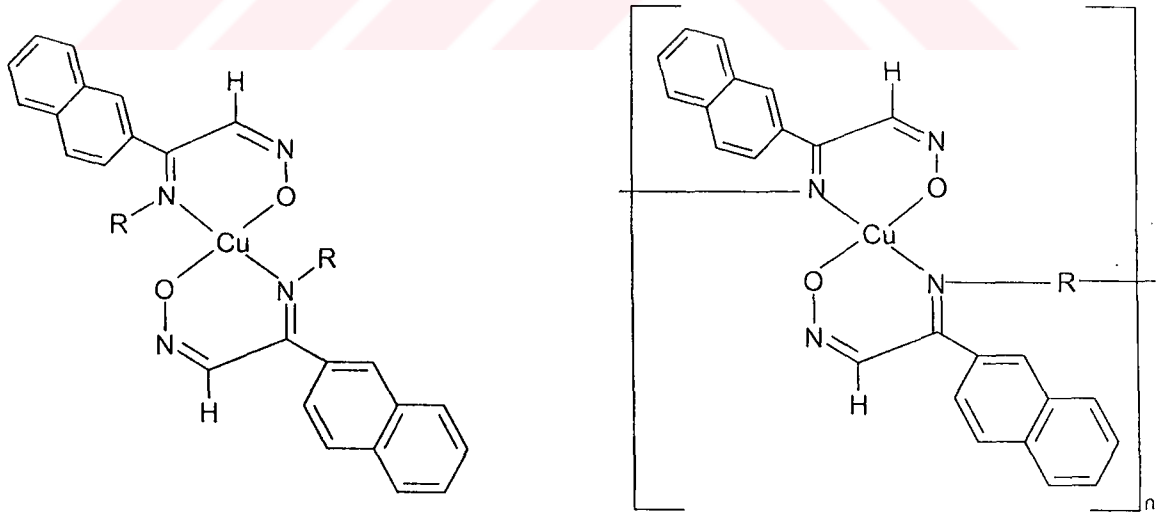


Şekil 4.5. İminooksimli Schiff bazlarının yapısı

4.9.2. Komplekslerin yapıları

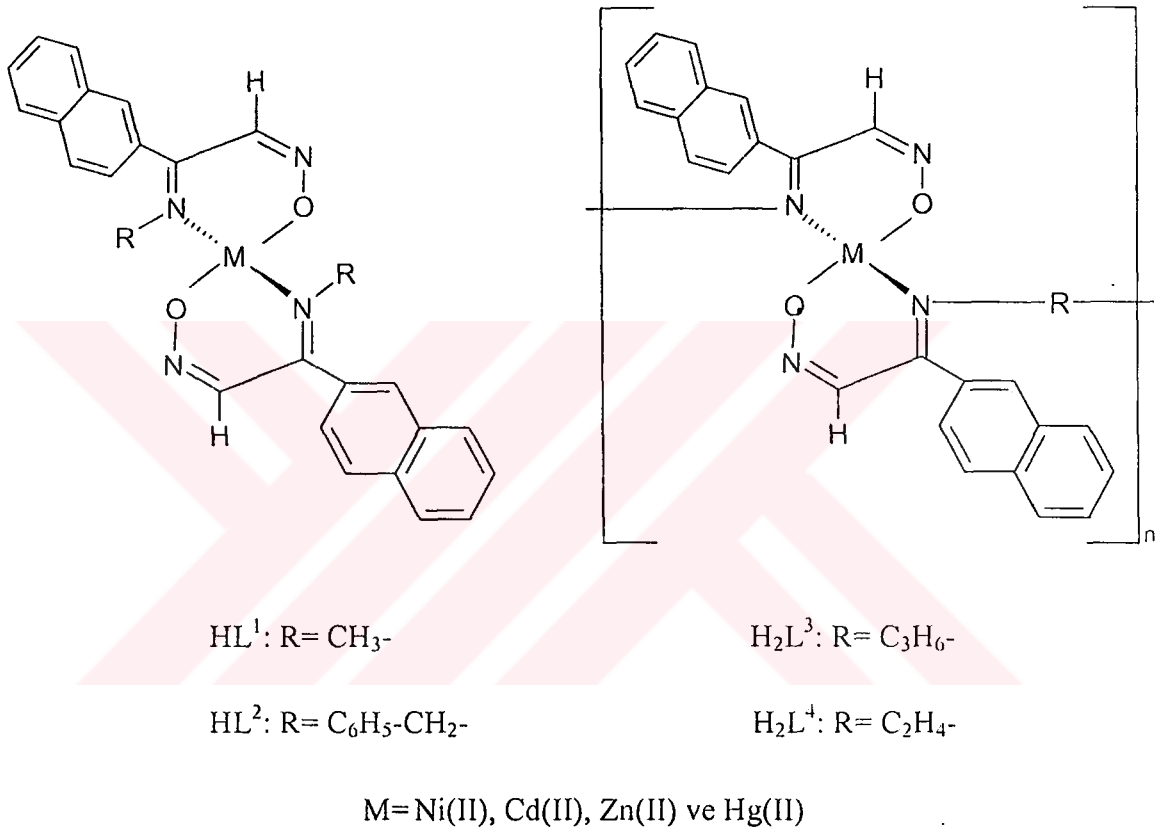
Sentezi yapılan dört farklı iminooksimli schiff bazlarının Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) metal kompleksleri elde edilmiştir. Metal kompleksleri organik çözücülerde çözünmedikleri için sadece çözünen komplekslerden $\text{CoL}^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ metal kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınabilmiştir (Çizelge 4.3). Komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında IR spektrumları, magnetik süsspabilite ve elementel analiz sonuçlarından faydalanılmıştır. Komplekslerin yapıları aydınlatıldığında üç farklı yapı olduğu göze çarpmaktadır:

Bunlardan birincisi ligandların Cu(II) komplekslerine ait kare düzlem yapıdır. Bu yapıda; metal/ligand oranı HL^1 ve HL^2 nin Cu(II) komplekslerinde 1/2, H_2L^3 ve H_2L^4 nin Cu(II) komplekslerinde 1/1 dir. Bakır(II) komplekslerinin yapısı, literatürlerde görülen yapılar ile uyum içerisindedir (Tümer,1996, Sarıkahya, 1997). Ligandların Cu(II) komplekslerine ait önerdiğimiz kare düzlem yapı Şekil 4.6 da görülmektedir. Bakır(II) komplekslerinde literatürde de belirtilen şelat yapı oluşmaktadır. Metal iyonu; oksim gruplarının oksijen, imin gruplarının azot atomları üzerinden koordinasyona girmiştir. Sentezi yapılan komplekslere ait FT-IR spektrumlarında metal-oksijen titreşim bandları $400\text{-}475\text{ cm}^{-1}$ 'de, metal-azot bağının titreşim bandları $493\text{-}540\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür.



Şekil 4.6 Ligandların Cu (II) komplekslerinin kare düzlem yapısı.

Dört ligandın da Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinin tetrahedral geometriye sahip olduğu magnetik susseptibilite ve elemental analiz sonuçlarından anlaşılmıştır. Bu yapı Şekil 4.7 de gösterilmiştir. Komplekslerde literatürde de belirtilen altı üyeli şelat yapı oluşmaktadır. Metal iyonu; oksim grublarının oksijen, imin gruplarının azot atomları üzerinden koordinasyona girmiştir. Sentezi yapılan komplekslere ait FTIR spektrumlarında M-O titreşim bandları $420-482\text{ cm}^{-1}$ de, M-N titreşim bandları ise $481-585\text{ cm}^{-1}$ civarında görülmüştür.



Şekil 4.7 Ligandların Ni(II), Cd(II), Zn(II) ve Hg(II) komplekslerinin tetrahedral yapısı.

Tüm ligandların Co(II) komplekslerinde; Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinden farklı olarak; oktahedral bir yapının ortaya çıktığı IR spektrumları, MS, ¹H-NMR, magnetik susseptibilite ve elemental analiz sonuçlarından anlaşılmıştır. Bu yapı Şekil 4.8 de gösterilmiştir. Burada kare düzlem şelatı oluşturan Schiff bazlarından başka, iki su molekülünün de eksenel konumlardan metal iyonuna bağlandığı düşünülmektedir. [CoL³·2H₂O]_n kompleksinin ¹H-NMR spektrumunda -OH piklerinin kaybolması metallerin oksijen üzerinden bağlandığını göstermektedir. FTIR spektrumlarında M-O titreşim bandları $420-431\text{ cm}^{-1}$, M-N titreşim bandları $482-484\text{ cm}^{-1}$ civarında görülmesi, Co(II) iyonunun oksijen ve azot atomu üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir.

3420-3500 cm^{-1} civarında görülen geniş -OH piki, koordinasyona giren su moleküllerinin varlığını doğrulamaktadır.

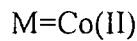
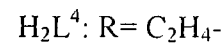
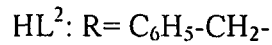
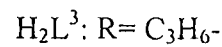
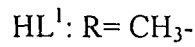
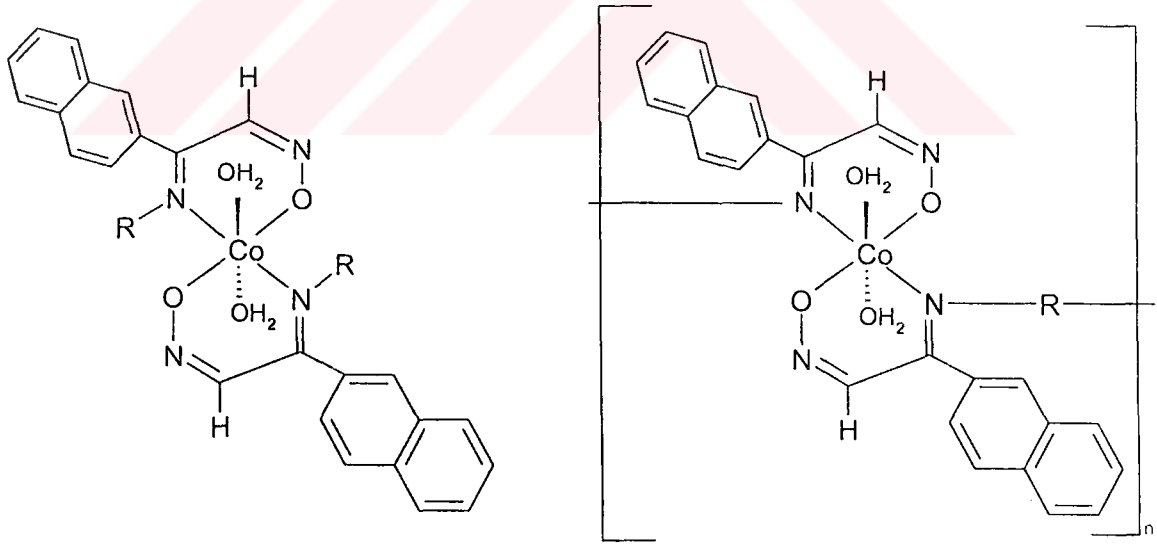
Çizelge 4.1 deki elementel analiz verilerinden Co(II) komplekslerinin, hidrojen miktarının, karbon ve azot miktarlarına oranlarının Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinininkinden, daha yüksek olduğu görülmüştür. Hidrojen miktarının artması, yapıya su moleküllerinin bağlandığını ispat etmektedir. Örnek olarak, metilimino-izonitrozo-2-asetilnaftalinin Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin H/C ve H/N oranları:

$$[\text{Ni}(\text{L}^1)_2] \quad \text{H / C} \quad 4,43 / 64,74 = 0,068 \quad \text{H / N} \quad 4,43 / 11,79 = 0,38$$

$$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2] \quad \text{H / C} \quad 4,46 / 64,15 = 0,069 \quad \text{H / N} \quad 4,46 / 11,26 = 0,39$$

$$[\text{Co}(\text{L}^1)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \quad \text{H / C} \quad 4,92 / 60,28 = 0,081 \quad \text{H / N} \quad 4,92 / 10,50 = 0,47 \text{ dir.}$$

Diğer Co(II) komplekslerinde de benzer durum saptanmıştır. $[\text{CoL}^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ nin mol kütlesi 529,46 g olarak hesaplanmıştır. Bu bileşiğin kütle spektrometresi ile yapılan analiz sonucunda kütlesi deneysel olarak 529,51g bulunmuştur. Bu değer kompleksin yapısında iki mol suyun bulunduğunu ispatlamaktadır.



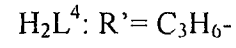
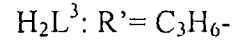
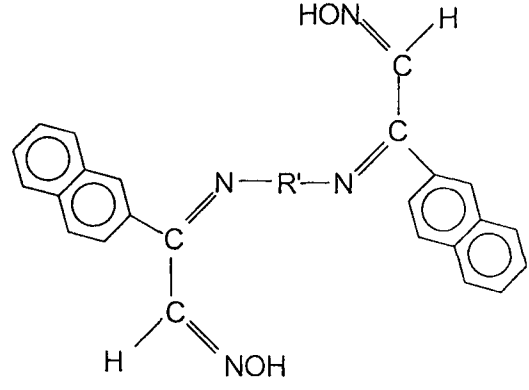
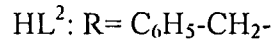
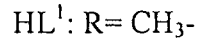
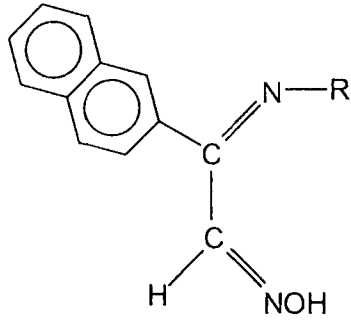
Şekil 4.8 Ligandların Co(II) komplekslerinin oktahedral yapısı.

BÖLÜM V

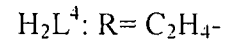
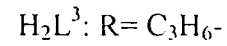
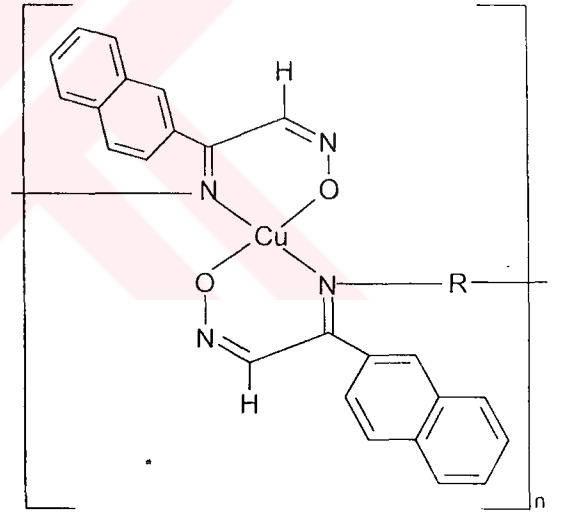
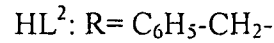
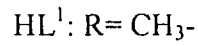
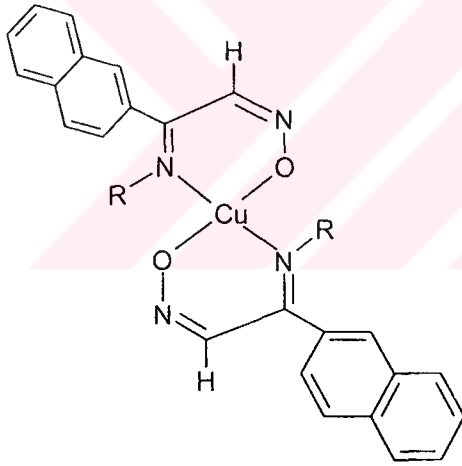
SONUÇLAR

İminooksimli Schiff bazları ve geçiş metal komplekslerinin sentezlenmesi amacıyla yapılan bu çalışmada sırasıyla dört iminooksimli schiff bazı ve 24 metal kompleksi, literatürde verilen yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir. 2-Asetilnaftalin nitrozolanarak, laboratuarda izonitrozo-2-asetilnaftalin yeniden sentezlenmiştir. İzonitrozo-2-asetilnaftalin ile metilamin, benzilamin, 1,2-diaminopropan ve etilendiamin'den dört yeni ligand: Metilimino-izonitrozo-2-asetilnaftalin (HL^1), benzilimino-izonitrozo-2-asetilnaftalin (HL^2), 1,2-propilimino-bis(izonitrozo-2-asetilnaftalin) (H_2L^3), etilimino-bis(izonitrozo-2-asetilnaftalin) (H_2L^4) ligandları ve bu ligandlardan da Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Hg(II) ve Cd(II) asetat ile 24 kompleks sentezlenmiştir. Sentezlenen 28 yeni ligand ve kompleksin tümünün yapıları; elementel analiz ve FTIR yöntemleriyle, bu yöntemlere ek olarak altı bileşiğin (dört ligand, bir monoksim, bir kompleks) yapısı 1H -NMR, dört bileşiğinki (üç ligand, bir monoksim) ^{13}C -NMR, beş bileşiğinki (üç ligand, bir monoksim, bir kompleks) MS, dokuz bileşiğinki (üç ligand, altı kompleks) UV-Vis spektroskopik yöntemleriyle ve 12 kompleksin yapısı magnetik susseptibilite ölçümleriyle aydınlatılmıştır. Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak ligandlar ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.

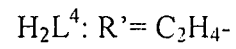
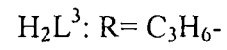
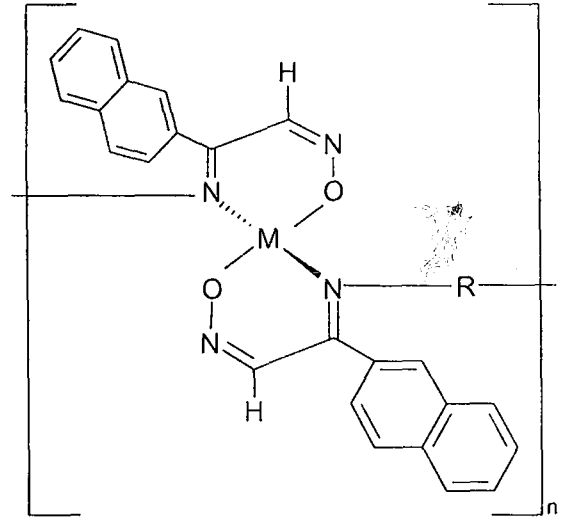
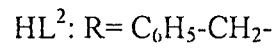
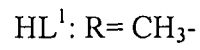
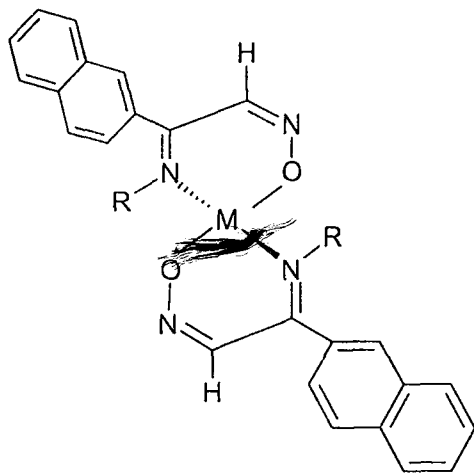
1. Erime noktalarının dağılım aralığı; iminooksimli schiff bazlarında $75^{\circ}C-90^{\circ}C$, komplekslerinde $112^{\circ}C-284^{\circ}C$ olmuştur. Schiff bazlarının tamamı etanol, diklorometan, kloroform, karbontetraklorür, DMSO, THF ve metanolde çözünmüştür. Hekzan ve suda çözünmemiştir.
2. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz bulguları hesaplanan C, H ve N miktarlarını doğrulamıştır.
3. FTIR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, magnetik susseptibilite, UV-Vis ve MS bulguları ile literatür verileri dikkate alınarak ligandlar ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir. Ligandların hazırlanması sırasında birbirlerinden farklı yapılarda mono ve diaminler seçilmiş, bu ligandların yapılarının şeklinde olduğu sonucuna varılmıştır



4. Cu (II) komplekslerinin yapıları kare düzlem olarak önerilmiştir. Bu yapıda, metal iyonu, oksijen ve azot atomları üzerinden koordinasyona girmiştir.

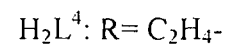
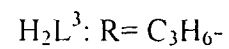
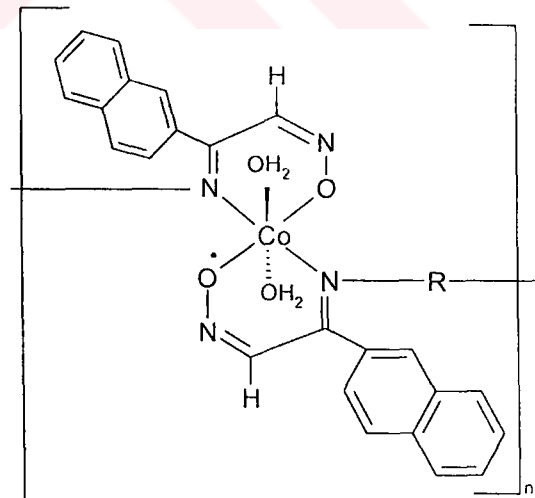
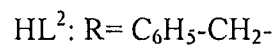
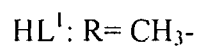
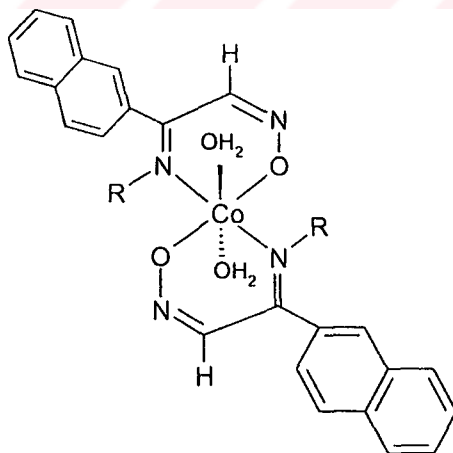


5. Ligandların Ni(II), Cd(II), Zn(II) ve Hg(II) komplekslerinin yapıları tetrahedral olarak önerilmiştir. Bu yapıda, metal iyonu, oksijen ve azot atomları üzerinden koordinasyona girmiştir.



M = Ni(II), Cd(II), Zn(II) ve Hg(II)

6. Ligandların Co(II) kompleksleri için oktahedral yapı önerilmiştir. Burada kare düzlem şelatı oluşturan Schiff bazlarından başka, iki su molekülünün eksenel konumlardan metal iyonuna bağlandığı düşünülmektedir.



M = Co(II)

BÖLÜM VI

ÖNERİLER

Bu çalışmada; 2-asetilnaftalinden çıkılarak, izonitrozo-2-asetilnaftalin elde edilmiştir. İzonitrozo-2-asetilnaftalin ile metilamin, benzilamin, 1,2-diaminopropan ve etilendiamin'den dört yeni Schiff bazı ve Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) asetat ile 24 kompleks sentezlenmiştir.

- 1- İzonitrozo-2-asetilnaftaline, bu çalışmada kullanılan aminlerden farklı amin bileşikleri bağlanarak yeni iminooksimli Schiff bazlarının (ligandlarının) sentezlenmesini, bu ligandlardan da, bu çalışmada kullanılan geçiş metallerinden farklı metaller kullanarak yeni kompleksler elde edilmesini,
- 2- Bu çalışmada, sentezlenen komplekslerin; antimikrobiyal ve antitümör etkisi olup olmadığının, sentezlenen ligandların, bazı metallerin ekstraksiyon ile ayrılmasında veya tayin edilmesinde kullanılabilirliğinin, komplekslerin yapısındaki metal iyonlarının spektrofotometrik tayinlerde kullanılabilirliğinin, sentezlenen komplekslerin ligand değiştirici sabit faz maddesi olarak kullanılabilirliğinin, araştırılmasını, önermekteyiz.

7. KAYNAKLAR

- Ancin, N. İde S. Oztaş S.G. Tüzün M. 2002. Journal Of Molecular Structure 606,45-50.
- Bekaroğlu, Ö. 1972. "Koordinasyon Kimyası", İ.Ü. Kimya Fak. Yayını, İstanbul..
- Bell, S. C. Conklin, G. L. And Childress, S. J. 1963. The Sparation of Ketimine Isomers. J. Of the American Chem. Society. 85, 397-398.
- Bıçak, N., 1980. "1,2-Asenaftendion'un primer aminlerle doğrudan ve metal iyonları varlığındaki reaksiyonları", Doktora Tezi İ.T.Ü.kimya.Fakültesi. İstanbul.
- Bierlein, T. K. Lingafelter, E. C. 1951. The Crystal Structure of Acetoxime. Acta Chem. 4, 450.
- Bilman, J. H. And Tai, K. M. 1958. Reduction of Schiff bases, II. Benzhydrylamines and structurally related compounds. J. Of Org. Chem. 23, 535-539.
- Brady, O. L. and Chkshi, N. M. 1929. The Isomerism of the Oximes. J. Chem. Society. 2271.
- Burakevic, J. V. Lore, A. M. and Volpp, G. P. 1971. Phenylglyoxime Separation, Characterization and Structure of three Isomers. J. Org. Chem. 36, 1.
- Burger, K. Ruff, F. 1965. Infrared and Ultra-Violet Spectrophotometric study of the Dimethylglyoxime Complex of Transition Metals. J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 179.
- Cervera, B. Ruiz, J. Lloret, F. and Faus, J. 1999. Inorganica Chimica Acta 288, 57-68.
- Chakravorty, A. 1974. Coordination Chemistry. Rev. 13, 1.
- Cutler. A. R., Alleyne, C. S., and Dolphin, D., 1985. Inorg. Chem. 24, 2281-2286.
- Demirhan, F. Sarıkahya, F. And Sarıkahya, Y. 1997. Reactions of Tin(IV) tetrachloride with some transition metal ion Schiff base complexes. Doktora Tezi E.Ü.Fen-Ed.Fak.Kimya Böl. İzmir.
- Deveci, M. A. 1994. 'İminooksim Türevlerinin Eldesi ve Onların Bazı Geçiş Elementleri ile Metal Kompleks Yapılarının İncelenmesi' Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Djebbar, S. Benali O. and Deloume J. P. 2001. Journal Of Molecular Structure 569, 121-128.

- Drew, G.B. Kisenyl, M. 1982. "Studies of Dioxamide and Dithio-oxamide Metal Complexes", J.Chem. Soc. p.p. 946, 2271.
- Dutta, A. Bhattacharya, S. and Banerjee, P. 1998. Polyhedron Vol.17, No. 13-14, 2313-2319.
- Dziembowska, T. Guskos, N. Typek, J. Seymczak, R. and Glenis, S. 1999. Spectroscopic and Magnetic Properties of two di-Cu(II) Complexes with macrocyclic Schiff base. Materials Research Bulletin, Vol 34 No: 6, pp-943-954.
- El-Sonbati A. Z. and El-Bindary A. A. 2000. Polish J. Chem. 74,621-630.
- Erdik, E. 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Büro Kitapevi-Ankara
- Ersöz, M. Yıldız, S. and Pehlivan, E. 1993. "Separation of Nucleosides and Nucleic Acid Bases by Ligand-exchange Chromatography Using Co^{2+} -and Ni^{2+} Loaded Glyoximated Diaminosporopollenin Derivatives", Journal of Chromatographic Science, 31, 61.
- Gerngross, O. And Olcay, A. 1963. Synthese des Benzylidenglycinathylesters und Bemerkungen zur stabilitat der Azomethin gruppe in Schiff'schen Basen. 96, 2550-2555.
- Gök, Y. and Bekaroğlu, Ö. 1981. The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New *vic*-Dioximes. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.,11, 621.
- Green, M. Smith, J. and Tasker, P.A., 1971. Catalytic Formation of Cyclic Schiff's Bases by Metal Ions. A Template Process. Inorg.Chimica Acta,5, 17.
- Grundmann, C. and Grunanger, P. 1971. The Nitril Oxides. P. 160, springer-Verlang, Newyork.
- Gül, A. and Bekaroğlu, Ö. 1982. The Synthesis and Complex Formation of 5,6-dihydrocyclopent[f,g] Acenaphthylene-1,2- Dione Dioxime. Synth. React.Inorg., 1982., Met-Org.Chem.12, 7, 889.
- Gündüz, T. 1993. İnrümentel Analiz. Bilge Yayıncılık, Ankara.
- Hesse, G. and Krenbiel, G. 1955. Die Nitrosierung einiger chlorketone, ein never weg zu hydroxamsaurechloriden. Ber. 88, 130
- Hussan, M.S. Al-Hamuod, S. A., Aziz, El-Faer, M. Z. Khan, A. 1985. A Short Hydrogen Bonded Columnnar Structure: Synthesis, Spectroscopic Studies and X-ray Structure of a Palladium(II) Complex of Alfa-Furil Dioxime. J. Coord. Chem. 14, 91.
- İrez, G. and Bekaroğlu, Ö. 1983. The Synthesis and Complex Formation of Some New Substituted Amino Diaminoglyoximes. Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem. 13, 781.

- Karataş, I. Uçan, H. İ. and İrez, G., 1992. Synthesis of Some Substituted Bis(vic-Dioximes) and Their Polymeric Metal Complexes. *Chimica Acta Turcica*, 20, 167.
- Karataş, İ. İrez, G. Sezgin, M. Uçan, H. İ. and Bedük, A. D. 1991. The Synthesis of Some New Bis(1,2-Dioximes) and Their Some Polymeric Metal Complexes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 21(6-7), 1031.
- Karataş, İ., and İrez, G., 1993. Synthesis of Some Polyamidoximes and Their Complexes with Ni(II),Co(II) and Cu(II) Salts. *Macromolecular Reports*, A 30,241.
- Khandar, A.A.,Nejati, K. 2000. *Polyhedron* 19, 607-613.
- Koçak, M. and Bekaroğlu, Ö. 1985. The Synthesis and Complex Formation of N-(2-Methylpyridyl)amino-glyoxime. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 15,4, 479.
- Köksal, H. Tümer, M. and Serin, S. 1997. Synthesis and Characterization of Binuclear Cu(II), Ni(II) and Co(II) Chelates with tetradentate Schiff Base ligands derived From 1,5-diaminonaphthalene. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 26(9), 1577-1788.
- Kwiatkowski, M. Kwiatkowski, E. and Olechnowicz, A., J. 1990. *Chem. Soc. Dalton Trans.* 2497-2502 .
- Mercimek, B. and İrez, G. 1995. *Macromolecular Reports*, A32, 1&2, 147.
- Mercimek, B. and İrez, G. 1995. *Synth. React.Inorg. Met-Org.Chem.* 25, 337.
- Mercimek, B. and İrez, G. 1995. *Synth. React.Inorg. Met-Org.Chem.* 25,139.
- Mercimek, B. İrez, G. Deveci, M. A. Bedük, A. D. Sarıkavaklı, N. and Uçan, H. İ., 1995. *Macromolecular Reports*, A32, 8, 1199.
- Mercimek, B. Özler, M. A. and İrez, G. 1999. *Synth. React.Inorg. Met-Org.Chem.*, 29(3), 513-524.
- Mercimek, B. Pekacar, A. İ. and Özcan, E. 1995. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 25, 1571-1579.
- Mokhles, M. 2001. Spectroscopic Characterization of some Tetradentate Schiff Bases and Their Complexes with Ni(II), Cu(II) and Zn(II). *J. Of the Chinese Chem. Society*, 48, 153-158.
- Musluoğlu, E. Gürek, A. Ahsen, V. Tan, N. and Bekaroğlu, Ö. 1990. Synthesis and Complexation of 1,2-bis(2,3,5,6,8,9,11,12-octahydro-1,4,10,13,7-benzotetra-oxaaza-cyloppenta-decin-7-yl)glyoxime. *J. Chem. Research (S)*, 146.

- Nakamura, A. Konishi, A. and Otsuka, S. 1979. Cobalt(II) and Some Other Transition-metal Complexes of Chiral vic-Dioximate Ligands from Derived from D-Camphor and L-b-Pienc. J. Chem. Soc. Dalton, 488.
- Nesmeyanov, A. N. and Nesmeyanov, N. A. 1974. Fundamentals of Organic Chemistry. 2, Moscow 166.
- Park, S. Mathur, V. K. and Planalp, R. P. 1998. Polyhedron Vol.17, No. 2-3, 325-330
- Patai, S. 1970. The Chemistry of Carbon Nitrogen double bond group. London.
- Pedersen, S.B. and Larsen, E. 1973. Anti-amphi and cis-trans Isomerisms in Some Bis(dioximate) nickel(II) Complexes. Acta Chemica Scandinavica, 27, 3291.
- Pekacar, A. İ. and Özcan, E. 1994. Macromolecular Reports, 31, 651- 661.
- Pekacar, A. İ. and Özcan, E. 1995. Macromolecular Reports, 32, 1161-1169
- Peng, S. Gordon, G. C. and Goedken, L. 1978. Template Condensations: Metal-Ion Directed Synthesis of Macrocyclic Complexes from 2,3-Butanedione Di-hydrazone and Aldehydes or Ketones. Am. Chem. Soc.17, 1, 119.
- Pratt, E. F. And Kamlet, M. J. 1961. Reaction rates by distillation. IX the condensation of Anilines with benzaldehydes. J. Of Org. Chem. 26, 4029-4032.
- Rao, T. R. and Kumar, P. A. 1995. Synth. Reac. Inorg. Met.-Org. Chem., 25(6), 1011-1026.
- Sarısaban. S. 1975. Diaminogliksim ile Bazı Geçiş Metallerinin değişik gaz atmosferindeki reaksiyonları ve kompleks formasyonu. Doktora Tezi, İTÜ. İstanbul.
- Scheinbaum, M. L. 1970. 1,2-Hydroxylamino Oximes and Pyrazine N,N-Dioximes. J. Org. Chem. 35, 2785.
- Schiff, H. 1869. Untersuchungen über salicinderivate. Annalen der Chemie 150, 193-200
- Serin. S. and Bekaroğlu, Ö. 1983. The Synthesis and Complex Formation of 1,3-Diphenyl-2-Thioxo-4,5-bis(Hydroximino)-Imidazoline. Z. Anorgem. Allg. Chem. 496, 197.
- Siddiqi, K.S. Arjmand, F. Tabassum, S. and Zaidi, S.A.A. 1995. Synth. Reac. Inorg. Met.-Org. Chem. 25(6), 955-964.
- Smith, P. A. S. 1966. The Chemistry of Open-Chain, Organic Nitrogen Compounds. 2, Newyork, Benjamin 28.
- Solomons. G. T. 1992. Organic Chemistry. John Wiley and Sons New York

- Steinkopf, B. 1907. a-Anilino-a,b-dioksimino-aethan. Der.Deutsch. Chem. Ges. 40, 1639.
- Stevens, C. L. Blumberg, S. P. and Munk, M. 1963. Reactions of α -bromo ketones with primary amines. J. Of Org. Chem. 28, 331-336.
- Şimşek, S. 1998. Türk Hij. Den. Biyo. Derg. Cilt55, No 2, S: 121-125
- Tan, N. 1981. 1,2-Asenaftilendion Dioksim'den Bazı Organometalik Bileşiklerin Sentezi ve B₁₂ Modeli Bileşiklerle Karşılaştırılması. Doktora Tezi, İ.T.Ü. Kimya Bölümü, İstanbul.
- Thompson, M. C. and Busch, D. H. 1964. Reactions of Coordinated Ligands. VI Metal ion Control in the Synthesis of planar Ni(II) Complexes of α -diketone-bis-Mercaptoimines. J. Of the American Chem. Society, 86, 213-215.
- Thompson, M. C. Busch, D.E. 1963. Reactions of Coordination Ligands VI. J.Am.Chem.Soc. 86, 213.
- Tschugaeff, L. 1907. Benzildioxime. Ber. Deusch. Chem. Ges. 40, 3498.
- Tunalı, N. K. ve Özkar, S. 1993. Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi yayını, Ankara.
- Tümer, M. Köksal, H. and Serin, S. 1997. Synthesis and Characterization of Mononuclear Cu(II), Co(II) and Ni(II) Chelates with new Bidentate aromatic Schiff Bases. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 27(5), 775-786.
- Tüzün, C. 1999. Organik Reaksiyon Mekanizmaları. Palme yayıncılık, Ankara.
- Uçan, H. İ. 1989. Değişik Sübstitüent ihtiva eden vic-Dioksimlerin Sentezi ve Komplekslerinin incelenmesi. Doktora Tezi S.Ü.Fen-Ed.Fak.Kimya Böl. Konya.
- Uçan, H. İ. and Mirzaoğlu, R. 1990. Synthesis and complex formation of six new asymmetrical vic-dioximes. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 20, 437.
- Uçan, H. İ. and Mirzaoğlu, R. 1990. Synthesis and complex formation of six new asymmetrical vic-dioximes. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 20, 437.
- Uçan, H. İ. Karataş, İ. İrez, G. Deveci, M. A. and Mercimek, B. 1997. Synth. React.Inorg. Met-Org.Chem. 27, 455.
- Uğur, A. Mercimek, B. Özler, M. A. and Şahin, N. 2000. Transition Metal Chemistry 25(4), 421-425.
- Ungnade, H. E. Fritz, B. and Kissinger, L. W. 1963. Structure and Physical Properties of Glyoximes. J. Org. Chem. 28, 134.

Uyar, T. 1988. Organik Tepkimeler. Okan yayıncılık-Ankara

Weyl, H. 1968. Methoden der Organic Chime. Band 10/IV, Stuttgart, George Thieme Verlag, 335.

Yang, Z.Y. Yang, R. D. Li, F. S. and Yu, K. B. 2000. Polyhedron 19, 2599-2604.

Yıldırım, S. 1996. Değişik substitue amin grupları bulunduran farklı 2-naftilglioksimlerin sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, N.Ü. Fen-Ede. Fak. Kimya Böl. Niğde.

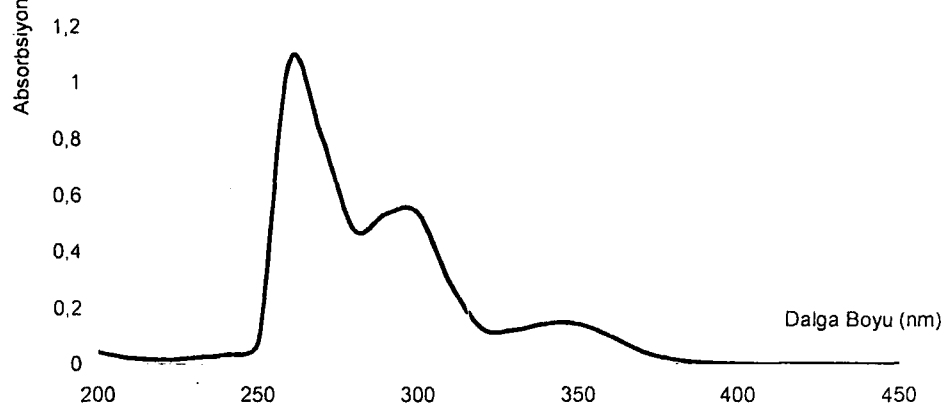
Zishen, W. Zigi, G. Zhenhuan, Y. Synthesis, characterization and anticanser activity of L-alanin Schiff base complexes of Cu(II), Zn(II), and Co(II), 1990. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 20, 3, 335-344.



EKLER

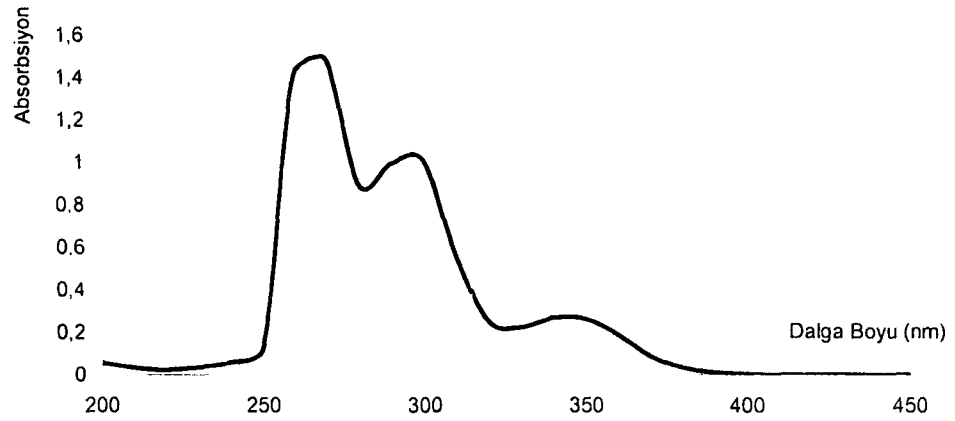
EK.I. Ligand ve Komplekslerin UV-visible Spektrumları

Metilimino İsonitroso-2-asetilnaftalin

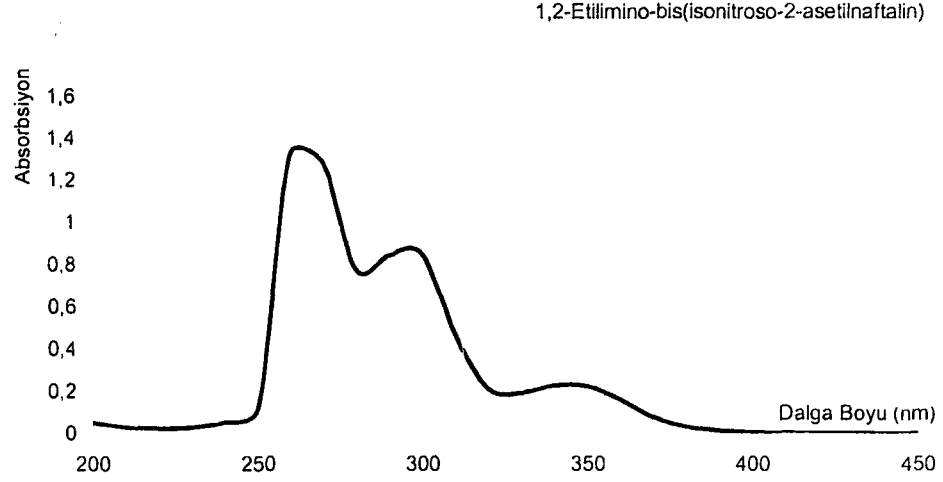


Şekil 1 Metil İmino İsonitroso-2-Asetilnaftalin'in Ultraviyole (morötesi) Spektrumu

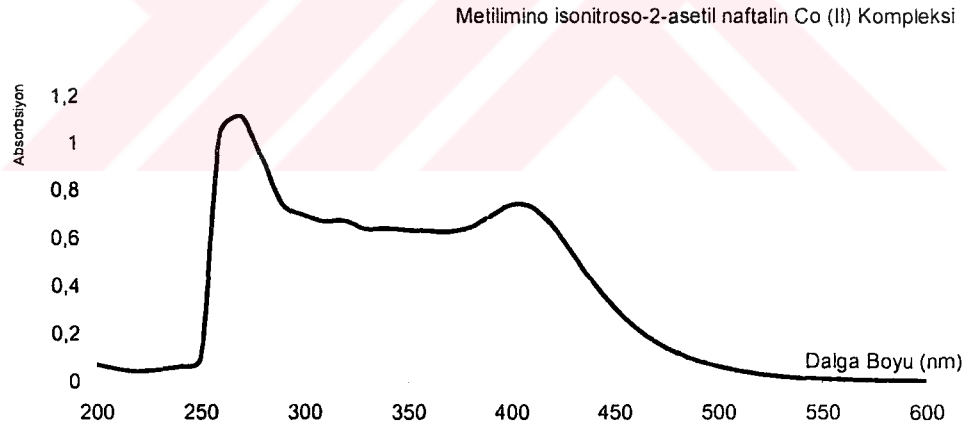
1,2-Propilimino-bis(isonitroso-2-asetilnaftalin)



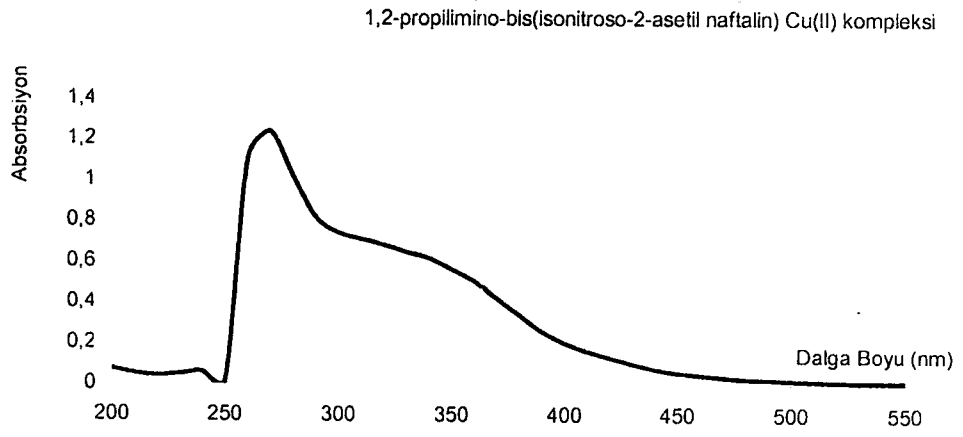
Şekil 2 1,2-Propil İmino- Bis(İsonitroso-2-Asetilnaftalin)'in Ultraviyole (morötesi) Spektrumu



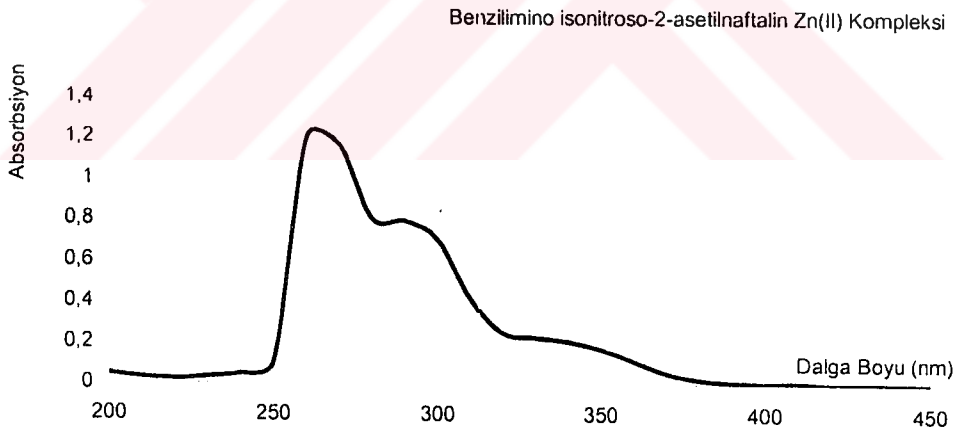
Şekil 3 1,2-Etil İmino- Bis(İsonitroso-2-Asetilnaftalin'in Ultraviyole (morötesi) Spektrumu



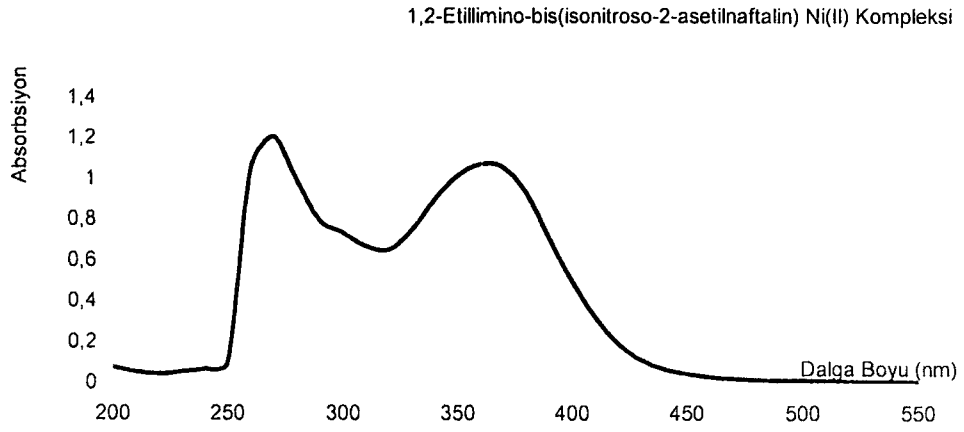
Şekil 4 Metil İmino İsonitroso-2-Asetilnaftalin Co(II) Kompleksi'nin Ultraviyole (morötesi) Spektrumu



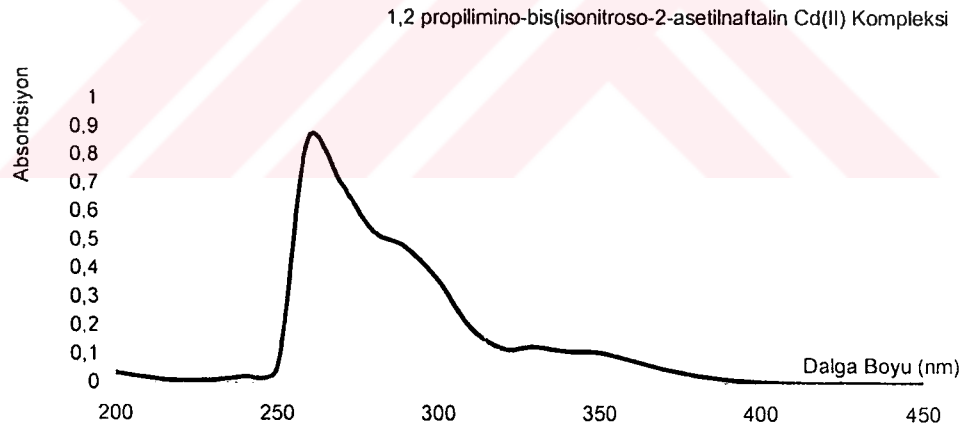
Şekil 5 1,2-Propil İmino- Bis(İsonitroso-2-Asetilnaftalin) Cu(II) Kompleksi'nin Ultraviyole (morötesi) Spektrumu



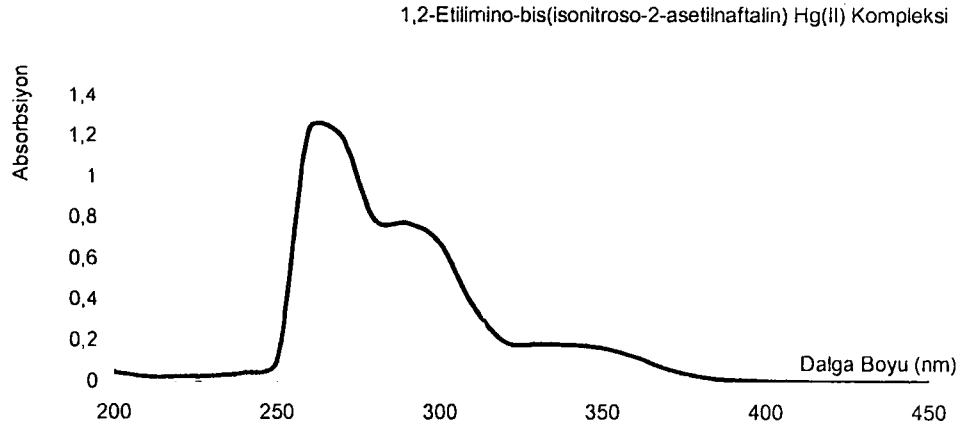
Şekil 6 Benzil İmino İsonitroso-2-Asetilnaftalin Zn(II) Kompleksi'nin Ultraviyole (morötesi) Spektrumu



Şekil 7 1,2-Etil İmino- Bis(İsonitroso-2-Asetilnaftalin) Ni(II) Kompleksi'nin Ultraviyole (morötesi) Spektrumu



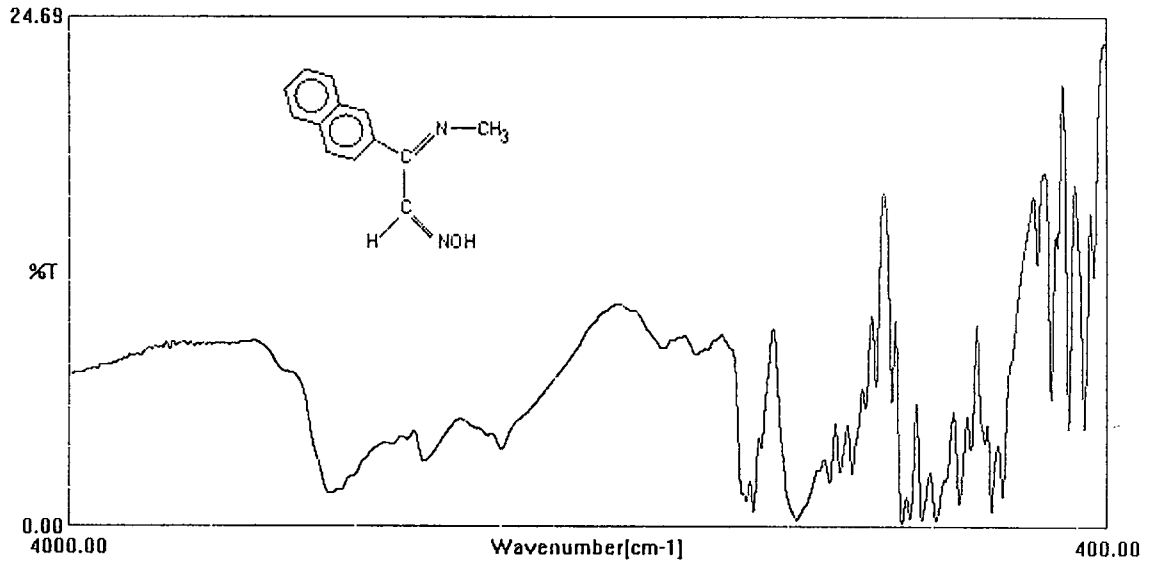
Şekil 8 1,2-Propil İmino- Bis(İsonitroso-2-Asetilnaftalin) Cd(II) Kompleksi'nin Ultraviyole (morötesi) Spektrumu



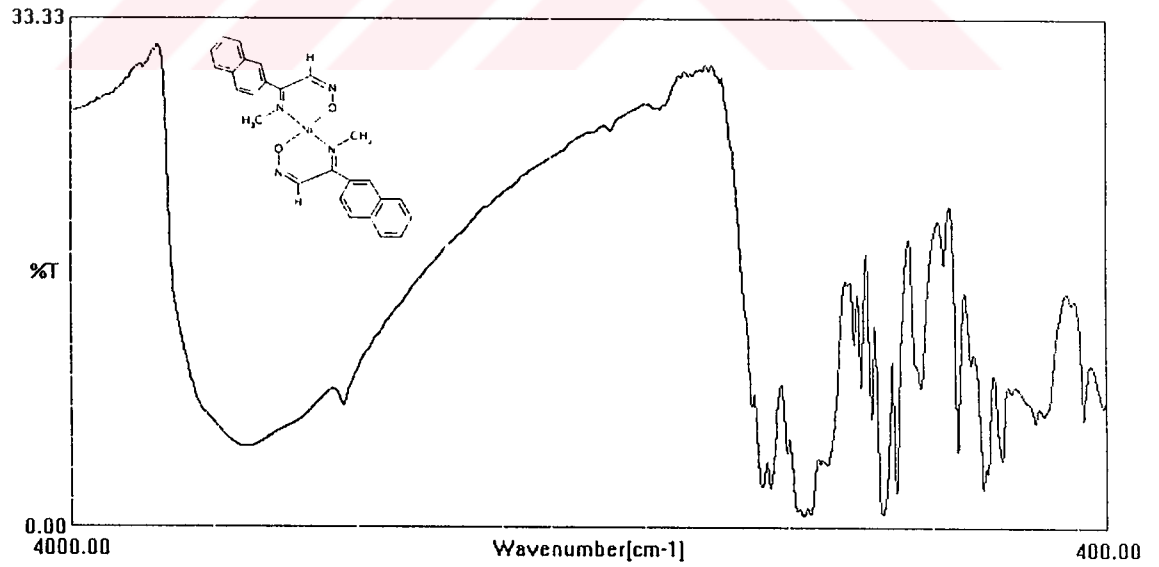
Şekil 9 1,2-Etil İmino- Bis(İsonitroso-2-Asetilnaftalin Hg (II) Kompleksi'nin Ultraviyole (morötesi) Spektrumu



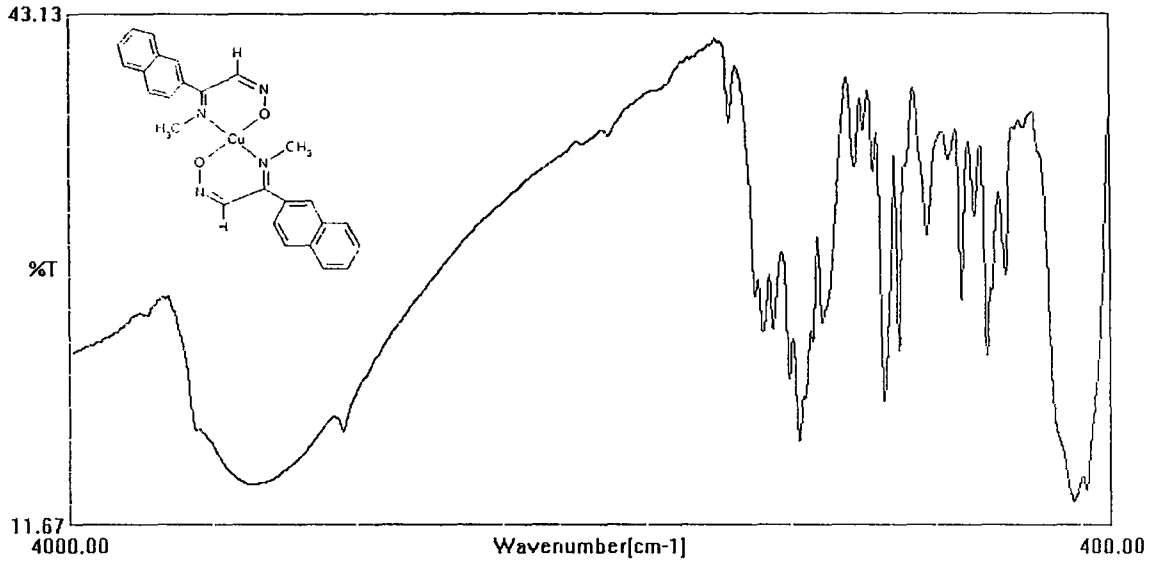
EK.II.Ligand ve Komplekslerin IR Spektrumları



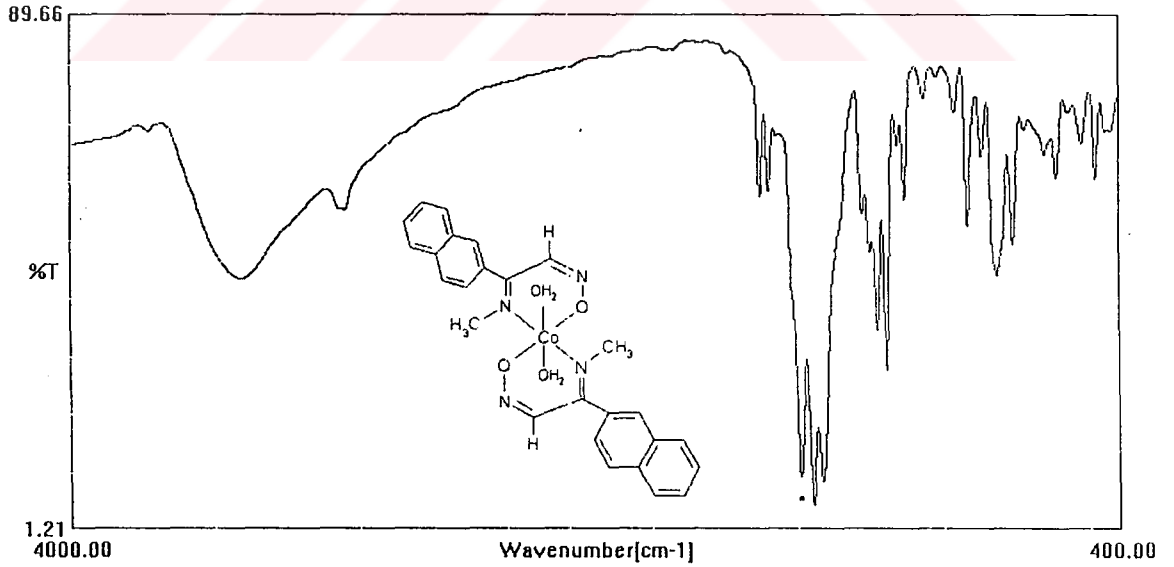
Şekil 1 Metilimino-(İsonitroso-2-asetilnaftalin) FT-IR Spektrumu



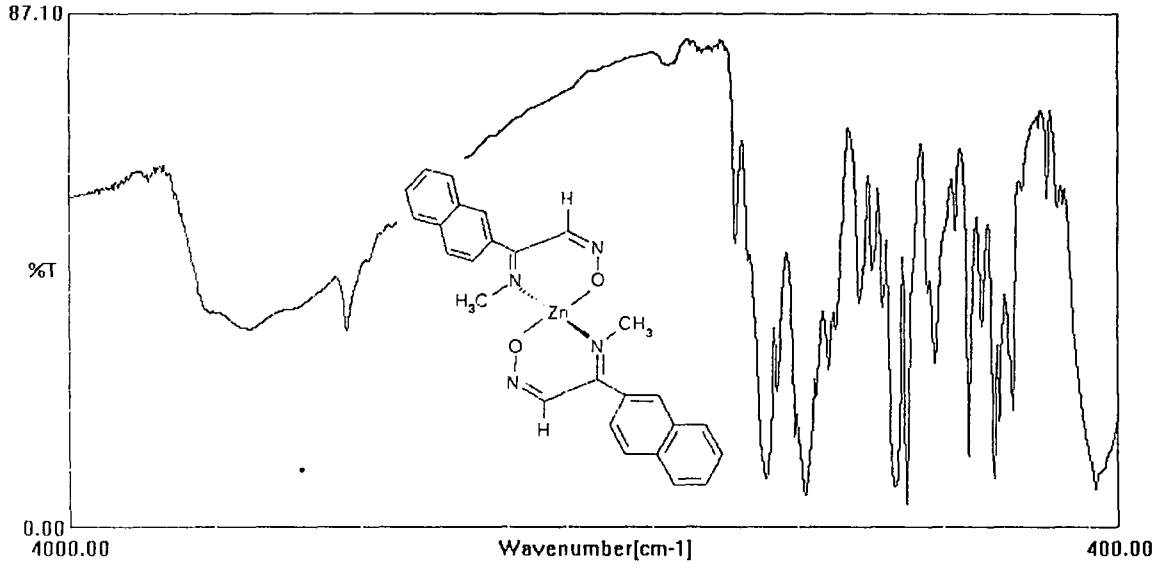
Şekil 2 Metilimino-(İsonitroso-2-asetilnaftalin)'in Ni(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



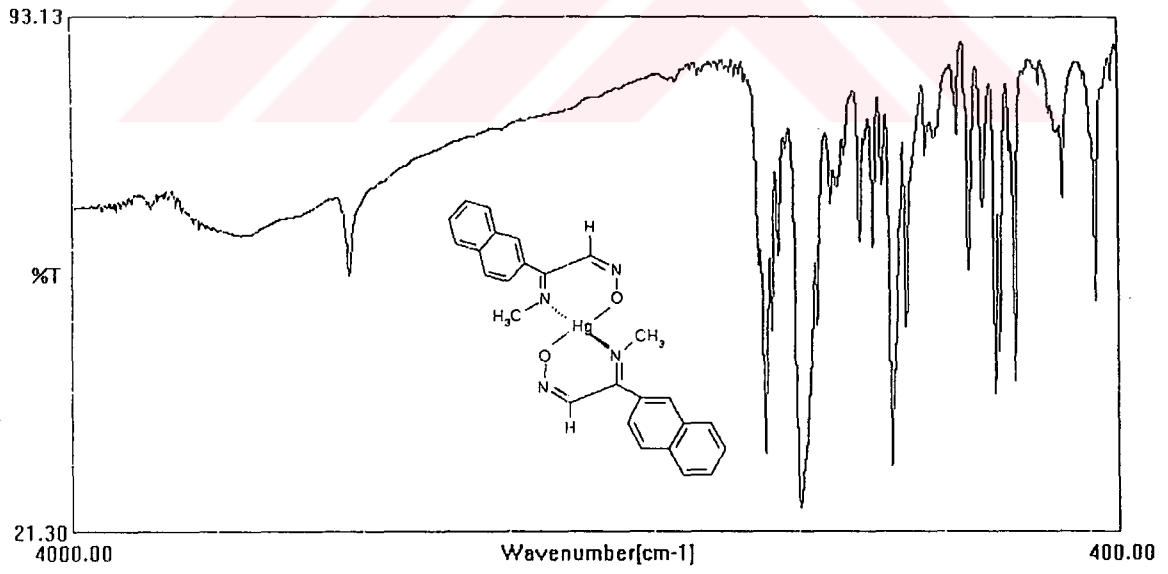
Şekil 3 Metilimino-(İsonitroso-2-asetilnaftalin)'in Cu(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



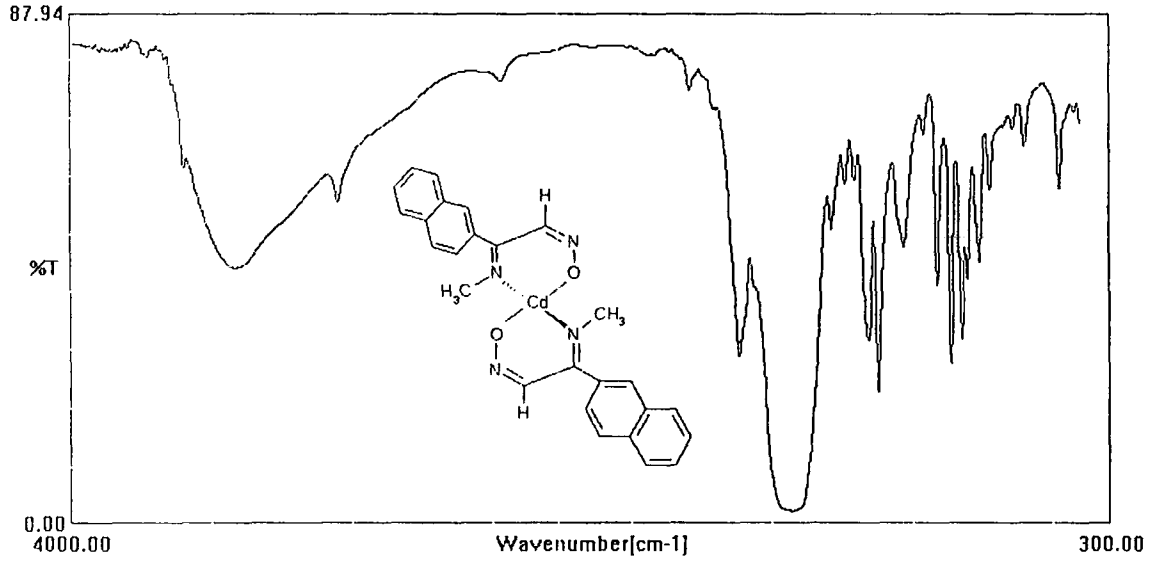
Şekil 4 Metilimino-(İsonitroso-2-asetilnaftalin)'in Co(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



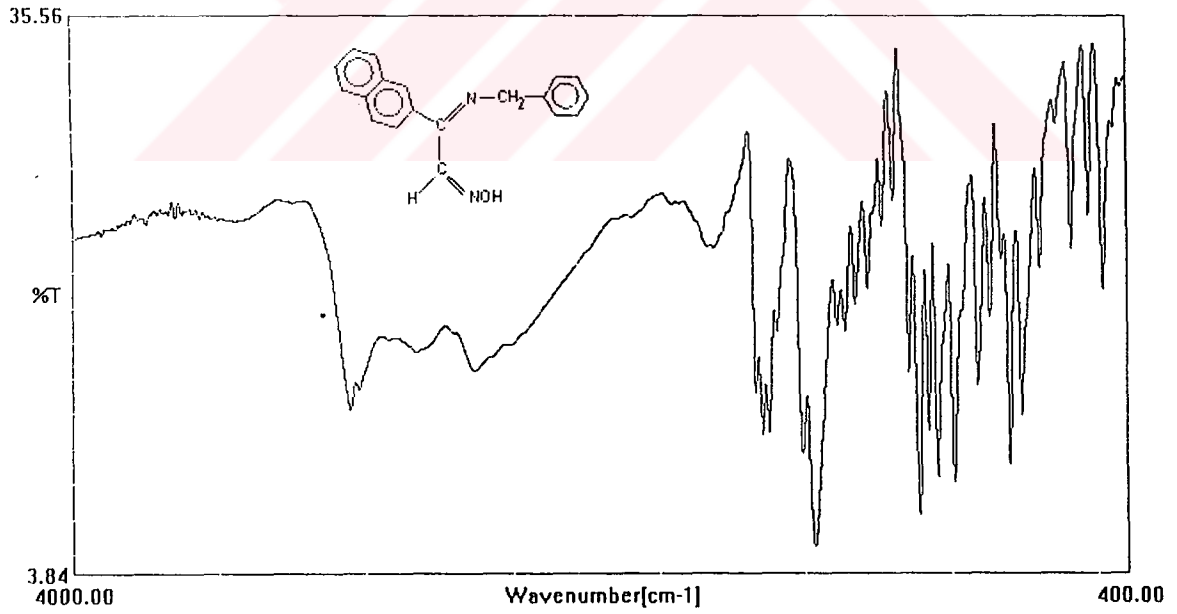
Şekil 5 Metilimino-(İsonitroso-2-asetilnaftalin)'in Zn(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



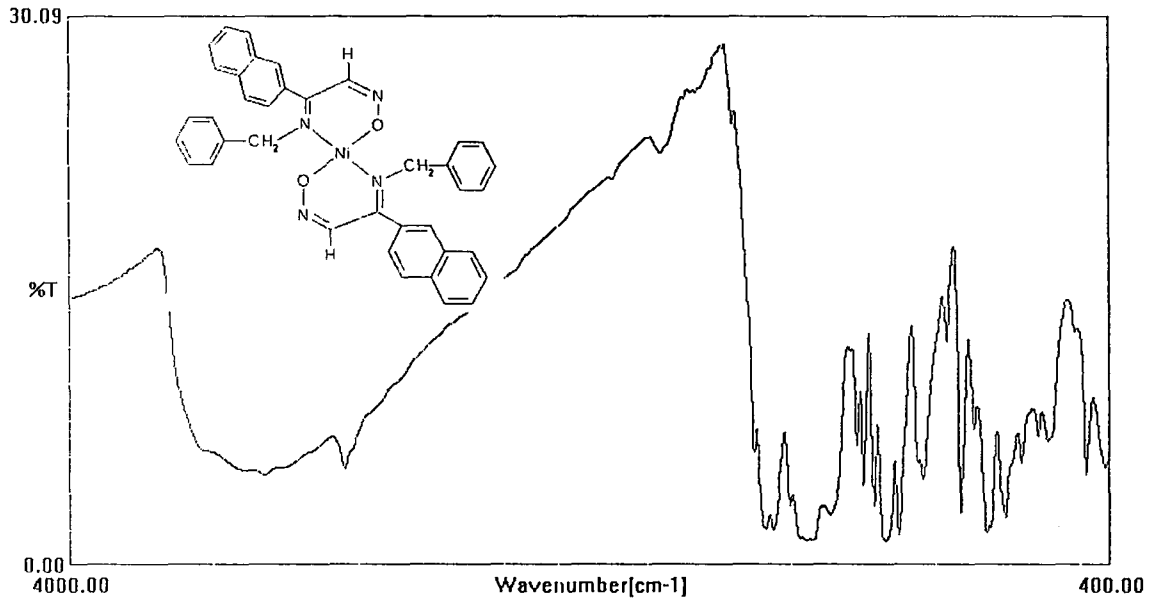
Şekil 6 Metilimino-(İsonitroso-2-asetilnaftalin)'in Hg(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



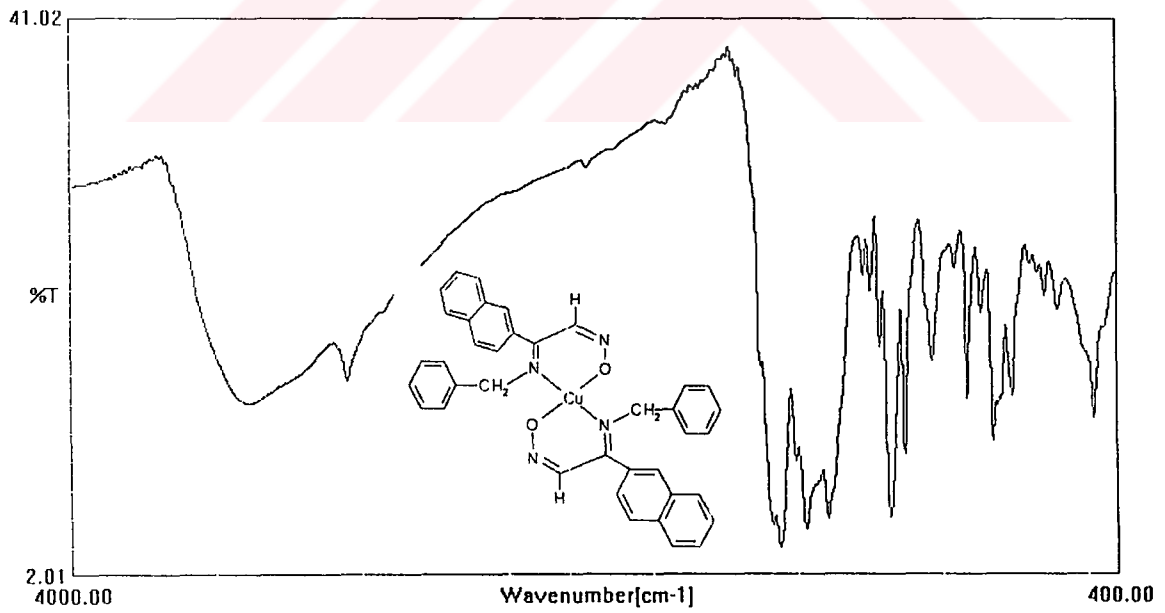
Şekil 7 Metilimino-(İsonitroso-2-asetilnaftalin)'in Cd(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



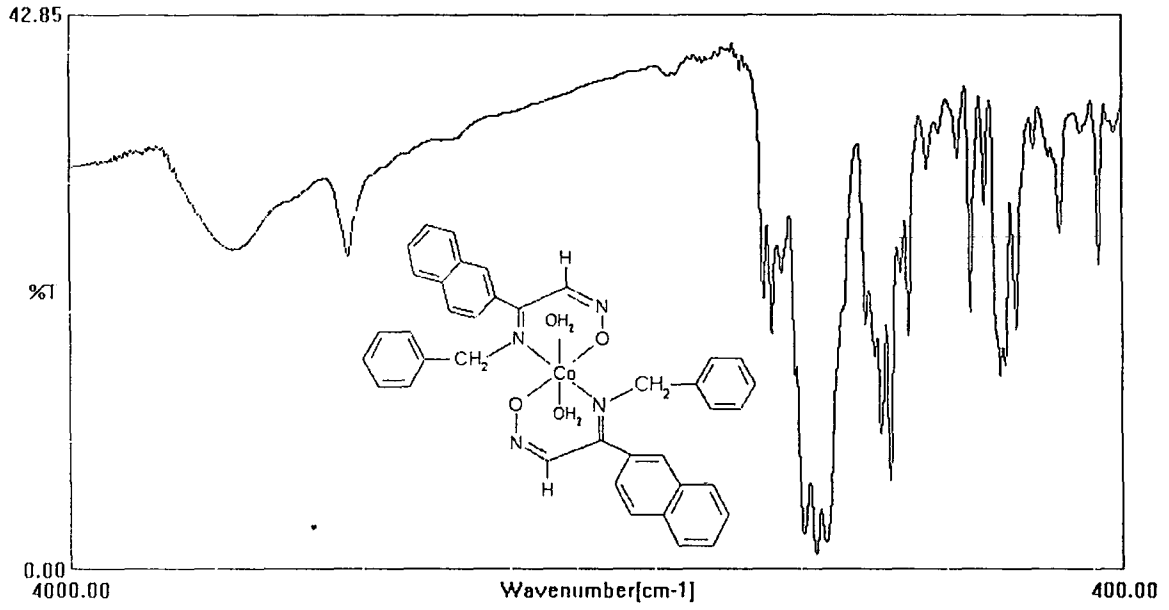
Şekil 8 Benzil İmino-(İsonitroso 2- Asetil Naftalin) FT-IR Spektrumu



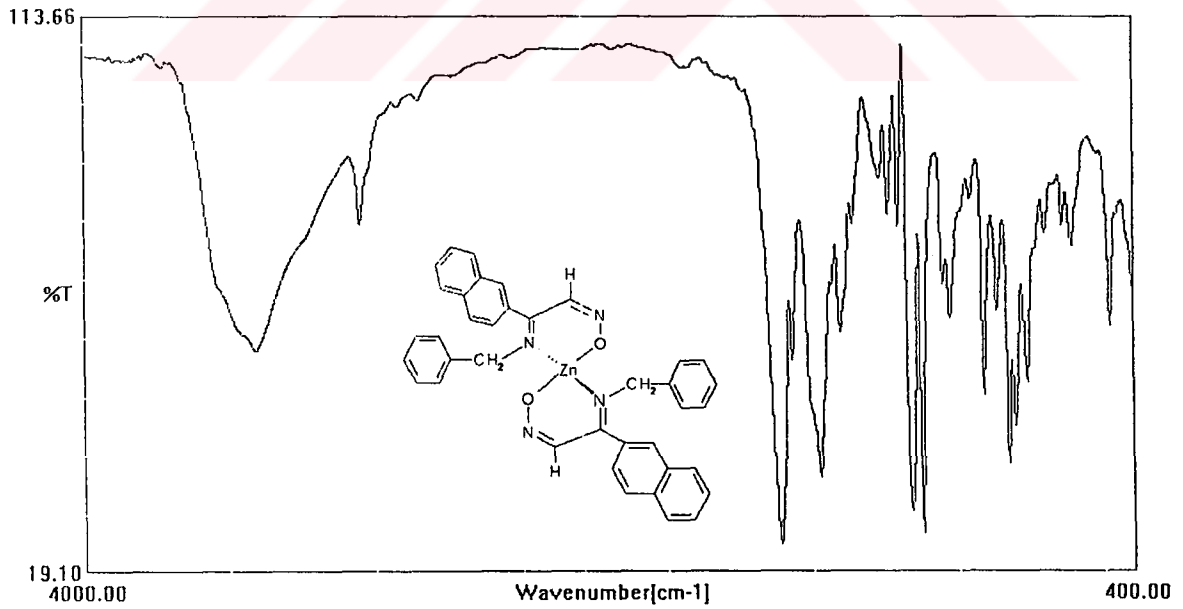
Şekil 9 Benzylimino-(İsonitroso 2- Asetilnaftalin)'in Ni(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



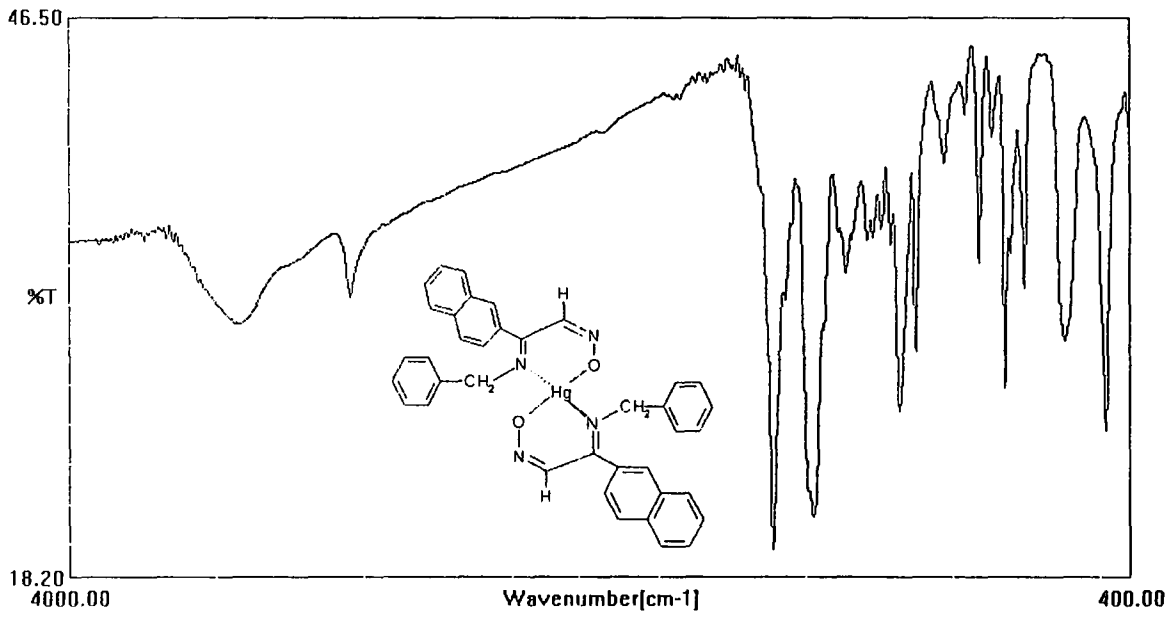
Şekil 10 Benzylimino-(İsonitroso 2- Asetilnaftalin)'in Cu(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



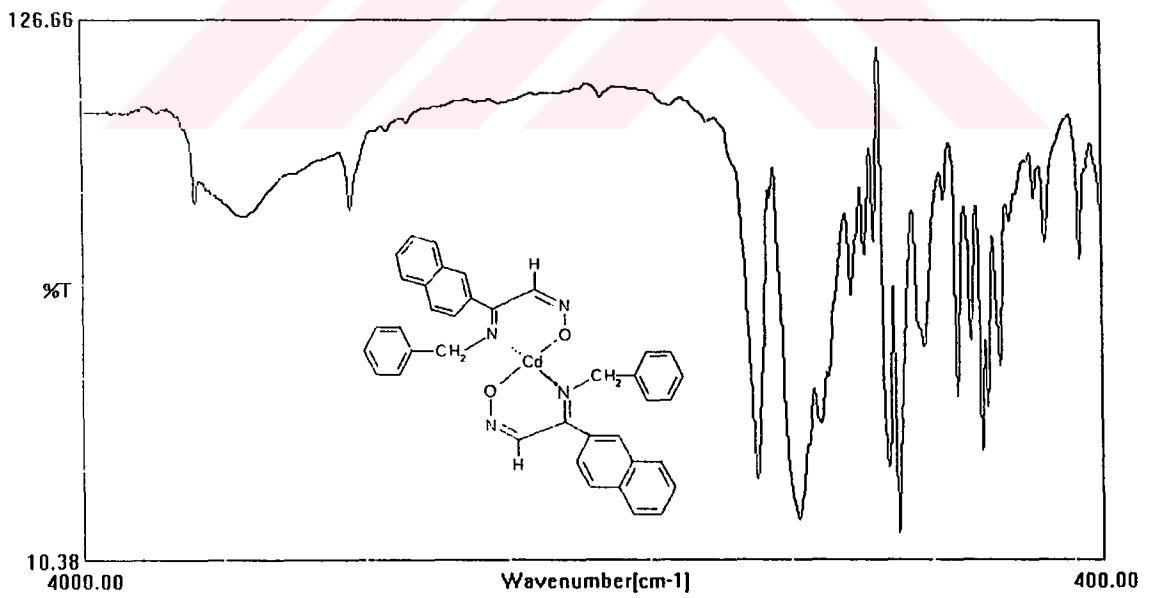
Şekil 11 Benzilimino-(İsonitroso 2- Asetilnaftalin)'in Co(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



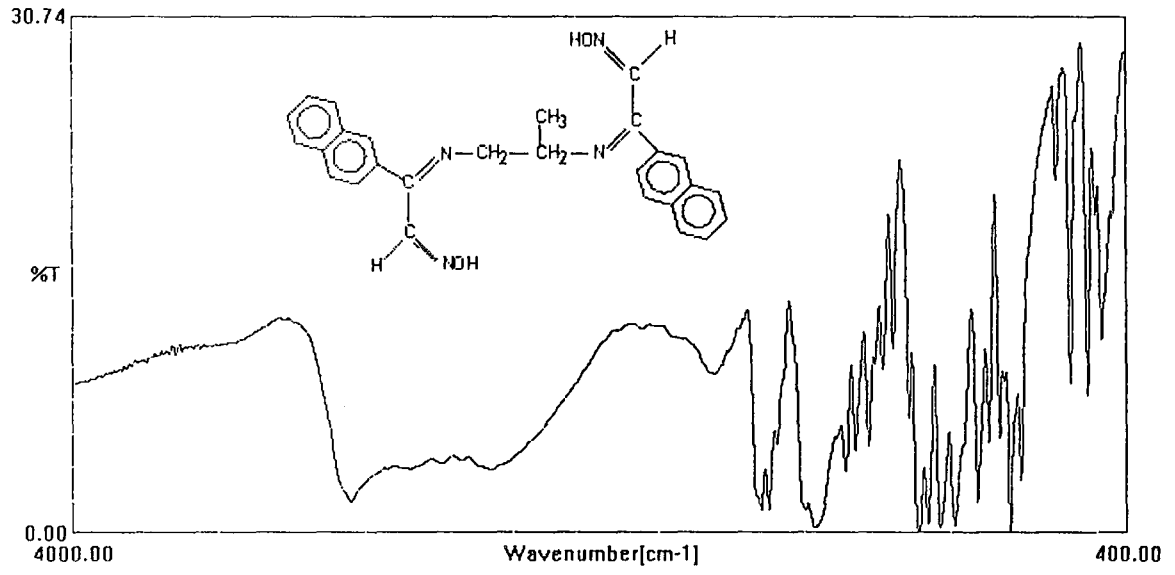
Şekil 12 Benzilimino-(İsonitroso 2- Asetilnaftalin)'in Zn(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



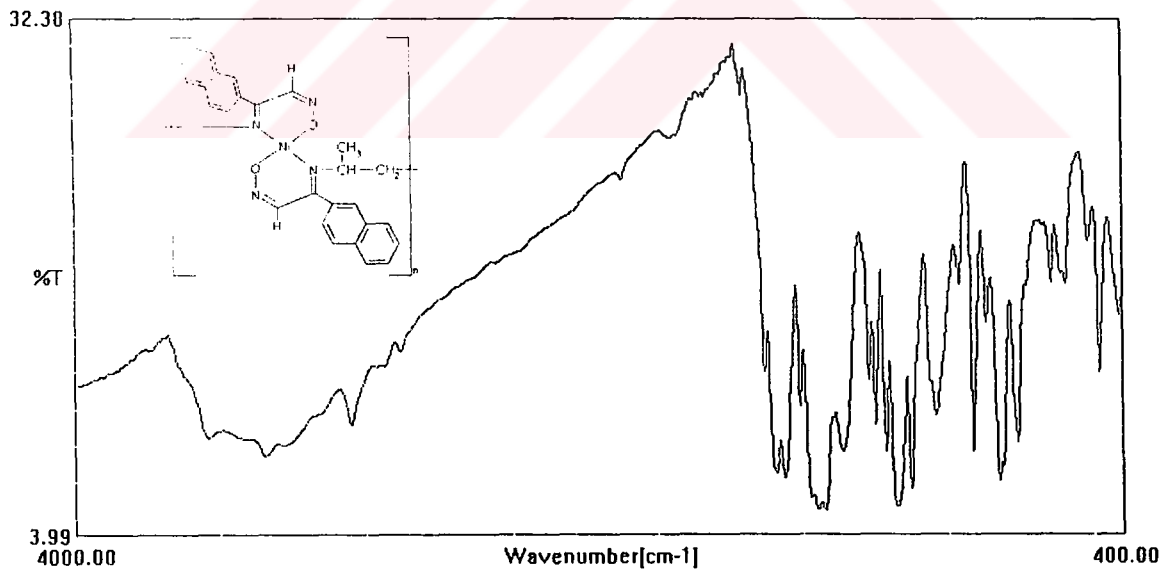
Şekil 13 Benzylimino-(İsonitroso 2- Asetilnaftalin)'in Hg(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



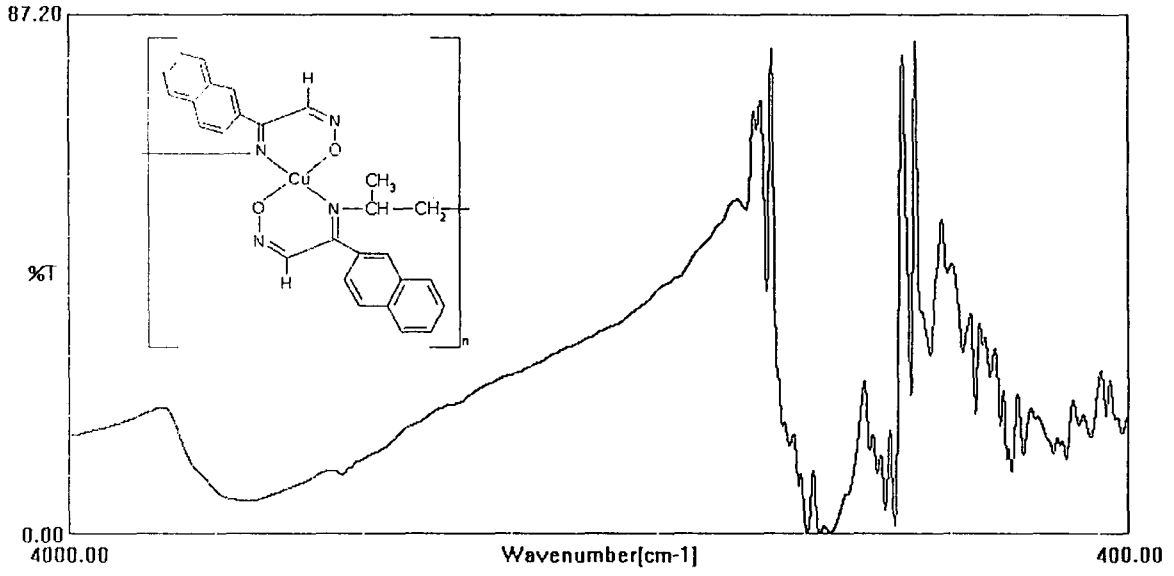
Şekil 14 Benzylimino-(İsonitroso 2- Asetilnaftalin)'in Cd(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



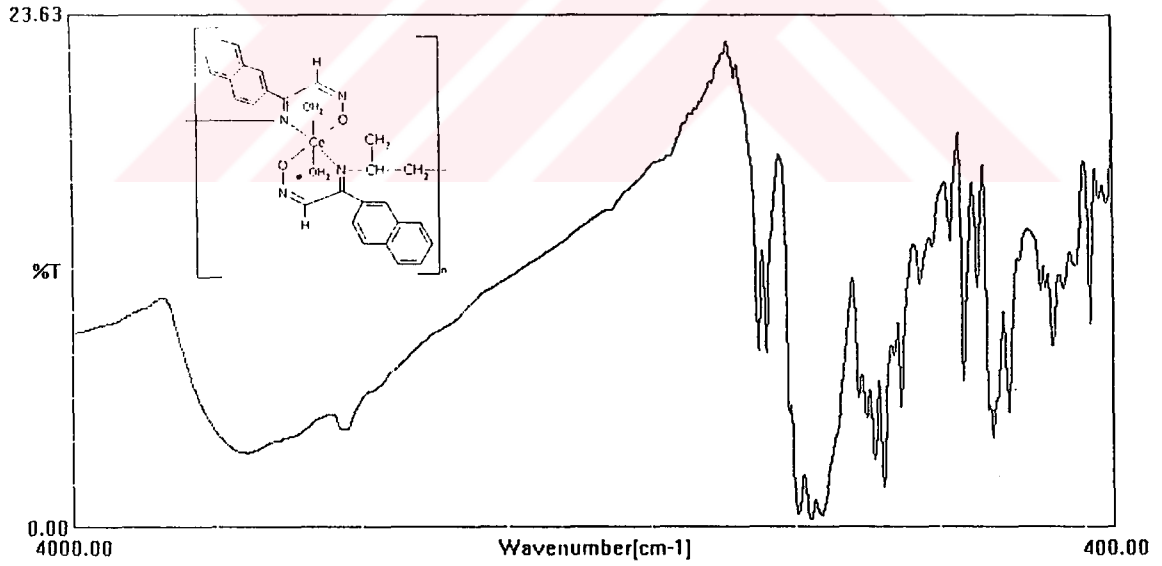
Şekil 15 1,2 Propilimino-(isonitroso-2-asetilnaftalin) FT-IR Spektrumu



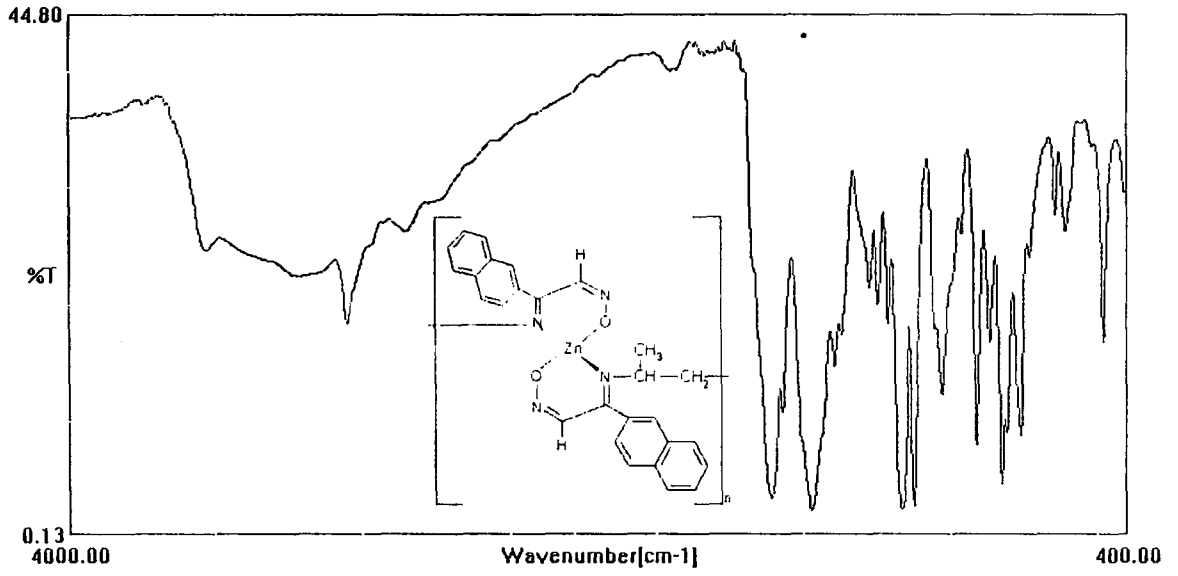
Şekil 16 1,2 Propilimino-(isonitroso-2-asetilnaftalin)'in Ni(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



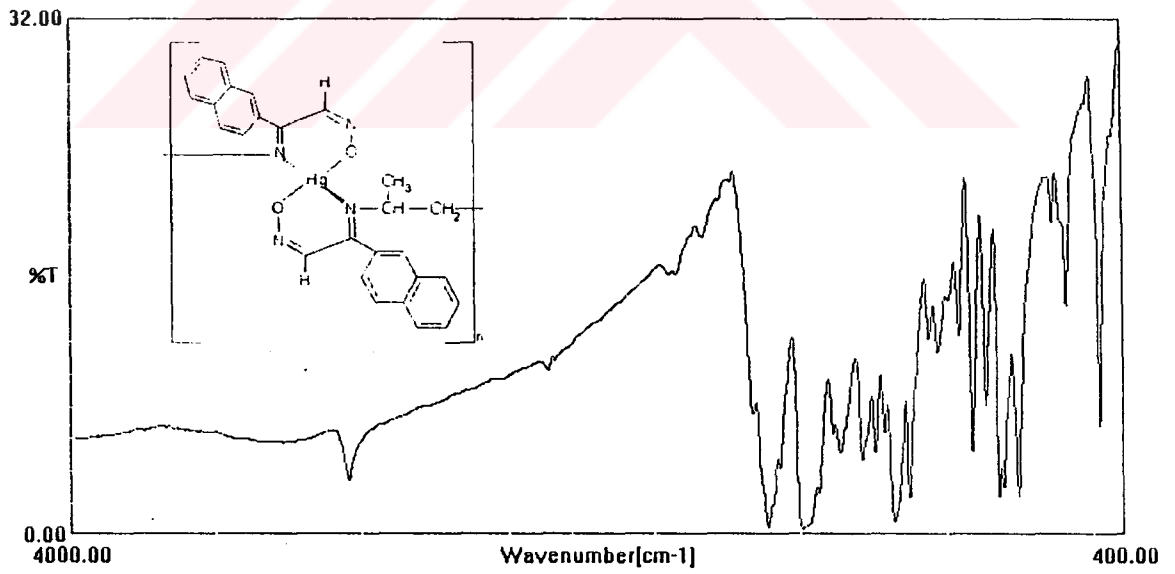
Şekil 17 1,2 Propilimino-(isonitroso-2-asetilnaftalin)'in Cu(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



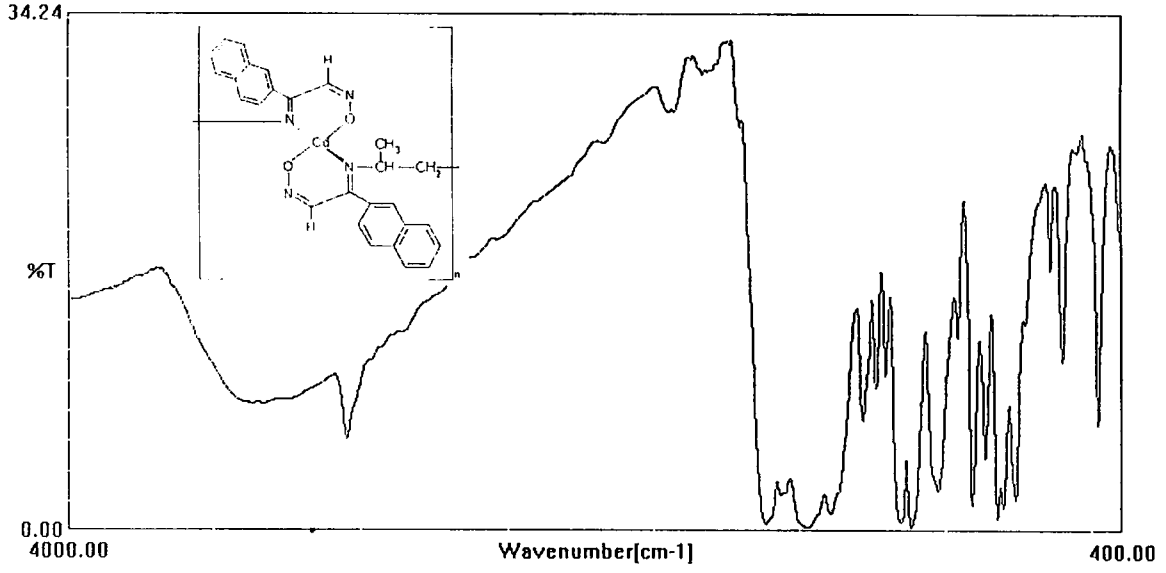
Şekil 18 1,2 Propilimino-(isonitroso-2-asetilnaftalin)'in Co(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



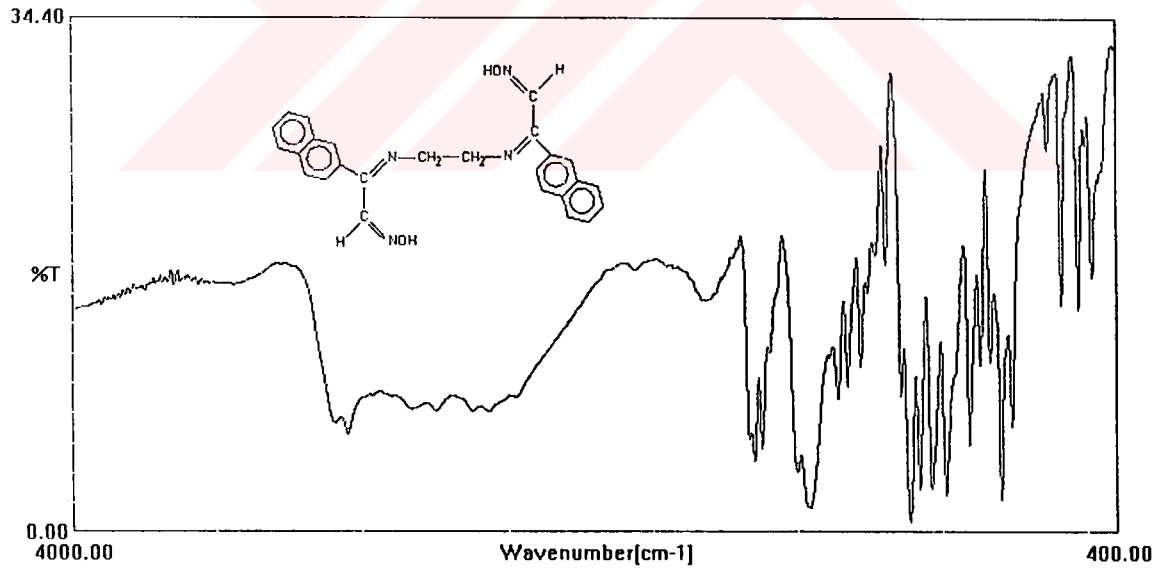
Şekil 19 1,2 Propilimino-(isonitroso-2-asetilnaftalin)'in Zn(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



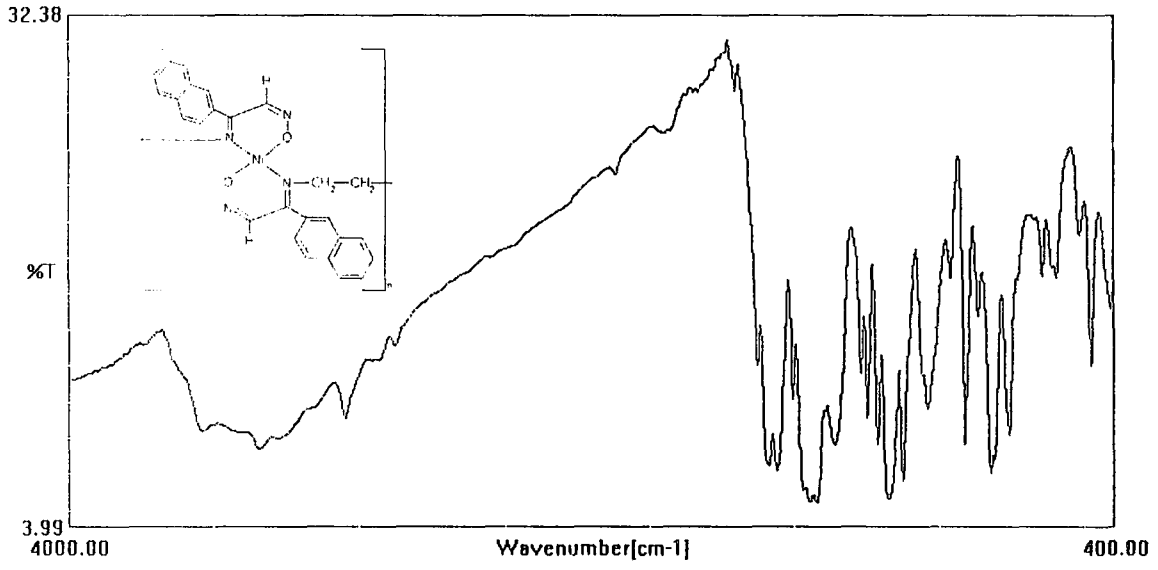
Şekil 20 1,2 Propilimino-(isonitroso-2-asetilnaftalin)'in Hg(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



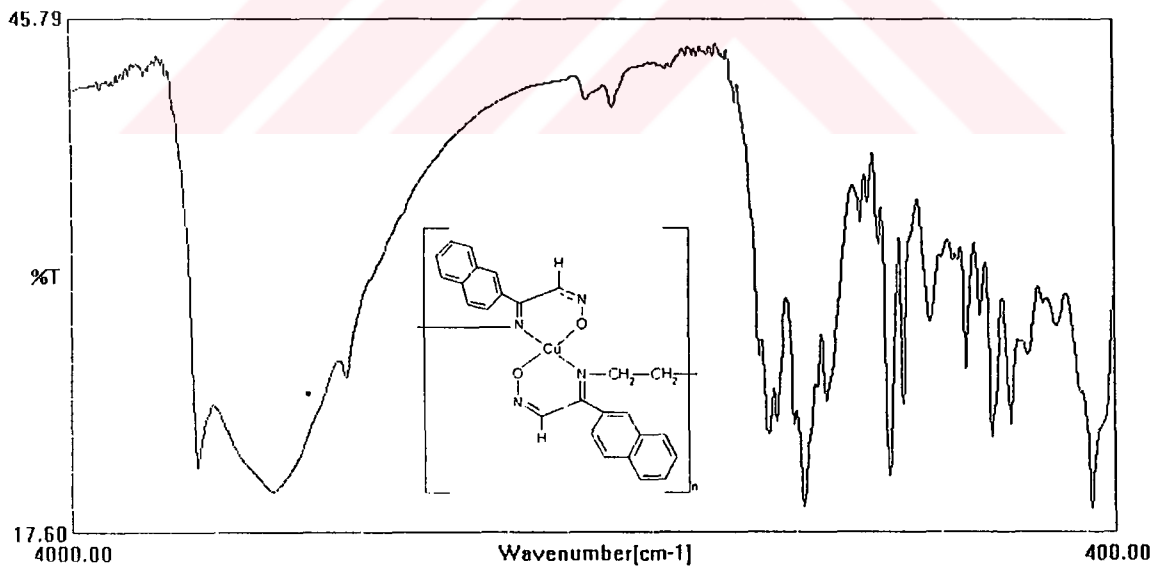
Şekil 21 1,2 Propilimino-(isonitroso-2-asetilnaftalin)'in Cd(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



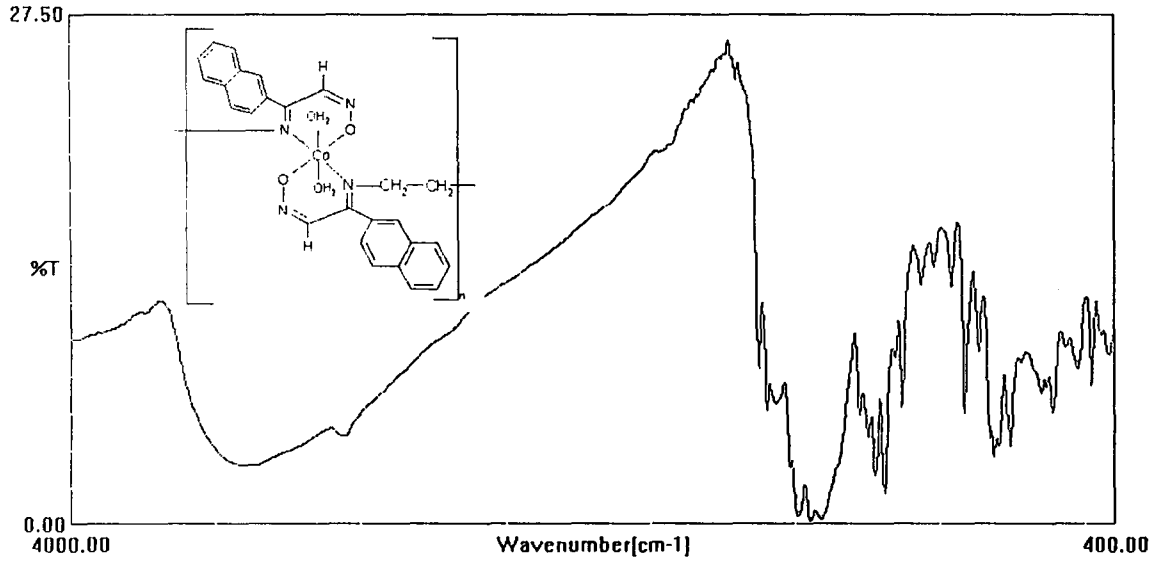
Şekil 22 1,2 Etilimino-(isonitroso-2-asetilnaftalin) FT-IR Spektrumu



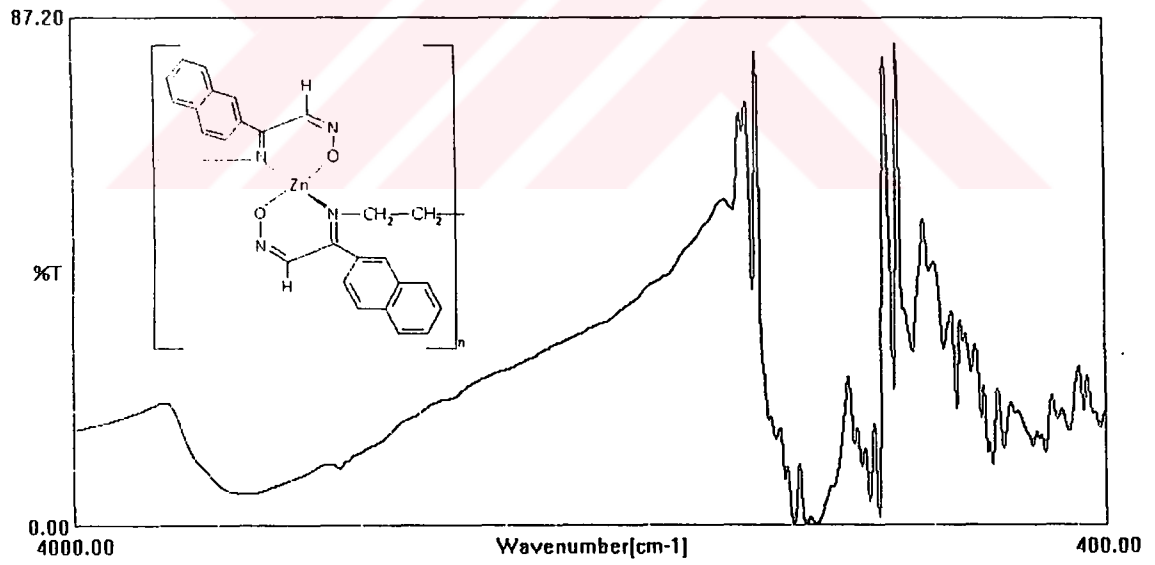
Şekil 23 1,2 Etilimino-(isonitroso-2-asetilnaftalin)'in Ni(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



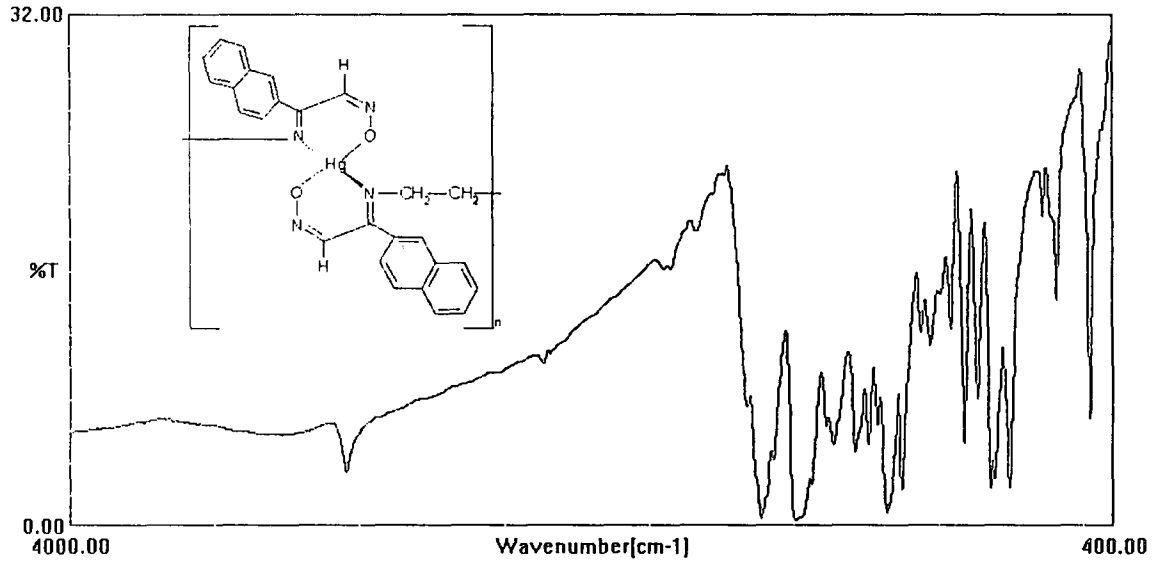
Şekil 24 1,2 Etilimino-(isonitroso-2-asetilnaftalin)'in Cu(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



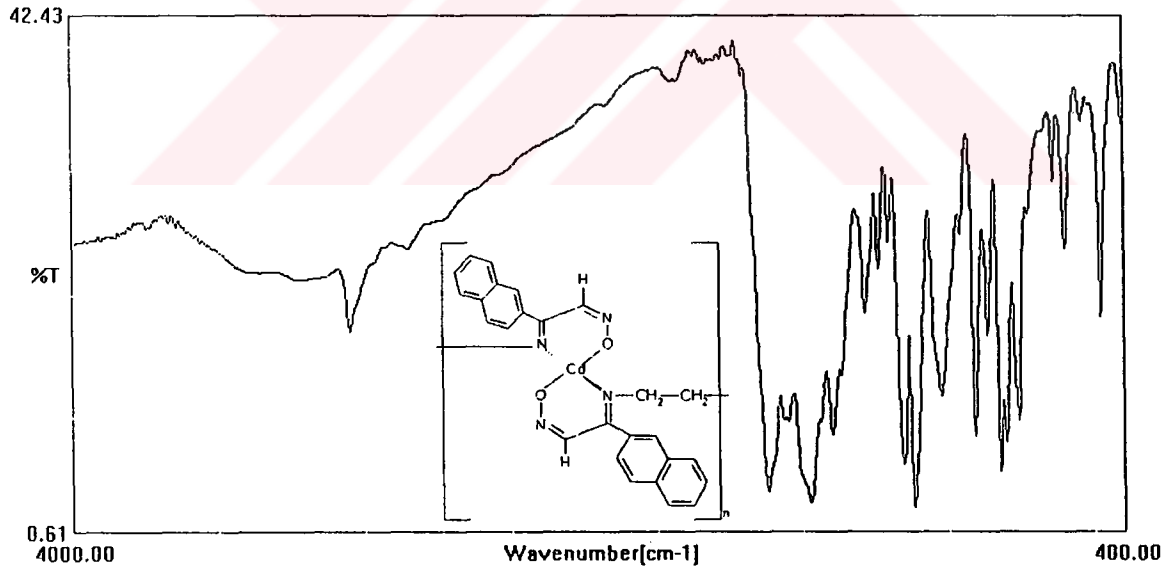
Şekil 25 1,2 Etilimino-(isonitroso-2-asetilnaftalin)'in Co(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 26 1,2 Etilimino-(isonitroso-2-asetilnaftalin)'in Zn(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu

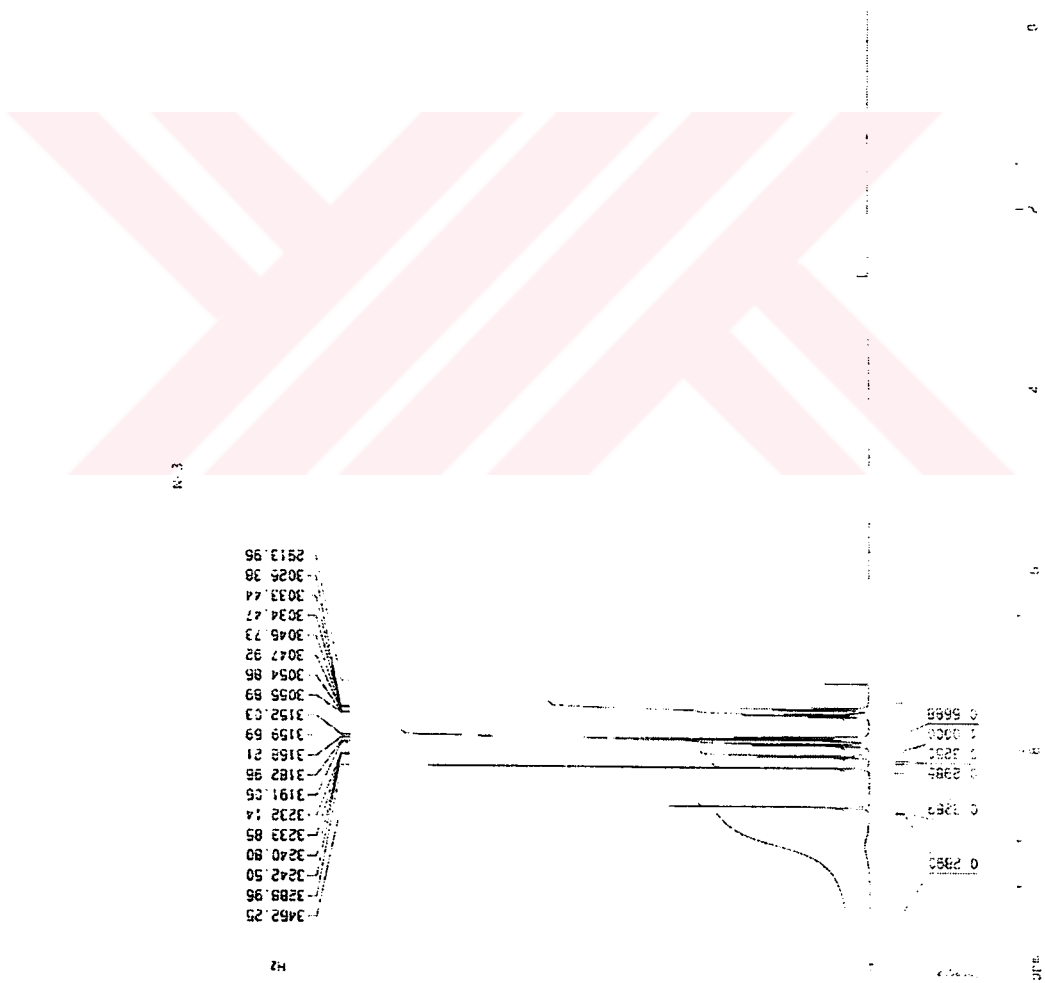


Şekil 27 1,2 Etilimino-(isonitroso-2-asetilnaftalin)'in Hg(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu

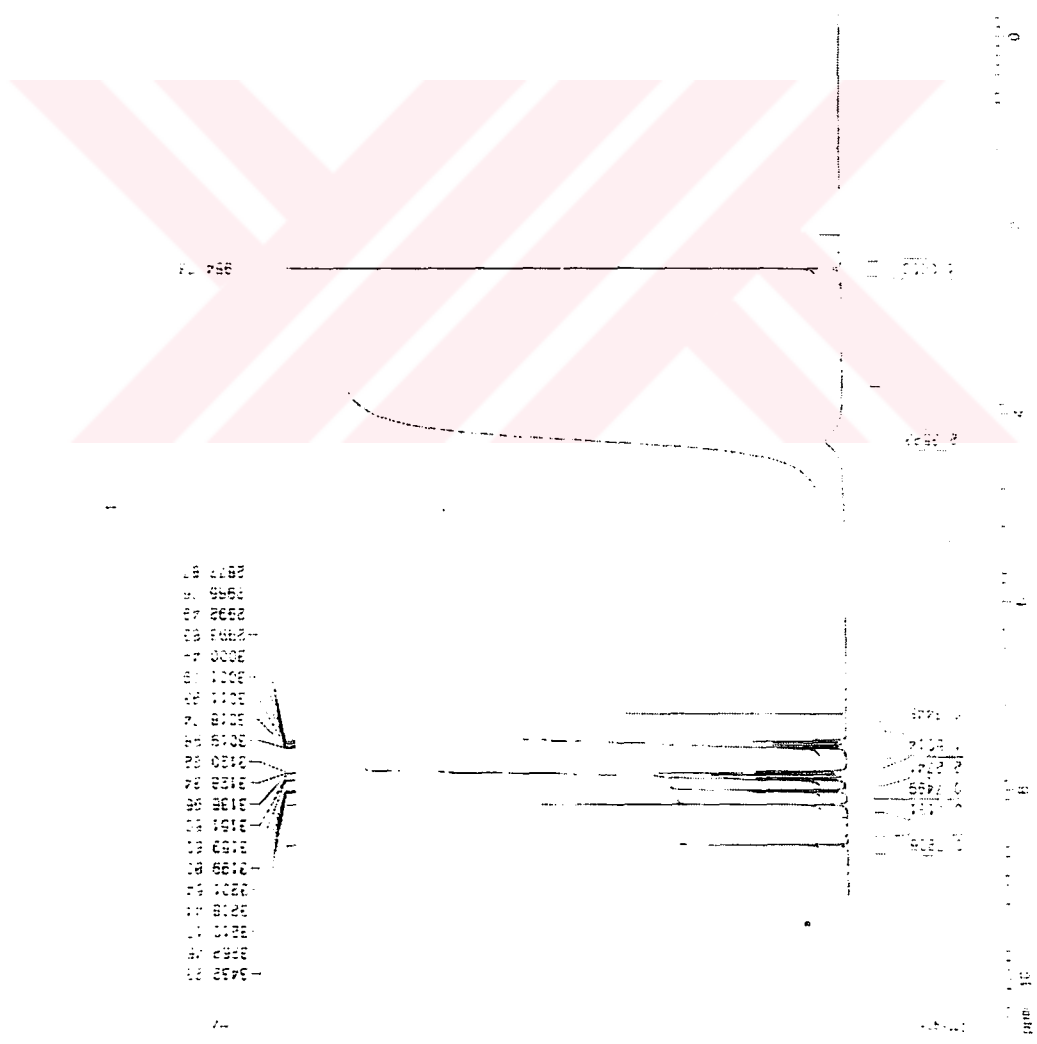


Şekil 28 1,2 Etilimino-(isonitroso-2-asetilnaftalin)'in Cd(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu

EK.III.Ligand ve Komplekslerin ¹H-NMR Spektrumları



Şekil 1 İzonitrozo-2-asetilnafalinin ¹H-NMR spektrumu.

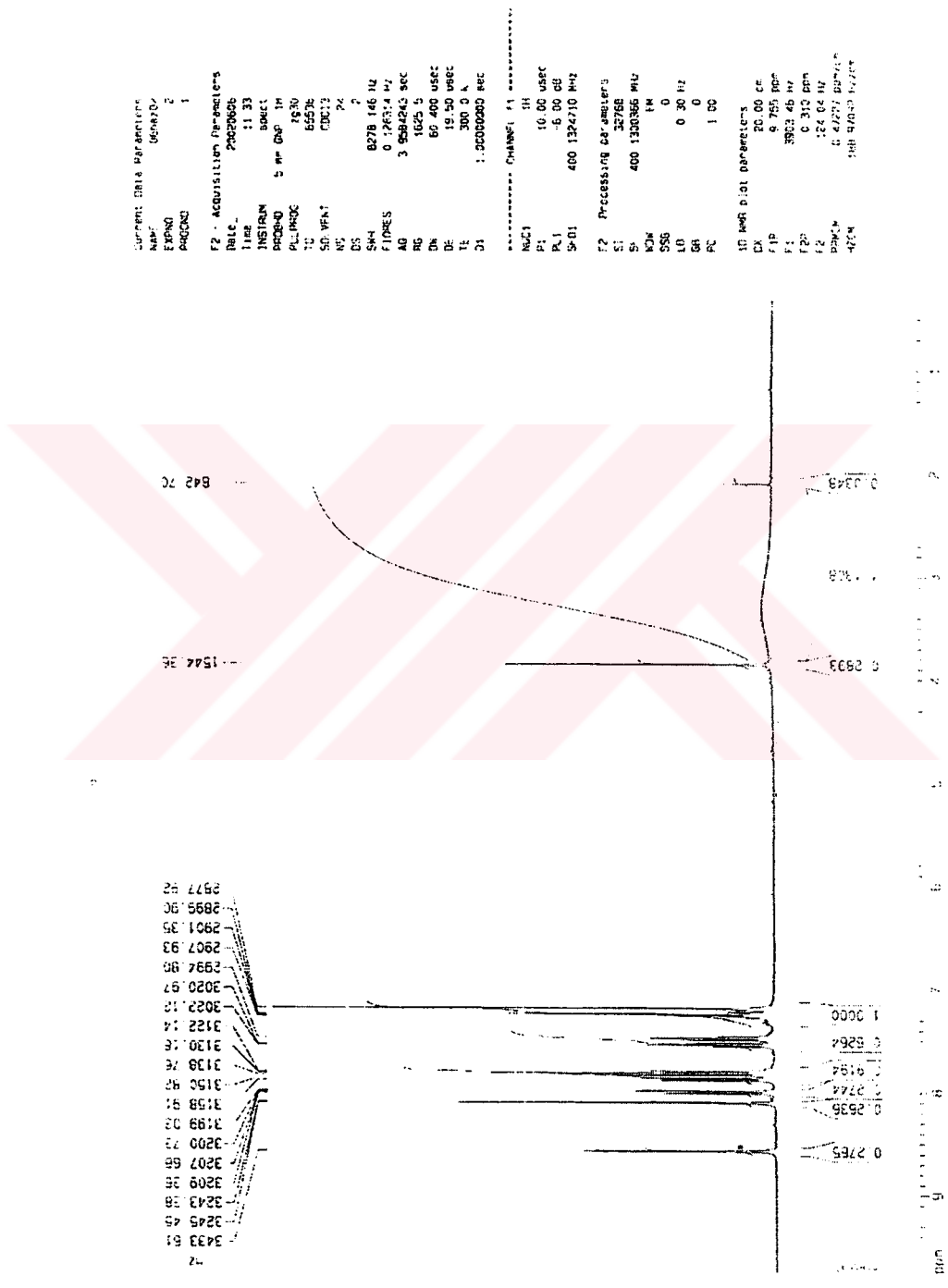


```

NAME                               200705
PROCNO                               1
PROCNO                               1
F2 - Acquisition parameters
Date_                               11 24
Time_                               20:00:06
INSTRUM                               spect
PROBHD_                               5 mm BBO-1
PULPROG                               zgpg30
TD_                               65536
AQ_                               0.0639
RG_                               1346.2
DM_                               60.000 usef
DE_                               19.50 usef
TE_                               300.2 K
D1_                               1.00000000 sec
          CHARGE: 11
          NS1_                               10
          PI_                               10.00 usef
          RL_                               1.00 usef
          SF_                               400.132413 MHz
F1 - Processing parameters
SI_                               32768
SF_                               400.132413 MHz
WDW_                               EM
SSB_                               0
LB_                               0.30 Hz
GB_                               0
PC_                               1.00
F2 - NMR list parameters
CF_                               20.00 Hz
C1_                               17.020 usef
C2_                               42.35 usef
C3_                               0.172 usef
C4_                               224.00 usef
C5_                               0.0000 usef
C6_                               723.0000 usef

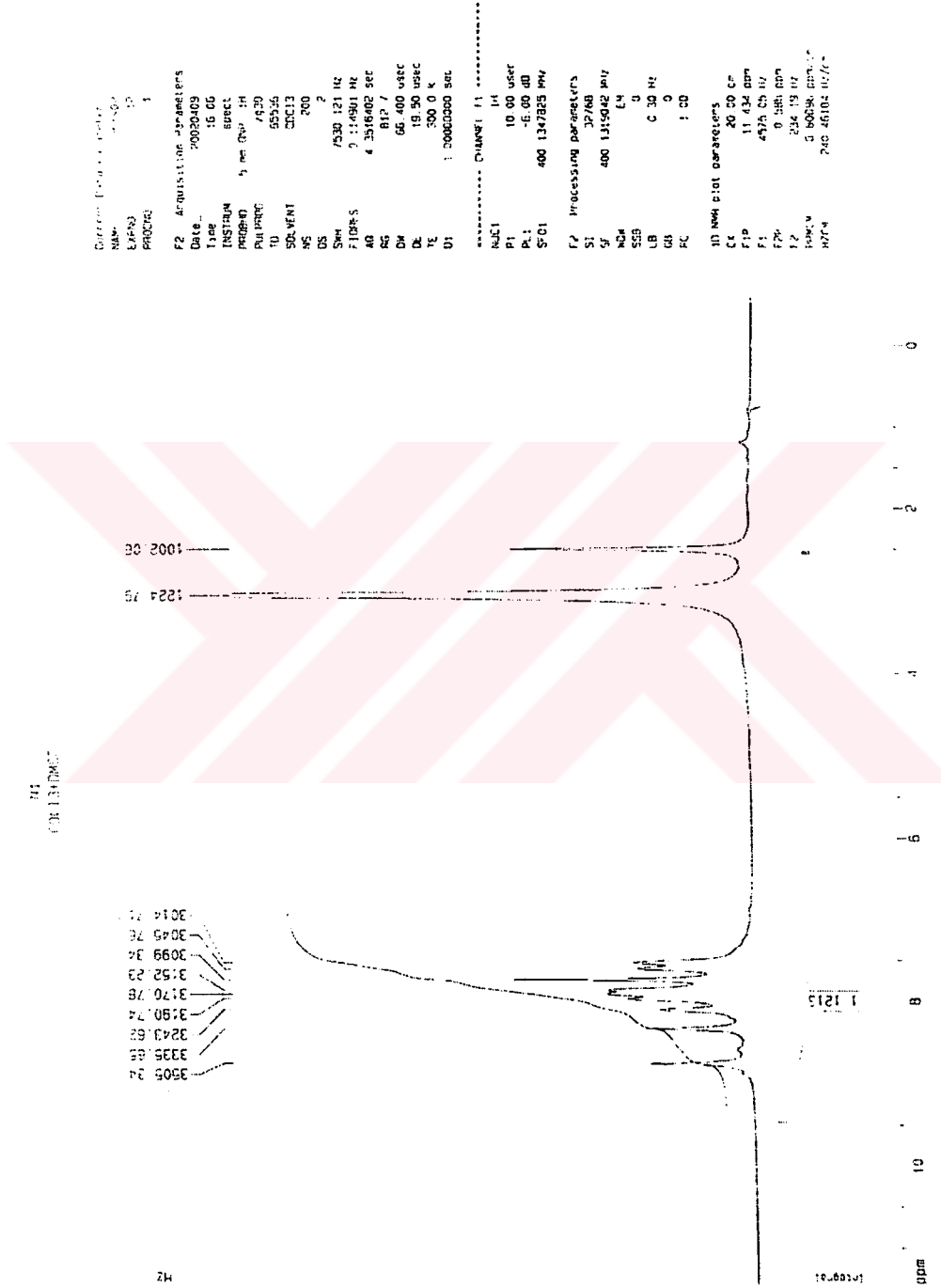
```

Şekil.2 Metilimino-izonitrozo-2-asetilnaftalin'in ¹H-NMR spektrumu.



CURRENT DATA PARAMETERS
 NAME: U60870
 EXPNO: 2
 PROCNO: 1
 F2 - Acquisition Parameters
 File: 20020606
 Date_ Time: 11.33
 INSTRUM: spect
 PROCNO: 5
 P1: 10.00 uSEC
 P2: 5.00 dB
 P3: 400 1324210 MHz
 F2 Processing parameters
 SI: 32768
 SF: 400 1300865 MHz
 KHZ
 SSB: 0
 LO: 0 30 HZ
 GB: 0
 PC: 1 00
 10 NMR Data Parameters
 CX: 20.00 CF
 F1: 9.755 MPP
 F2: 3963.45 HZ
 F3: 0 310 CPM
 F4: 24.64 HZ
 DDM: 0.4223 DDM/CM
 A2CM: MR 400000000

Şekil 3 Benzilimino-izonitrozo-2-acetilnaftalin'in ¹H-NMR spektrumu.



Current Parameters
 NAME: 1000000
 EXPNO: 1
 PROCNO: 1

F2 Acquisition Parameters
 Date_: 20020409
 Time: 10:00
 INSTRUM: spect
 PROBR1: 5 mm QNP 1H
 PULPROG: zgpg30
 TD: 65536
 SOLVENT: CDCl3
 NS: 200
 DS: 2
 SWH: 7530.121 Hz
 FIDRES: 0.14901 Hz
 AQ: 4.3516402 sec
 RG: 812 /
 DW: 66.400 nsec
 DE: 19.50 nsec
 TE: 300.0 K
 D1: 1.0000000 sec

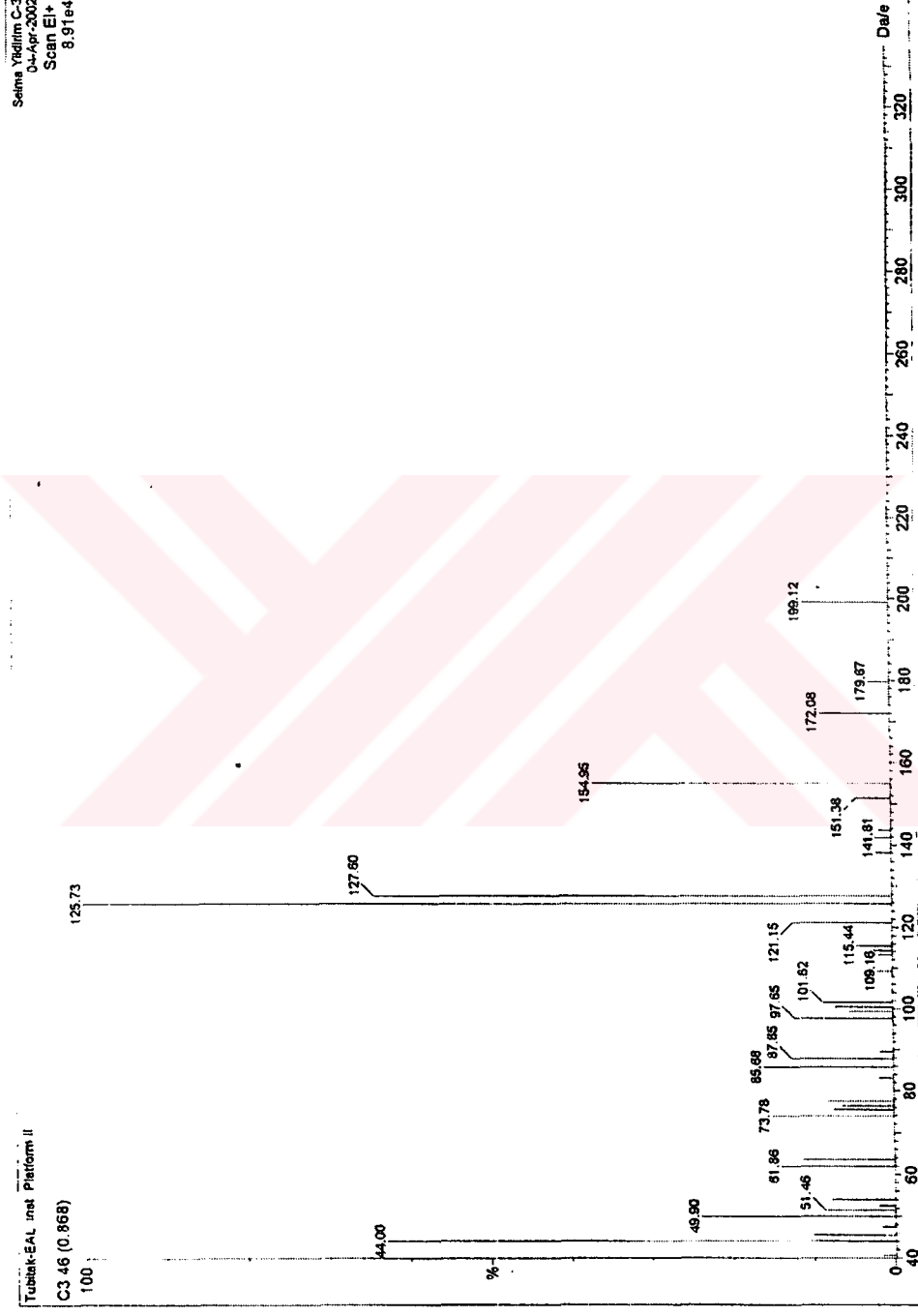
----- CHANNEL f1 -----
 NUC1: 1H
 P1: 10.00 usec
 PL1: -6.00 dB
 SFO1: 400.1347825 MHz

F2 Processing parameters
 SI: 32768
 SF: 400.1315042 MHz
 NCH: 4
 SFO: 0
 LB: C 30 Hz
 GB: 0
 PC: 1.00

10 MHz plot parameters
 C4: 20.00 cm
 F1: 11.434 ppm
 F2: 4576.00 Hz
 F3: 0.0000000 Hz
 F4: 234.19 Hz
 SFO4: 500.0000000 MHz
 P4: 4810.00 Hz

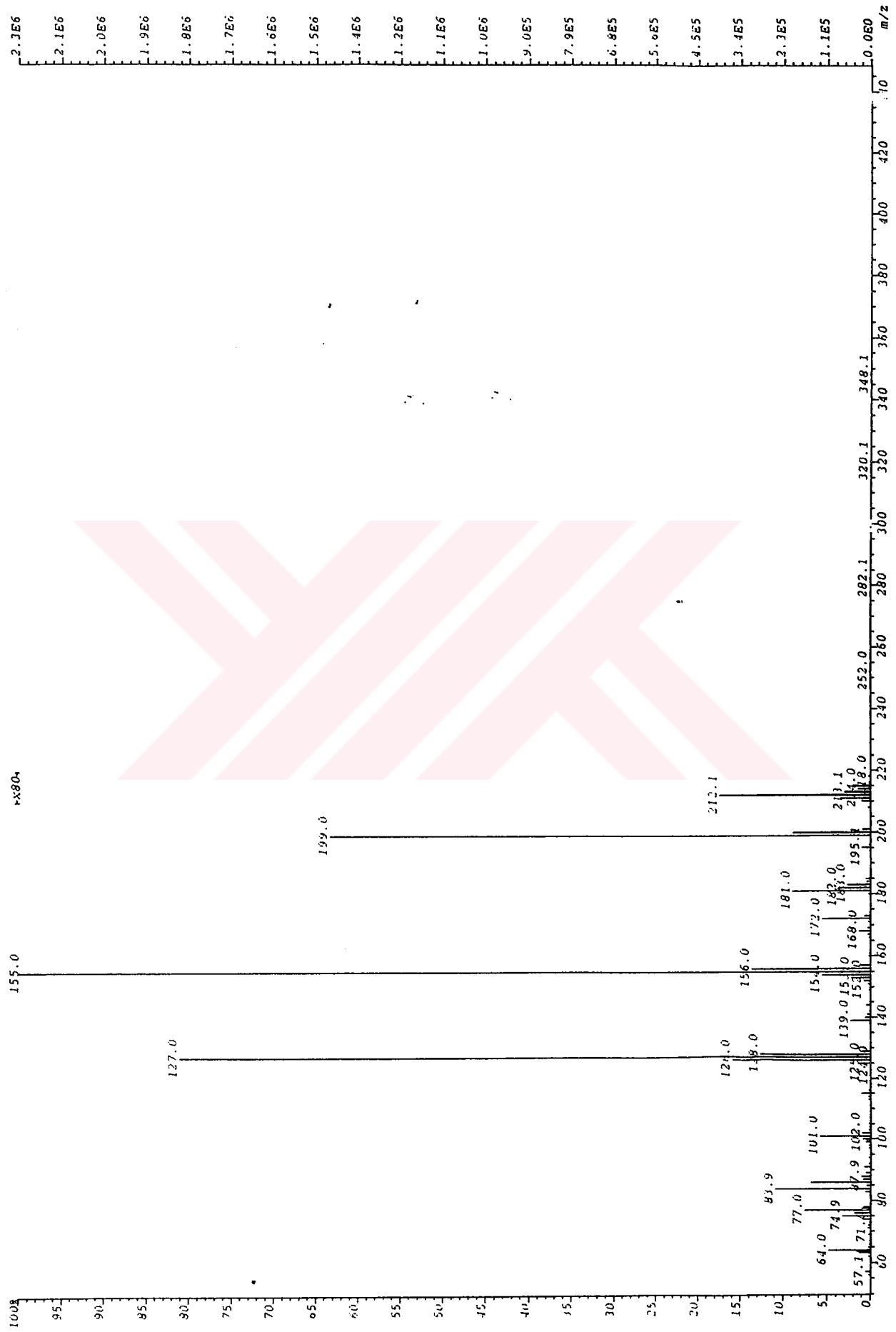
Şekil 6 1,2-Propylimino-bis(izonitrozo-2-asetilnaftalin) Co(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu.

EK.IV.Ligand ve Komplekslerin Kütle Spektrumları



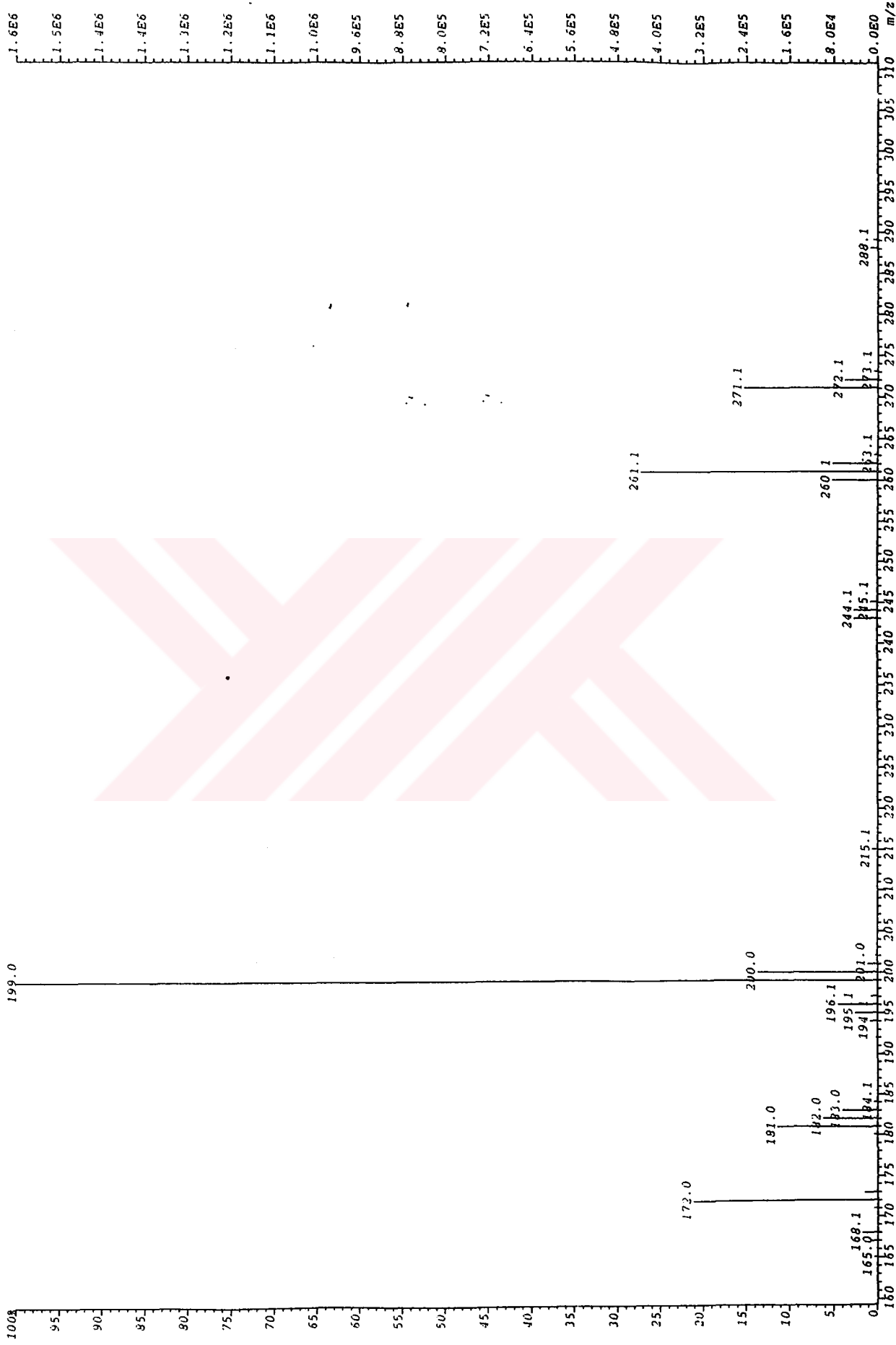
Şekil 1 İzonitrozo-2-asetilnaftalin'in kütle spektrumu.

ZabSpec EI+ Magnet ERM:155 BpI:2255104 TIC:9204397 Flags:HALL

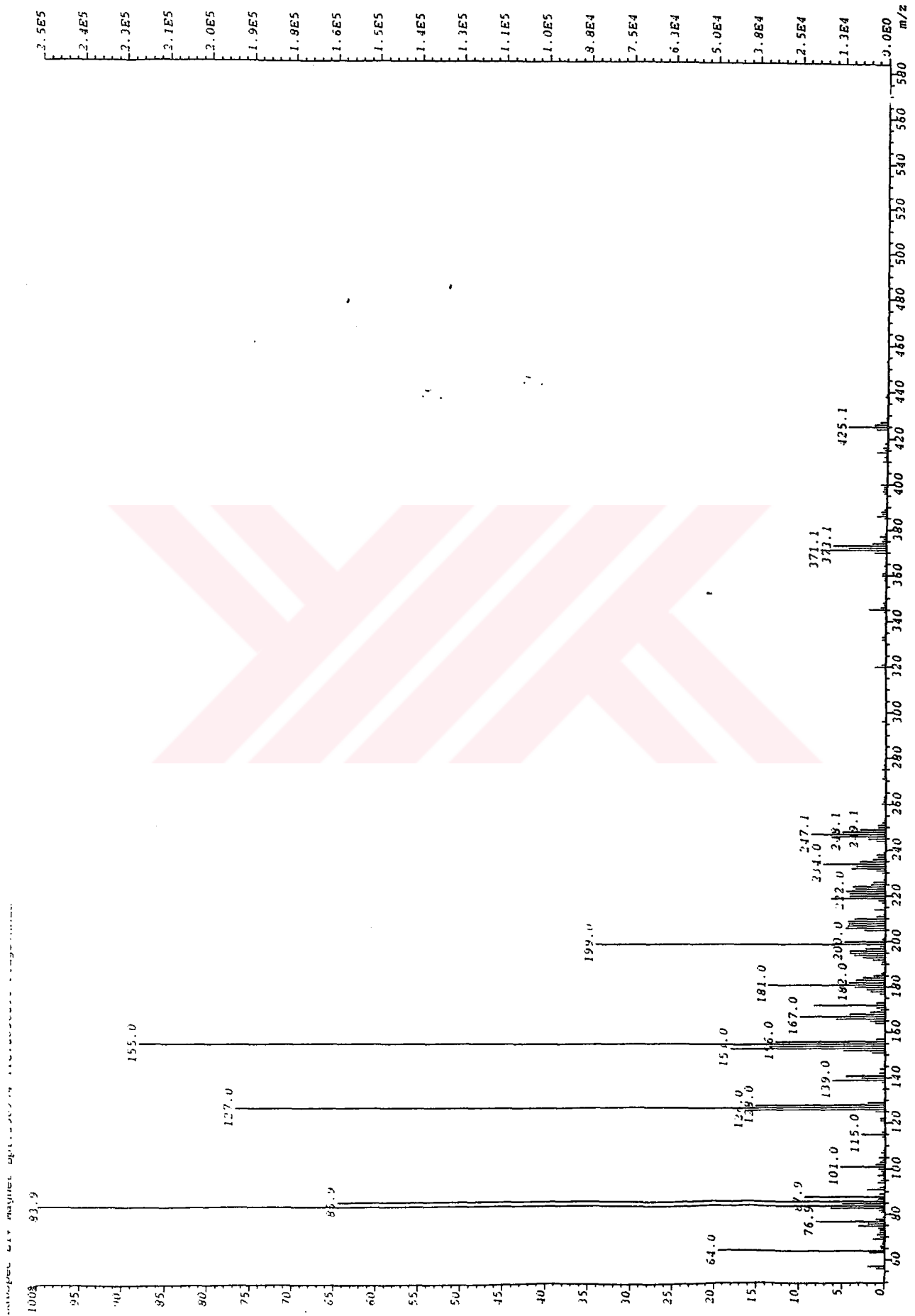


Metilimino-izonitrozo-2-asetilnaftalinin MS spektrumu

File: JUL-2-B Ident: 6_7-11-12 Win 1000PPM Acq: 2-JUL-2002 10:39:26 +0:23 Cal: JUL-2
ZabSpec EI+ Magnet BpM: 155 BpI: 2998848 TIC: 14230040 Flags: HALL



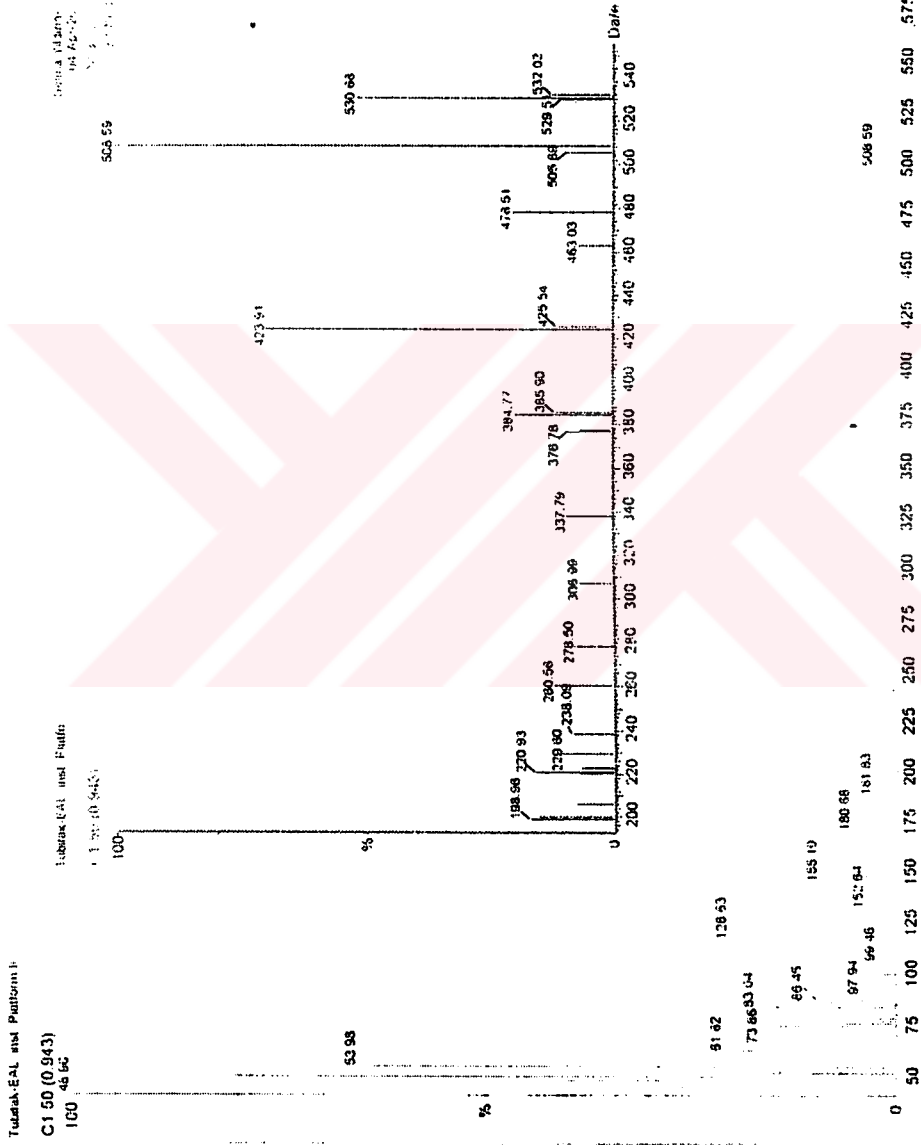
Benzilimino-izonitrozo-2-asetilnafalinin MS spektrumu



Etilimino-bis(izonitrozo-2-asetilnaftalin)in MS spektrum

Setine Platform C1
04-Apr-2002
Scan E1
1.36e5

Setine Platform
04-Apr-2002
1.36e5



Şekil 2 1,2-Propil İmino-Bis(Isonitrozo-2-asetilnaftalin) Co(II) Kompleksi'nin Kütle Spektrumu.

Current Data Parameters
 NAME 9612
 EXPNO 11
 PROCNO 1

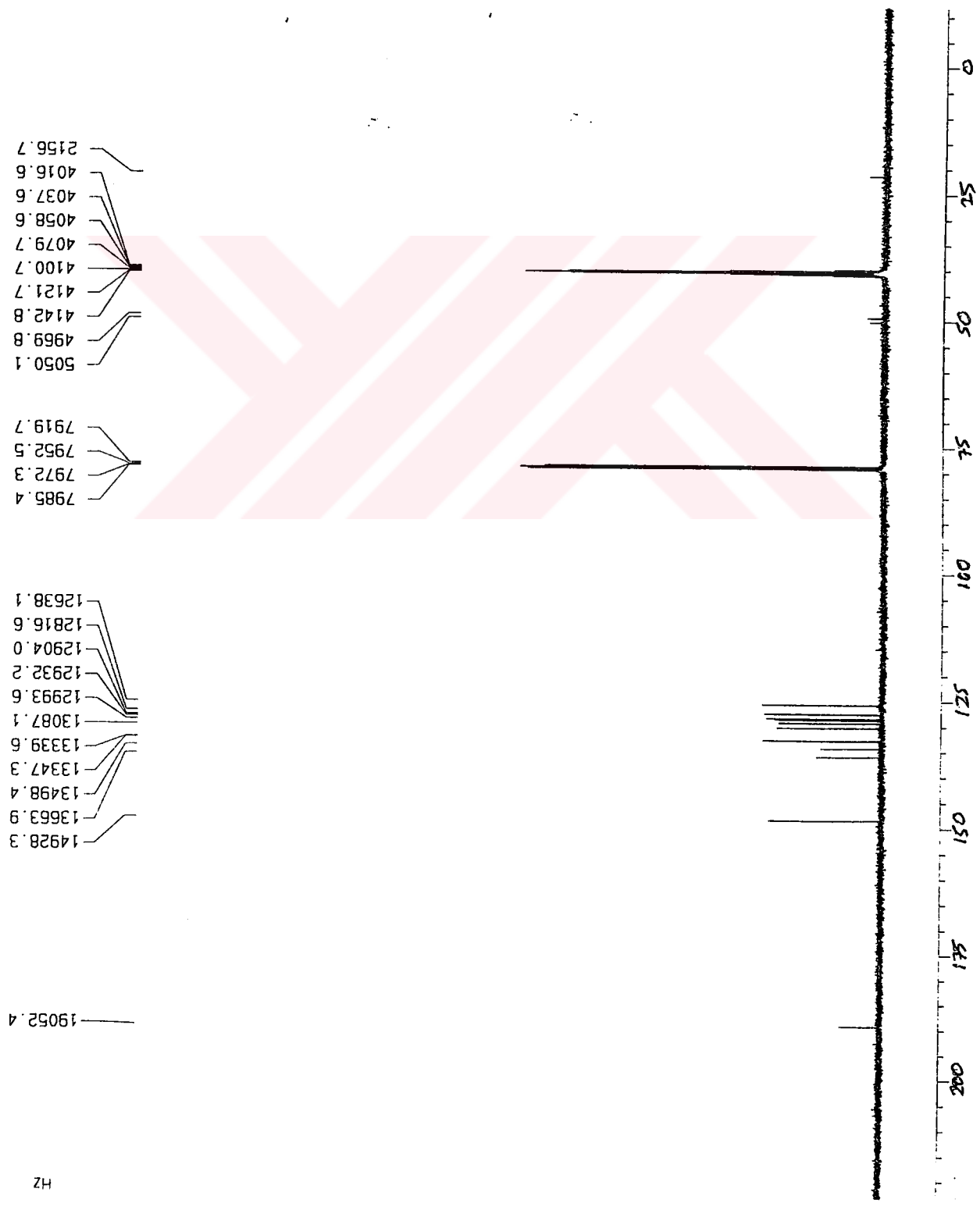
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 200209
 Time 12 5
 INSTRUM sp 1
 PROBHQ 5 mm QNP 1H
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT (d5)
 NS 128
 DS 2
 SWH 25125.49 Hz
 FIDRES 0.38147 Hz
 AQ 1.304734 sec
 RG 416
 DM 19.10 usec
 DE 15.10 usec
 TE 300.2 K
 D1 2.000000 sec
 D11 0.030000 sec
 D12 0.000200 sec

***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 13C
 P1 7.30 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 100.623459 MHz

***** CHANNEL f2 *****
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 1.00 usec
 PL2 0.00 dB
 PL12 1.00 dB
 PL13 19.00 dB
 SF02 400.131405 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 100.612790 MHz
 WDM EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

ID NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 223.31 ppm
 F1 22479.36 Hz
 F2P -11.43 ppm
 F2 1191.56 Hz
 PRGCM 11.7F (HR) ppm/cm



Propilimino-bis(izonitrozo-2-asetilnaftalin)in ¹³C-NMR spektrum

EXPNO 14
 PROCNO 1

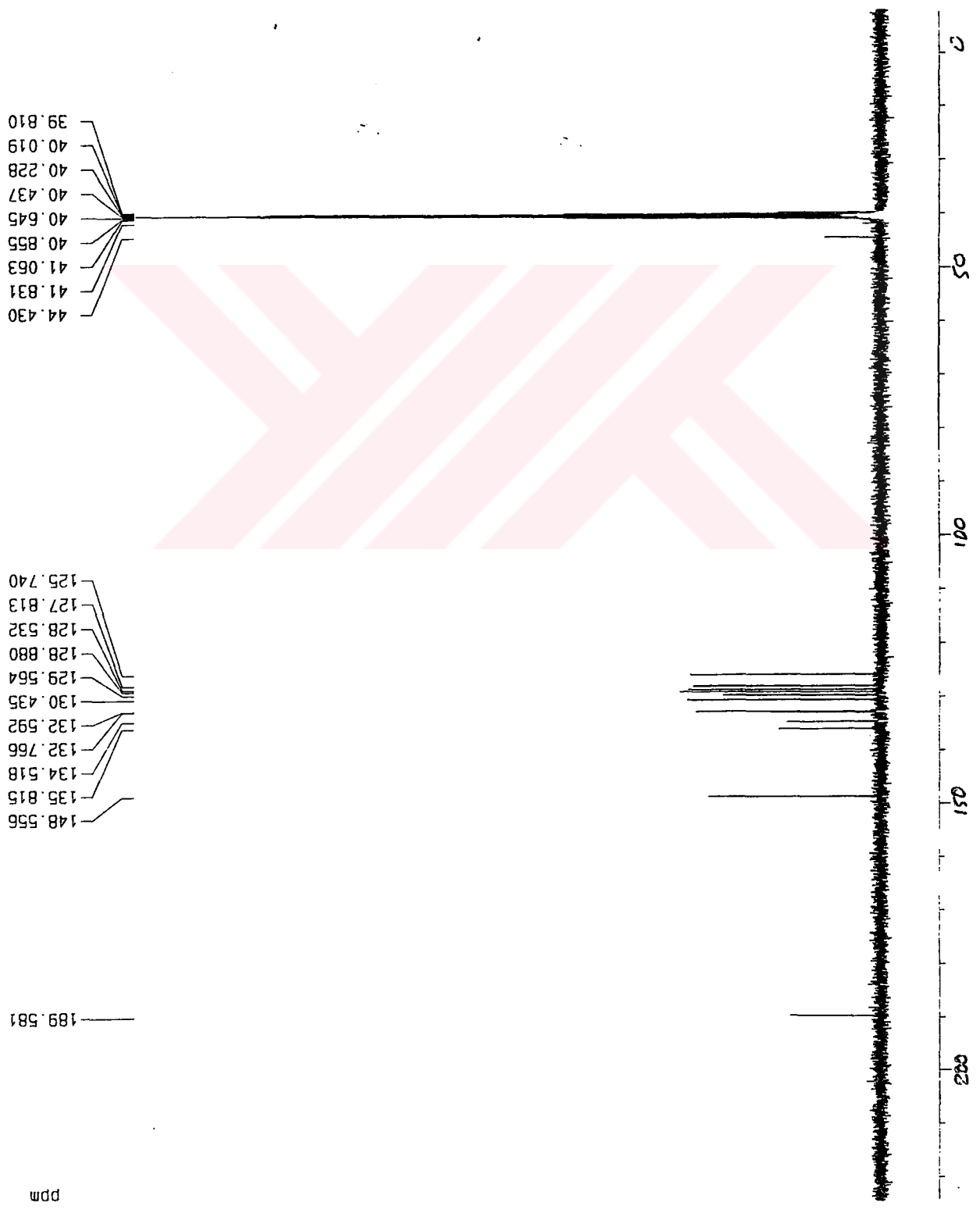
F2 - Acquisition parameters
 Date_ 200...09
 Time 1 31
 INSTRUM spect
 PROBDW 5 mm QNP 1H
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 1024
 DS 2
 SWH 25120.029 MHz
 FIDRES 0.3013187 Hz
 AQ 1.3012164 sec
 RG 4096
 DW 11.300 usec
 DE 1.50 usec
 TE 300.2 K
 D1 2.000000 sec
 D11 0.030000 sec
 D12 0.000000 sec

***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 13C
 P1 7.30 usec
 PL1 6.00 dB
 SF01 100.6217959 MHz

***** CHANNEL f2 *****
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 105.00 usec
 PL2 6.00 dB
 PL12 17.00 dB
 PL13 15.00 dB
 SF02 400.1311600 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 12.68
 SF 100.617790 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

1D NMR plot parameters
 CX 0.00 cm
 F1P 2.1439 ppm
 F1 20.1141 Hz
 F2P 1.937 ppm
 F2 134.92 Hz
 FWHM 11.12508 ppm/cm



Etlimino-bis(izonitrozo-2-asetilnaftalin)in ¹³C-NMR spektrum

ÖZGEÇMİŞ

Selma Yıldırım UÇAN 1966 yılında Konya-Ereğli' de doğdu. İlk öğrenimini Servili Köyü İlkokulu'nda, Orta ve Lise öğrenimini, Gaziantep Kilis Kız Öğretmen Lisesinde tamamladı. 1987 yılında Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi ve 1993 yılında Lisans eğitimini tamamladı. 1993 yılında Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Yüksek Lisansını 1996 yılında Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde tamamladı. Aynı yıl başladığı Doktora eğitimine halen devam etmektedir. Yabancı dili Almancadır.

