

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ BİR TETRAOKSİM LİGANDININ Cu(II) / Ni(II) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Pınar EKMEKÇİOĞLU

TEMMUZ 2008

TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ BİR TETRAOKSİM LİGANDININ Cu(II) / Ni(II) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Kimyager Pınar EKMEKÇİOĞLU

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Kimya)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27.06.2008
Tezin Savunma Tarihi : 18.07.2008**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nevin KARABÖCEK
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mehmet ARSLAN**

Enstitü Müdürü V. : Doç. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2008

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez danışmanlığııı üstlenen ve çalışmalarım süresince benden değerli bilgilerini ve zamanını esirgemeyen, Sayın Hocam Doç. Dr. Nevin KARABÖCEK'e teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Bugüne kadar bana her konuda destek olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Pınar EKMEKÇİOĞLU

Trabzon 2008

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
TABLolar DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER DİZİNİ.....	X
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Nikel Kimyası.....	3
1.2.1. Doğada Bulunuşu ve Kullanım Alanları.....	3
1.2.2. Nikel'in Elde Yöntemi.....	3
1.2.3. Nikel Bileşikleri.....	4
1.2.3.1. Nikel Bileşiklerinin Geometrisi.....	4
1.3. Bakır Kimyası.....	6
1.3.1. Doğada Bulunuşu ve Kullanım Alanları.....	7
1.3.2. Bakır'ın Elde Yöntemi.....	8
1.3.3. Bakır Bileşikleri.....	9
1.4. Metal Bulunduran Model Olabilecek Kompleksler.....	11
1.5. Oksimler.....	13
1.5.1. Oksimlerin İsimlendirilmesi.....	13
1.5.2. Oksimlerin Özellikleri.....	15
1.6. Oksimlerin Kompleksleri.....	15
1.7. Oksimler Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	18
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	25
2.1. Araç Gereç.....	25
2.1.1. Saflaştırma.....	25
2.2. Kimyasallar.....	25

2.3.	Cihazlar	25
2.4.	Deneyler	26
2.4.1.	Ligandın, Nikel ve Bakır Komplekslerinin Sentezi	26
2.4.1.1.	Bis-[(2E,3E,2'E)-3,3'-(1,2-phenylene-dinitrilo)dibutan-2-one dioksim] (3) Sentezi Dinükleer Nikel(II) Kompleksinin (4) Sentezi.....	26
2.4.1.2.	Bis-[(2E,3E,2'E)-3,3'-(1,2-phenylene-dinitrilo)dibutan-2-one dioksim] İle Dinükleer Nikel(II) Kompleksinin (4) Sentezi.....	26
2.4.1.3.	Bis-[(2E,3E,2'E)-3,3'-(1,2-phenylene-dinitrilo)dibutan-2-one dioksim] İle Dinükleer Bakır (II) Kompleksinin (5) Sentezi.....	26
2.4.1.4.	Bis-[(2E,3E,2'E)-3,3'-(1,2-phenylene-dinitrilo)dibutan-2-one dioksim] İle Tetranükleer Bakır (II) Kompleksinin (6) Sentezi	27
3.	BULGULAR	28
4.	TARTIŞMA.....	32
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	36
6.	KAYNAKLAR.....	38
7.	EKLER	42
ÖZGEÇMİŞ		

ÖZET

Bu çalışmada, bifenil 1-3,3',4,4'-tetraamin (1) ile bütan-2,3-dion oksim'in (2) EtOH' de reaksiyona girmesiyle yeni bir tetraoksim (H_4L) ligandı hazırlandı. Tetraoksim ligandının; elementel analizi, 1H ve ^{13}C -NMR, IR ve kütle spektroskopisi çalışmaları yapılarak yapısı aydınlatıldı. H_4L 'nin hazırlanan dinükleer bakır(II), nikel(II) ve tetranükleer bakır(II) bileşiklerinin; elementel analizi, IR ve kütle spektroskopisi ve manyetik moment ölçümlerinin kombinasyonu ile yapıları aydınlatıldı. H_4L 'nin dinükleer metal bileşiklerinin metal:ligand oranı 2:1 olarak bulundu. Element analizler, metal bileşiklerin stokiometrik ve spektroskopik verileri, metal iyonların oksim gruplarının azot atomları ile birleştiğini gösterdi (C=N). Buna ek olarak ligandın (3) toplam enerjisi hesaplandı ve semi-empirik PM3 hesaplamalarla, nikel(II) ve bakır(II) kompleksleri (4,5) için kare düzlem geometri diğer geometrilere göre daha kararlı bulundu.

Anahtar Kelimeler: Di ve tetranükleer bakır(II) ve dinükleer nikel(II) kompleksleri

SUMMARY

Synthesis and Characterization of Cu(II)/Ni(II) Complexes of a New Tetraoxime Ligand

In this study, a new tetraoxime, (H_4L) have been prepared in EtOH by reacting biphenyl-3,3',4,4'-tetramine (1) with butane-2,3-dione oxime (2). The tetraoxime ligand have been characterized by elemental analyses, 1H and ^{13}C -NMR, IR and mass spectral studies. Dinuclear copper(II), nickel(II) and tetranuclear copper(II) complexes of H_4L have been prepared and characterized by elemental analyses, magnetic moments, IR and mass spectral studies. The dinuclear metal complexes of H_4L were found to have a 2:1 metal:ligand ratio. Elemental analyses, stoichiometric and spectroscopic data of metal complexes indicated that the metal ions are coordinated to the nitrogen atoms of oxime groups ($C=N$). In addition, total energy were calculated for ligand (3), and metal complexes (4,5) by semiempirical PM3 calculations show that square-planar geometry is more stable than other geometry is for nickel(II) and copper(II) complexes..

Key Words: Tetraoxime, dinuclear, tetranuclear, Cu(II) ve Ni(II) complexes

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No.</u>
Şekil 1. Bis (dimetilglioksimato) nikel(II) bileşiği	6
Şekil 2. Dört ve beş koordinasyonlu mono nükleer Cu(I) kompleksleri.....	10
Şekil 3. Farklı koordinasyon çevrelerine sahip dinükleer Cu(I) kompleksi.....	11
Şekil 4. H ₂ PnAO ligandının yapısı.....	11
Şekil 5. Serbest ve arkadaşlarının sentezlediği metal ihtiva eden kompleksler	12
Şekil 6. [Ni ₆ ([22]-HMTADO) ₃ (CN) ₄][Ni(CN) ₄]. 5 H ₂ O.8 CH ₃ OH kompleksinin yapısı	13
Şekil 7. Hidroksimino Propiyonik Asit	14
Şekil 8. syn-p-tolilfenil ketoksim veya anti-fenil-p-tolil ketoksim	14
Şekil 9. Oksimlerin (a) syn- , (b) amphi- , (c) anti- formları	15
Şekil 10. Dimetilglioksim Hidroklorür tuzu	15
Şekil 11. Oksim grupları ile metaller arasındaki bağlanma şekilleri	16
Şekil 12. Oktahedral DMG Co(II) kompleksi	17
Şekil 13. Kare Düzlem DAG Co(II) kompleksi	17
Şekil 14. Trans alkil Piridino Bis(Dimetilglioksimato) Co(III) kompleksi	17
Şekil 15. Trinükler Ni(II), asimetrik ligand, oksim köprü, ketonik köprü, kristal yapı	18
Şekil 16. Oksimden türetilmiş N ₂ S ₂ ve N ₂ SO donör atom içeren ligandlar.....	19
Şekil 17. Oksimden türetilmiş N ₂ S ₂ ve N ₂ SO donör atom içeren ligandların sentez şeması.....	20
Şekil 18. Tetranükleer Ni(II) kompleksin kristal yapısı [Ni ₄ (L ⁵) ₂ (HL ⁵) ₂ (OAc) ₂].....	20
Şekil 19. N ₂ S ₂ ve N ₂ SO ligadların bakır(II) Asetat ile kompleks oluşumu	21
Şekil 20. Dinükleer komplekslerin kristal yapıları (a) [Cu ₂ (L ⁷) ₂], (b) [Cu ₂ (L ⁸) ₂], (c) [Cu ₂ (L ⁵) ₂], ve (d) [Cu ₂ (L ⁶) ₂].....	22
Şekil 21. Metal-HDMAOX kompleksleri için önerilen yapıları, (M = Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Pd(II))	22
Şekil 22. İmin-oksım ligandlarının Cu(III) kompleksleri için önerilen yapılar	23
Şekil 23. Asimetrik etilendiamindioksım ve propilendiaminodioksımın önerilen yapıları (A) Cu(II) komplekslerinin kristal yapıları (B ve C)	24
Şekil 24. Tetraoksım H ₄ L ligandı elde reaksiyon şeması	28
Şekil 25. Tetraoksım H ₄ L ligandı'nın dinükleer Ni(II) kompleksi	29

Şekil 26. Tetraoksim H_4L ligandı'nın dinükleer $Cu(II)$ kompleksi	30
Şekil 27. Tetraoksim H_4L ligandı'nın Tetranükleer $Cu(II)$ kompleksi	30
Şekil 28. Semi-empirik PM3 metodu ile enerji minimizasyonu ligand (H_4L) (a); metal kompleksleri, H_2LNi (b), H_2LCu (c)	32

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. ^1H - ve ^{13}C –NMR spectrum değerleri (3)	29
Tablo 2. Tetraoksim ligandının (3), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin (4,5,6) IR titreşim frekansları(cm^{-1})	31
Tablo 3. Tetraoksim ligandının (3), Ni (II) ve Cu(II) komplekslerinin (4,5,6) fiziksel ve analitik verileri	31

SEMBOLLER DİZİNİ

DMSO	: Dimetilsülfoksit
E.A	: Elementel Analiz
EtOH	: Etil Alkol
Et ₂ O	: Dietileter
H ₄ L	: Bis -[(2E,3E,2'E)-3,3'-(1,2-fenilen -dinitrilo) dibütan-2-on dioksim]
IR	: Infrared
MeOH	: Metil Alkol
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Koordinasyon kimyası, koordine kovalent bağlı bileşiklerin incelendiği bir bilim dalıdır. Prusya mavisini olarak bilinen ($KFe[Fe(CN)_6]$) kompleksinin keşfi, koordinasyon kimyasının başlangıcı olarak kabul edilir [1]. Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki ilk çalışmalar, Danimarkalı Kimyager S. M. Jorgensen (1837-1914) ve İsviçreli Alfred Werner (1866-1919) tarafından gerçekleştirilmiştir [2].

Koordinasyon bileşikleri; bir metal iyonu veya merkez atomu ile elektron verici ligand grubunun etkileşimi sonucu oluşan bileşiklerdir [1]. Metal iyonu ile reaksiyona giren maddede iki veya daha fazla elektron verici grup varsa, reaksiyon sonunda bir veya daha fazla halkalı yapı oluşur. Oluşan bu moleküllere de şelat adı verilir [3].

A. Werner kuramına göre; bazı metaller, özellikle de geçiş metalleri iki çeşit değerliğe sahiptir. Bunlardan birine birincil değerlik adı verilir ve bu değerlik, bir atomun metal iyonu oluşturmak üzere verdiği elektron sayısıdır. Diğer değerlik ise, ikincil yada yardımcı değerliktir ve bu değerlikte ligand olarak adlandırılan grupların merkez atomuna bağlanmasını sağlar [4].

Aynı zamanda A. Werner'e göre bileşikte iki çeşit bağlanma söz konusudur. Birinci tip bağlanma; merkezde bulunan metal katyonun artı yükünün, bileşikteki eksi yük ile dengelenmesi esasına dayanır. İkinci tip bağlanmada metal atomuna, ligand molekülü ya da iyonu doğrudan bağlanır. Merkez atomunu çevreleyen ligandlar genel olarak nötral molekül yada negatif iyonlardır. Merkez atoma bağlı ligand sayısı "koordinasyon sayısı" olarak adlandırılır [2]. İkinci tip bağlanmada oluşan ve tek bir birim gibi davranan yapıya "kompleks iyon" yada "koordinasyon küresi" adı verilir [5].

A. Werner tarafından bir katyonun valens sayısı yanında koordinasyon sayısının da olduğu gösterilmiştir. Koordinasyon bileşiklerinin yapısının aydınlatılmasında dönüm noktası olan bu teorisiyle A. Werner 1913 yılında Nobel ödülüne layık görülmüştür.

Koordinasyon kimyası alanındaki çalışmalar, A. Werner teorisinden sonra G. N. Lewis tarafından devam ettirilmiştir [1]. G. N. Lewis (1916) tarafından önerilen teori, elektronları kullanarak kovalent bağı izah eden ilk teori olmuştur [2].

Sidgwick ve Powel (1940), çok katlı bağ içermeyen kovalent moleküllerin yaklaşık şekillerinin, merkez atomunun son tabakasındaki elektron çifti sayısından tahmin edilebileceğini ileri sürmüşlerdir.

Valens bağ teorisi, 1954 yılında Nobel ödülü kazanan Linus Pauling tarafından önerilmiştir. Bu teoriye göre; tek elektrona sahip atomlar, diğer tek elektronlu atomlarla birleşmeye eğilim gösterirler. Böylece eşleşmemiş elektronlar ortaklaşılır ve atomlar kararlı elektron yapısına yani soygaz yapısına ulaşırlar. İki atom arasında ortaklaşa kullanılan iki elektronda bir kovalent bağ oluşturur. Yapı aydınlatılması konusundaki başka bir yaklaşımda molekül orbitalleri kuramıdır. Bu kuramda; değerlik elektronlarının, sadece kendi çekirdeklerini değil, molekülü oluşturan tüm çekirdekleri kuşattığı, bu elektronların herhangi bir atoma değil, molekülü oluşturan tüm atomlara ait olduğu kabul edilir [2].

Koordinasyon bileşiklerinin yapısının aydınlatılmasıyla, bu bileşiklerden biyokimyadan endüstriyel alana kadar birçok alanda faydalanılmaktadır [1]. Geçiş metalleri, ana grup (s ve p bloğu) elementleri arasında yer alan, temel hal elektron dağılımı d orbitalleri ile sonlanan d bloğu elementleridir. Yüksek erime noktalarına sahiptirler. Geçiş elementleri bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden ayrılırlar [6]. Geçiş metallerinin genel özellikleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

1. Her geçiş metali çoğunlukla birden fazla farklı değerlikte bulunabilir.
2. Bileşikleri genellikle renklidir.
3. Bileşiklerinin çoğu paramanyetiktir.
4. Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilirler.
5. Metalin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterirler [7].

Komplekslerin geometrik yapısı koordinasyon sayısına bağlıdır. Bununla beraber ligandların cinsine ve büyüklüğüne bağlı olarak ideal geometrik yapılardan sapmalar gözlenebilir. Örneğin; bağ uzunlukları ve açıları değişebilir. Bir merkez atomuna kaç tane ligand bağlanacağı, yani koordinasyon sayısı değişik faktörlere bağlıdır. Bu faktörler, merkez iyonunun yarıçapı, yükü, ligandın yükü ve büyüklüğü olarak sıralanabilir. Kompleks oluşumunda ligandlar arası itme kuvvetleri, ligand merkez atomu arasındaki çekim kuvvetleri ile dengelenir. İtme kuvveti daha büyük olduğu anda yeni bir ligand bağlanamaz. Böylece koordinasyon sayısı merkez iyonun yük yoğunluğu ile ligandın yüküne ve büyüklüğüne bağlı olur [8].

Geçiş metal kompleksleri genellikle çevresinde altı ligand bulunduran oktahedral geometriye sahiptir, onu tetrahedral yapı ve kare düzlem geometri takip eder [6].

1.2. Nikel Kimyası

Nikel, geçiş elementlerinin ilk sırasında ve 4. periyodun 10. grubunda bulunan elementtir. Bu element 8.90 g/cm^3 'lük yoğunluğa, 1455°C erime ve 2730°C 'lik kaynama noktasına sahiptir [9]. Gümüş parlaklığında, manyetik özelliği olan, tel ve plaka haline gelebilen bir metaldir [10].

1.2.1. Doğada Bulunuşu ve Kullanım Alanları

Nikel, elementlerin yer kabuğunda bulunan miktarları göz önüne alındığında, bolluk bakımından 24. sırada yer alır. Başlıca nikel cevherleri, oksitler, sülfürler, silikatlar ve arsenitlerdir [4]. Metalik nikel, göktaşlarında az da olsa bulunur. En önemli mineralleri; nikelin (NiAs), nikel blendi (NiS), arsenikli nikel galeni (NiAsS) gibi kükürtlü ve arsenikli bileşikler ile çift silikat yapısında olan garnierittir $[(\text{Ni},\text{Mg})\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$.

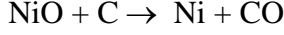
Bunlardan başka bunsenit (NiO) ve anabergit $[\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ gibi mineralleri de vardır. Ayrıca nikel manyetik özellik gösteren bazı pirit türlerinde de bulunmaktadır [10].

Nikel elementinin çok çeşitli kullanım alanları vardır. Paramanyetik özelliğinden dolayı dış etkilere dayanıklıdır bu sayede eşya yüzeylerinin elektrolitik kaplanmasında kullanılır. Hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılır. Bununla birlikte aşınmaya karşı dirençli alaşımların eldesinde, pil ve akü yapımında, özel çeliklerin ve madeni paraların yapımında ve birçok alanda bu elementten faydalanılır [11].

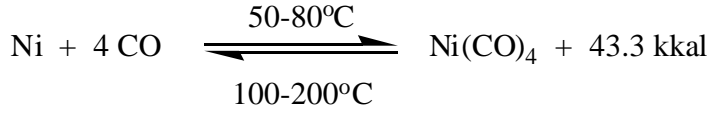
1.2.2. Nikel'in Elde Yöntemi

Nikel, pirotin adı verilen piritlerden şu şekilde elde edilir. Pirotin önce kavrulma işlemine uğratarak bileşimindeki demir, okside yükseltgenirken; nikel ve bakır var ise sülfür halinde kalır. Bu ürün silis, kok ve kil ile karıştırılarak özel eritme işlemine uğrattılır. Bu yöntemde eriyerek akan ve nikel matı adı verilen, nikel sülfür yönünden zengin karışım alınarak kavurma işlemiyle oksit haline çevrilir. Oksitlerin derişik HCl ile

çözünürleştirilmesi sonucu elde edilen tuzlardan bazik ortamda Ni(OH)_2 ayrılır. Kızdırılan nikeloksit Ni(OH)_2 , (NiO) haline dönüştürülerek karbon yardımı ile nikel indirgenir.



Nikelin artırılması için mond adı verilen bir yöntem uygulanır. Nikel 50°C - 80°C 'de karbonmonoksit ile nikel tetrakarbonil Ni(CO)_4 oluşturur, bu da gaz halinde bir bileşik olup ortamdan kolayca ayrılır. Sıcaklığın yükselmesi sonucu Ni(CO)_4 ayrılarak elementel nikel oluşur [10].



1.2.3. Nikel Bileşikleri

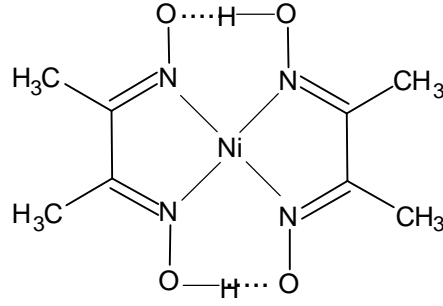
Nikel(0) bileşiklerinin en bilinen örneği renksiz bir sıvı olan Ni(CO)_4 bileşiğidir. Bu bileşik, ince bölünmüş nikel üzerinden 60 - 80°C arasında CO geçirilmesi sonucu elde edilir. [12]. $\text{Ni(PF}_3)_4$ ve $[\text{Ni(CN)}_4]^{-4}$ bileşikler de nikel(0) bileşiklerine örnek olarak gösterilebilir. [13]. Nikel(II) bileşiklerinin en bilinen örnekleri; NiO , NiCl_2 ve NiS bileşikleridir. Bu bileşiklerden yeşil renkli NiO , nikel(II)'nin hidroksit, karbonat veya etandioat ile ısıtılması ile hazırlanır. NiS olarak bilinen siyah renkli bileşik, bazik nikel(II) çözeltisine sülfür iyonlarının eklenmesi sonucu çöktürülerek hazırlanır. NiCl_2 olarak bilinen sarı renkli nikel(II) bileşiği de, elementlerin doğrudan karıştırılarak ısıtılması ile hazırlanır [13,14].

1.2.3.1. Nikel Bileşiklerinin Geometrileri

Altı koordinasyonlu bileşikler için uygun olan yapılar oktahedral ve üçgen prizma geometrileridir. Ancak ligandlar arası itme kuvvetinin büyük olması nedeniyle, koordinasyon bileşiklerinde üçgen prizma yapısına çok az rastlanır [7]. Bilinen oktahedral geometriye sahip nikel(II) bileşikler, $[\text{Ni(H}_2\text{O)}_6]^{+2}$, $[\text{Ni(NH}_3)_6]^{+2}$ ve $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Bu geometri daha çok nötral ligandların, özellikle amin ve su ligandlarının tercih ettiği geometridir [12,15].

Beş koordinasyonlu bileşiklerin önemi, dörtlü ve altılı koordinasyon arasında geçiş olmaları ve katalitik tepkimelerde kısa ömürlü ara bileşikler olarak gözlenmeleri sebebiyle artmaktadır. Beşli koordinasyonda ligandlar, iki farklı geometri de düzenlenebilirler. Bunlardan birisi üçgen çiftpiramit diğeri ise kare piramittir. Üçgen çiftpiramit yapısında merkez atomu dsp^3 hibritleşmesi yapar. Bu hibritleşme iki kısımda düşünülür. Eksen doğrultusundaki iki dp hibrit orbitalinin d_{z^2} ve p_z orbitallerinden, ekvator düzlemi üzerindeki üç sp^2 hibrit orbitalinin s , p_x ve p_y orbitallerinden oluştuğu varsayılır. Kare piramit yapısında merkez atomunun yine dsp^3 hibritleşmesi yaptığı düşünülür. Burada hibritleşmeye katılan d orbitali $d_{x^2-y^2}$ dir. Taban düzlemi üzerinde dsp^2 hibrit orbitallerinin, düşey doğrultuda ise esas itibariyle p_z orbitalinin bulunduğu varsayılır. Ni(II) bileşiklerinden $[Ni(CN)_5]^{3-}$ iyonu kare piramit yapıya örnek olarak verilebilir [7].

Koordinasyon sayısı dört olan çok sayıda kompleks vardır. Altılı koordinasyondan sonra en sık rastlanan koordinasyon sayısı dördür. Koordinasyon sayısı dört olan bileşikler için iki geometri vardır. Bunlardan biri düzgün dörtyüzlü, diğeri de kare düzlemdir. Düzgün dörtyüzlü yapıda merkez atomunun sp^3 hibritleşmesi, kare düzlem yapıda ise, dsp^2 hibritleşmesi yaptığı varsayılır. dsp^2 hibritleşmesinde, hibritleşmeye $d_{x^2-y^2}$ orbitali katılır. Düzgün dörtyüzlü yapı, kare düzleme göre daha simetrik ve bağ açılarının daha büyük olduğu bir yapıdır. Bu bakımdan Cl-, Br-, I- gibi büyük ligandların olması halinde düzgün dörtyüzlü yapı tercih edilir. Kare düzlem yapı, sterik yönden hacmi büyük ligandların bağlanmasına çok elverişli değildir. Ancak küçük ligandların olması halinde, büyük bir enerji gereksinimi olmadan altı koordinasyonlu oktahedral geometriye dönüşebilir. Bu bakımdan kare düzlem yapı, nispeten daha az sayıdaki merkez iyonu tarafından oluşturur. Bunların hemen hepsi d^8 iyonudur. (Rh^+ , Ir^+ , Ni^{+2} , Pd^{+2} , Pt^{+2} , Au^{+3}) [7]. Nikel(II)'nin kare düzlem geometriye sahip bileşikleri diamanyetikdir. Bileşiklerin renkleri genellikle kırmızı, sarı veya kahverengidir. Bu bileşiklere örnek olarak, DMGH₂ ligandının etanol çözeltisinin, nikel(II)'nin amonyak çözeltisine eklenmesi ile çöken kırmızı bis(dimetilglioksimato)nikel(II) bileşiği (Şekil 1) verilebilir. Tetrahedral geometri, kare düzlem geometriden daha az tercih edilir ve bileşikleri paramanyetikdir [15].



Şekil 1. Bis(dimetilglioksimato)nikel(II) bileşiği

Ni(III) ve Ni(IV) değerlikleri, nikel tarafından çok fazla tercih edilmediği için, nikelin bu değerlikleriyle oluşturduğu bileşiklerin sayısı azdır [16]. Ni(III) bileşiklerine örnek olarak; $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiBr}_3(\text{PR}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{diars})_2\text{Cl}_2]^+$ ve $[\text{NiF}_6]^{-3}$ gösterilebilir [6,12,13]. Nikel(IV)'ün en bilinen bileşikleri; NiO_2 , K_2NiF_6 , $[\text{Ni}(\text{Bu}_2\text{dtc})_3]^{+d}$ ve $[\text{NiCl}_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{CH}_3)_2)_2)_2]\text{Cl}$ olarak bilinir [6, 12, 17].

1.3. Bakır Kimyası

Birinci sıra geçiş elementlerinden bir diğeri 4. periyot ve 11. grupta bulunan bakırdır. Bu element 8.920 g/cm^3 'lük yoğunluğa, 1083°C erime ve 2730°C 'lik kaynama noktasına sahiptir [9]. Bakır(III)'e yükseltgenmenin zor olması sebebiyle, başlıca bakır(I) ve bakır(II) olmak üzere iki değerliği bulunur [15].

Bakır; ısıyı ve elektriği iyi ileten, kırmızımsı, parlak, dövülebilen, korozyona ve çekmeye karşı dayanıklı bir metaldir [18]. Bakır hava etkisiyle aşınmaya uğrar, bakır pası adıyla bilinen koruyucu bir bazik karbonat tabakasıyla kaplanır. Soğukta oksitlenmesi yalnız asitlerin etkisiyle olur. Yağlı maddeler, bakırla zehirli tuzlar oluşturur. Amonyak bakırın doğada oksitlenmesini sağlar ve selülozu çözen ve schweitzer çözeltisi olarak bilinen amonyak ile kompleks oluşturur. Bakır, kızıla kadar ısıtıldığında da siyahlaşarak oksitlenir. Kükürt ve kükürtlü bileşikler, bakırda korrozif etki yaparlar. Bakırın aşındırıcı, korrozif etkilerden korunması için; sıcakta ve soğukta iyi işlenebilen çeşitli renklere alaşımları yapılır. Bunlar içinde en yaygın olanları pirinç ve bronzdur [19].

Bakır, kübik kristal yapıya sahiptir ve bu nedenle soğuk olarak şekillendirilir. Bu metal hidrojenen daha kararlı bir yapıya sahiptir ancak gümüş, civa altın ve platinden daha aktiftir. Bakır metali; oksijensiz asitlerden ve yükseltgen olmayan seyreltik asitlerden

etkilenmez. Oksijenli asitler ise, bakıra yükseltgeyici olarak etki ederler. Bakır havada bekletildiğinde de zamanla korozyona uğrar [20].

Bakırın (+1) ve (+2) değerlikli bileşikleri yanında; Cu_2O_3 , Na_3CuFe_6 gibi (+3) oksidasyon sayılı bileşikleri de elde edilmiştir [10]. Genel olarak Cu(I) bileşikleri oksijenle reaksiyona girerek, Cu(II)'ye kolaylıkla dönüşebilirken, Cu(III)'e yükseltgenmesi zordur [15].

1.3.1. Doğada Bulunuşu ve Kullanım Alanları

Yer kabuğunda ortalama %0,01 oranında bakır bulunur, en çok bulunan elementler sıralamasında bakır 25. sırada yer almaktadır [21]. Bakır endüstriyel öneme sahip pek çok mineralin önemli bir bileşenidir. Dünya bakır üretiminde kullanılan minerallerin yaklaşık % 50'sini kalkozit Cu_2S , %25'ini kalkopirit CuFeS_2 , %15'ini oksit mineralleri, % 6-7'sini doğal bakır, % 3'ünü enargit Cu_3AsS_4 ve %1'ini diğer sülfür mineralleri oluşturur.

En bilinen bakır oksitleri; kuprit Cu_2O , tenorit CuO , malahit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, azurit $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, krisokol $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kalkantit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, brokantit $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, atakamit $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ve kronkit $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 'dir. Bakır sülfür minerallerinden, kalkozit Cu_2S , kovellin CuS , kalkopirit CuFeS_2 , bornit Cu_5FeS_4 bilinen yaygın örneklerdir [22]. Bakır mineralleri; demir, çinko, gümüş ve altın elementlerini içerebilirler. Bununla birlikte %6'dan fazla bakır içeren mineraller zengin mineral olarak kabul edilir. Yüksek bakır derişimine sahip mineraller, fırınlarda doğrudan işlenebilirken, fakir mineraller önce zenginleştirme işlemine tabi tutulur [19].

Bakırın elektrik iletkenliği yüksektir dolayısıyla bakırın en önemli kullanım alanı elektrik-elektronik sanayidir. Elektriğin iletilmesinde, nakledilmesinde en iyi ekonomik iletken olan rafine bakır metali, vazgeçilmez stratejik bir metaldir. Evlerdeki aydınlatma gereçleri, radyo ve tv cihazları, çamaşır ve bulaşık makinaları gibi çağdaş yaşamın gerektirdiği tüm donanımlar bakır sayesinde insanlığın hizmetindedir. Uzun ömürlü çatı kaplaması olarak bakır levha ve mobilya malzemesi olarak pirinç kullanımına da rastlanmaktadır. Torna, matkap, kaynak makinaları ve trafolar gibi elektrikli makinalar da bakırın kullanıldığı önemli üretim araçlarıdır. Bu tür makinalarda bakır, elektriğin iletimi amacına hizmet eder [21]. Bakırın mekanik işlemlere karşı davranışı iyi olmakla birlikte oldukça yumuşak bir metaldir. Bu özelliği gidermek için bakırın başka metaller ile verdiği alaşımlardan yararlanır [10]. Bakıra farklı elementlerin katılması elektrik ve ısı

iletkenliğini düşürürken mekanik özelliklerini artırır. Alaşımların eritilmesi kolaylaştığı gibi, kalıplama kolaylıkları ve tuzlu ortamlarda aşındırmaya karşı dayanıklılık sağlar [19]. Bakırın kullanım alanları göz önüne alındığında, %80'inin elektrik-elektronik sektöründe, kalan %20'sinin ise pirinç, bronz v.b. alaşım halinde makine sektöründe kullanıldığı söylenebilir [21].

1.3.2. Bakır'ın Elde Yöntemi

Genellikle sülfürleri halinde bulunan bakır cevherlerinden bakır eldesi oldukça karmaşıktır. Bunun başlıca nedeni, bakır cevherlerinin genellikle demir sülfürler içermesidir. Demiri uzaklaştırmak için, metalurji yöntemlerinde çeşitli değişiklikler yapmak gerekir. Yüzdürme ile zenginleştirme yapılır ve kavurma işlemiyle demir sülfürleri demir oksitlere çevrilir. [4].

Bakır cevherlerinin bazıları (CuFeS_2 ve Cu_2S gibi), kavruarak yükseltgenme işlemine tabi tutulmadan önce, mat adı verilen sülfürce daha zengin duruma getirilir. Kolay akıcı olan mat erimiş halde konverter adı verilen fırınlara alınır. Bu fırınların alt kısmından hava verilerek asıl yükseltgeme işlemi yapılır. Bu yöntemle yükseltgenen, sülfür kükdürdür. Konvertere az oranda silis de katılır. Böylece ilk kavurma işlemi sonunda (Cu_2S , FeS , FeO , SiO_2) bileşimli cevherden, mat (Cu_2S , FeS) ile ilk cüruf (FeSiO_3) oluşur. Mat, konvertere alındıktan sonra demirin kalanı ikinci cürufa geçer.



Bakır sülfürün bir kısmı (3)'teki reaksiyona göre bakırokside dönüşür.



Geri kalan bakır sülfür ile (4)'teki reaksiyon sonucu metalik bakır elde edilir.



Bu bakıra blister adı verilir ve %99 saflıktadır.

Karbonat halinde bulunan bakır cevherlerinde ise; önce bir kavurma işlemi ile CuO elde edilir. Kavurma ürünündeki bakır, demir(III) sülfatla reaksiyona girerek bakır sülfat çözeltisi haline gelir. Çözeltiden ayrılan (CuSO₄)'tan demir yardımı ile metalik bakır ayrılır.



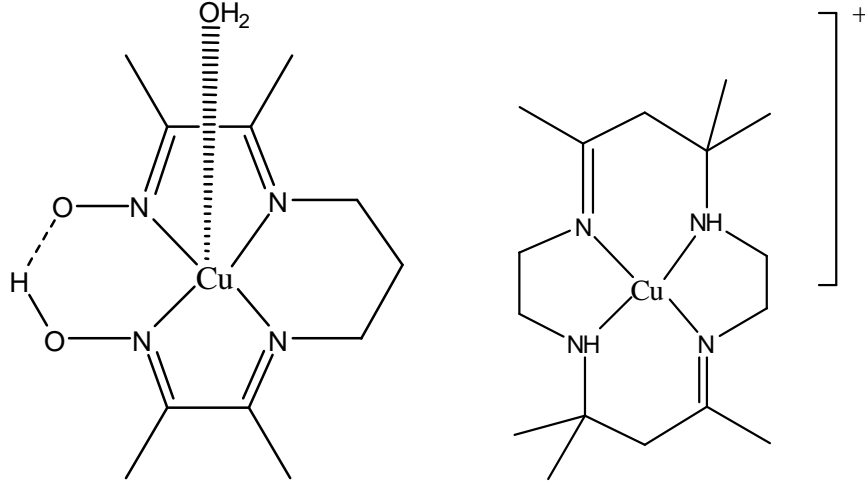
Bakıroksit (Cu₂O) halinde bulunan cevherlerin karbon ile indirgenmesiyle de metalik bakır elde edilebilir. Bütün bu yollardan elde edilen bakır saf olmayıp, elektrik endüstrisinde aranan özellikleri göstermez. Bu nedenle bakırın yeniden saflaştırılması gerekir. Elektroliz yoluyla yapılan saflaştırma sonucunda %99,99 saflıkta bakır elde edildiği gibi, elektrolizden önce bakırın içinde bulunan altın, platin, gümüş gibi değerli metaller de ayrıca kazanılmış olur [10].

1.3.3. Bakır Bileşikleri

Bakır, bileşiklerinde (+1) ve (+2) yükseltgenme basamaklarında bulunur. Ancak elektrot potansiyelleri dikkate alındığında, Cu(I) bileşiklerinin çok kararlı olmadıkları söylenebilir. Bakır(I) bileşikleri katı halde kararlı, çözeltilerinde ve nemli havada kararsızdırlar. Kararsız oldukları bu durumda, Cu(II) bileşiklerine yükseltgenirler. Bakır(I) bileşikleri genellikle suda çözünmeyen, kovalent ağırlıklı bileşikler oluştururlar [19]. Mononükleer kırmızı Cu(I) bileşikleri değişik sitokiometrilere sahiptir. Genellikle bileşikleri ya doğrudan doğruya reaktiflerin karıştırılması ile veya elektrokimyasal yöntemlerle elde edilebilirler. Sentezler genellikle inert atmosfer ve susuz çözücü ortamında bakır halojenürlerin uygun bir ligand ile reaksiyonu sonucu gerçekleştirilir. Bazı kırmızı Cu(I) bileşikleri asetonitril ortamında Cu(II) bileşiklerinin elektrokimyasal indirgenmesi yöntemi ile elde edilebilmişlerdir.

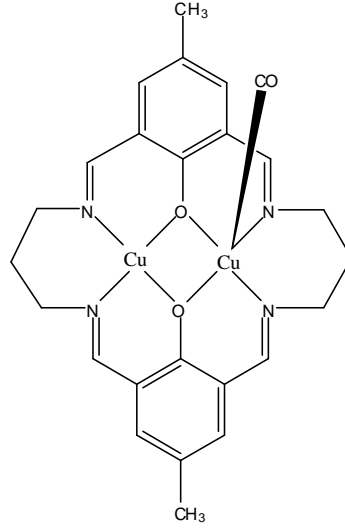
Bakır(I) bileşiklerinin koordinasyon sayısı ikiden beşe kadar değişim göstermektedir. Koordinasyon sayısı iki olan çok az örnek mevcuttur. Koordinasyon sayısı üç olan Cu(I) bileşikleri koordinasyon sayısı iki olanlardan daha fazladır. Koordinasyon sayısı üç olan Cu(I) bileşikleri için ideal geometri üçgen düzlemdir. Bakır bileşiklerinde yaygın olan

koordinasyon sayısı dördtür ve ideal yapı ise tetrahedraldir. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3]$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ bileşikleri sırası ile iki, üç ve dört koordinasyonlu Cu(I) bileşiklerine birer örnektir. Ancak beş koordinasyonlu Cu(I) bileşikleride mevcut olmasına rağmen, bunlar için örnekler azdır ve ideal geometrileri de kare piramittir.



Şekil 2. Dört ve beş koordinasyonlu mono nükleer Cu(I) kompleksleri

Dinükleer kırmızı Cu(I) bileşiklerinin yapıları, bakır atomları arasındaki mesafeye göre farklılıklar gösterir. Bu nedenle ligand atomları ile oluşan bağ uzunluklarında ve bağ açılarındaki farklılıklar gözlenmesine rağmen, mononükleer Cu(I) bileşiklerine benzer yapısal özellikler gösterdiği ortaya konmuştur (Şekil 3).

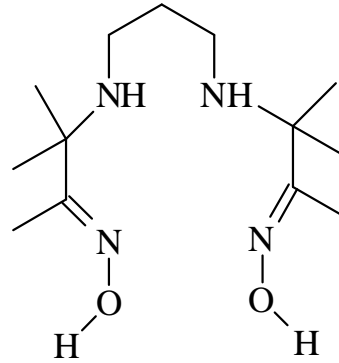


Şekil 3. Farklı koordinasyon çevrelerine sahip dinükleer Cu(I) kompleksi

Bakır(II) bileşikleri küpri bileşikleri olarak adlandırılırlar ve genellikle suda çözünürler. Bakır (II) bileşikleri çözeltilerinde mavi-yeşil renklidirler. Bazı Cu(II) bileşikleri, bazık ortamlarda ve yüksek sıcaklıklarda oksijen veya hidroksit üzerinden polimerleşebilirler [23].

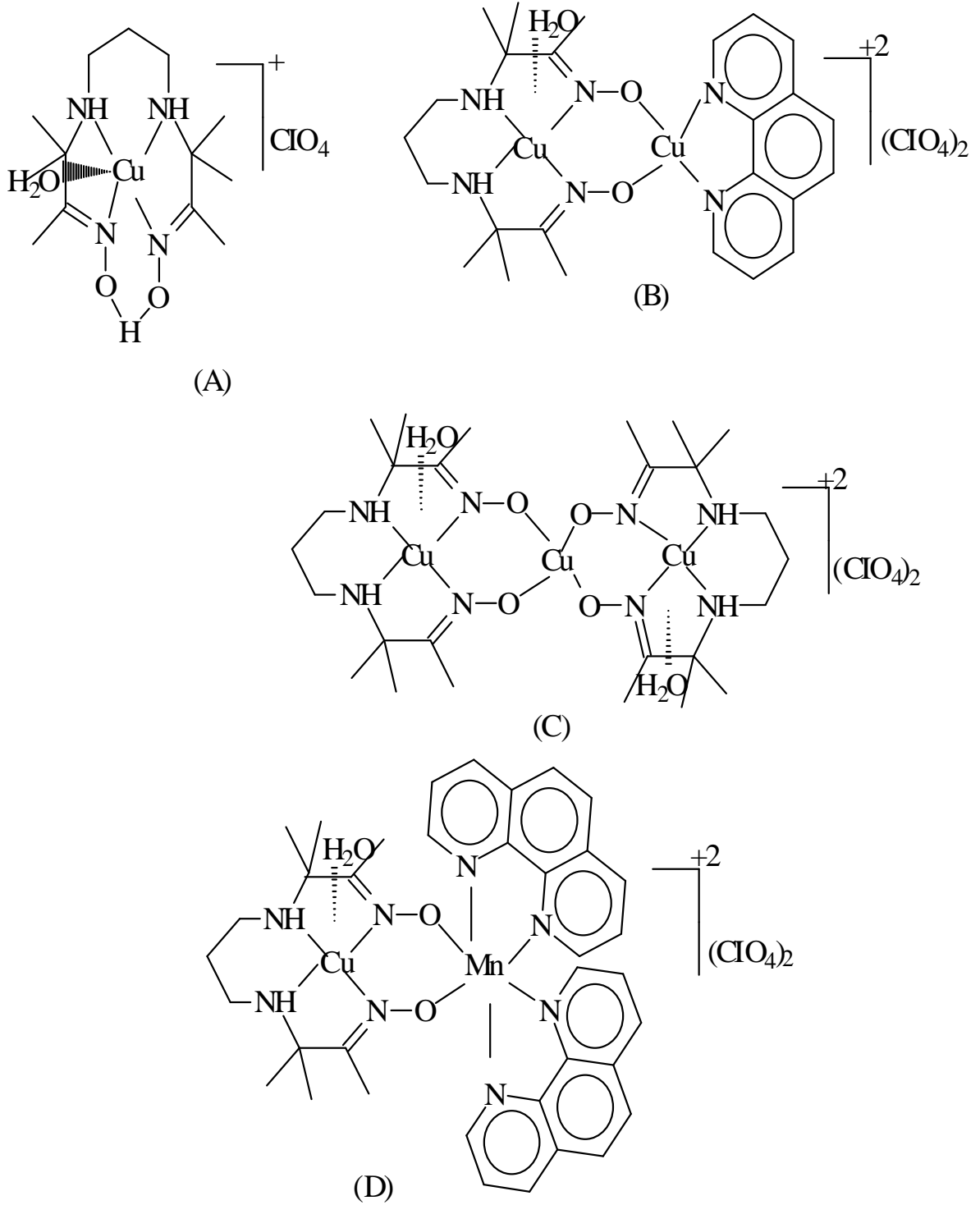
1.4. Metal Bulunduran Model Olabilecek Kompleksler

Metal içeren ve model olabilecek kompleksler üzerine yapılan bir çok çalışma bulunmaktadır. Vassian ve arkadaşlarının sentezlediği 3,3'- (1,3- propandiyldiimine)bis-(3-metil-2-bütanon)dioksim (H_2PnAO) ligandı (Şekil 4) örnek olarak gösterilebilir.



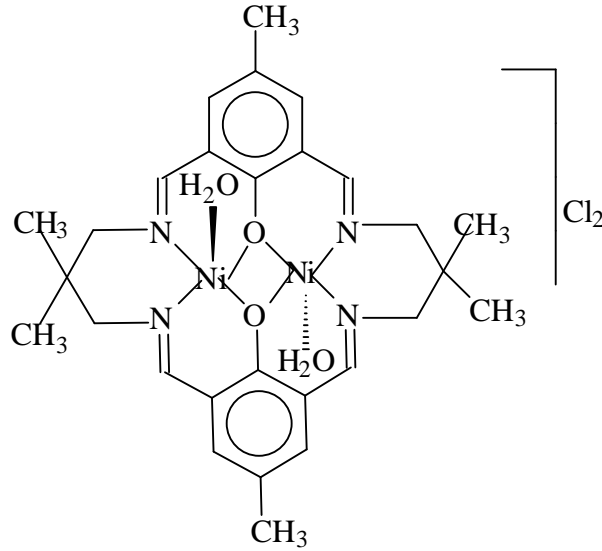
Şekil 4. H_2PnAO ligandının yapısı

Serbest ve arkadaşlarının yaptığı metal komplekslerinin karakteristikleri incelenmiştir (Şekil 5) [24].



Şekil 5. Serbest ve arkadaşlarının sentezlediği metal ihtiva eden kompleksler.

Bir başka çalışmada Byun ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmaya göre $[\text{Ni}_2(\text{[22]-HMTADO})(\text{CN})_2] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ 'nun metabolik çözültisinden elde edilen H_2 [22]-HMTADO = 5,5,11,17,17,23-heksametil-3,7,15,19-tetraazatrisiklo [19,3,1,1^{9,13}]heksakosa-1(25), 2,7,9,11,13(26),14,19,21,23-dekan-25-26-diol bileşiği nikel metali ile bağlanarak kompleks elde edilmiştir. X-ray yöntemi ile yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 6) [25].



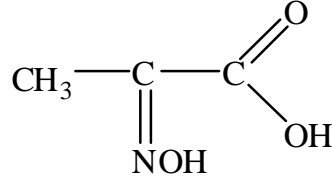
Şekil 6. $[\text{Ni}_6(\text{[22]-HMTADO})_3(\text{CN})_4] [\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \cdot 8 \text{CH}_3\text{OH}$ kompleksinin yapısı.

1.5. Oksimler

1.5.1. Oksimlerin İsimlendirilmesi

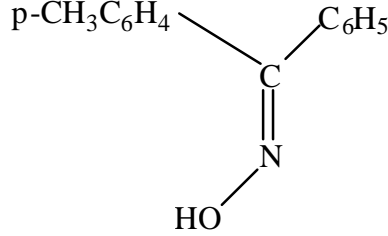
Oksim ismi, oksim (C=N)'den türetilmiştir. Oksim, bazik azot atomu ve orta derecede asidik hidroksil grubu içeren, amfiprotik özelliğe sahip bir gruptur. 1905'te Rus kimyacı Tschugaeff'in [26] en iyi vic-dioksime olarak bilinen dimetil glioksime ile nikel(II) tuzu arasındaki reaksiyonu keşfetmesiyle, oksimlerin geçiş metalleri kimyası alanında en önemli olayı gerçekleştirmiş oldu. Böylece geçiş metalleri ve vic-dioksime listelerine kompleks şeklinde katılımlar hızla arttı. Vic-dioksime eldesiyle, fonksiyonel oksime grubu ihtiva eden bileşiklere farklı fonksiyonel grupların katılması ile elde edilen ligandlar, koordinasyon kimyası alanında büyük ilgi uyandırmıştır [27].

Eskiden kolaylık sağlamak amacı ile bazı aldehit ve ketonlardan meydana gelen oksimler bu aldehid ve keton isminin sonuna “oksim” kelimesi eklenerek, örneğin, asetaldoksim ($\text{CH}_3\text{-CH=NOH}$) gibi isimlendirilirdi. Bugün ise, ana grup aldehid veya keton olmak şartıyla, hidroksimino eki vasıtasıyla oksim grubu isimlendirilir (Şekil 7) [26].



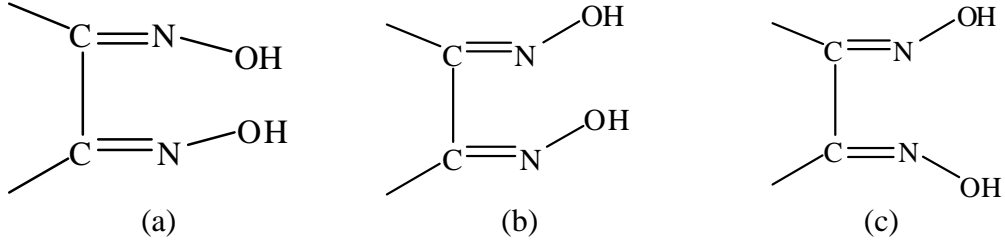
Şekil 7. 2-Hidroksimino Propiyonik Asit

Oksim ve türevlerinin geometrik izomerleri genellikle syn-,anti- ve amphi- ön ekleriyle gösterilirler [28]. Oksim kimyasında, syn- ve anti- terimleri, cis- ve trans-terimlerinin yerine kullanılırlar. Bu durumda aldoksimlerde syn- formunda; H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunurken, bu iki grup ters taraflarda bulunduğu durumda konfigürasyon anti- formundadır.



Şekil 8. syn-p-tolilfenil ketoksim veya anti-fenil-p-tolil ketoksim

α - Dioksimlerde ise bu ekler; OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Şekil 9’da sırasıyla syn-, amphi- ve anti- fomları gösterilmiştir [27].



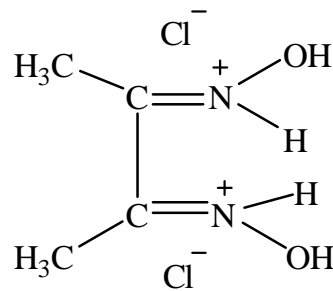
Şekil 9. Oksimlerin, (a) syn-, (b) amphi-, (c) anti- formları

1.5.2. Oksimlerin Özellikleri

Oksimler çoğunlukla renksiz olup, suda bir dereceye kadar çözünen ve orta derecede eriyen katı maddelerdir. Oksimler içinde sadece molekül ağırlıkları küçük olanlar uçucudur [29].

Oksimler, zayıf asidik özellik gösterirler, bu nedenle sulu NaOH'da çözümler ve CO₂ ile çökerler. Basit oksimlerin pka değerleri 10-12 arasındadır.

Oksimlerin yapısında bulunan (C=N) grubu zayıf bazik karakter taşımaktadır. Oksimlerin çoğu derişik mineral asit çözeltilerinde çözümler. Çoğu kez su ile seyreltilmekle çökerler ve böylece kristal halde hidroklorür tuzları izole edilebilir. Şekil 10'da DMG'nin HCl ile oluşturduğu "dimetilglioksim hidroklorür tuzu" gösterilmektedir [26].

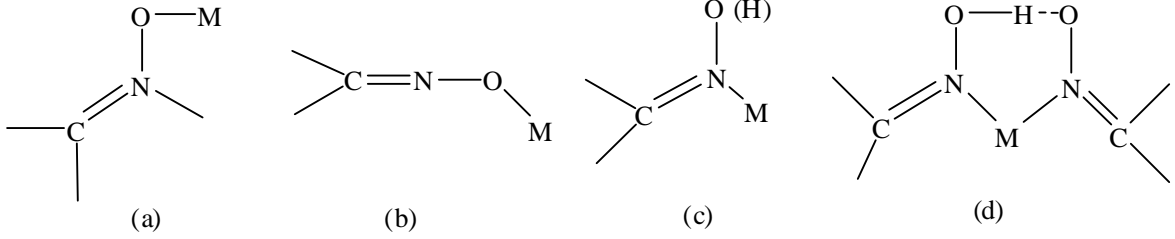


Şekil 10. Dimetilglioksim hidroklorür tuzu

1.6. Oksimlerin Kompleksleri

Oksim grubu, azot ve oksijen atomu gibi iki donör atom içerir. Bu atomların biri veya ikisi ile birlikte metal atomuna bağlanır [1]. Bu tür bağlanmalarda sırasıyla tekli veya

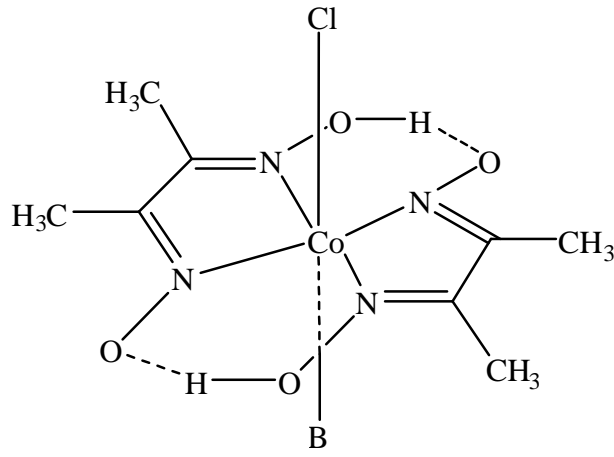
çiftli koordinasyonlu yapılar oluşur. Bir oksim grubu metallerle değişik şekillerde bağlanabilir, örnekler Şekil 11’de gösterilmiştir.



Şekil 11. Oksim grupları ile metaller arasındaki bağlanma şekilleri

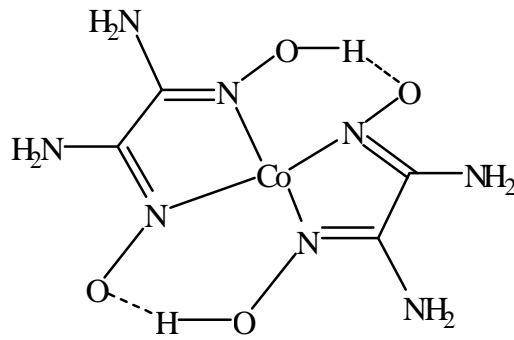
Bu bağlanma şekilleri arasında en yaygın olanlar (c) ve (d) olup, (a) daha çok polinükleer kompleks yapılarda görülürken, (b) tipi bağlanma şekli ise sadece birkaç komplekste görülmektedir. Oksim grubunun koordinasyon şekli büyük ölçüde ligand molekülünün içerdiği diğer gruplara bağlıdır [30]. Co(II) iyonları DMG ve diaminogliksim (DAG) ile değişik şekillerde reaksiyona girerek yapı ve magnetik özellikleri bakımından birbirinden farklı koordinasyon bileşikleri oluştururlar.

Dimetilgliksim takdirinde havada CoCl_2 kullanmak suretiyle oktahedral ya da kare piramit bir kompleks oluştuğu halde, diaminogliksim ile kare düzlem bir kompleks teşekkül eder. Dimetilgliksim kobalt kompleksi (kobaloksim) adı altında vitamin B_{12} ve koenzimlerin kimyasal bir modeli olacak özellikler göstererek biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılmasında kullanılmıştır. Zira bu şelat bileşiği NaBH_4 gibi indirgeyici maddelerle muamele edildiğinde (aynı vitamin B_{12} 'de olduğu gibi) Co(I)'e indirgenmiştir. Fakat diaminogliksim ile yapılan bileşik böyle bir indirgeme reaksiyonuna tabi tutulduğunda kompleksin tamamının parçalandığı görülmüştür.

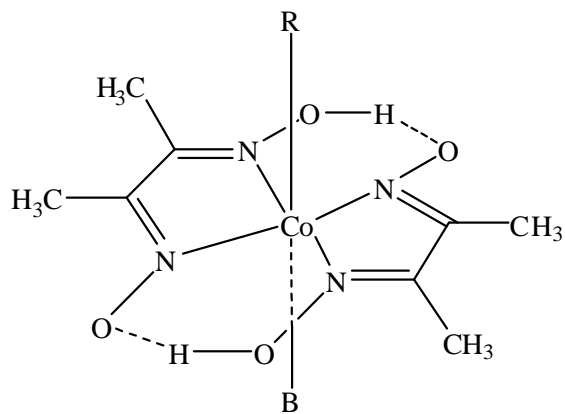


B: Piridin veya bir Lewis Bazı

Şekil 12. Oktahedral DMG Co(II) Kompleksi



Şekil 13. Kare Düzlem DAG Co(II) Kompleksi



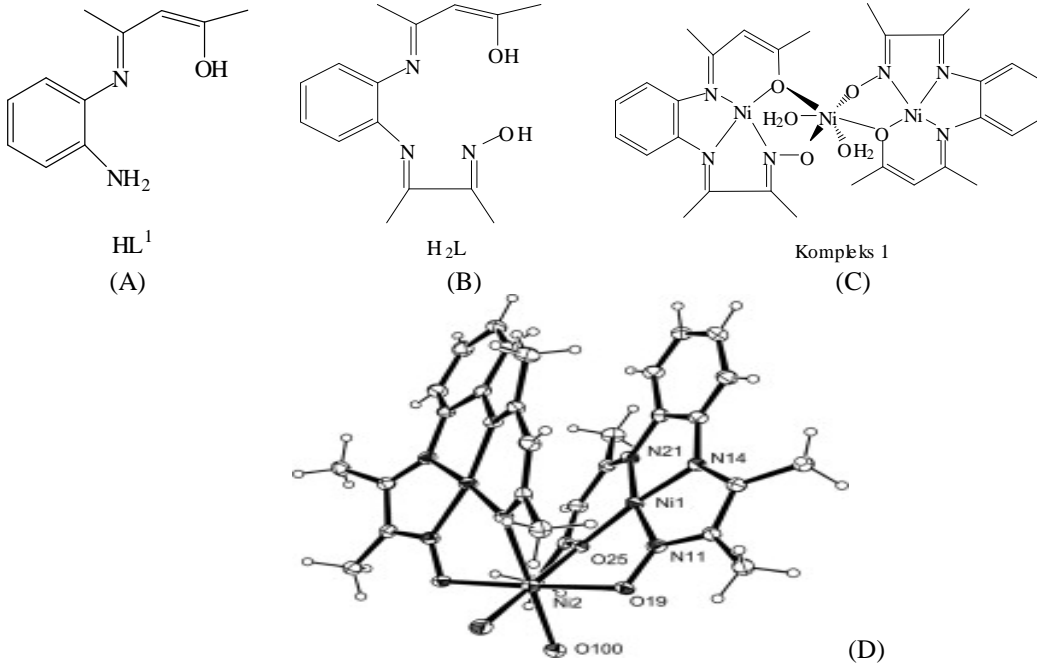
B: Bir Lewis Bazı, Piridin, Trifenilfosfin vb.
R: Alkil veya aril

Şekil 14. Trans alkil Piridino Bis(Dimetilglioksimato) Co(III) Kompleksi

Bu durum, dimetilglioksimdeki iki metil grubu yerine amino gruplarının gelmesi ile oksim gruplarındaki elektron yükünün delokalizasyonu sonucu oksim azotu ile metal arasındaki bağın gevşemesinden ileri gelmiştir. Nitekim diaminogliksim maddesinin X – ray fotoelektron spektrofotometresi ile yapılan ölçümlerinin neticesinde oksim azotu ile amino azotu arasındaki bağ enerjilerinde bir farklılığın olduğu görülmüştür [31]. Pfeiffer ve Richarz'a göre dioksimlerde iç kompleks tuzlarının teşekkülü sırasında molekülün oksim grupları birbirinden farklı hareket ederler. Yani bu grupların biri asidik diğeri bazik olarak davranır [32].

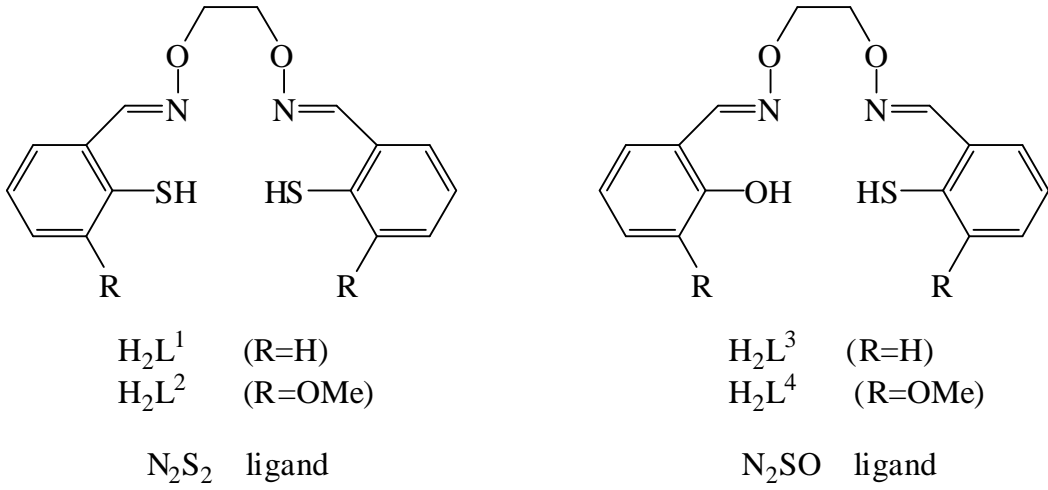
1.7. Oksimler Üzerine Yapılan Çalışmalar

Maity ve arkadaşları asetil aseton fonksiyonel grup ve oksim köprüsü içeren asimetric dört dişli bir ligandın trinükleer Ni(II) komplekslerinin sentezini gerçekleştirmişler ve spektroskopik yapı analizleri ve X-ray yöntemi ile yapılarını ortaya koymuşlardır [33]. Kompleks oluşumunda kullanılan ligandlar trinükleer Ni(II) kompleksi için önerilen ve X-ray yöntemi ile açıklanan trinükleer Ni(II) kompleksine ait yapılar şekil 15'te verilmiştir.

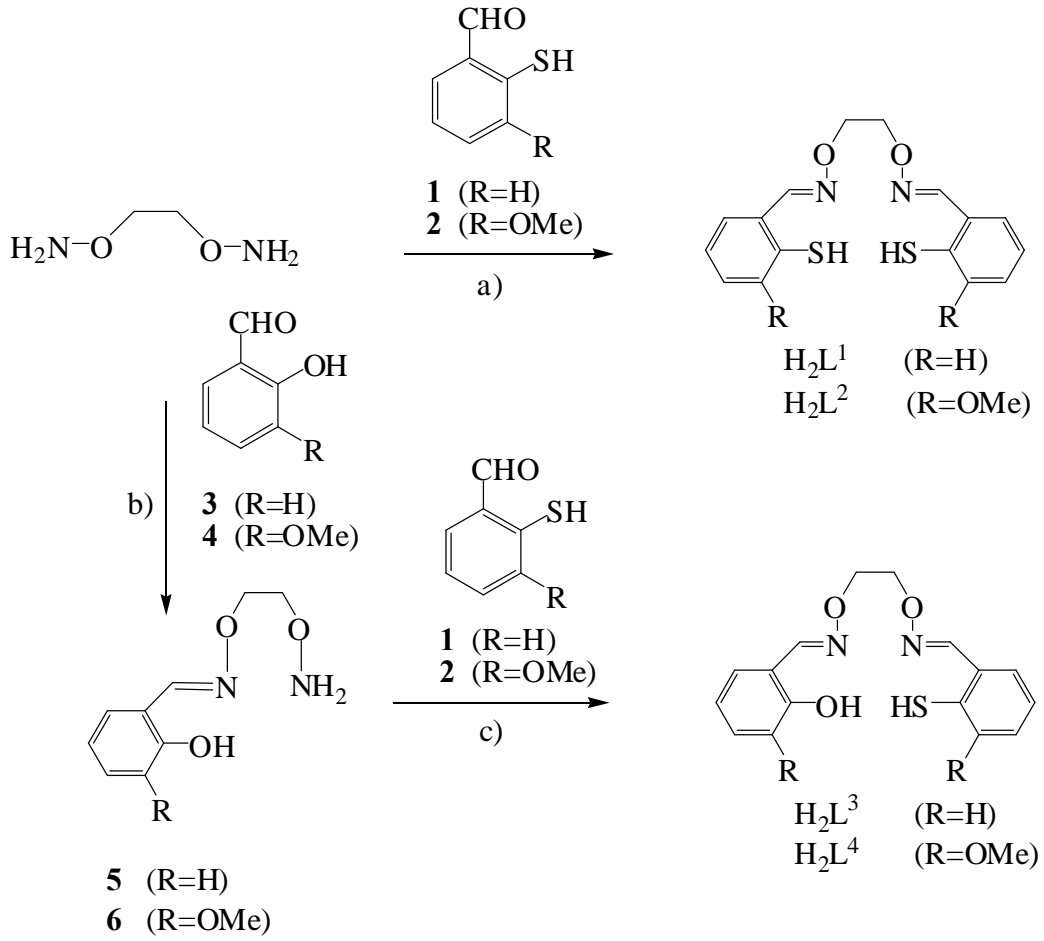


Şekil 15. (A) Asimetric ligand, (B) oksim köprü, (C) trinükleer Ni(II) kompleksi, (D) kristal yapı.

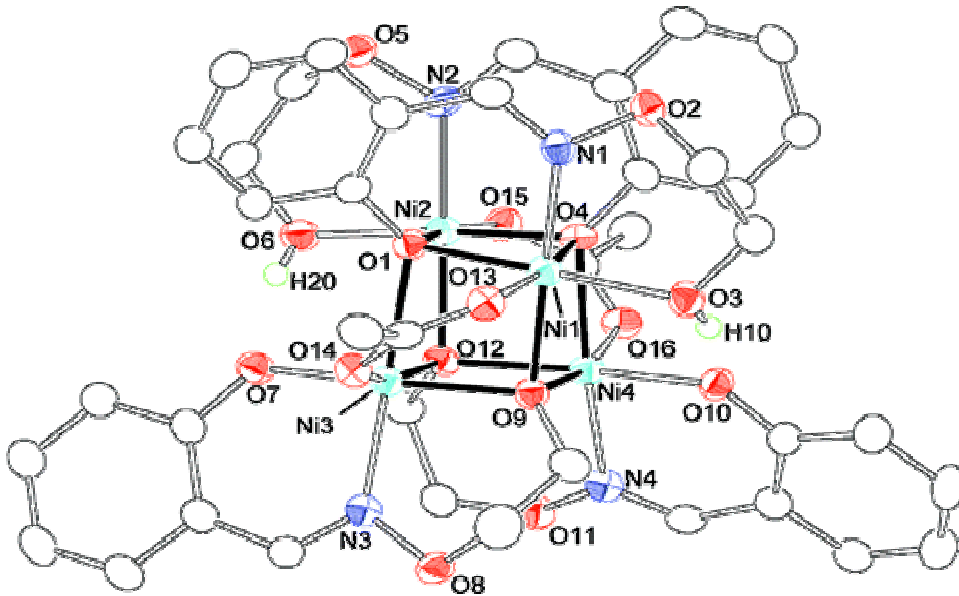
Akine ve arkadaşları tarafından, tiol ve oksim fonksiyonel grupları üzerinden türetilmiş salen tipi N_2S_2 ve N_2SO ligandların sentezi gerçekleştirilmiş, kararlılığı ve kompleks oluşumları, termokimyasal davranışları incelenmiş, spektroskopik ve X-ray çalışmaları ile yapıları aydınlatılmıştır [34]. Tiol ve oksim fonksiyonel grupları üzerinden türetilmiş salen tipi N_2S_2 ve N_2SO ligandlar için önerilen yapılar Şekil 16'da, sentez şemaları Şekil 17'de, tetranükleer ni(II) kompleksi kristal yapısı $[Ni_4(L^5)_2(HL^5)_2(OAc)_2]$ Şekil 18'de, N_2S_2 ve N_2SO içeren ligadların bakır(II) asetat ile kompleks oluşumu Şekil 19'da ve dinükleer komplekslerin kristal yapıları (a) $[Cu_2(L^7)_2]$, (b) $[Cu_2(L^8)_2]$, (c) $[Cu_2(L^5)_2]$ ve (d) $[Cu_2(L^6)_2]$ ise Şekil 20'de gösterilmiştir.



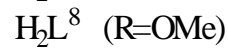
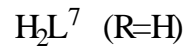
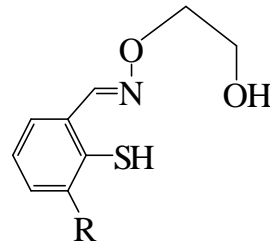
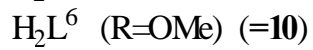
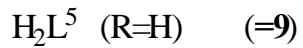
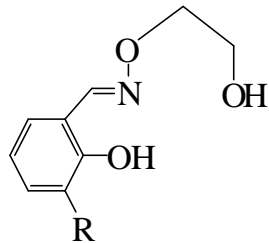
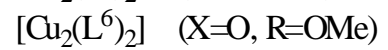
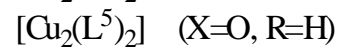
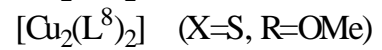
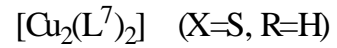
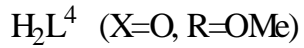
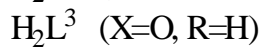
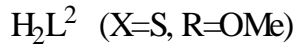
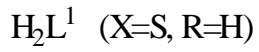
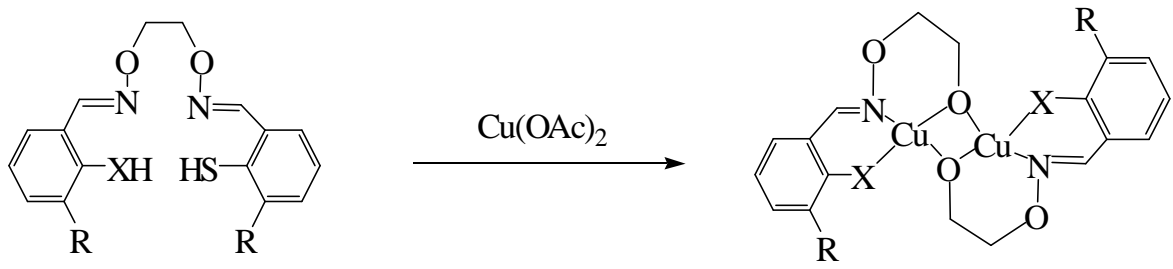
Şekil 16. Oksimden türetilmiş N_2S_2 ve N_2SO donör atom içeren ligandlar



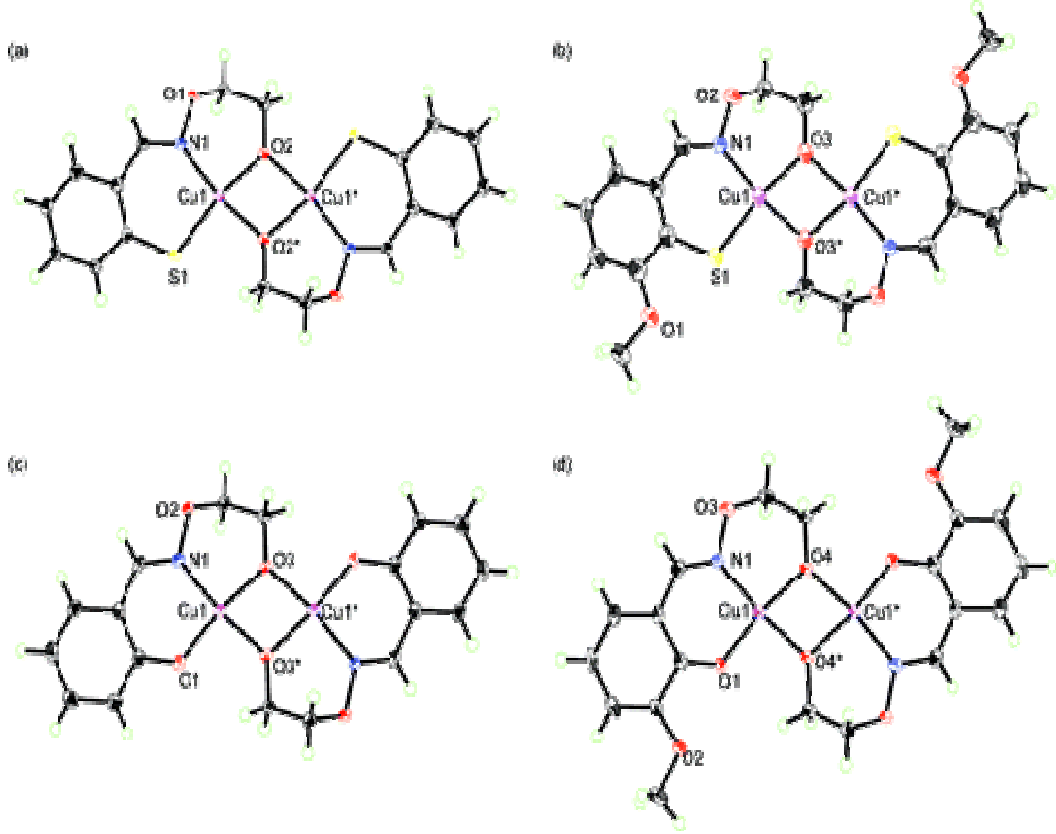
Şekil 17. Oksimden türetilmiş N_2S_2 ve N_2SO donör atom içeren ligandların sentez şeması.



Şekil 18. Tetranükleer Ni(II) kompleksin kristal yapısı $[\text{Ni}_4(\text{L}^5)_2(\text{HL}^5)_2(\text{OAc})_2]$



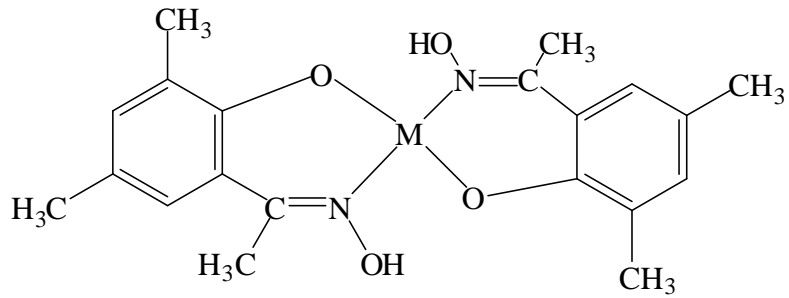
Şekil 19. N_2S_2 ve N_2SO ligadların bakır(II) asetat ile kompleks oluşumu



Şekil 20. Dinükleer komplekslerin kristal yapıları (a) $[\text{Cu}_2(\text{L}^7)_2]$, (b) $[\text{Cu}_2(\text{L}^8)_2]$, (c) $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)_2]$ ve (d) $[\text{Cu}_2(\text{L}^6)_2]$.

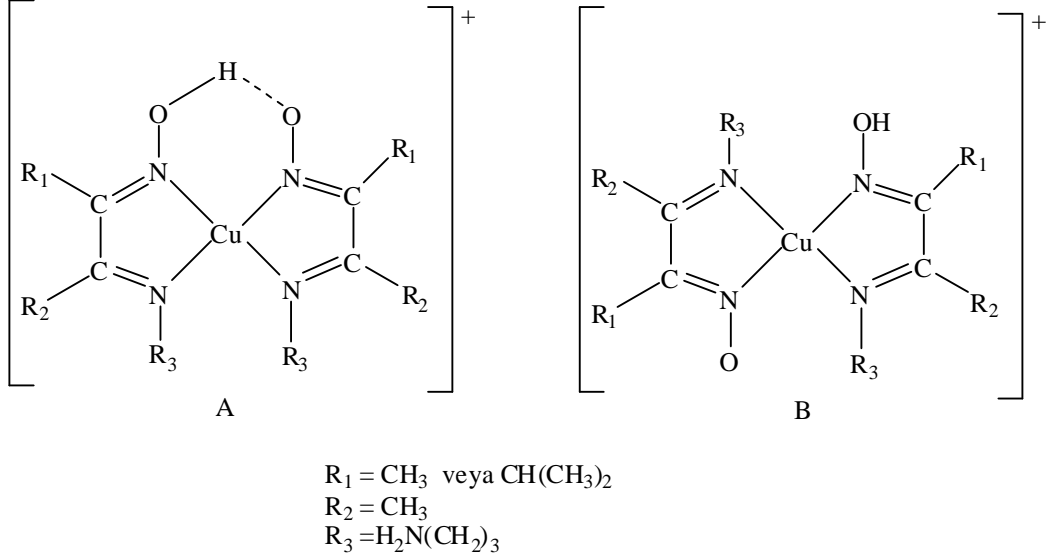
Singh ve arkadaşları 2-hidroksi-3,5-dimetilasasetefenonoksim (HDMAOX) ligandını sentezleyip, bakır(II), kobalt(II), nikel(II) ve pallatyum(II) ile komplekslerini hazırlayıp, karakterize etmişler ve yine bunların biyolojik aktivitelerini çalışmışlardır [35].

Şekil 21' de metal–HDMAOX kompleksleri için önerilen yapıları gösterilmiştir. Bu çalışmada metal komplekslerinin antimikrobakteriyel etki gösterdiği belirtilmiştir.



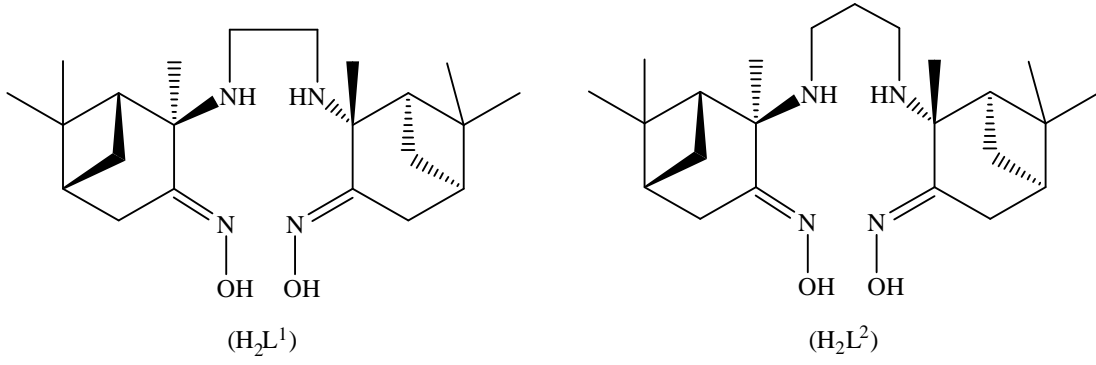
Şekil 21. Metal–HDMAOX kompleksleri için önerilen yapıları, (M = Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Pd(II)).

Eltayeb ve Sulfab tarafından üç dişli imin-oksım ligandları sentezlenerek +3 oksidasyon basamağına sahip bakır kararlı hale getirilebilmiştir [36]. Kararlı hale getirilen Cu(III) kompleksi için önerilen yapı Şekil 22’de gösterilmiştir.

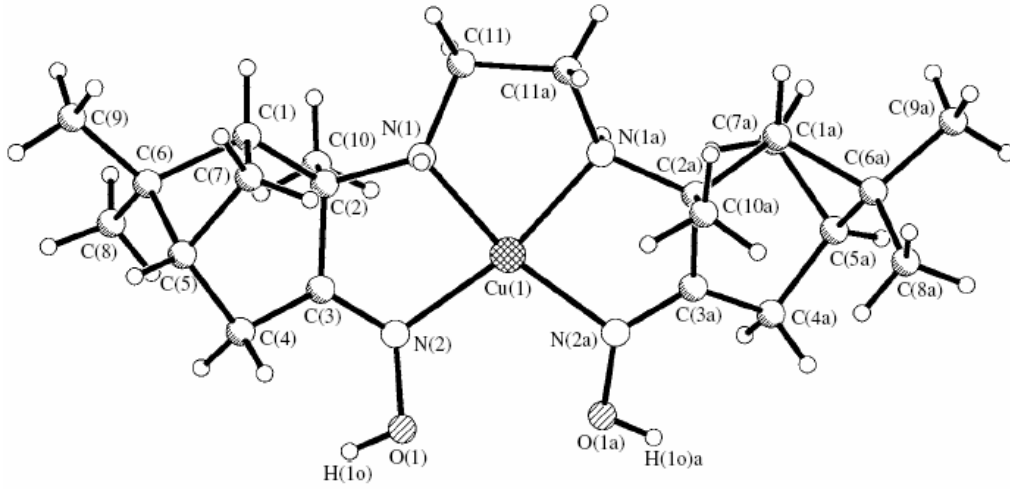


Şekil 22. İmin-oksım ligandlarının Cu(III) kompleksleri için önerilen yapılar

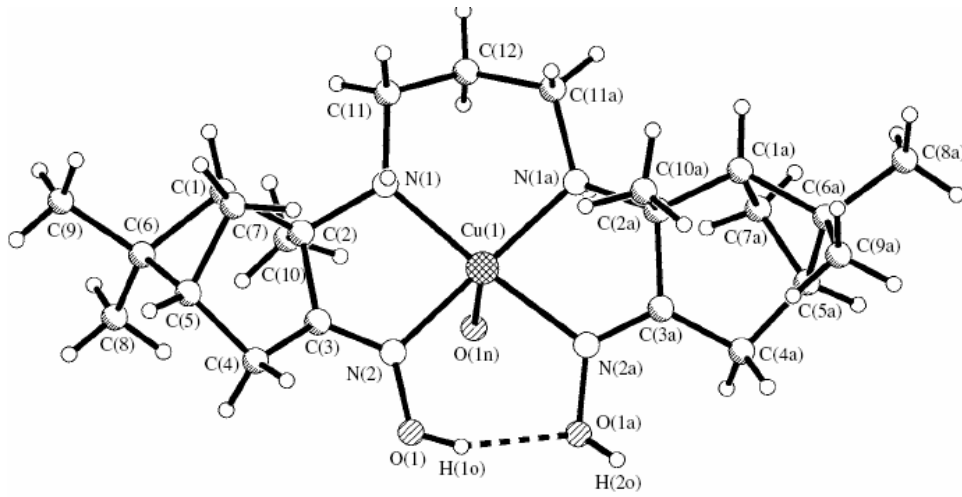
Larionov ve arkadaşları tarafından, ise asimetrik etilendiamindioksım ve propilendiaminodioksım’in, monoterpenoit alfa-pinenen türevleri ile Cu(II) komplekslerinin sentez ve yapıları çalışılmıştır. Bu bileşiklerin önerilen yapıları Şekil 23’te (A)’da ve Cu(II) komplekslerinin kristal yapıları Şekil 23’te (B ve C) de gösterilmiştir [37].



A



B



C

Şekil 23. Asimetrik etilendiamindioksime ve propilendiaminodioksime önerilen yapıları (A), Cu(II) komplekslerinin kristal yapıları (B ve C)

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Araç Gereç

2.1.1. Saflaştırma

Deneylerde kullanılan tüm çözücü ve kimyasal maddelerin saflaştırma işlemleri literatürde [38] açıklanan şekilde yapılmıştır.

2.2. Kimyasallar

Et₂O Emir kimya (Ankara,Türkiye), Ni(ClO₄)₂.6H₂O, Cu(ClO₄)₂.6H₂O Fluka Chemie AG (Buchs, Switzerland), 1.10-fenantrolin monohidrat, 2.3 bütan-dion monoksim, dötörodimetilsülfoksit, 3,3'-diamino benzidin, EtOH, Merck (Darmstadt, Germany) firmalarından temin edilmiştir.

2.3. Cihazlar

NMR Spektrofotometresi : Varian XL-200 NMR Spectrophotometer

Infrared Spektrofotometresi : ATI Unicam Matson 1000 Model FT
pektrophotometer

UV-VIS Spektrofotometresi : ATI Unicam UV2 Model UV/Vis spektrophotometer

Kütle Spektrofotometresi : Micromass Quattro LC-MS/MS

Manyetik Suseptibilite : Ölçümler ODTÜ'de yapılmıştır.

2.4. Deneyler

2.4.1. Ligandın, Nikel ve Bakır Komplekslerinin Sentezi

2.4.1.1. Bis-[(2E,3E,2'E)-3,3'-(1,2-fenilen-dinitrilo)dibütan-2-on dioksim] (3) Sentezi

20 ml EtOH'de çözünen 2,3 bütan-dion monoksim (4.2 g, 40 mmol) çözeltisi, 25 ml EtOH'deki 3,3'-diamino benzidin (2.14 g, 10 mmol) çözeltisi ile karıştırıldı. Bu karışım 4 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Elde edilen kahverengi çözelti sıcakken süzüldü ve yavaşça yoğunlaştırıldı. Bu çözelti soğurken, koyu kahverengi kristal madde çöktü. Çöken madde sırasıyla, EtOH ve Et₂O ile yıkanarak vakum filtrasyonu ile ayrıldı. Daha sonra havada kurumaya bırakıldı. Elde edilen açık kahverengi ürün olan ligand %73 verimle (4g) elde edildi.

2.4.1.2. Bis-[(2E,3E,2'E)-3,3'-(1,2-fenilen-dinitrilo)dibütan-2-on dioksim] ile Dinükleer Nikel(II) Kompleksinin (4) Sentezi

Kurutulmuş EtOH (10ml) içindeki Ni(ClO₄)₂. 6H₂O (731 mg, 2mmol) çözeltisine, 25 ml EtOH içindeki ligand çözeltisi (546 mg, 1 mmol) eklendi ve bu karışım geri soğutucu altında 3 saat karıştırılarak kaynatıldı. Ortaya çıkan kahverengi çökelti süzüldü ve önce EtOH ile sonra Et₂O ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Kırmızı renkli kompleks ürün %58 verimle (0.5g) elde edildi.

2.4.1.3. Bis-[(2E,3E,2'E)-3,3'-(1,2-fenilen-dinitrilo)dibütan-2-on dioksim] ile Dinükleer Bakır(II) Kompleksinin (5) Sentezi

10 ml EtOH içindeki Cu(ClO₄)₂.6H₂O (750 mg, 2 mmol) çözeltisi, 25 ml EtOH içindeki ligand çözeltisine (546 mg, 1 mmol) eklendi ve bu karışım 3 saat karıştırılarak geri soğutucu altında kaynatıldı. Ortaya çıkan yeşil-kahverengi çözelti sıcakken süzüldü ve yavaşça yoğunlaştırıldı. Çözelti soğurken, açık yeşil renkli kristal ürün çökeldi. Oluşan çökelti filtre edildi ve EtOH ve Et₂O ile yıkandı ve daha sonra vakumda kurutuldu. Yeşil renkli ürün %60 verimle (0.5 g) elde edildi.

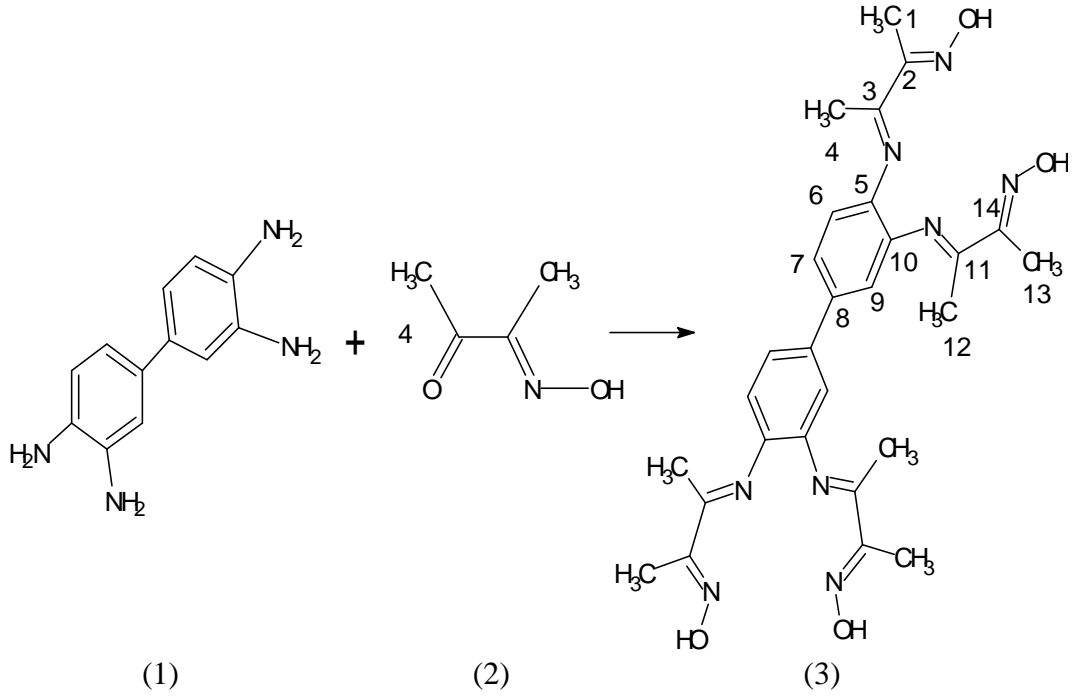
2.4.1.4. Bis-[(2E,3E,2'E)-3,3'-(1,2-fenilen-dinitrilo)dibütan-2-on dioksim] ile Tetranükleer Bakır(II) Kompleksinin (6) Sentezi

EtOH (10 mL) içinde hazırlanmış $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (750 mg, 2 mmol) çözeltisi, 25 ml EtOH içinde hazırlanan dinükleer bakır(II) kompleks çözeltisine (5) (870 mg, 1 mmol) eklendi ve bu karışım geri soğutucu altında 2 saat karıştırılarak kaynatıldı. Daha sonra EtOH içindeki 1,10-fenantrolin monohidrat (360 mg, 2 mmol)'dan ayrılan çözelti, 5 saat geri soğutucu altında kaynayan karışıma eklendi. Oluşan koyu kahverengi madde filtre edildi ve EtOH ile yıkanarak, vakumda kurutuldu. Koyu kahverengi ürün, %62 verimle (1.1 g) elde edildi.

3. BULGULAR

3,3'-diamino benzidin(1) ve 2,3- bütan-dion monoksimden (2)' başlanarak bis-[(2E,3E,2'E)-3,3'-(1,2-fenilen-dinitrilo)dibütan-2-on dioksim](3) %73 verimle elde edildi.

Erime noktası: 262°C. Ms: (ESI) m/z 545.64(10) [M]⁺, 392.41(10), 316.40(30), 315.45(100), 130.19(15). C₂₈ H₃₄ N₈ O₄; E.A: C, 61.54(61.50); H, 6.23(6.15); N, 20.51(20.40).



Şekil 24. Tetraoksim H₄L ligandı elde reaksiyon şeması

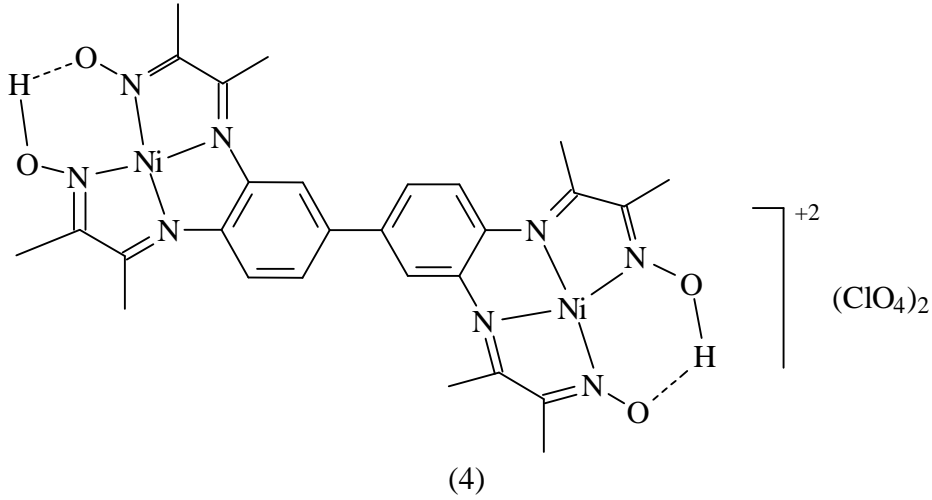
Bis-[(2E,3E,2'E)-3,3'-(1,2-fenilen-dinitrilo)dibutan-2-on dioksim] (3) ' in ¹H ve ¹³C -NMR değerleri Tablo 1 'de verilmiştir.

Tablo 1. ^1H - ve ^{13}C –NMR spectrum değerleri (3)

	CH_3 -1/ CH_3 -13	CH_3 -4	CH_3 -12	Ar-H	=N-OH	C-2, C-14	C-3, C-11
^1H -	1.90(s. 12H)	2.49(s. 6H)	2.70(s. 6H)	8.03-8.38(m. 6H)	11.70(s., 4H)	-	-
^{13}C -	9.14	20.86	22.64	125.75, 127.94, 128.61, 139.15, 140.10, 142.25	-	154.23	152.88

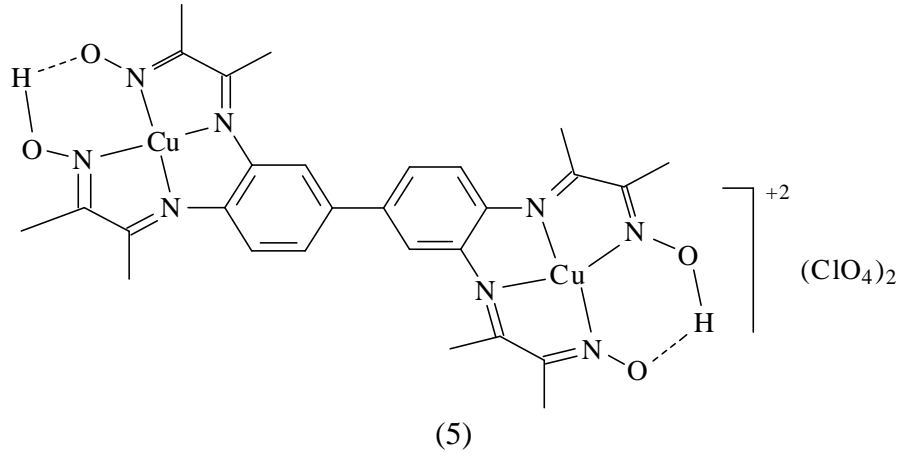
Bis-[(2E,3E,2'E)-3,3'-(1,2-fenilen-dinitrilo)dibütan-2-on dioksim](3) ile $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ' nun reaksiyonu sonucu dinükleer Ni(II) kompleksi (4) % 58 verimle elde edildi.

Ms: (ESI) m/z 862.73(861) $[\text{M}+1]^+$. $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_2\text{Ni}_2$; E.A: C, 39.02(39.12); H, 3.71(3.65); N, 13.0(12.95); Ni, 13.59 (13.55).

Şekil 25. Tetraoksim H_4L ligandı'nın dinükleer Ni(II) kompleksi

Bis-[(2E,3E,2'E)-3,3'-(1,2-fenilen-dinitrilo)dibütan-2-on dioksim](3) ile $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ' nun reaksiyonu sonucu dinükleer Cu(II) kompleksi (5) % 60 verimle elde edildi.

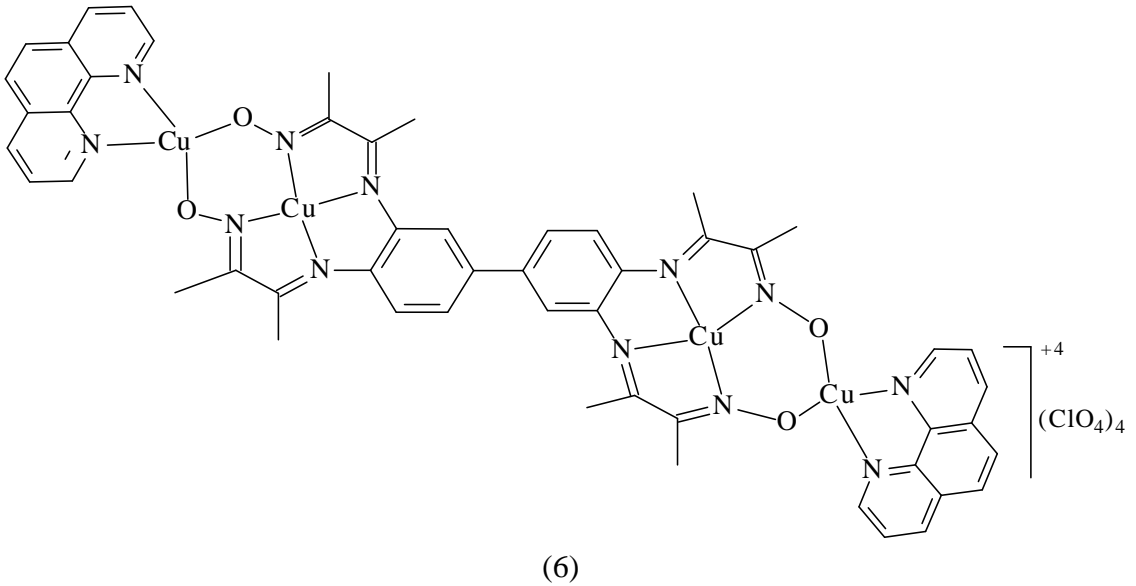
Ms: (ESI) m/z 873.97(871) $[\text{M}+2]^+$. $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_2\text{Cu}_2$; E.A: C, 38.58(38.45); H, 3.67(3.75); N, 12.86(12.90), Ni, 13.59 (13.55); Cu, 14.58 (14.45).



Şekil 26. Tetraoksim H₄L ligandı'nın dinükleer Cu(II) kompleksi

Dinükleer Cu(II) kompleksi (5), Cu(ClO₄)₂·6H₂O ve 1,10-fenantrolin monohidrat ile reaksiyonu sonucu tetranükleer Cu(II) kompleksi (6) % 70 verimle elde edildi.

Ms: (ESI) m/z 1558.35(1556), [M+2]⁺. C₅₂H₄₈N₁₂O₂₀Cl₄Cu₄; E.A: C, 40.10(40.15); H, 3.08(3.10); N, 10.79(10.70); Cu, 16.32 (16.25).



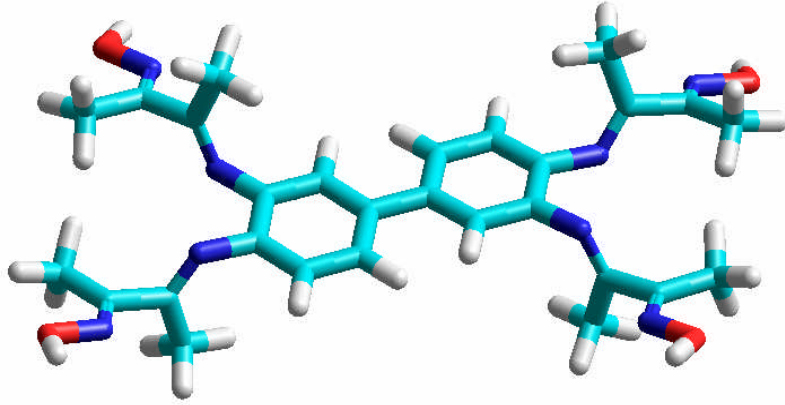
Şekil 27. Tetraoksim H₄L ligandı'nın tetranükleer Cu(II) kompleksi

Tablo 2. Tetraoksim ligandının (3), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin (4,5,6) IR titreşim frekansları(cm^{-1})

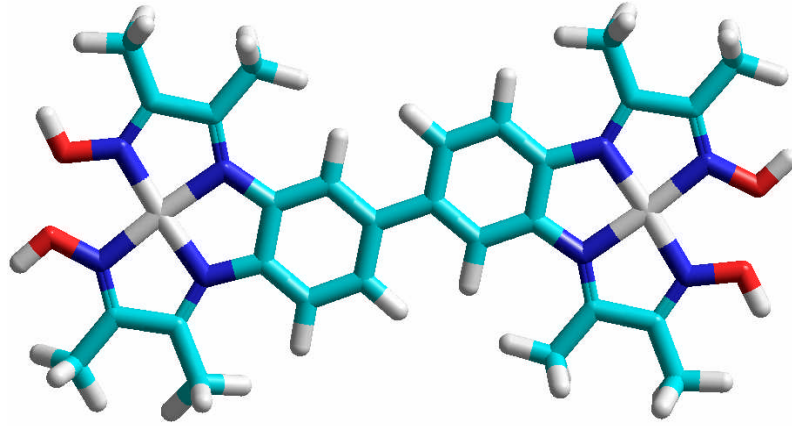
Bileşikler	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})$ azometin	$\nu(\text{C=N})$ oksim	$\nu(\text{N-O})$	$\nu(\text{ClO}_4^-)$	$\text{H-O}\cdots\text{H}$
H_4L , (3)	3172-3274	1632	1485	977	-	-
$\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L})$ (4)	3423	1614	1558	989	1186-1159-1006-691	1733
$\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})$ (5)	3435	1615	1492	995	1144-1116-1086-625	1637
$\text{Cu}_4(\text{L})(\text{phen})_2$ (6)	3425	1612	1562	988	1186-1159-1121-611	-

Tablo 3. Tetraoksim ligandının (3), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin (4,5,6) fiziksel ve analitik verileri

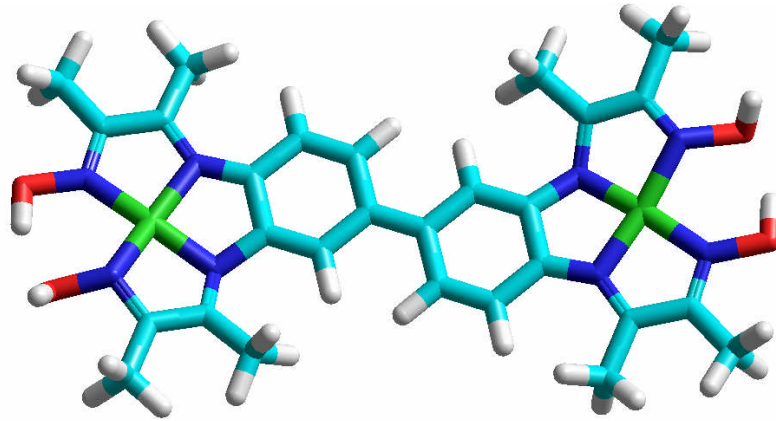
Bileşik	Renk	μ_{eff} (BM)	% Verim	d-d	C-T	$n-\pi^*$
H_4L (3)	Açık kahve	-	73	-	-	380
$\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L})$ (4)	Kırmızı-Kahve	Diamanyetik	58	550	430	365
$\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})$ (5)	Koyu Yeşil	1.78	60	570	415	375
$\text{Cu}_4(\text{L})(\text{phen})_2$ (6)	Koyu kahve	1.85	62	565	420	360



(a) $E_{\text{tot}} = -145443.035$ kcal/mol, $\Delta H_f = 95.8446$ kcal/mol, $\mu = 3.620$ D



(b) $E_{\text{tot}} = -192814.639$ kcal/mol, $\Delta H_f = -52.5023$ kcal/mol, $\mu = 0.125$ D



(c) $E_{\text{tot}} = -200199.320$ kcal/mol, $\Delta H_f = -83,1056$ kcal/mol, $\mu = 2.014$ D

Şekil 28. Semi-empirik PM3 metodu ile enerji minimizasyonu ligand (H₄L) (a); metal kompleksleri, H₂LNi (b), H₂LCu (c).

4. TARTIŞMA

Bis-[(2E,3E,2'E)-3,3'-(1,2-fenilen-dinitrilo)dibütan-2-on dioksim], (H₄L) (3) bileşiği, bütan-2,3-dion oksim(2) ile bifenil-3,3',4,4'tetramine'in (1) EtOH'deki reaksiyonu ile hazırlandı. Ligand ve komplekslerinin, ¹H- ve ¹³C-NMR verileri Tablo 1'de, IR titreşim frekansları Tablo 2'de, Uv-Vis spektroskopik verileri, element analizleri ve manyetik momentleri Tablo 3'te verilmiştir. Ligandın (H₄L) yapısında tetragonal koordinasyon geometrisine uygun pozisyonlarda metal iyonları ile kompleks oluşumu için N₄ birimleri mevcuttur. Bu uygun pozisyonlar sayesinde EtOH'de (1:2 ligand: metal oran) ve Ni(ClO₄)₂.6H₂O ve Cu(ClO₄)₂.6H₂O ile kompleksleştirme reaksiyonu ile kare düzlem Ni (II) ve Cu (II) kompleksleri elde edildi.

Tetraoxime ligandının (3) DMSO-d₆'da hazırlanan çözeltilisi ile alınan ¹H- NMR değerleri Tablo 1'de ve spektrum ise Ek Şekil 2'de verilmiştir. Bu spektrumda da görüleceği gibi CH₃-1/CH₃-13, 1.90 ppm de singlet ve integral alanı 12 H'e karşılık gelmektedir. CH₃-4 protonları için 2.49 ppm de singlet gözlenmiştir. Bunun integral alanı 6 H'a karşılık gelmektedir. Aromatik protonlar için 8.03-8.38 arasında multiplet gözlenmiştir ve integral alanı 6 H'a karşılık gelmektedir. 11.70 ppm de bir singlet gözlenmiş olup, integral alanı 4 H' a karşılık gelmektedir. Bu değerler tetraoksim ligandının yapısında mevcut olan hidrojenlerin rezonans yapıları ile uyumludur[39-42]. D₂O ile H ve D' nin yer değiştirme işlemi sonucunda 11.70 p.p.m.'deki oxime proton sinyalleri gözlenmemiştir. (H₄L)'nin ¹³C-NMR spektrumunda gözlenen ve Tablo 1 de verilmiş olan 11 rezonans, önerilen yapının doğruluğunu göstermektedir. ¹H- ve ¹³C-NMR spektrum verileri, önerilen yapıları desteklemektedir [39-43].

Genellikle, bileşikler benzer yapılarla kıyaslanabilir IR özelliklerini göstermiştir. IR spektrumundaki belli bandların kayması veya oluşması ya da kaybolması bileşiklerin oluşumunu göstermek için kullanılmıştır. Bileşiklerin IR titreşim frekansları Tablo 2'de verilmiştir. Ligandın IR spectrumlarında (3), sırasıyla 3274, 1632 ve 977 cm⁻¹'de O-H, C=N, N-O gerilim titreşim frekansları gözlemlendi. Kompleks (4)'de, sırasıyla 3423, 1614 ve 989 cm⁻¹'de O-H, C=N, N-O gerilim titreşim frekansları gözlemlendi. O-H-O molekül içi hidrojen köprü oluşumundan dolayı bileşik (4) için 1733 cm⁻¹'de, ve kompleks (5) için 1637 cm⁻¹'de, yayvan bir band gözlemlendi [39-43]. Komplekslerin(4 -6) 1080, 1115 ve 1140 cm⁻¹ bölgesinde güçlü geniş band ve iyonik perklorat'ın tipik özelliklerini gösteren 625

cm^{-1} 'de keskin bir pik gözlenmiştir [44]. Tetranükleer Cu(II) kompleksinde (6) 1,10-fenantrolin'den kaynaklanan 833 cm^{-1} 'de güçlü ve 786 cm^{-1} 'de zayıf bir pik görüldü. [45]. 1632 cm^{-1} 'de ligandın azomethin titreşim frekansı, kompleksler (4), (5) ve (6) oluştuktan sonra sırasıyla 1614 , 1615 ve 1612 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu açıkça tetraoksim ligandının azot atomlarının metal iyonları ile koordine olduğunu göstermektedir [46].

Tetraoxime ligandının kütle spektrumu (ESI), m/z 545.64 $[\text{M}]^+$ da moleküler iyonların oluştuğunu doğrulamaktadır. Moleküler iyon pikleri kompleksler (4, 5, 6) için sırasıyla (m/z , ESI) $862.7 [\text{M}+1]^+$, $873.97 [\text{M}+2]^+$ ve $1558.35 [\text{M}+2]^+$ gözlemlendi. Ayrıca, elementel analizine göre dinükleer nikel (II) ve bakır (II) bileşiklerinin metal: ligand oranının 2:1 olduğu göstermektedir. Ligand (H_4L) ve onun metal bileşikleri (4-6) için element analiz verileri önerilen yapıları doğrulamaktadır.

Ligand ve komplekslerin elektronik spektrumu oda sıcaklığında DMF'de kaydedildi. Ligandın (3) 290 nm 'de güçlü bir absorpsiyon bandı vermesi $\pi-\pi^*$ geçişlerine yorumlandı ve $350-380 \text{ nm}$ civarındaki bandlar, ligand ve komplekslerdeki imin yada oksim gruplarında azot atomunda mevcut bağ yapmamış elektronların $n-\pi^*$ geçişinden kaynaklandığına yorumlandı. Komplekslerde gözlenen $550-570 \text{ nm}$ civarlarındaki bandlar d-d geçişlerinden kaynaklandığına yorumlandı [46]. Komplekslerin spektrumlarında $415-430 \text{ nm}$ 'de gözlenen geçişler yük transferlerine (CT) ve geometrinin tetragonal olduğuna yorumlanmıştır [46,47].

Oda sıcaklığında bütün kompleksler (4-6) için manyetik moment değerleri (Tablo 3) verilmiştir. Manyetik moment değerleri dinükleer bakır(II) kompleks için 1.78 ve tetranükleer bakır(II) kompleks için 1.85 BM olarak bulunmuştur. Bu değerler ise çiftleşmemiş tek elektron için bulunan manyetik duyarlılık ile uyumlu gözükmektedir. Dinükleer nikel(II) kompleksinin (4) diamanyetik olduğu gözlenmiştir. Buna ek olarak, bakır(II) ve nikel(II) kompleksleri için moleküler mekanik PM3 yöntemi ile enerji minimizasyonu hesaplamaları yapıldı [46]. Sonuçta oluşan en kararlı yapıların kare düzleme yakın olduğu gözlenmiştir. Elde edilen kararlı konformasyonlar için sonuçlar Şekil 27'de verilmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışmada, iki metal bağlayabilen iki adet N_4 dönör setine sahip yeni bir tetraoksim ligand ve onun homo dinükleer nikel(II) ve dinükleer bakır(II); homo tetranükleer bakır(II) kompleksleri hazırlandı. Dinükleer komplekslerde Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının, tetraoksim ligandının imin ve oksim azotları ile koordine olduğu gözlenmiştir. Tetranükleer bakır(II) kompleksinde ise ek olarak, ikinci bakır(II) iyonu oksim gruplarının

oksijen atomları ve 1,10-fenantrolinin azot atomları ile koordine olarak tetranükleer Cu(II) kompleksinin oluştuğu gözlemlendi. Bütün spektroskopik veriler, element analiz verileri, ve teorik hesaplamalar metal iyonlarının (bakır(II) ve nikel(II)) tetraoksim ligandı ile tetragonal geometri de bileşikler oluşturduğunu desteklemektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen bis-[(2E,3E,2'E)-3,3'-(1,2-fenilen-dinitrilo)dibütan-2-on dioksim] (3) ve bu ligandın di ve tetranükleer Cu(II) ve dinükleer Ni(II) kompleksleri sentezlenmiş ve spektroskopik yöntemlerle yapıları aydınlatılmıştır

Koordinasyon bileşikleri biyolojik sistemler için de büyük önem taşımaktadır. Biyolojik sistemin aktif bölgelerinde metal merkezleri mevcut olması ve bu sistemlerin fonksiyonlarını yerine getirmesi metal merkezine, çevresine ve geometrisine bağlıdır. Bu bileşikler sınıfının önemli bir kısmını metaloproteinler oluşturmaktadır. İki metal bağlayabilen makroasiklik/makrobisiklik ligandların ve onların dinükleer metal komplekslerinin dizaynı ve sentezi temel ve uygulamalı kimyadaki önemleri nedeniyle son yıllarda ilgi toplayan bir araştırma konusu olmuştur [48]. Metaloproteinlere model olmaları nedeniyle dinükleer komplekslere özel bir ilgi gösterilmektedir [49].

Oksim ligandları farklı yükseltgenme basamaklarında bulunan metallerle koordine edilebilirler. Oksim ligandları, aminlerin karbonil bileşikleri ile kondenzasyonu sonucu kolaylıkla hazırlanabilmekte olmaları nedeniyle “ayrıcalıklı ligandlar” olarak düşünülmektedir. Bu tip ligandların kompleksleri biyolojik sistemler için ve katalitik reaksiyonlar için kullanılmaktadır. Birçok bakır, nikel, platin oksim kompleksleri düzenlenmekte ve onların imino azotuna bağlı süstitüentlerin komplekslerinin koordinasyon geometrisini etkilediği bilinmektedir.

Son yıllarda vücutta mantarcıklar meydana getiren hastalık (mikoz) oranındaki ciddi artış; düşük toksiteye sahip, yeni ve daha etkili, geniş spektrumlu antimikrobiyal ilaçların elde edilmesine olan ihtiyacı vurgulamaktadır [50-52]. Azot, kükürt veya azot, oksijen donör atomlarını içeren Schiff bazları ve komplekslerinin çalışılmasına olan ilgi; onların önemli ölçüde antimantar [53], antibakteriyel, antikanser ve katalitik aktivite göstermelerinden ileri gelmektedir [54-59]. Özellikle, çeşitli ilaçlar ile Cu(II) kompleksleri araştırma faaliyetlerinin geniş bir kısmının konusunu oluşturmaktadır. Bu tahminen bakır(II)'nin ilaçlar ile sinerjetik aktivitesi ve biyolojik rolü nedeniyledir [60,61]. Cu(II) komplekslerinin antimantar ve antibakteriyel özellikleri bazı patojenik mantar ve bakterilere karşı değerlendirilmiştir. Yıllarca, eser oranda Cu(II) nin mikropları öldürdüğüne inanılmıştır. Ancak son yıllarda mekanizmanın bakır(II) aktivitesinin zayıf

olması nedeniyle, metal bakır yüzeyindeki aktive edilmiş oksijenin mikropları öldürdüğüne inanılmaktadır.

DNA'ın yapısal araştırmaları ve DNA'ya bağlı elektron transfer araştırmaları gibi alışmalar, DNA'ya bağlı metal kompleksleri de geniş bir şekilde araştırılmaktadır [62,63]. Son yıllarda DNA iskeletini doğrudan veya kimyasal yolla kırma yeteneğine sahip olan enzimatik ve kimyasal maddelerin geliştirilmesi ve uygulaması ile çeşitli DNA-Protein sistemlerinin detaylı yapısal bilgileri elde edilmektedir [64-67]. Bundan başka bazı ilaçların metal kompleksi halinde verildiğinde aktiviteyi artırdığı iyi bilinmektedir ve DNA ile etkileşimleri rapor edilmektedir [68]. Koordinasyon bileşikleri bazı anti-tümör olarak kullanılan maddelerin reaksiyonlarının veya elektron transfer reaksiyonlarının da dahil olduğu çeşitli biyolojik işlemlerde rol oynamaktadır [69,70].

Bu çalışmada tasarlanan ve sentezlenen spektroskopik yöntemlerle yapısı belirlenen di ve tetranükleer Cu(II) ve dinükleer Ni(II) kompleksleri çeşitli proteinlerde mevcut olan yapılara örnek teşkil etmektedir. Ancak sentezlenen bu bileşiklerin herhangi bir biyokimyasal fonksiyona sahip olup olmadığı detaylı biyokimyasal çalışmalar sonucu ortaya konulabilir. Yapılar ile ilgili elde edilen bilgiler spekülatif model olabileceklerini desteklemektedir. Dolayısıyla bu türden çeşitli metal merkezleri bulunan model bileşiklerin sentezi ve herhangi bir biyolojik fonksiyonu yerine getirebilmeleri, hem yapısı tam olarak bilinmeyen yapıların aydınlatılması ve hem de benzer aktif bölgelerin fonksiyonlarının ortaya konulması açısından son derece önemlidir.

6. KAYNAKLAR

1. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A. Ü. Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
2. Ölmez, H. ve Yılmaz V.T., Anorganik Kimya Temel Kavramlar, 3, Furkan Kitabevi, 2004.
3. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
4. Petrucci, R.H. ve Harwood, W.S., Genel Kimya, Uyar, T., 6, Palme Yayıncılık, Ankara, 1995.
5. Miessler, G.L. ve Tarr, D.A., Inorganic Chemistry, 5, Prentice Hall, New Jersey, 1999.
6. Liptrot, G.F., Modern Inorganic Chemistry, 1, UK, 1983.
7. Tunalı, N.K. ve Özkar S., Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara, 1993.
8. Pamuk, F., Genel Kimya, Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Ankara, 1988.
9. Moody, B., Comparative Inorganic Chemistry; 3, Chapman and Hall, USA, 1991.
10. Baykut, F., Modern Genel Anorganik Kimya, Fatih yayınevi, İstanbul, 1979.
11. <http://www.kimyaevi.org/elementler/nikel/alan.asp> 22 Mayıs 2008.
12. Cotton, F.A. ve Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, 3, Inter Science Publishers, USA, 1972.
13. Brockigton, J. ve Stamper, P.J., Inorganic Chemistry for higher education, 1, Longman Inc., New York, 1983.
14. Change, R., Chemistry, 3, Random House, USA, 1988.
15. Cotton, F.A. ve Wilkinson, G., Basic Inorganic Chemistry, 1, John Wiley and Sons USA, 1976.
16. Ün, R., Metal Kimyası Dersleri, 1, Mürettebiye, İstanbul, 1968.
17. Kleinberg, J., Argersinger, W.J. ve Griswold, E., Inorganic Chemistry, 1, Heath and Company, USA, 1960.
18. Brescia, F., Arents, J., Meislich, H. ve Turk, A. Fundamentals of chemistry, Fourth Edition, Academic Pres, New York, USA, 1980.

19. Tezcan, R. ve Tezcan H., *Metaller Kimyası*, 1, Nobel Basımevi, 2007.
20. Sienko, M. J. ve Plane, R. A., *Chemistry*, Third Edition, Mc-Graw-Hill, Inc., USA, 1976.
21. http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi133/d133_3444.pdf 22 Mayıs 2008.
22. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Bak%C4%B1r> 22 Mayıs 2008.
23. Serbest, K., Yeni bir Siklik Diester, İmidatları, Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü Trabzon, 2003.
24. Serbest, K., Çolak, A., Güner, S., Karaböcek, S. ve Kormalı, F., Copper(II)-Manganese(II)Complexes of 3,3'-(1,3-propanediylimine)bis-3-methyl-2-butanone dioxime with superoxide dismutase-like activity, *TMC*, 26 (2001) 625-629.
25. Byun, J.C., Han, C.H. ve Kim, K.J., Synthesis and crystal structure of a new polymer built from a cyano nickel(II) oxa-azamacrocyclic complex, *Inorganic chemistry Communications*, 9 (2006) 171-174.
26. Smith, P. A. S. ve Benjamin, W. A., *The Chemistry of Open - Chain Organic Nitrogen Compounds*, Vol. 2, Second Edition, New York, 1966.
27. Nesmeyanov, A. N., *Fundamentals of Organic Chemistry*, Mir Pablished, Moscova, 1976.
28. Gök, Y. ve Bekaroğlu, Ö., The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New α -Dioximes, *Synth. React. Inorg. Met. - Org. Chem.*, 11 (1981) 621-631.
29. Singh, R.B., Garg, B.S. ve Singh, R.P., Oximes as Spectrophotometric Reagenta Review, *Talanta*, 26 (1978) 425-444.
30. Gök, Y., Yeni α - Dioksim Sentezleri, Geometrik İzomeri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü Fen – Edebiyat Fakültesi, Trabzon (1980).
31. Schrauzer, G. N. ve Kohnle, J., Coenzym B₁₂ - Modelle, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3056-&.
32. Feigl, F., *Chemistry of Specific Selective on Sensitive Reactions*, Third Edition, Academic Pres, New York, 1949.
33. Maity, D., Mukherjee, P., Ghosh, A., Drew, M. G. B. ve Mukhopadhyay, G., A novel trinuclear nickel(II) complex of an unsymmetrical tetradentate ligand involving bridging oxime and acetylacetone functions, *Inorganica Chimica Acta*, 361 (2008) 1515-1519.

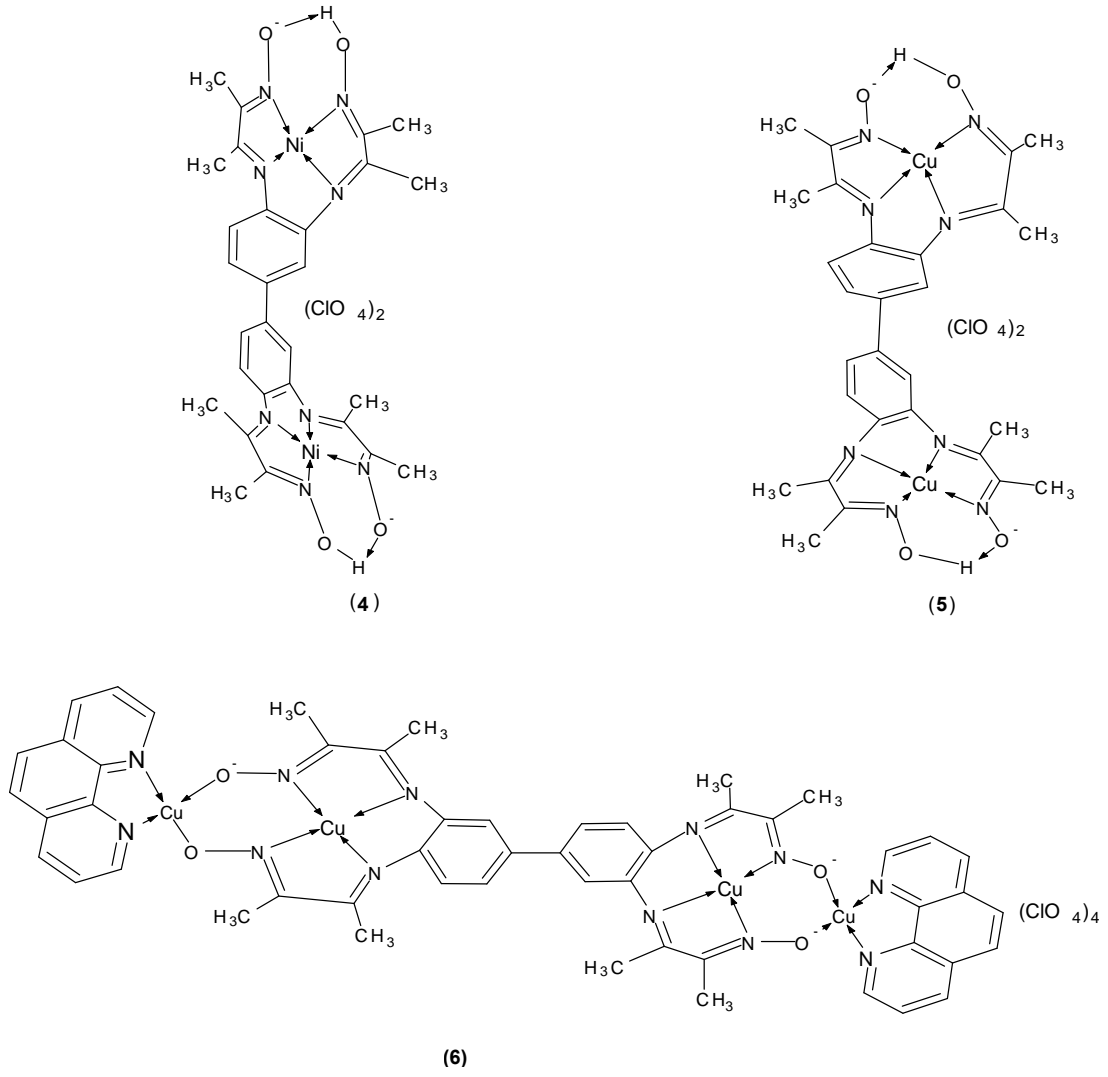
34. Akine, S., Akimoto, A., Shiga, T., Oshio, H. ve Nabeshima, T., Synthesis, stability, and complexation behavior of isolable salen-type N_2S_2 and N_2SO ligands based on thiol and oxime functionalities, Inorganic Chemistry, 47 (2008) 875-885.
35. Singh, B. K., Jetley, U. K., Sharma, R. K. ve Garg, B. S., Synthesis, characterization and biological activity of complexes of 2-hydroxy-3,5-dimethylacetophenoneoxime (HDMAOX) with copper(II), cobalt(II), nickel(II) and palladium(II) Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 68 (2007) 63-73.
36. Eltayeb, M. A. Z. ve Sulfab, Y., Stabilization of the trivalent oxidation state of copper by tridentate imine-oxime-amine ligands, Polyhedron, 26 (2007) 1-5.
37. Larionov, S. V., Savel'eva, Z. A., Glinskaya, L. A., Klevtsova R. F., Sheludyakova L. A., Bizyaev S. N. ve Tkachev A. V., Cu(II) complexes with chiral ethylenediaminodioxime and propylenediaminodioxime, the derivatives of monoterpeneoid alpha-pinene: Synthesis and structures, Russian Journal of Coordination Chemistry, 32 (2006) 350-358.
38. Oskay, E., Denel Organik Kimya, Hacettepe Üni., Ankara, Pergamon Pres Ltd., Purification of Laboratory Chemicals, New York, USA, 1979.
39. Karabocek, S. ve Karabocek, N., A new binucleating macrocycle incorporating exocyclic oxime groups and its polynuclear complexes, Transition Metal Chemistry, 23 (1998) 29-32.
40. Karabocek, N., Armutcu, A. ve Karabocek, S., Synthesis and structural studies of (2E,3E)-3-[(6-[(1E,2E)-2-(hydroxyimino)-1-methylpropylidene]amino}pyridin-2-yl)imino]butan-2-one oxime, ligand and its mono-, di- and trinuclear copper(II) complexes, Transition Metal Chemistry, 31 (2006) 938-942.
41. Karabocek, S., Karabocek, N. ve Armutcu, A., Synthesis and structural studies of 2-(hydroxyimino)-1-methylpropylideneamino-phenyliminobutan-2-one oxime, ligand and its complexes with Cu(II) and Ni(II), Transition Metal Chemistry, 31 (2006) 459-464.
42. Karabocek, N., Synthesis and structural studies of tetraaldehyde phenylhydrazone and its complex with copper(II), Transition Metal Chemistry, 31 (2006) 118-122.
43. Serbest, K., Karaböcek, S., Değirmencioğlu, İ., Güner, S. ve Kormali, F., Mono-, di- and trinuclear copper(II) dioxime complexes; 3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methylpropylideneamino)ethylamino]ethylimino}butan-2-one oxime, Transition Metal Chemistry, 26 (2001) 375-379.
44. Rosentha, M.R., Myth of non-coordinating anion, Journal of Chemical Education, 50 (1973) 331-335.

45. Gao, E.Q., Sun, H.Y. ve Liao, D.Z., Synthesis of and magnetic interactions in binuclear Cu(II)-M(II) (M = Cu, Ni and Mn) complexes of macrocyclic oxamido ligands, Polyhedron, 21 (2002) 359-364.
46. Canpolat, E., Yazici, A. ve Kaya, M., Studies on mononuclear chelates derived from substituted Schiff-base ligands synthesis and characterization of a new 4-hydroxysalicyliden-p-aminoacetophenoneoxime and its complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II), Journal of Coordination Chemistry, 60 (2007) 473-480.
47. Atkins, R., Brewer, G. ve Kokot, E., Copper(II) and Nickel(II) complexes of unsymmetrical tetradentate schiff-base ligands, Inorganic Chemistry, 24 (1985) 127-134.
48. Asato, E., Furutachi, H. ve Kawahashi, T., Polynuclear zinc(II) complexes of phenol-imine and phenol-amine macrocycles, Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, 23 (1995) 3897-3904.
49. Jaynes, B.S., Doerrer, L.H. ve Liu, S.C., Synthesis, tuning of the stereochemistry, and physical-properties of cobalt(II) tropocoronand complexes, Inorganic Chemistry, 34 (1995) 5735-5744.
50. Ostrosky-Zeichner, L., Rex, J.H. ve Pappas, P.G., Antifungal susceptibility survey of 2,000 bloodstream Candida isolates in the United States, Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 47 (2003) 3149-3154.
51. Pfaller, M.A., Diekema, D.J. ve Messer, S.A., In vitro susceptibilities of rare Candida bloodstream isolates to ravuconazole and three comparative antifungal agents, Diagnostic Microbiology and Infectious Disease, 48 (2004) 101-105.
52. Rees, J.R., Pinner, R.W. ve Hajjeh, R.A., The epidemiological features of invasive mycotic infections in the San Francisco Bay Area, 1992-1993: Results of population-based laboratory active surveillance, Clinical Infectious Diseases, 27 (1998) 1138-1147.
53. Campo, R.D., Criado, J.J. ve Garcia, E., Thiourea derivatives and their nickel(II) and platinum(II) complexes: antifungal activity, Journal of Inorganic Biochemistry, 89 (2002) 74-82.
54. Neuse, E.W. ve Kanzawa, F., Evaluation of the activity of some water-soluble ferrocene and ferricenium compounds against carcinoma of the lung by the human tumor clonogenic-assay, Applied Organometallic Chemistry, 4 (1990) 19-26.
55. Saxena, A., Koacher, J.K. ve Tandon, J.P., Elucidation of the geometry and configuration of tin(IV) complexes of semicarbazones, Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 43 (1981) 3091-3094.
56. Serron, S.A., Haar, C.M. ve Nolan, S.P., Synthesis, characterization, and catalytic behavior of ruthenium(II) Schiff base complexes, Organometallics, 16 (1997) 5120-5123.

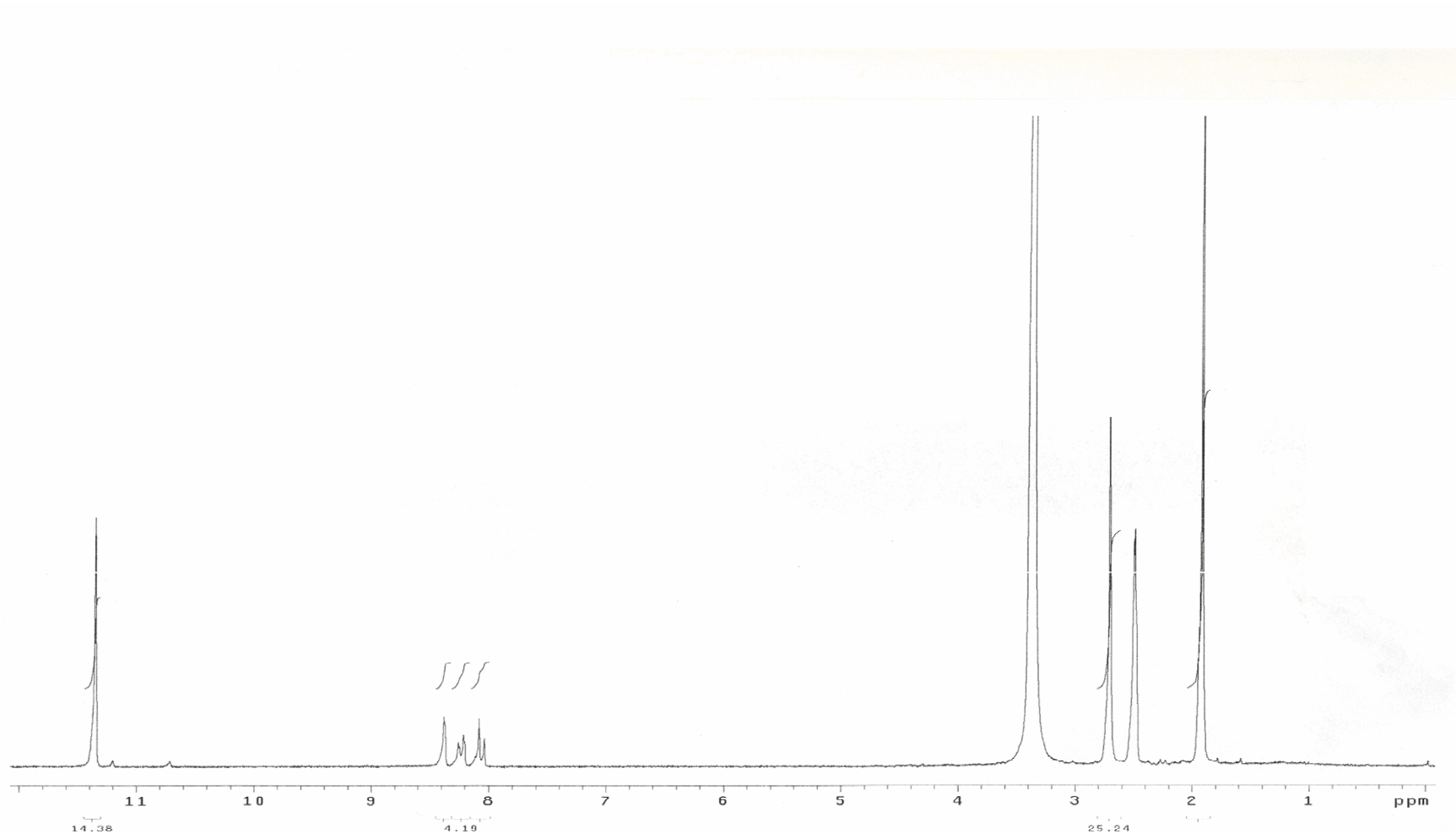
57. Bindu, P., Kurup, M.R.P. ve Satyakeerty, T.R., EPR, cyclic voltammetric and biological activities of copper(II) complexes of salicylaldehyde N(4)-substituted thiosemicarbazone and heterocyclic bases, Polyhedron, 18 (1999) 321-331.
58. Thangadurai, T.D. ve Natarajan, K., Antibacterial activity of ruthenium(II) carbonyl complexes containing tetradentate Schiff bases, Transition Metal Chemistry, 27 (2002) 485-489.
59. Frey, G.D., Bell, Z.R. ve Jeffery, J.C., Complexes of ruthenium(III) and chromium(III) with a new tetradentate N₂O₂-donor ligand: crystal structures, redox properties and spectroelectrochemistry, Polyhedron, 20 (2001) 3231-3237.
60. Sorenson, J.R.J., Copper-complexes as radiation recovery agents, Chemistry in Britain, 25 (1989) 169-&.
61. Sorenson, J.R.J., Copper-complexes in biochemistry and pharmacology, Chemistry in Britain, 20 (1984) 1110-1113.
62. Mang, J.J. ve Le, X.Y., Four copper(II) complexes with 1-ethyl-6-fluoro-1,4-dihydro-4-oxo-7-(1-piperazinyl)-quinoline-3-carboxylic acid and polypyridyl: Synthesis, characterization and interaction with DNA, Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 24 (2008) 175-180.
63. Xu, Z.H., Xi, P.X. ve Chen, F.J., Synthesis, characterization, and DNA-binding properties of copper(II), cobalt(II), and nickel(II) complexes with salicylaldehyde 2-phenylquinoline-4-carboylhydrazone, Transition Metal Chemistry, 33 (2008) 267-273.
64. Erkkila, K.E., Odom, D.T. ve Barton, J.K., Recognition and reaction of metallointercalators with DNA, Chemical Reviews, 99 (1999) 2777-2795.
65. Metcalfe, C. ve Thomas, J.A., Kinetically inert transition metal complexes that reversibly bind to DNA, Chemical Society Reviews, 32 (2003) 215-224.
66. Haq, I., Lincoln, P. ve Suh, D.C., Interaction of delta-[ru(phen)(2)dppz](2+) and lambda-[ru(phen)(2)dppz](2+) with dna - a calorimetric and equilibrium binding study, Journal of the American Chemical Society, 117 (1995) 4788-4796.
67. Katsarou, M.E., Efthimiadou, E.K. ve Psomas, G., Novel copper(II) complex of N-propyl-norfloxacin and 1,10-phenanthroline with enhanced antileukemic and DNA nuclease activities, Journal of Medicinal Chemistry, 51 (2008) 470-478.
68. Wu, J.Z. ve Yuan, L., Synthesis and DNA interaction studies of a binuclear ruthenium(II) complex with 2,9-bis(2-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline)-1,10-phenanthroline as bridging and intercalating ligand, Journal of Inorganic Biochemistry, 98 (2004) 41-45.

69. Dwyer, F.P., Mayhew, E., Roe, E.M.F. ve Shulman, A., Inhibition of landschutz ascites tumour growth by metal chelates derived from 3,4,7,8-tetramethyl-1,10-phenanthroline, British Journal of Cancer, 19 (1965) 195-&.
70. Karlin, K.D. ve Gultneh, Y., Bioinorganic chemical modeling of dioxygen-activating copper proteins, Journal of Chemical Education, 62 (1985) 983-990.

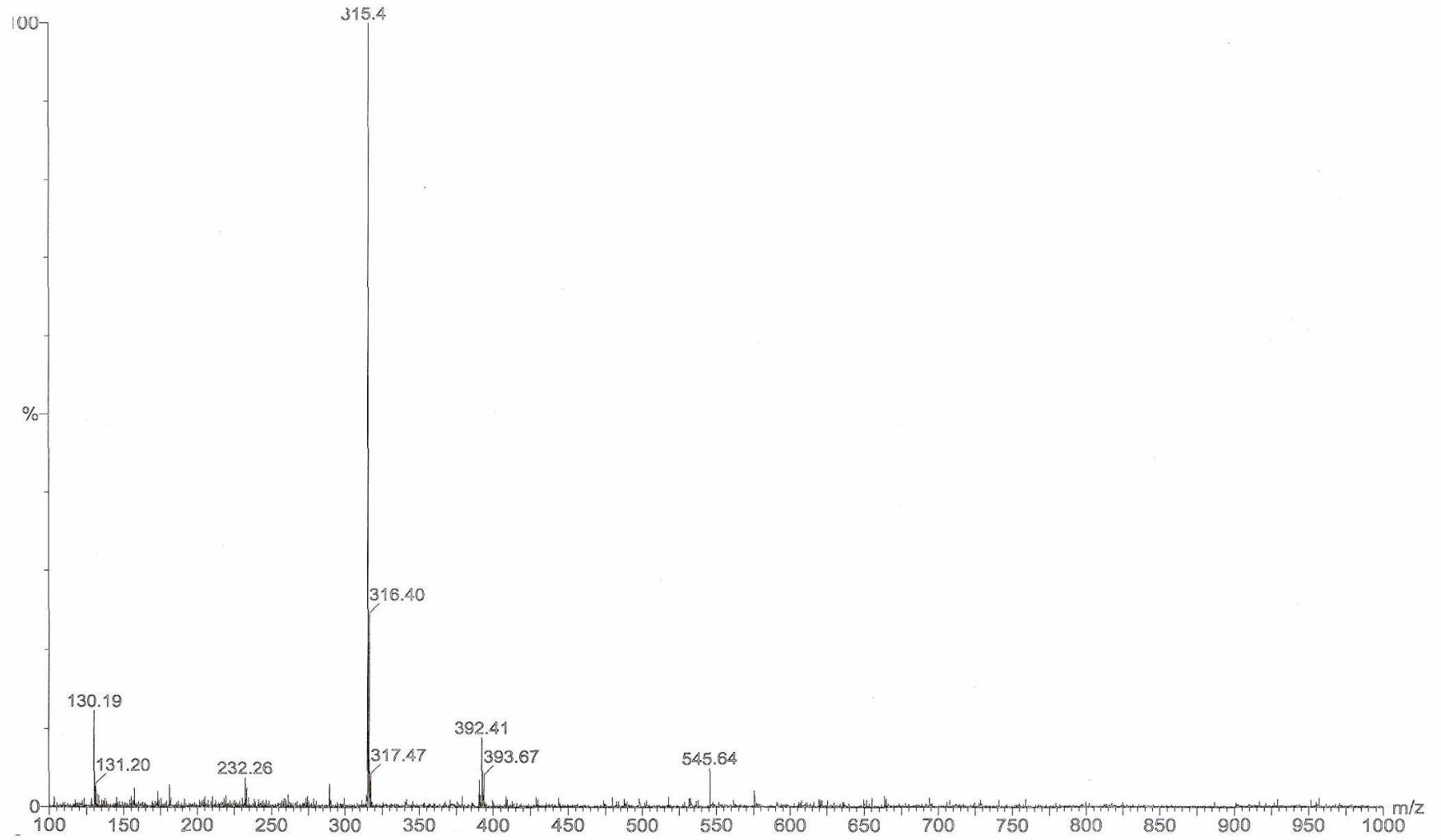
7. EKLER



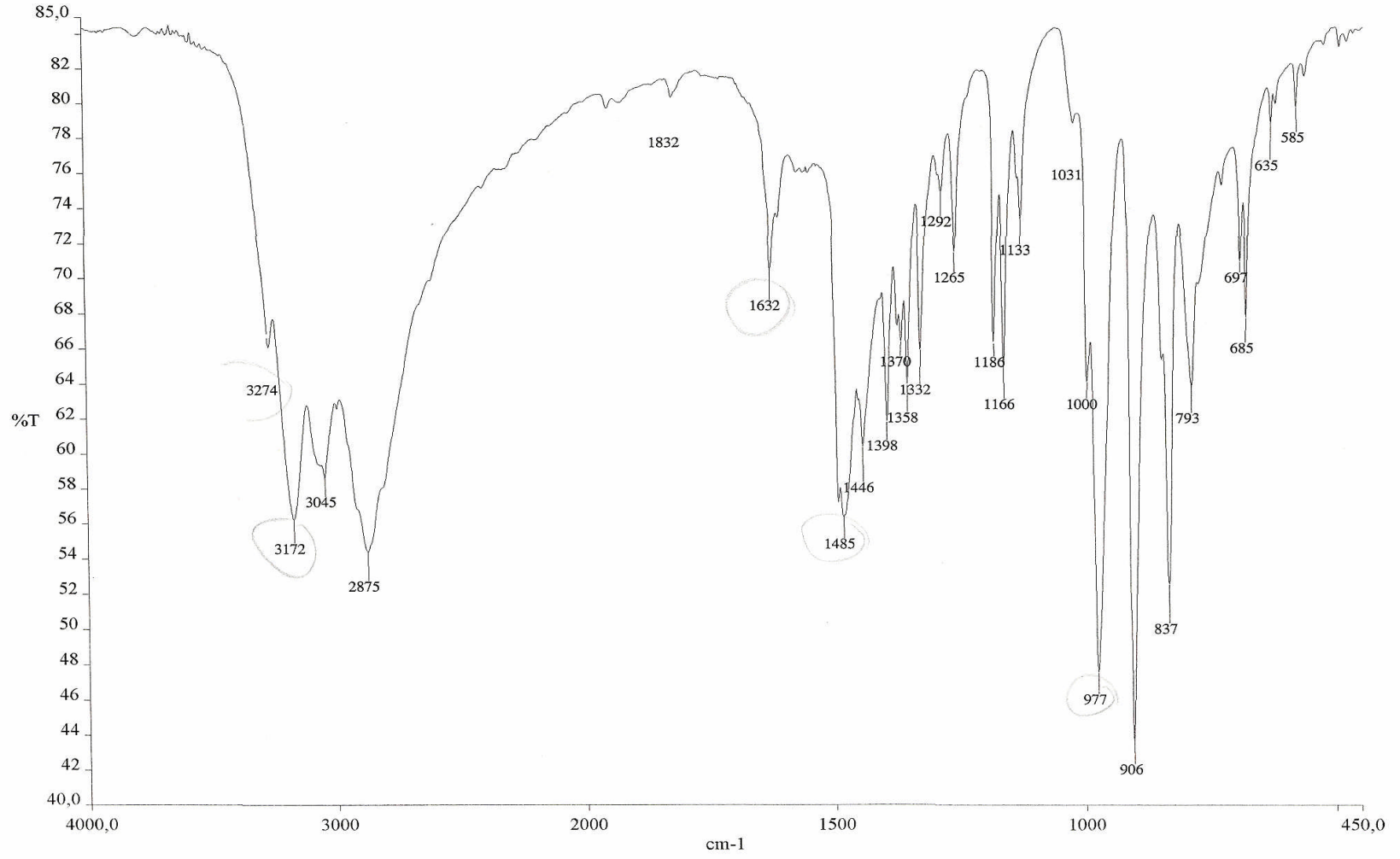
Ek Şekil 1. Sentezlenen ligandın metal kompleksleri



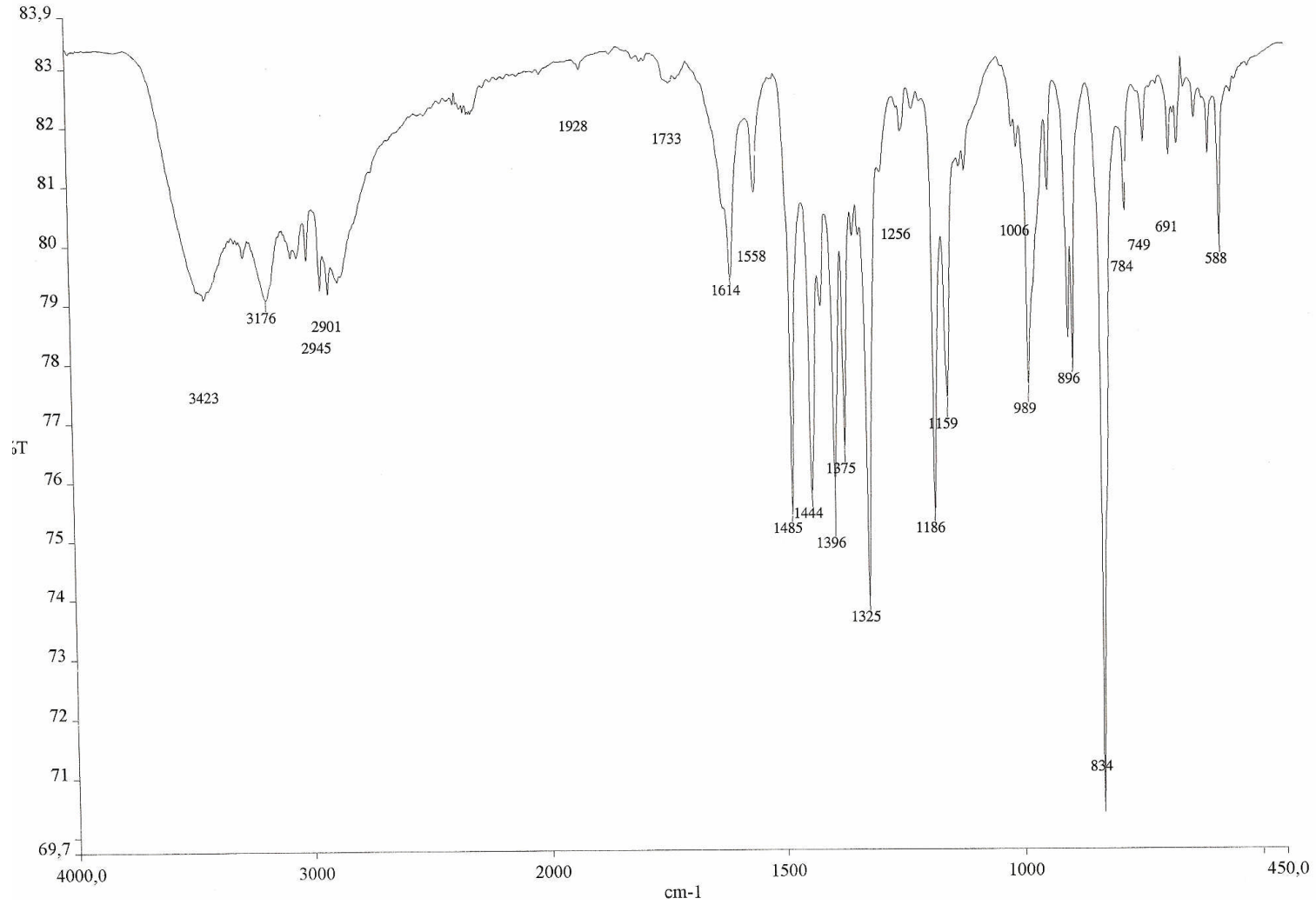
Ek Şekil 2. H₄L (3) Ligandının ¹H-nmr spektrumu



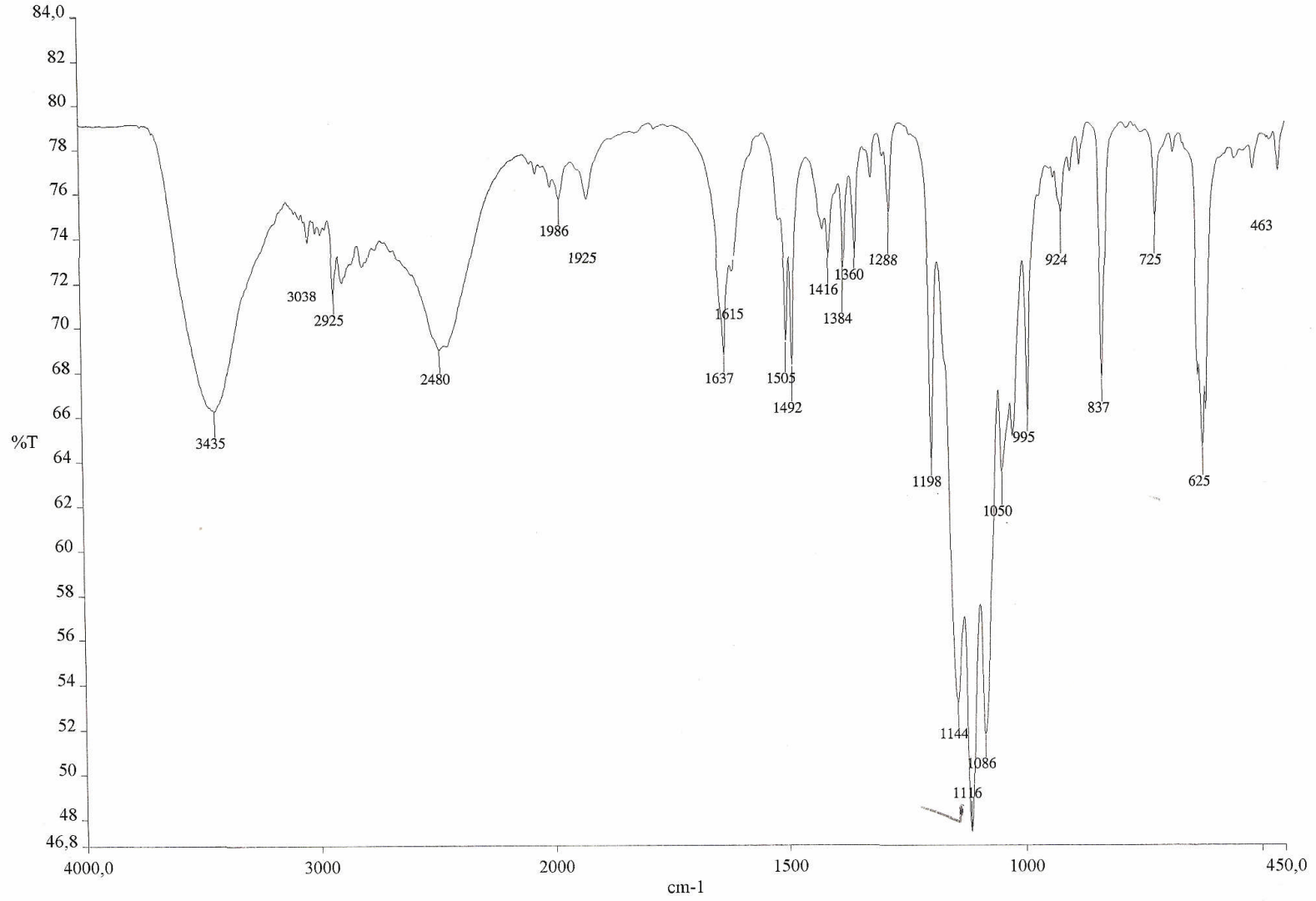
Ek Şekil 3. Tetraoksim (H₄L) ligandının kütle spektrumu



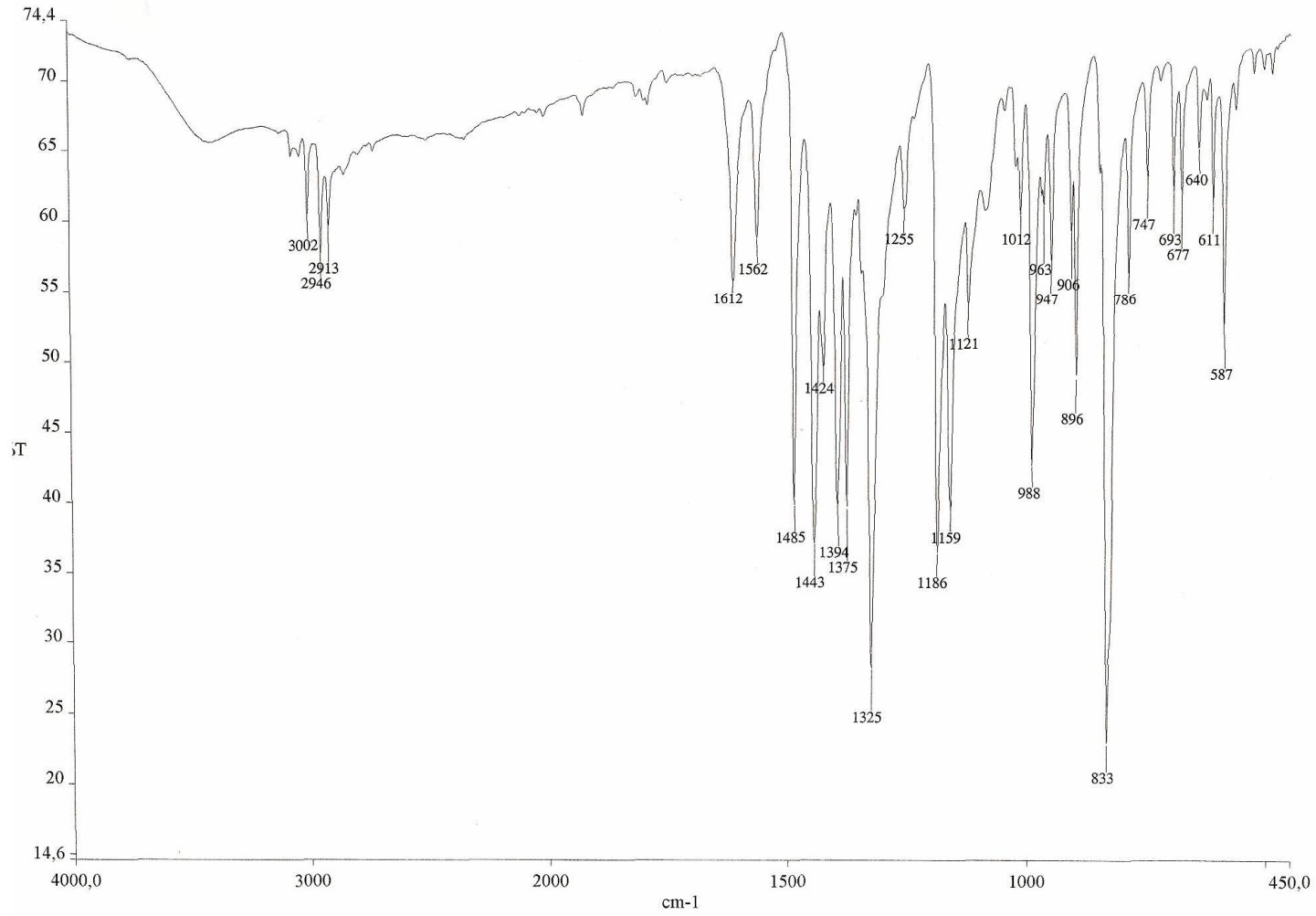
Ek Şekil 4. Tetraoxsim (H₄L) ligandının IR spektrumu



Ek Şekil 5. Tetraoksimin (H₄L) dinükleer Ni(II) kompleksinin IR spektrumu



Ek Şekil 6. Tetraoksimin (H₄L) dinükleer Cu(II) kompleksinin IR spektrumu



Ek Şekil 7. Tetraoksimin (H₄L) tetranükleerCu(II) kompleksinin IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Trabzon'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Trabzon'da tamamladı. 2006 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden Kimyager Unvanı ile mezun oldu. 2007 yılında, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Dalında yüksek lisansa başladı. Yabancı dili İngilizce'dir.