

## 2-AMİNOMETİLPİRİDİN ESASLI YENİ OKSİM BİLEŞİĞİ İLE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Cengiz YENİKAYA<sup>1</sup>, Mustafa DEMİR<sup>2</sup>, Halil İLKİMEN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 43100, Kütahya,  
yenikaya@dumlupinar.edu.tr

<sup>2</sup>Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 43100, Kütahya,

Geliş Tarihi: 30.04.2009 Kabul Tarihi: 06.07.2009

### ÖZET

(1Z,2E)-N-hidroksil-(2-hidroksiimino)-N'-(piridin-2-ilmetil) propanimidamid (H<sub>2</sub>L) ligandı, *anti*-monoklorglioksim ile 2-aminometilpiridinin reaksiyonundan elde edilmiş olup yapısı <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, elemental analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. H<sub>2</sub>L ligandının Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> kompleksleri hazırlanarak FT-IR, elemental analiz, ICP-OES, manyetik duyarlılık ve iletkenlik metotları ile yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Glioksim, metal kompleksleri, 2-aminometilpiridin, vic-dioksim

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NOVEL OXIME COMPOUND OF 2-AMINOMETHYLPYRIDINE AND ITS METAL COMPLEXES

### ABSTRACT

(1Z,2E)-N-hydroxy-2-(hydroxyimino)-N-(pyridin-2-yl)acetimidamide (H<sub>2</sub>L) is synthesized from the reaction between *anti*-monochloroglyoxime and 2-aminomethylpyridine and characterized by means of <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, elemental analysis methods. Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> complexes of H<sub>2</sub>L ligand were obtained and their structures were elucidated with FT-IR, elemental analysis, ICP-OES, magnetic susceptibility and conductivity studies.

**Key Words:** Glyoxime, Metal Complexes, 2-Aminomethylpyridine, Vic-Dioxime.

### 1. GİRİŞ

Organik ve inorganik bileşiklerin kaynaşması ile meydana gelen koordinasyon bileşikleri sayılarının fazlalığı, yapıları, renkleri, magnetik özellikleri ve kimyasal tepkimeleri nedeniyle anorganik kimyada büyük önem taşımaktadır.

Bir kompleksin oluşumu ve çeşitli özellikleri, reaksiyona giren metal iyonunun elektron dağılımına, koordinasyon sayısına, donör olarak hareket eden ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomlara bağlı olan elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Bundan dolayı koordinasyon bileşikleri organik ve anorganik karakterlerin bileşimi olarak ortaya çıkarlar [1]. Geçiş metalleri ile farklı donör gruplara sahip ligandların meydana getirdikleri komplekslerin yapı ve özelliklerinin incelenmesi, bilim ve teknikte, gittikçe önem kazanmaktadır [2].

Koordinasyon bileşikleri gıda maddelerinde, boya endüstrisinde, tekstil endüstrisinde ve daha pek çok alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Koordinasyon bileşiklerinin çok önemli bir grubunu oluşturan *vic*-dioksimler

ve makrosiklik bileşiklerin gösterdikleri çeşitli özellikler, bu grup bileşiklerin bilimsel ve ticari bakımdan çok önemli bir duruma gelmesine neden olmuştur. Koordinasyon bileşiklerinin bu grubu, boyar maddeler ve lak sanayisinde, otooksidasyon katalizörlerinde, polimerizasyon endüstrisinde analitik reaktifler olarak, makrosiklizasyon reaksiyonlarında, su geçirmezlik ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, ilaç sanayisinde, cevher zenginleştirmede ve biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadır [3].

Oksim bileşiklerinin antioksidan, antikanser, antiviral, antibakteriyel özellikler gösterdiği yapılan çalışmalar sonucunda gösterilmiştir [4]. Bazı oksim eterler biyolojik aktifliğe sahip olup antiinflamatuvar, antipiretik ve analjezik özellikler göstermiştir [5, 6]. Oldukça toksik organofosfor bileşiklerine maruz kalmış dokuların tedavisinde antropin ve oksimlerin bilinen en iyi reaktiflerden olduğu rapor edilmiştir [7].

Bazı *vic*-dioksim komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması [8], yarı iletkenlerin imalinde kullanılması [2] ve bazılarının da sıvı-kristal özelliğe sahip olması [9, 10], bu konular üzerindeki çalışmaların artmasına neden olmuştur. Vitamin  $B_{12}$  ve bitkilerin klorofil renk maddesine benzerliğinden dolayı biyolojik yapıların aydınlatılmasında kullanılması *vic*-dioksim komplekslerinin önemini artırmıştır [2, 11].

Bu çalışmada, *anti*-monokloglioksim ile 2-aminometilpiridin reaksiyonundan yeni bir ligand sentezlenmiştir. Elde edilen ligand *anti*-oksim içermesinden dolayı, (E, Z) geometri bir yapıya sahiptir [12] ve (1Z,2E)-N-hidroksil-(2-hidroksiimino)-N'-(piridin-2-ilmetil) propanimidamid ( $H_2L$ ) olarak adlandırılmıştır. Ayrıca ligandın  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  asetat tuzları ile kompleksleri sentezlenmiştir. Ligandın yapısı,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ - NMR, FT-IR, ve elementel analiz ile komplekslerinin yapıları ise FT-IR, elementel analiz, ICP-OES, iletkenlik ve manyetik duyarlılık teknikleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 2. 1 Materyal

#### 2. 1. 1 Kullanılan kimyasal maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck firmasından temin edilmiştir.

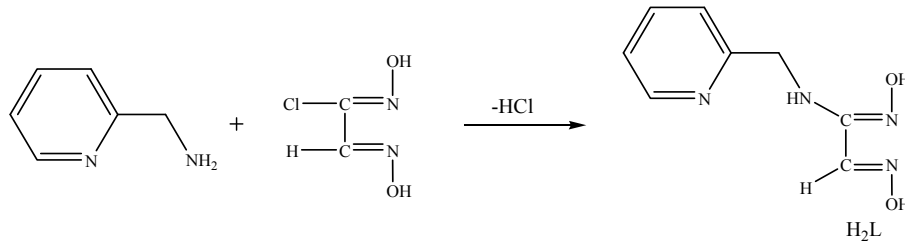
#### 2. 1. 2 Analizlerde kullanılan cihazlar

$^1H$ - ve  $^{13}C$ -NMR Spektroskopisi; BRUKER AVANCE DPX-400 ve Elementel Analiz Cihazı; LECO CHNS 932, TÜBİTAK, ANKARA. ICP-OES Cihazı; Perkin Emler 4300 Optima, İletkenlik Cihazı; WTW Cond 315i/SET Model, Manyetik Duyarlılık Cihazı; Sherwood Scientific Magway MSB MK1, Erime Noktası Tayin Cihazı; STUART SCIENTIFIC, Melting Point SMP3, Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, KÜTAHYA. İnfrared Spektrometresi; BRUKER OPTICS VERTEX 70, Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, KÜTAHYA.

### 2. 2 Yöntem

#### 2. 2. 1 Ligand Sentezi

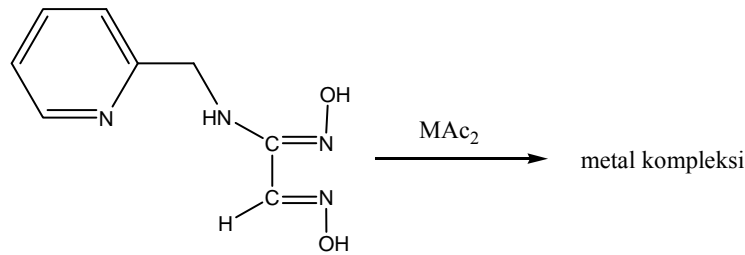
*Anti*-monokloglioksim başlangıç maddesi literatürde belirtildiği gibi hazırlandı [13-15]. 1 mmol (0,122 g) *anti*-monokloglioksim balon içerisinde 15 mL etanolde çözüldü. 1 mmol (0,084 g) 2-metilaminopiridin ayrı bir balonda 15 mL etanolde çözüldü. İki çözelti tuz-buz banyosunda soğutularak sıcaklık  $-10\text{ }^{\circ}C$ 'nin altında birbiri ile 2 saat karıştırıldı. Soğuk halde iken ortamın *pH*'ı 0,1 M NaOH ile 6' ya ayarlandı. Sıvı reaksiyon karışımı eterle ekstrakte edildi ve eter fazı ayrıldı. Eter uçurulduktan sonra kalan katı etanolde çözüldü, sonrası su ilave edilerek çöktürülen açık kahverengi katı süzülde. Su-etanol karışımı (1:1) ile yıkandı ve kurutulup erime noktası tayini yapıldı (e. n.:  $187\text{ }^{\circ}C$ , verim: % 85).



Şekil 1. H<sub>2</sub>L Ligandının Sentezi

### 2. 2. 2 Metal Komplekslerinin Sentezi

H<sub>2</sub>L ligandından 1 mmol (0,194 g) alınarak 10 mL etanolde çözüldü. Üzerine 0,5 mmol metal(II) asetatın 10 mL sıcak etanoldeki çözeltisi ilave edildi ve oda sıcaklığında karıştırılmaya bırakıldı. Bir gün sonra pH, 0,1M NaOH ile 6'ya ayarlandı. 12 saatlik bir karıştırma işleminden sonra rotary evaporatör ile çözücünün fazlası uzaklaştırılarak ürünün izolasyonu sağlandı. Çöken katı süzülüp kurutuldu. Elde edilen kompleks bileşiklerinin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.



Şekil 2. Metal Komplekslerinin Sentezi

### 3. SONUÇLAR

Bu çalışma sırasında sentezlenen maddelerin bazı fiziksel özellikleri, FT-IR bandları, elementel analiz sonuçları, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrum değerleri ve manyetik duyarlılık sonuçları Çizelge 1-5'te sırasıyla verilmiştir.

Çizelge 1. Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri

Bileşik	Kapalı Formülü	Mol Kütlesi	Renk	% Verim	Erime Noktası (°C)
H <sub>2</sub> L	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	194,19	Kahverengi	85	187
[Co(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Co	305,15	Koyu Kahverengi	63	315
[Ni(HL)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Ni	517,12	Kırmızı	85	244
[Cu(Cu(L)(CH <sub>3</sub> COO)) <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub> Cu <sub>3</sub>	327,04	Koyu Yeşil	60	>350

**Çizelge 2.** Sentezlenen bileşiklerin bazı FT-IR bandları (cm<sup>-1</sup>)

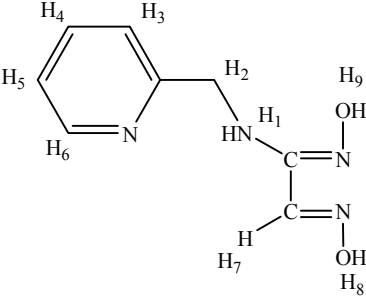
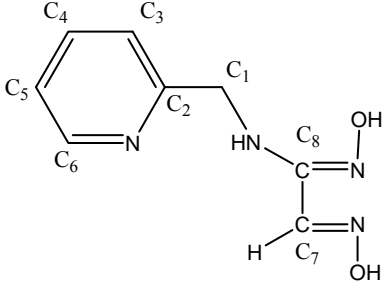
Bileşik	(N-H)	(O-H)	(Ar-H)	(C-H)	(C=N)*	(C-N)	(N-O)	(M-N)	(M-O)
H <sub>2</sub> L	3397	3158	3040	2922-2860	1636	1158	950	-	-
[Co(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	3313	3148	3040	2980-2860	1680	1160	973	570	450
[Ni(HL)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	3300	3200	3040	2905-2837	1686	1140	988	561	463
[Cu(Cu(L)(CH <sub>3</sub> COO)) <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O	3370	3180	3040	2980-2860	1650	1152	970	565	477

\*ν(C=N)= ν(C=N)<sub>oksim</sub> + ν(C=N)<sub>piridin</sub>

**Çizelge 3.** Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz ve metal iyonu için ICP-OES sonuçları

Bileşik	Kapalı Formülü	% Deneysel (% Teorik)			
		C	H	N	M
H <sub>2</sub> L	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	49,14	5,18	28,42	-
		(49,48)	(5,19)	(28,85)	-
[Co(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Co	30,55	3,31	18,58	19,27
		(31,49)	(4,62)	(18,36)	(19,31)
[Ni(HL)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Ni	36,01	3,79	21,66	11,28
		(37,16)	(5,07)	(21,67)	(11,35)
[Cu(Cu(L)(CH <sub>3</sub> COO)) <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub> Cu <sub>3</sub>	30,75	2,95	14,88	24,92
		(31,48)	(3,70)	(14,68)	(24,98)

**Çizelge 4.** Sentezlenen H<sub>2</sub>L ligandının DMSO-d<sub>6</sub> içerisindeki <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarının kimyasal kayma değerleri δ(ppm)

			
H <sub>1</sub>	6,30 (1H, t)	C <sub>1</sub>	48,28
H <sub>2</sub>	4,7 (2H, d)	C <sub>2</sub>	148,57
H <sub>3</sub> ve H <sub>4</sub>	7,25 (2H, m)	C <sub>3</sub>	122,36
H <sub>5</sub>	7,77 (1H, txd)	C <sub>4</sub>	136,20
H <sub>6</sub>	8,50 (1H, dxd)	C <sub>5</sub>	121,16
H <sub>7</sub>	7,35 (1H, s)	C <sub>6</sub>	144,36
H <sub>8</sub>	11,41 (1H, s)	C <sub>7</sub>	149,09
H <sub>9</sub>	11,84 (1H, s)	C <sub>8</sub>	160,06

**Çizelge 5.** Sentezlenen komplekslerin manyetik duyarlılık değerleri

Bileşik	T °C	μ <sub>Deneysel/Teorik</sub>	n
[Co(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	28	2,7/2,82	2
[Ni(HL)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	28	2,6/2,82	2
[Cu(Cu(L)(CH <sub>3</sub> COO)) <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O	28	3,78/3,87	3

μ : Manyetik moment, n: Ortaklaşmamış e<sup>-</sup> sayısı

#### 4. TARTIŞMA

Bu çalışmada, *anti*-monoklorglioksim ile 2-aminometilpiridin bileşiğinin reaksiyonu sonucunda ((1Z, 2E)-N-hidroksil-(2-hidroksiimino)-N'-(2-metilpiridin)) propanamidin (H<sub>2</sub>L) ligandı ve bu ligandın geçiş metalleri ile komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Tüm bileşiklerin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmeye çalışılmış ve önerilen yapılar Şekil 1, 3-5'te gösterilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR değerleri Çizelge 2'de verilmiştir. H<sub>2</sub>L ligandının FT-IR spektrumunda, Şekil 1'deki yapıyı destekleyen titreşim bandları mevcuttur. 3397 cm<sup>-1</sup> tek ve keskin pik N-H ve 3158 cm<sup>-1</sup> yayvan pik O-H grubunun titreşiminden kaynaklanmaktadır. 3040 cm<sup>-1</sup> ve 2860 cm<sup>-1</sup>deki titreşim bandları sırasıyla yapıdaki aromatik C-H ve alifatik C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1636 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen band ise oksimler için spesifik olan C=N grubunun gerilmesinden ortaya çıkmıştır. 1600 cm<sup>-1</sup> ve 1400 cm<sup>-1</sup>deki titreşim bandları yapıdaki aromatik C=C gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1158 cm<sup>-1</sup>'deki absorpsiyon bandı C-N titreşiminden, 950 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan absorpsiyon bandı ise N-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Komplekslerinin FT-IR spektrumunda, Şekil 3-5'teki yapıyı destekleyen titreşim bandları mevcuttur.  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  kompleksleri için gözlenen N-H gerilme frekansları sırasıyla 3313, 3300, 3370  $\text{cm}^{-1}$ 'dir ve bu değerler serbest ligandın N-H gerilme bandı (3397  $\text{cm}^{-1}$ ) ile karşılaştırıldığında düşük frekanslara kaydığı gözlenmektedir. Oksim grubunun metal iyonuna koordine olduğunda N-H bağının zayıflamasına neden olduğu düşünülmüştür. Ayrıca  $\text{Cu}^{2+}$  kompleksi için gözlenen N-H gerilme frekansındaki kaymanın diğer komplekslere göre daha az olması -NH grubunun metale doğrudan koordine olduğunu göstermektedir [16]. Komplekslerde yine sırasıyla 3148, 3200, 3180  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen geniş bandlar yapılarında bulunan -OH veya  $\text{H}_2\text{O}$  guruplarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Tüm komplekslerde 3040  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilme bandları ve 2837-2980  $\text{cm}^{-1}$  aralığında alifatik C-H gerilmeleri gözlenmiştir. Oksim ve piridin için spesifik olan C=N grubunun gerilmesinden ortaya çıkan pikler toplamı sırasıyla  $\text{Co}^{2+}$  için 1680,  $\text{Ni}^{2+}$  için 1686,  $\text{Cu}^{2+}$  için 1650  $\text{cm}^{-1}$ 'dir. Komplekslerde C=N gurubu gerilme frekanslarının  $\text{H}_2\text{L}$ 'ye (1636  $\text{cm}^{-1}$ ) göre yüksek değerlere kayması, ligandın metale koordinasyonunun C=N grubu üzerinden olduğunu veya  $\text{Cu}^{2+}$  kompleksinde olduğu gibi hem C=N, hem de piridin üzerinden olduğunu göstermektedir [16, 17]. C-N ve N-O guruplarına ait gerilme pikleri  $\text{Co}^{2+}$  kompleksi için sırasıyla 1160 ve 973  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$  kompleksi için sırasıyla 1140 ve 988  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$  kompleksi için sırasıyla 1152 ve 970  $\text{cm}^{-1}$  olmuştur. Tüm komplekslerde 565-570  $\text{cm}^{-1}$  aralığında zayıf M-N ve 450-477  $\text{cm}^{-1}$  aralığında zayıf M-O pikleri gözlenmiştir.

$\text{H}_2\text{L}$  ligandının ve  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  komplekslerinin deneysel olarak bulunan elementel analiz ve ICP-OES değerleri ile Şekil 1, 3-5'de verilen maddelerin yapıları için hesaplanan teorik değerler Çizelge 3'de verilmiştir. Deneysel olarak elde edilen değerler ile teorik değerler uyum içerisindedir. ICP-OES ve elementel analiz sonuçlarına göre metal-ligand kompleks bileşiğinde ligand-metal oranı Co kompleksinde 1:1, nikel kompleksinde 2:1 ve bakır kompleksinde 2:3 olduğu bulunmuştur.

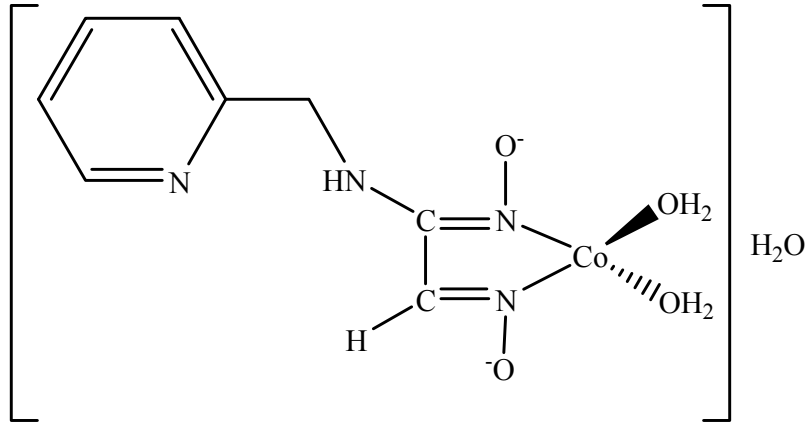
$\text{H}_2\text{L}$  ligandının  $\text{DMSO-d}_6$  içerisinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Çizelge 4); 6,3 ppm'de gözlenen 1H'lik triplet [ $^3\text{J}_{\text{H}_1-\text{H}_2} = 6,7$  Hz] pikinin ortaya çıkması yapıdaki -NH grubundan kaynaklanmaktadır ( $\text{H}_1$ ). 2H'lik 4,7 ppm'de gözlenen doublet [ $^3\text{J}_{\text{H}_2-\text{H}_1} = 6,34$  Hz] yapıdaki  $\text{CH}_2$  grubundan kaynaklanmaktadır ( $\text{H}_2$ ). 7,25 ppm'de gelen 2H'lik multipl aromatik halka protonlarından ( $\text{H}_3$  ve  $\text{H}_4$ ) meydana gelmektedir. 7,77 ppm'de gözlenen 1H'lik triplet-doublet [ $^3\text{J}_{\text{H}_5-\text{H}_4,6} = 7,70$  Hz] [ $^4\text{J}_{\text{H}_5-\text{H}_3} = 1,77$  Hz] aromatik halkadaki  $\text{H}_5$  protonundan ileri gelmektedir. Aromatik halkada N'e komşu olan hidrojen piki ( $\text{H}_6$ ) ise 1H'lik doublet-doublet [ $^3\text{J}_{\text{H}_6-\text{H}_5} = 7,43$  Hz] [ $^4\text{J}_{\text{H}_6-\text{H}_4} = 1,52$  Hz] olarak 8,5 ppm'de ortaya çıkar. 7,3 ppm'de ortaya çıkan 1H'lik singlet pik oksim grubu üzerindeki  $\text{H}_7$  hidrojenine aittir. 11,41 ve 11,84 ppm'lerde gelen 1H'lik singletler ise oksim grubunun protonlarından kaynaklanan piklerdir [18] ve ligandın *E,Z* geometrilisi olduğunu göstermektedir [12, 19].

$\text{H}_2\text{L}$  ligandının  $\text{DMSO-d}_6$  içerisinde alınan  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda ise (Çizelge 4); yapıda bulunan farklı çevrelere sahip sekiz değişik karbona ait piklerin tamamı mevcuttur. 48,28 ppm'deki pik benzen halkasına bağlı metil grubunun karbonundan ( $\text{C}_1$ ) kaynaklanmaktadır. Spektrumda 121-148 ppm aralığında gelen beş adet pik ise yapıdaki beş adet farklı kimyasal çevreye sahip aromatik karbondan ( $\text{C}_2-\text{C}_6$ ) ortaya çıkmaktadır. 149,09 ve 160,06 ppm'de gelen pikler ise yapıdaki oksim grubu karbonlarının ( $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_8$ ) varlığını göstermektedir ve bu pikler önerilen yapı ile uyum içindedir (Şekil 1).

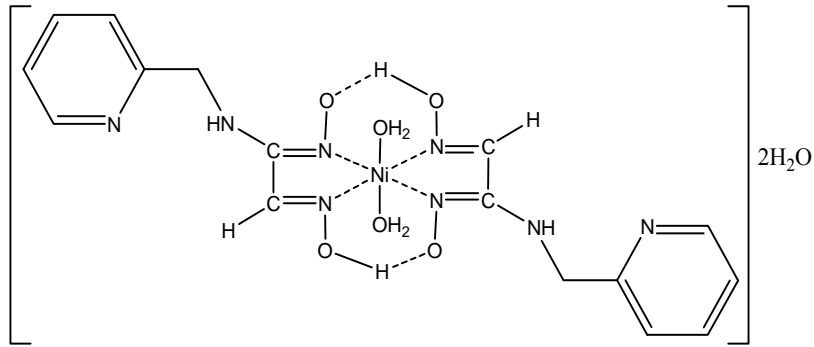
İletkenlik ölçümleri sonucunda metal komplekslerinin tümünün yaklaşık 2  $\mu\text{S/cm}$  değerinde olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar kompleks yapıların iyonik olmadığını göstermektedir [20].

Sentezlenen  $[\text{Co}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin manyetik duyarlılığı deneysel olarak 2,7 BM bulunmuştur. 2 elektron için hesaplanan manyetik duyarlılık değeri 2,82 BM'dir (Çizelge 5). Bu durumda  $\text{Co}^{2+}$ 'nin ( $d^7$ ) tetrahedral kompleks oluşturduğu söylenebilir. Bu da önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3). Sentezlenen  $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin manyetik duyarlılığı deneysel olarak 2,6 BM bulunmuştur. Bu sonuç,  $\text{Ni}^{2+}$  ( $d^8$ ) kompleksi için önerilen yapı ile uyumludur (Şekil 4). Sentezlenen  $[\text{Cu}(\text{Cu}(\text{L})(\text{CH}_3\text{COO}))_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin manyetik duyarlılığı deneysel olarak toplam 3,78 BM bulunmuştur. 3 elektron için hesaplanan manyetik duyarlılık toplam değeri 3,87 BM'dir (Çizelge 5). Buradan, üç  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu ( $d^9$ ), 2 ligand molekülü ile kompleks oluştururken her bir  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun üzerinde tek eşleşmemiş elektron taşıdığı söylenebilir (Şekil 5).

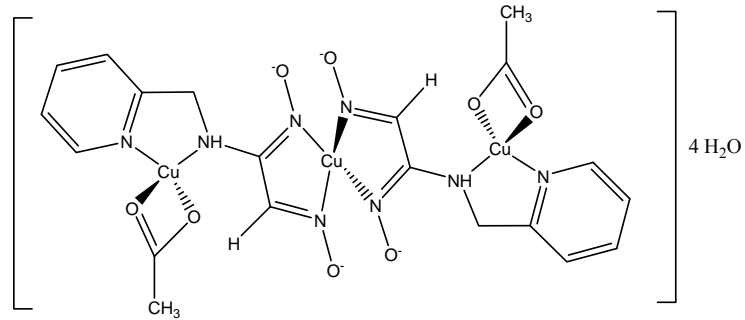
$^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , IR, ICP-OES, elementel analiz, manyetik duyarlılık ve iletkenlik analiz sonuçları kullanılarak yapılan tartışmalar sonucunda sentezlenen ligand ve metal kompleksleri yapıların şekil 1, 3-5'deki gibi önerilebileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 3 Kobalt-ligand kompleksinin yapısı



Şekil 4 Nikel-ligand kompleksinin yapısı



Şekil 5 Bakır-ligand kompleksinin yapısı

Bu çalışma, Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon'unca, 2007/2 numaralı proje olarak desteklenmiştir. Bu katkılarından dolayı Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür ederiz.

## 5. KAYNAKÇA

- [1] Pursell, G. and Kotz, J.C., Inorganic Chemistry, W.B. Saunders Co., Philadelphia, (1977).
- [2] Chakravorty, A., "Structural Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes", *Coordin. Chem. Rev.*, 13: 1-46 (1974).
- [3] Schrauzer, G.N. and Kohnle, J., "Coenzym B<sub>12</sub>-Modelle", *Chem. Ber.*, 97: 3056-3064 (1964).
- [4] WHO, "Metal Complexes May Be Better Anticancer Drugs", *Chem. Eng. News*, 36 (1982).
- [5] Shridhar, D.R., Sastry, R., Bansal, D.P., Rao, P., Singh, P.P., Tripathi, R.M., Seshaein Rao, C, Junnatkar, A.Y. and Thoraas, G.P., "Synthesis And Pharmacology of Some New Oxime Ethers and Alkanoic Acid-Derivatives Derived from 6-Acetyl-2H-1,4-Benzoxazin-3(4H)-Ones and 6-Acetyl-2H-1,4-Benzothiazin-3(4H)-Ones", *Indian J. Chem.*, 22 (12): 1236-1242 (1983).
- [6] Kaya, M., Yenikaya, C., Çolak, A.T. and Çolak, F., "Synthesis, Spectral, Thermal and Biological Studies of Co(III) and Binuclear Ni(II) Complexes with a Novel Amine-Imine-Oxime Ligand" *Russian J. Gen. Chem.*, 78 (9): 1808-1815 (2008).
- [7] Karljickovic-Rajic, K., Stankovic, B. and Granov, A., "Spectrophotometric investigation of complex formation of an oxime PAM-4Cl with palladium(II) and its analytical application", *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 8: 735-738 (1990).
- [8] Szymanowski, J. and Prochaska, K., "Interfacial Activity of Model 2-Hydroxy-5-Alkylbenzophenoneoximes and Their Intermediates", *J. Colloid. Interf. Sci.*, 123 (2): 456-465 (1988).
- [9] Mohr, B., Enkelmann, V. and Wegner, G., "Synthesis and Mesomorphism of Octaalkyl-Substituted Phenanthrene-9,10-dionedioximato Complexes with Nickel, Palladium and Platinum", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 281: 215-228 (1996).
- [10] Ohta, K., Hasebe, H., Moriya, M., Fujimoto, T. and Yamamoto, I., "Thermochromism and Solvatochromism of Bis[1,2-di-(3,4-di-n-alkoxyphenyl)- ethanedione dioximato]nickel(II) Complexes", *J. Mater. Chem.*, 1 (5): 831-834 (1991).
- [11] Oguchi, K., Sanuik, K. and Ogata, N., "Relationship between electron sensitivity and chemical structures of polymers as electron beam resist. VII: Electron sensitivity of vinyl polymers containing pendant 1,3-dioxolan groups", *Polym. Eng. Sci.*, 30 (8): 449-452 (1990).
- [12] Özek, A., Büyükgüngör, O., İlkimen, H. and Yenikaya, C. "(1Z,2E)-2-(Hydroxyimino)-N-p-tolylacetamide oxime", *Acta Crystallogr. E*, 63 (12): o4738-o4738 (2007).
- [13] Panja, P.K., Bala, S. and Pal, C, "Infrared Spectroscopic Studies of Dimethylglyoxime Chelates of Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) and Pt(II)", *J. Mol. Struct.*, 249: 277-283 (1991)
- [14] Souaya, E.R., Hanna, W.G., Ismail, E.H. and Milad, N.E., "Studies On Some Acid Divalent-Metal Nitrilotriacetate Complexes.", *Molecules*, 5: 1121-1129 (2000).
- [15] Ucan, H. and Karatas, I., "Synthesis of 6 New Substituted Aminomethylglyoximes and Some of Their Transition-Metal Complexes", *Synt. React. Inorg. M.*, 23: 1781-1791 (1993).
- [16] Hatzidimitiou, A.G and Uddin, M. "The Crystal and Molecular Structure of [bis(aquo)-bis(2-(methylamino)pyridine)copper(II)] dichloride", *Polyhedron* 16 (10): 1651-1654 (1997).
- [17] Serratos, J.M., "Infrared Study of Benzonitrile (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CN)-Mont-The Montmorillonite Complexes", *Am. Mineral.*, 53: 1244-1251 (1968).
- [18] Kleinspehn, G.G., Jung, J.A and Studniarz, S.A., "Chemical shift of the hydroxyl proton of oximes in dimethyl sulfoxide" *J. Org. Chem.*, 32: 460-462 (1967).
- [19] Petersen, B.S. and Larsen, E., "Anti-Amphi and Cis-Trans Isomerisms in Some Bis(dioximato)nickel(II) complexes", *Acta. Chem. Scand.* 27, (9): 3291-3301 (1973).
- [20] Geary, W.J. "The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterization of Coordination Compounds", *Coordin. Chem. Rev.*, 7: 81-122 (1971).