T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AZACROWN SÜBSTİTÜE YENİ *vic*-DİOKSİM LİGANDLARI İLE GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Pervin DEVECİ

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalını

Şubat-2011
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Pervin DEVECİ

ÖZET

DOKTORA TEZİ

AZACROWN SÜBSTİTÜE YENİ *vic*-DİOKSİM LİGANDLARI İLE GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Pervin DEVECİ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Emine ÖZCAN
2.Danışman: Prof.Dr. Zeynel KILIÇ

2011, 231 Sayfa

Jüri
Prof.Dr. Emine ÖZCAN
Prof.Dr. Zeynel KILIÇ
Prof.Dr. H.İsmet UÇAN
Doç.Dr. Mustafa HAYVALI
Doç.Dr. Zafer YAZICIGİL

Bu çalışmada *anti*-klorogloksim ve *anti*-klorofenilglioksimin N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 ile reaksiyonu sonucu *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim ve *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim ligandları ile bu ligandların Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin karakterizasyonları FT-IR, Uv-vis, 1D NMR (^{1}H, ^{13}C, DEPT), 2D NMR (HMBC, HETCOR) ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile yapılmıştır. Azacrown bileşiklerinin analitik kimyadaki önemi nedeniyle tez kapsamında sentezlenen bazı azacrown türü bileşiklerin camsı karbon (GC) yüzeyine modifikasyon özellikleride incelenmiştir. Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri (CV), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve yansıtmalı absorbsiyon infrared spektroskopsi (RAIRS) teknikleri ile yapılmıştır. Modifikasyon sonucu elde edilen nanofilm kalınlıkları da elipsometri tekniği kullanılarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: azacrown eter, geçiş metal kompleksi, modifikasyon, *vic*-dioksim, yüzey karakterizasyonu.

ABSTRACT

Ph.D THESIS

SYNTHESIS OF AZACROWN SUBSTITUE NEW *vic*-DIOXIME LIGANDS AND THEIR TRANSITION METAL COMPLEXES AND INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

Pervin DEVECİ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY

Advisor: Prof. Dr. Emine ÖZCAN
Advisor: Prof.Dr. Zeynel KILIÇ

2011, 231 Pages

Jury
Prof.Dr. Emine ÖZCAN
Prof.Dr. Zeynel KILIÇ
Prof.Dr. H.İsmet UÇAN
Assoc.Prof.Dr. Mustafa HAYVALI
Assoc.Prof.Dr. Zafer YAZICIGİL

In this study *anti*-N-(4-aminophenyl)aza-15-crown-5 glyoxime and *anti*-N-(4-aminophenyl)aza-15-crown-5 phenylglyoxime were prepared via the reaction of *anti*-chloroglyoxime and *anti*-chlorophenylglyoxime with N-(4-aminophenyl)aza-15-crown-5. The Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) complexes of these ligands were also prepared. The characterization of the newly formed compounds was done by elemental analysis, FT-IR,Uv-vis, 1D NMR (^{1}H, ^{13}C, DEPT), 2D NMR (HMBC, HETCOR) and ESI mass-spectrometry.And due to the importance of azacrown compounds in the field of analytical chemistry, azacrown derivatives on the glassy carbon (GC) surface has been investigated to get new insight into the modification area. The modification of these molecules onto the glassy carbon surface was verified by cyclic voltammetry (CV), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and reflection-absorption infrared spectroscopy (RAIRS). The thicknesses of the nanofilms were determined by ellipsometry

Keywords: azacrown ether, modification, surface characterization, transition metal complex, *vic*-dioxime.

ÖNSÖZ

Doktora çalışmamın yönetimini üstlenen ve çalışmalarımın her safhasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Emine ÖZCAN ve Sayın Prof.Dr. Zeynel KILIÇ'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Elektroanalitik kimya alanındaki bilgi birikimi ile bu çalışmanın analitik yönünü geliştirmemde en büyük desteği gördüğüm, doktora çalışmalarım süresince laboratuarını bana sonuna kadar açan, her konuda yönlendirici, teşvik edici sayın hocam, Prof. Dr. Ali Osman Solak ve çalışma arkadaşlarına sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince bana çalışma ortamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Prof.Dr. İbrahim KARATAŞ başta olmak üzere Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Elemanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalarımda bana bilgi ve önerileriyle destek olan değerli arkadaşım Arş. Gör. Bilge TANER'e sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca hayatımın her aşamasında maddi manevi destekleriyle her zaman yanımda olan aileme çok teşekkür ederim.

Pervin DEVECİ
KONYA-2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Oksimler ve Özellikleri 1
1.1.1. Oksimlerin adlandırılması 1
1.1.2. Oksimlerde geometrik izomeri 1
1.1.3. Oksimlerin genel özellikleri 4
1.2. Oksimlerin Eldesi 5
1.2.1. Aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonundan 5
1.2.2. Primer aminlerin yükseltgenmesinden 5
1.2.3. Nitrosolama metodu ile 5
1.2.4. Kloral hidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan 6
1.2.5. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla 6
1.3. Oksimlerin Reaksiyonları 7
1.3.1. Oksimlere ısı ve ışık etkisi 7
1.3.2. Oksimlere asitlerin etkisi 7
1.3.3. Beckmann çevrimi reaksiyonu 7
1.3.4. Oksimlerin indirgenmesi 8
1.3.5. Oksimlerin yükseltgenmesi 8
1.4. Oksimlerin Ligand ve Kompleksleri 9
1.4.1. Monooksimler 11
1.4.2. Dioksimler 13
1.5. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri 15
1.5.1. Ultraviyole visible spektrumları 15
1.5.2. İnfrared spektrumları 16
1.5.3. ^{1}H NMR spektrumları 16
1.5.4. ^{13}C NMR özellikleri 17
1.6. Polieterler 18
1.6.1. Düz zincirli polieterler 18
1.6.2. Halkalı (makrosiklik) polieterler 19
1.7. Polieterlerin Adlandırılması 20
1.8. N-Fenilazacrown Eter Türevlerinin Sentez Yöntemleri 21
1.9. Elektroanalitik Kimya 26
1.9.1. Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği 28
1.9.2 Kronoamperometri (CA) tekniği 30
1.9.3. Kronokulometri (CC) tekniği 31
1.10. Modifiye Elektrotlar 32
1.10.1. Yüzey modifikasyon yöntemleri 33
1.11. Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu 37
1.11.1. Elektrokimyasal yöntemlerle karakterizasyon 38
1.11.2. Spektroskopik yöntemlerle karakterizasyon 40

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 43

3. MATERYAL VE METOT 51

3.1.Materyal 51
3.1.1. Kullanılan cihazlar 51
3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler 53
3.2. Metod 54
3.2.1. Çıkış maddelerinin sentez yöntemi 54
3.2.2. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim (L_1) 56
3.2.3. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) kompleksleri; 56
3.2.4. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim (L_2) 58
3.2.5. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II),Zn(II)komplesleri 58
3.2.6. Yüzey modifikasyon çalışmaları 60
3.2.7. *vic*-dioksim ligandları ve komplekslerinin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi 63

4. DENEYSEL BÖLÜM 64

4.1. *anti*-Klorogliksim Sentezi 64
4.1.1. *amphi*-klorogliksim (1) 64
4.1.2. *anti*-klorogliksim (2) 64
4.2. *anti*-Klorofenilglioksim Sentezi 65
4.2.1. İsonitroasetofenon (3) 65
4.2.2. Fenilglioksim (4) 65
4.2.3. *anti*-Klorofenilglioksim (5) 66
4.3. N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 sentezi 66
4.3.1. Trietilenglikol ditosilat (6) 66
4.3.2. N-fenilaza-15-crown-5 sodyum perklorat monohidrat kompleksi (7) 67
4.3.3. N-fenilaza-15-crown-5 (8) 67
4.3.4. N-(4-nitrozofenil)aza-15-crown-5 (9) 67
4.3.5. N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 (10) 68
4.4. N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 (15) 68
4.4.1. Tetraetilenglikol ditosilat (11) 68
4.4.2. N-fenilaza-18-crown-6 sodyum perklorat monohidrat kompleksi (12) 69
4.4.3. N-fenilaza-18-crown-6 (13) 69
4.4.4. N-(4-nitrozofenil)aza-18-crown-6 (14) 69
4.4.5. N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 (15) 70
4.5. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 Glioksim Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi 70
4.5.1. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim (L_1) 70
4.5.2. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Ni(II) kompleksi (NiL_1) 71
4.5.3. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Cu(II) kompleksi (CuL_1) 71
4.5.4. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Co(II) kompleksi (CoL_1) 71
4.5.5. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Cd(II) kompleksi (CdL_1) 72
4.5.6 *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Zn(II) kompleksi (ZnL_1) 72

4.6. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 Fenilglioksim Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi....72
4.6.1. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim (L_2)....73
4.6.2. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Ni(II) kompleksi (NiL_2) 73
4.6.3. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Cu(II) kompleksi (CuL_2) 73
4.6.4. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Co(II) kompleksi (CoL_2) 74
4.6.5. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Cd(II) kompleksi (CdL_2) 74
4.6.6. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Zn(II) kompleksi (ZnL_2) 74
4.7. Yüzey Modifikasyon Çalışmaları....75
4.7.1. Modifiye yüzeylerin hazırlanması....75
4.7.2. Yüzeylerin spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonları....77
4.8. *vic*-Dioksim Ligandları ve Komplekslerinin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi....78
4.8.1. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim (L_1)....78
4.8.2. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Ni(II) kompleksi....79
4.8.3. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Cu(II) kompleksi....79
4.8.4. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Co(II) kompleksi....79
4.8.5. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Cd(II) kompleksi....79
4.8.6. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Zn(II) kompleksi....80
4.8.7. anti-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim (L_2)....80
4.8.8. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Ni(II) kompleksi....80
4.8.9. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Cu(II) kompleksi....80
4.8.10. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Co(II) kompleksi....81
4.8.11. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Cd(II) kompleksi....81
4.8.12. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Zn(II) kompleksi....81

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER....82

5.1. Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi Sonuçları....82
5.2. Spektral Analiz Yorumları....83
5.2.1. FTIR spektrumları ile ilgili yorumlar....83
5.2.2. ^{1}H NMR spektrumu ile ilgili yorumlar....92
5.2.3. ^{13}C NMR spektrumu ile ilgili yorumlar....100
5.2.4. DEPT spektrumu ile ilgili yorumlar....104
5.2.5. HMBC spektrumu ile ilgili yorumlar....108
5.2.6. HETCOR spektrumu ile ilgili yorumlar....112
5.2.7. Kütle spektrumu ile ilgili yorumlar....116
5.2.8. UV-vis spektrumu ile ilgili yorumlar....139
5.3. Yüzey Modifikasyon Çalışmaları....141
5.3.1. N-fenilaza-15-crown-5 sodyum perklorat monohidrat kompleksi-camsı karbon (7-GC) ve N-fenilaza-18-crown-6 sodyum perklorat kompleksi-camsı karbon (12-GC) yüzeylerinin hazırlanması elektrokimyasal ve spektrokimyasal karakterizasyonu....141
5.3.2. N-fenilaza-15-crown-5-camsı karbon (8-GC) ve N-fenilaza-18-crown-6-camsı karbon (13-GC) yüzeyleri....150

5.3.3. N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5-camsı karbon (10-GC) ve N-(4 aminofenil) aza-18-crown-6-camsı karbon (15-GC) yüzeyleri.....157
5.4. *vic*-Dioksim Ligandları ve Komplekslerinin Elektrokimyasal Çalışmaları.....166
5.4.1. N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim ligandı ve Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) kompleksleri.....166
5.4.2. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenil glioksim ligandı ve Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) kompleksleri.....170

EKLER.....185

EK-1 IR Spektrumları.....185
EK-2 ^{1}H NMR Spektrumları.....207
EK-3 ^{13}C NMR Spektrumları.....223

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

1	*amphi*-kloroglioksim
2	*anti*-kloroglioksim
3	isonitrozoasetofenon
4	fenilglioksim
5	*anti*-klorofenilglioksim
6	Trietilenglikol ditosilat
7	N-fenilaza-15-crown-5 sodyum perklorat monohidrat kompleksi
8	N-fenilaza-15-crown-5
9	N-(4-nitrozofenil)aza-15-crown-5
10	N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5
11	Tetraetilenglikol ditosilat
12	N-fenilaza-18-crown-6 sodyum perklorat monohidrat kompleksi
13	N-fenilaza-18-crown-6
14	N-(4-nitrozofenil)aza-18-crown-6
15	N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6
L_1	*anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim
NiL_1	*anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Ni(II) kompleksi
CuL_1	*anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Cu(II) kompleksi
CoL_1	*anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Co(II) kompleksi
CdL_1	*anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Cd(II) kompleksi
ZnL_1	*anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Zn(II) kompleksi
L_2	*anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim
NiL_2	*anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Ni(II) kompleksi
CuL_2	*anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Cu(II) kompleksi
CoL_2	*anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Co(II) kompleksi
CdL_2	*anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Cd(II) kompleksi
ZnL_2	*anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Zn(II) kompleksi
7-GC	N-fenilaza-15-crown-5 sodyum perklorat monohidrat kompleksi-Camsı karbon
8-GC	N-fenilaza-15-crown-5-Camsı karbon
10-GC	N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5-Camsı karbon
12-GC	N-fenilaza-15-crown-5 sodyum perklorat monohidrat kompleksi-Camsı karbon
13-GC	N-fenilaza-18-crown-6-Camsı karbon
15-GC	N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6-Camsı karbon

Kısaltmalar

CA	Kronoamperometri
CC	Kronokulometri
CV	Dönüşümlü voltametri
GC	Camsı karbon
LB	Langmuir-Blodgett
pH	Hidrojen iyonu derişiminin eksi logaritması
pKa	Asidik ayrıştırma sabitinin eksi logaritması
SAM	Kendiliğinden düzenlenmiş tek tabakalar
TBATFB	Tetrabutilamonyumtetrafloroborat
XPS	X-Işını foto elektron spektroskopisi
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
ACN	Asetonitril
THF	Tetrahidrofuran
MeOH	Metanol
HETCOR	Heteronükleer korrelasyon spektroskopisi
Uv-vis	Ultraviyole visible spektroskopisi
IR	Infrared spektroskopisi
RAIRS	Yansıtmalı absorpsiyon spektroskopisi

1. GİRİŞ

Günümüzde doğal olarak sentezlenen ve biyolojik bakımdan büyük öneme sahip pek çok koordinasyon bileşikleri mevcuttur. Koordinasyon bileşiklerinin; biyokimya, ilaç kimyası ve boyar maddeler gibi pek çok alanda kullanılması bu bileşiklerin önemini gün geçtikçe daha da arttırmaktadır. Koordinasyon bileşiklerinin öneminin artması, önemli biyolojik sistemlerin birer koordinasyon bileşiği olmasıyla da bağlantılıdır. Yaşamın devamı için gerekli olan oksijeni akciğerlerden dokulara ve karbondioksiti de akciğerlere taşıyan, kandaki hemoglobinin hemin prostetik grubu; demirin pirol sistemine bağlanarak oluşturduğu şelat bileşiğidir. Bitkilerin yeşil piğmenti olan ve fotosentez olayını katalizleyen klorofil de bir mağnezyum pirol şelatıdır. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemleri ile meydana getirdikleri kompleksler biyolojik katalizörler yani enzimlerdir. Bu katalizörler bazen canlı için çok tehlikeli olabilecek olayları başlatırlar. Bu reaksiyonlar biyolojik bünyedeki hücre büyüme hızını değiştirerek günümüzde kanser olarak adlandırılan hastalıklara yol açar. Koordinasyon kimyası bu tür reaksiyonlara sebep olabilecek komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına ışık tutar.

Birer koordinasyon bileşiği olan *vic*-dioksim kompleksleri; koordinasyon bileşikleri içinde ayrı bir öneme sahiptir. 1905 yılında L. Tschugaeff, dimetilglioksimin Ni(II) iyonları ile verdiği reaksiyonları inceleyerek oksim kompleksleri konusundaki çalışmaları başlatmıştır (Smith 1966). Biyolojik mekanizmalarda önemli rol oynayan B_{12} vitamini ve B_{12} koenzimlerinin yapısını açıklamakta model bileşik olarak kobalt atomu, kompleks yapıcı bileşik olarak da dimetilglioksimin kullanılmış olması, bazı *vic*-dioksim komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması, oksim bileşiklerinin metalleri bağlama özelliğinden dolayı, metallerin ekstraksiyonu ve tayininde kullanılabilirliği *vic*-dioksim bileşikleri ve kompleksleri üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur. Bir çok hidroksioksim (Akiba ve Freisher 1982; Calligaro ve ark., 1983; Gupta ve ark., 2006; Dutta ve ark., 2009) ve dioksim bileşiği (Kuse ve ark., 1974) bu amaçlarla kullanılmıştır.

Makrosiklik bileşikler arasında azacrown eter bileşikleri oldukça önemli bir yere sahiptir. Günümüzde azacrown eter bileşikleri; organik sentez, kataliz (Gromov

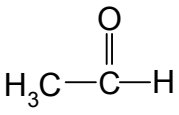
ve ark., 2005; Krishnamohan Sharma ve Clearfield, 2000), floroiyonofor (Pearson ve Hwang, 2001; Chen ve Huang, 2002), reseptör, (Kirkovits ve ark., 2002; Delavaux-Nicot ve ark., 2007), mebran sensör (Ushakov ve ark., 2008; Ganjali ve ark., 2006), sıvı kristal (Chebun'kova ve ark., 2005) ve ekstraksiyon (Costero ve ark., 2004) çalışmaları gibi pek çok alanda geniş uygulama alanı bulmaktadır.

Bu güne kadar yapısında sübstitüe azacrown eter grubu bulunduran pek çok oksim türevi sentezlenmiştir. Bu bileşikler, yapılarındaki uygun farmakor gruplara göre özellikle sağlık alanında çok geniş bir uygulama alanı bulmuşlardır (Musilova ve ark., 2009). Bu gün piyasada oksim veya oksim eter grubu taşıyan pek çok ilaç mevcuttur. Penisilin türevi olan aztreonam, sefalosporin yapısında bulunan sefotaksim, sefuroksim, anti depresan fluvoksamin bunlardan bazılarıdır (Karakurt, 1997; Mokhir ve ark., 2004). Ezcacılıkta kullanımının yanı sıra böcek ve tarım ilacı yapımında, yakıt sanayisinde yakıtların oktan miktarlarının arttırılmasında, tekstilde deri ve dokuma sanayinde yumaşaklığı ve su geçirmeme özelliği sağlamada; kozmetik sanayinde parfümeride; elektronik alanlarda, potansiyometrik titrasyonlarda ve metal ekstraksiyonunda ve diğer bir çok alanlarda hem son ürün, hem de ara ürün olarak kullanılmaktadır (Kesimli ve ark., 2005; Ocak ve ark., 2009).

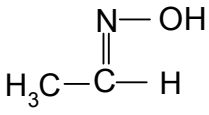
1.1. Oksimler ve Özellikleri

1.1.1. Oksimlerin adlandırılması

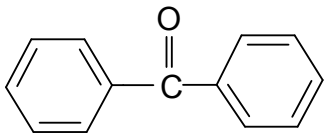
Oksimler; basitçe aldehitlerin ve ketonların hidroksilaminle oluşturdukları bir kondenzasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Oksim kelimesi genel bir isimlendirmedir. Aldehitlerden ve ketonlardan meydana gelen oksimler isimlendirilirken; aldehitlerin ve ketonların adlarının sonuna oksim kelimesi eklenir; asetaldoksim, benzofenonoksim, v.b. gibi. Bugün ana grup keton veya aldehit olmak kaydıyla oksimler, "hidroksiimino" eki ile de adlandırılmaktadırlar (Chakravorty 1974).



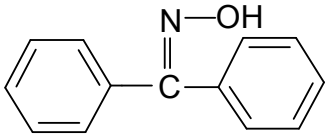
Asetaldehit



Asetaldoksim (Hidroksiiminoasetaldehit)



Benzofenon



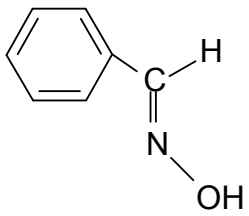
Benzofenonoksim(Hidroksiiminobenzofenon)

Şekil 1.1. Bazı oksim bileşiklerinin adlandırılması

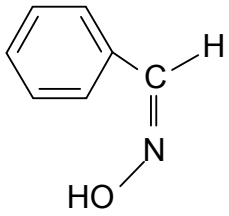
1.1.2. Oksimlerde geometrik izomeri

Oksimlerde (–C=N–) bağının varlığında karbon atomuna R ve R'(R ve R';alkil, aril,v.b.) gibi farklı iki grup bağlıysa geometrik izomeri mümkündür ve genellikle, *syn*-, *amphi*- ve *anti*- ön ekleriyle gösterilir (Smith 1966).

Asimetrik aldehit veya ketonlardan meydana gelen oksimlerin ayırt edilmesi gerekir (Moller 1966). Aldoksimlerde hidrojen ve hidroksilin aynı tarafta olması durumunda *syn*- öneki kullanılır, *anti*- öneki ise hidrojen ve hidroksilin ters tarafta olması durumunda kullanılır.



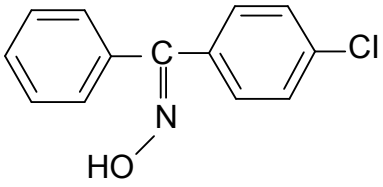
syn-benzaldoksim



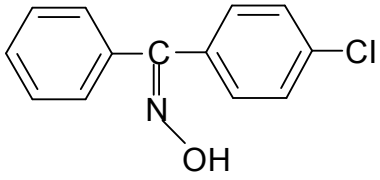
anti-benzaldoksim

Şekil 1.2. Basit aldoksimlerin geometrik izomerleri

Asimetrik ketonlar ile ketoksim grupları bulunan oksimlerde, bu ekler referans olarak alınan sübstitüentin yerine göre seçilir.



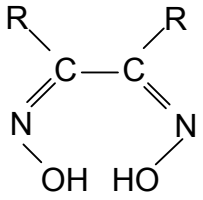
syn-fenil-p-klorofenil ketoksim
veya
anti-p-klorofenilfenil ketoksim



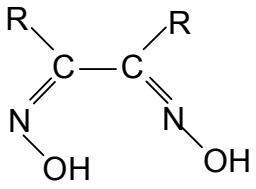
anti-fenil-p-klorofenil ketoksim
veya
syn-p-klorofenilfenil ketoksim

Şekil 1.3. Ketoksimlerde geometrik izomeri

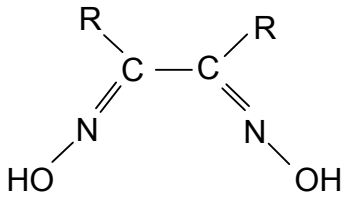
vic-Dioksimlerde ise bu ekler –OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak kullanılır.



syn-



amphi-

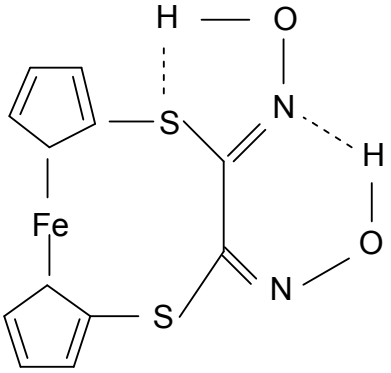


anti-

Şekil 1.4. *vic*-Dioksimlerde geometrik izomeri

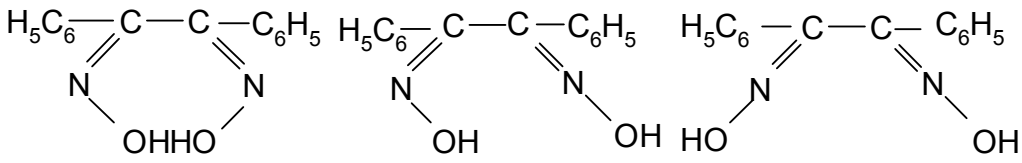
Birbirlerine dönüşüm enerjileri farkı, yapıya bağlı olarak çoğunlukla az olduğundan, bu formları (*syn-, anti-, ve amphi-*,) ayrı ayrı izole etmek güç, ancak, bazılarını ayırmak mümkün olmaktadır. Nitekim, bu güne kadar yapılan çalışmalarda elde edilen yeni *vic*-dioksim türevlerinden ancak pek azında yalnız *anti*- ve *amphi*-formunu ayırmak ve spektroskopik olarak karakterize etmek mümkün olmuştur. Çeşitli makrosiklik halka ihtiva eden çok sayıdaki *vic*-dioksim bileşiklerinde, genellikle en

kararlı olan *anti*- formu izole edilebilmiştir. Diğer taraftan ditioferrosenopen grubu ihtiva eden *vic*-dioksimlerde, azot üzerinden hidrojen köprüsünün oluşması suretiyle altılı bir halkanın oluşması, *amphi*- formunu daha kararlı kıldığından, büyük oranda bu form ele geçerken eser miktarda *anti*- formuna rastlanmıştır (Ertaş ve ark., 1987). Nitekim bu bileşiğin *anti*-formunun ^{1}H NMR spektrumunda, ferrosen halkalarının karakteristik bandlarının yanında D_2O ile kaybolan 13,28 ppm'deki (–OH) protonu, *amphi*- ve *syn*- formlarına nazaran daha aşağı alanda rezonans olmaktadır (Ertaş ve ark., 1987; Gök ve Bekaroğlu, 1981).



Şekil 1.5. 1,4 Ditio-2,3-bis(hidroksiimino)[4](1,1')ferrosenopen'in *amphi*- formu

Genellikle oksim konfigürasyonlarında *anti*- formu, *amphi*- formuna nazaran daha düşük enerjili, yani daha kararlıdır. Aynı zamanda *anti*- formlarının erime noktası, *amphi*- ve *syn*- formlarına nazaran daha yüksektir (Ertaş ve ark., 1987; Gök ve Bekaroğlu, 1981).



syn-benzildioksim
e.n: 206 ^{0}C

amphi-benzildioksim
e.n: 166 ^{0}C

anti-benzildioksim
e.n: 238 ^{0}C

Şekil 1.6. Bazı oksimlerin geometrik izomerlerinin erime noktaları

1.1.3. Oksimlerin genel özellikleri

Oksimler; genellikle renksiz, orta derecelerde eriyen maddeler olup, suda az çözünürler. Oksimler taşıdıkları –C=N– grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil –OH grubundan dolayı da zayıf asidik karakterde olan amfoter maddelerdir (Chakravorty, 1974).

Amid oksimlerde, -R gruplarından birinin yerini –NH grubu aldığından molekülün bazikliği hafifçe artmasına rağmen, bu oksimlerde amfoterdir (Gök ve Bekaroğlu, 1981).

Oksimler, zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH'te çözünür ve CO_2 ile çökerler. Basit oksimlerin pK_a'ları 10,00-13,00 değerleri arasındadır (Hüseyinzade ve İrez, 1990).

Çizelge 1.1. Bazı monooksimlerin sulu ortamdaki pK_a değerleri

Oksim	pKa
Asetonoksim	12,42
3-pentanonoksim	12,60
Asetaldehitoksim	12,30

Bunun yanında, oksimler yapılarındaki –C=N– gruplarının bazik karakterli oluşu nedeniyle, konsantre mineral asitlerde çözünürler, fakat su ile seyreltildiklerinde çökerler. Böylece maddelerin hidroklorür tuzlarının kristalleri elde edilir.

Diklorogliоksimler dışında diğer dioksim bileşiklerinin organik çözücülerde üç ay gibi uzun bir süre bozunmadan kalabildikleri belirlenmiştir. Benzaldehit oksim ve bir çok sübstitüe benzaldehit oksimin sulu çözeltilerinde, *syn*- izomerlerinin *anti*-izomerlerden daha asidik oldukları *syn*- ve *anti*- benzaldehit oksimlerin pK_a değerlerinin sırası ile 10,68 ve 11,33 olduğu belirlenmiştir (Bordwell ve Ji, 1992).

vic-Dioksim bileşiklerinde –NOH gupları komşu karbonlara bağlı durumdadırlar. Yapıda bulunan α-keto gupları asit gücünü arttırdığı için, *vic*-dioksim kompleksleri, monooksim komplekslerine göre daha asidiktir. Bunların pK_a'ları 7,00-10,00 arasında değişir. Dioksimlerin sulu çözeltilerinin fark edilebilir derecede asidik olduğu bilinmektedir. Bazı *vic*-dioksimlerin sulu ortamdaki pK_a değerleri Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Bazı *vic*-dioksimlerin sulu ortamdaki pK_a değerleri

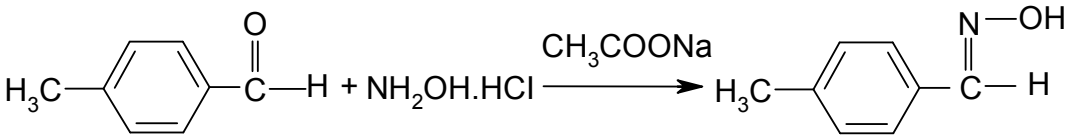
Oksim	pKa
Dihidroksiglioksim	6,81+0,02 8,66+0,05
Difenilglioksim	8,50+0,05
Glioksim	8,88+0,05
Difurilglioksim	9,51+0,02
Dimetilglioksim	10,14+0,03

1.2. Oksimlerin Eldesi

Oksimlerin bir çok elde edilme yolları vardır. Önemli olan bazı metodlar şunlardır;

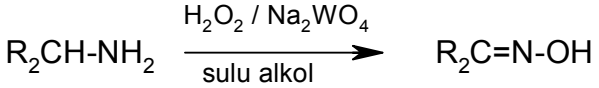
1.2.1. Aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonundan

Oksimler; aldehit ve ketonların, hidroksilamin ile alkollü ortamda, uygun pH ve sıcaklık şartlarındaki reaksiyonlarından elde edilebilmektedir (Erdik ve ark., 1987).



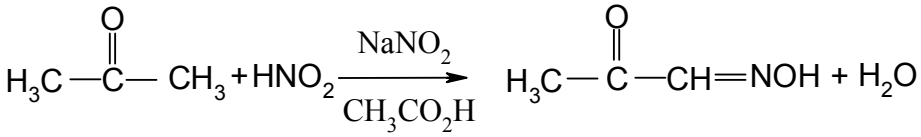
1.2.2. Primer aminlerin yükseltgenmesinden

Primer aminler, sodyum tungstad varlığında hidrojen peroksit ile yükseltgendiğinde oksimleri verir.



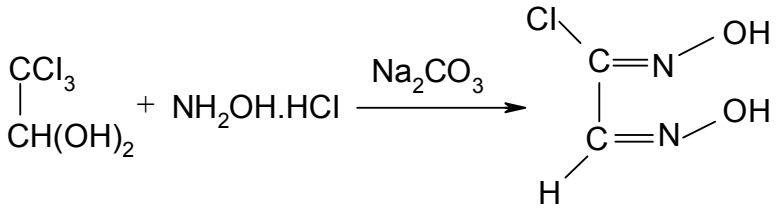
1.2.3. Nitrosolama metodu ile

Aktif metilen grubuna ihtiyaç duyar ve α-ketoksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur (Gök, 1981).



1.2.4. Kloral hidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan

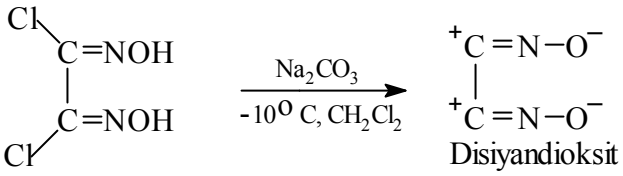
Bu metod kullanılarak *vic*-dioksimlerin önemli bir üyesi olan kloroglioksimler elde edilir (Britzinger ve Titzmann, 1952).



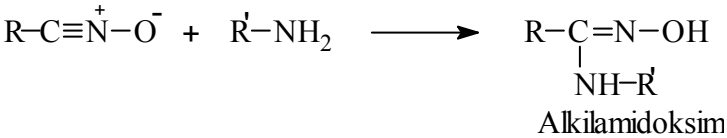
Kloral hidrat klorogliosim

1.2.5. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla

Dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı fakat tehlikeli bir yoldur. Disiyan-di-N-oksit; diklorogliosimin metilen klorür, kloroform, toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonunun 0 ^{0}C'nin altında Na_2CO_3 çözeltisi ilavesiyle elde edilir. Aminlere ve 1,2-diaminlere disiyan-di-N-oksit katılması ile sübstitüe amidoksimler elde edilmiştir (Grundman ve ark., 1965).



Disiyandioksit

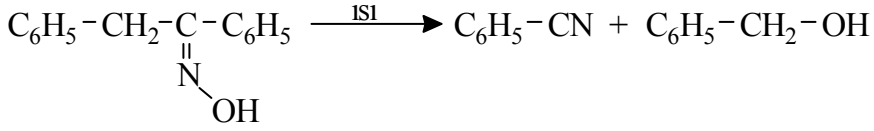


Alkilamidoksim

1.3. Oksimlerin Reaksiyonları

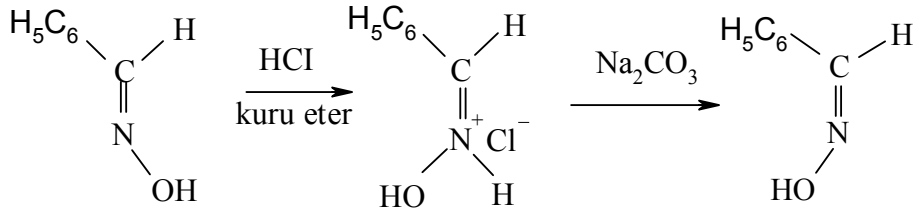
1.3.1. Oksimlere ısı ve ışık etkisi

Oksimler oldukça kararlı maddelerdir. Ancak, uzun süre ışık ve havadan korunmadıkları zaman bazı bozunmalar sonucunda ana karbonil bileşiği ve azotlu anorganik karışım maddeleri meydana gelebilir. Kuvvetli ısıtmada bozunmalara sebep olur. Benzofenonoksim ısı tesiriyle bozunduğunda; azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır (Smith, 1966). Alfa hidrojenler varlığında bozunma alkol ve nitrile ayrılma şeklinde olur.



1.3.2. Oksimlere asitlerin etkisi

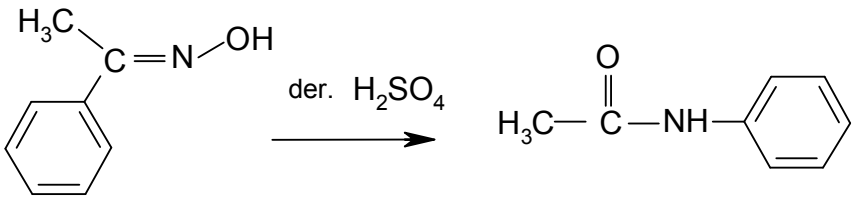
Oksimler, kuvvetli mineral asitlerle tuz oluştururlar ve farklı geometrik izomerizasyon tuz oluşumunu takip eder. *syn*- izomerleri HCl ile reaksiyona girerek *anti*- izomerlerini oluşturur.



1.3.3. Beckmann çevrimi reaksiyonu

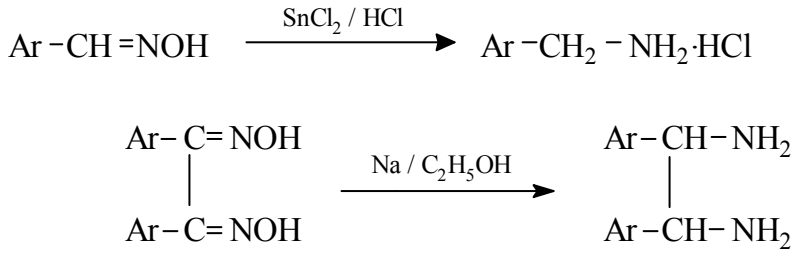
Oksimlerin, katalizlenmiş izomerizasyonu ile amide dönüşümüdür. Özellikle keto oksimler, sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitlerle veya fosfor pentaklorür, fosfor pentaoksit varlığında bir çevrilmeye uğrarlar. Alkil veya aril grubu azot atomu üzerine göç ederek, N-sübstitüe amidler meydana gelir. Örneğin,

asetofenonoksim derişik sülfürik asit beraberinde Beckmann çevrilmesine uğrayarak aset anilidi verir (Tüzün, 1999).



1.3.4. Oksimlerin indirgenmesi

Oksimler, çeşitli reaktiflerle, imin basamağından geçerek primer aminlere kadar indirgenebilirler. Eğer reaksiyon hızlı değilse, reaksiyon esnasında primer aminle imin arasında bir denge oluşarak sekonder amin oluşabilmektedir. Kalay klorür ve kuru HCl oksimleri yan reaksiyonlar oluşmaksızın imin hidroklorürlere kadar indirger. Raney Nikel ile indirgeme primer aminlere kadar olur. Çinko ile formik ve asetik asitler, nikel-alüminyum alaşımları, alkali ve eterli ortamdaki alüminyum amalgamı gibi reaktiflerle oksimler primer aminlere indirgenirler. Sodyum alkolat α-dioksimleri diaminlere kolayca indirger. Bazı hallerde katalitik hidrojenleme ile oksimler hidroksilaminlere indirgenebilirler. Fakat oksimleri hidroksilaminlere indirgemek için kullanılan genel yol bunların diboranlarla olan reaksiyonlarıdır. *vic*-Dioksimler de kolayca diaminlere indirgenebilir. Ketoksimler ise rutenyum karbonil kompleksi katalizörlüğünde ketiminlere indirgenirler.



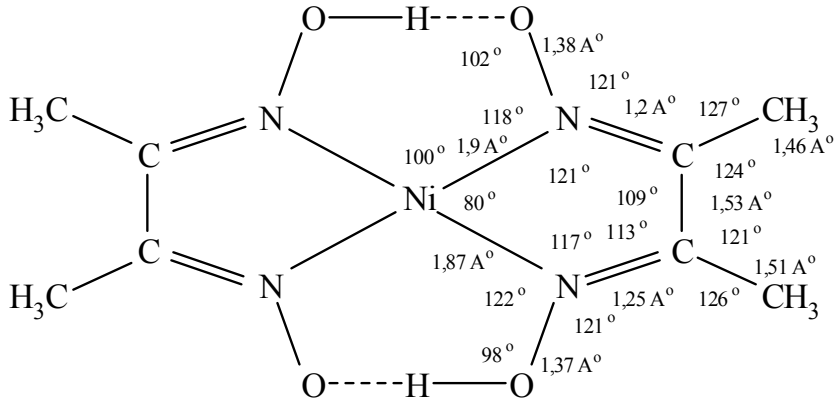
1.3.5. Oksimlerin yükseltgenmesi

Oksimler kolayca oksitlenebilen maddeler değildirler. Fehling ve tollens reaktiflerini hidroliz edilmedikçe indirgemezler. Peroksitrifloro asetik asit ile ketoksimler nitroalkanlara çevrilirler.

$$R_2C{=}NOH \xrightarrow{F_3CCOOOH} [R_2C{=}NO_2H] \longrightarrow R_2CHNO_2$$

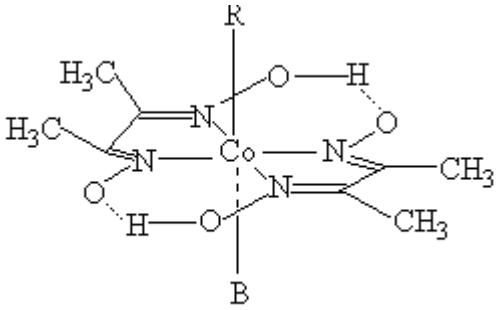
1.4. Oksimlerin Ligand ve Kompleksleri

Koordinasyon bileşikleri içerisinde oksim ve *vic*-dioksimlerden elde edilen kompleksler ilginç yapıları ve sahip oldukları değişik özellikler nedeniyle büyük önem taşımaktadırlar. İlk defa 1905'de Tschugaeff tarafından Nikeldimetilglioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra çalışmalar başlamış ve günümüze kadar artarak sürmüştür.



Şekil 1.7. Nikel dimetilglioksim kompleksinin yapısı

Yine Tschugaeff tarafından 1907'de dimetilglioksimin Co(III) ile verdiği kompleksin izole edilmesi, biyokimyasal bazı mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından önemli bir olay olmuştur. Bu yapıların formülleri aynı araştırmacı tarafından $CoX(D_2H_2)B$ olarak verilmiştir. Burada X; bir asit anyonu (Cl^-, Br^- ,CN^- vb), B; bir organik veya organometalik bazı (pridin, imidazol, trifenilfosfin v.b.) ifade eder. Bu komplekslerde önceleri açık bir formül verilmemesine rağmen yapının oktahedral olduğu tahmin edilmektedir.



R: Alkil, aril veya CN^-, X^-, vb.
B: Piridin, trifenilfosfin, imidazol

Şekil 1.8. Kobalt dimetilglioksim kompleksinin yapısı

Komplekslerdeki Co–X bağının reaksiyona yatkın olduğu görülmüş ve son zamanlarda yapılan çalışmalarla Co atomunun aynen B_{12} (vitamin ve koenzim) komplekslerindeki gibi, beş azot atomunun ligand alanında bulunduğu anlaşılmıştır.

Bu özelliğin anlaşılmasından sonra biyokimyasal olayların anlaşılması bakımından bis(dimetilglioksimato) kobalt(III) komplekslerinin önemi artmıştır. Şekil 1.8'de görüldüğü gibi her bir dioksim molekülünün oksim gruplarında bulunan hidrojenler bir hidrojen köprüsü yapmak suretiyle sağlam bir yapı oluşturmaktadırlar. Bu yapı komplekse öyle bir karalılık kazandırır ki kompleks bozunmadan kobaltı (1^+)değerliğine kadar indirgemek mümkündür.

Böyle indirgenmiş kobalt taşıyan komplekse vitamin B_{12} literatürüne uygun olarak kobaloksim denilmektedir. Azot atmosferinde $NaBH_4$ indirgemesiyle oluşan bu kompleks indirgenmiş B_{12}'ye benzer reaksiyonlar vermektedir.

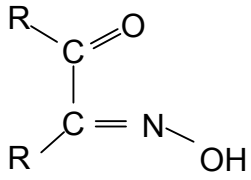
α-Dioksimlerin Nikel(II) ile verdikleri kompleksler bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Nikel(II) 'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini bu ilginin büyük sebebi olmuştur. α-dioksimler Nikel(II) ile farklı konfigürasyonda , farklı renk ve özellikte kompleksler vermektedir. Genellikle α-dioksimlerin *anti*-formlarıyla kiremit kırmızımsı-turuncu, *amphi*-formlarıyla yeşilimsi sarımsı kompleksler oluştururlar. Fakat kompleksler bu iki formların dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle birbirine dönüşebilirler. Düşük enerjili olan *anti*-formuna dönüşüm genellikle hakimse de bunun istisnalarıda vardır.

1.4.1. Monooksimler

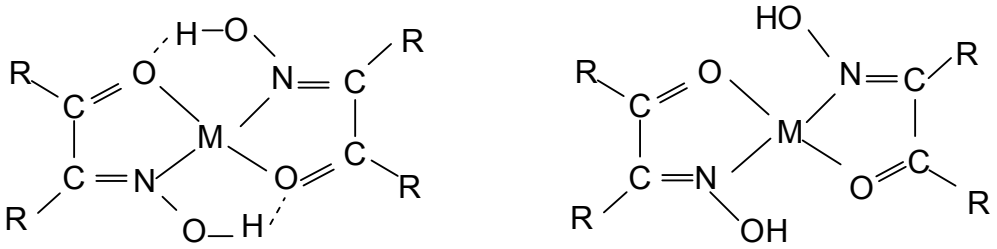
1.4.1.1. Karbonil oksimler

Komşu karbonlar üzerinde oksim karbonili bulunduran bu tür bileşiklerin açık yapısı Şekil 1.9'da görülmektedir (Chakravorty, 1974).

Karbonil oksimler, geçiş metallerinden Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile $(LH)_2M$ şeklinde kompleksler oluşturur. Bu komplekslerin yapıları, genellikle kare düzlem veya tetrahedraldir.



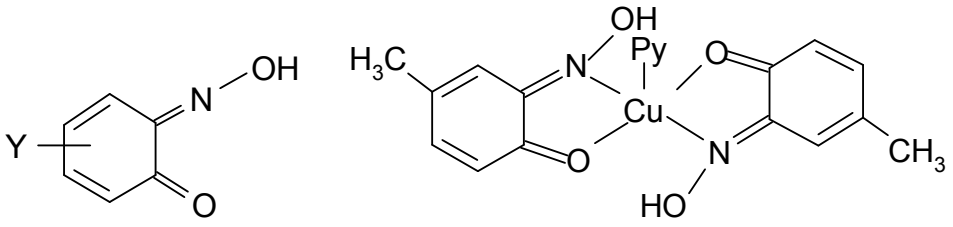
Şekil 1.9. Karbonil oksimler



Şekil 1.10. Karbonil oksimlerin tedrahedral ve kare düzlem yapıdaki metal kompleksleri

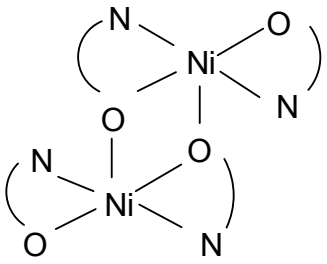
1.4.1.2. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler)

Halkalı yapıda olan bu bileşikler, Cu(II) ile tedrahedral yapıda kompleksler oluşturur. Ancak ortamda piridin bulunması halinde oluşan komplekslerin kare düzlem yapıda oldukları X-ışınları analizi ile belirlenmiştir (Chakravorty, 1974).



Şekil 1.11. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) (Y=H, CH_3……)

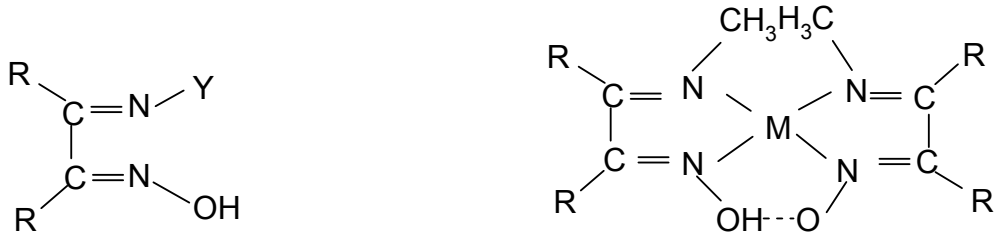
Ni(II) durumunda ise kompleksin yapısının dimerik olduğu anlaşılmıştır (Chakravorty, 1974).



Şekil 1.12. Nitrozofenol (Guinonmonooksim) Ni(II) kompleksi

1.4.1.3. İmin oksimler

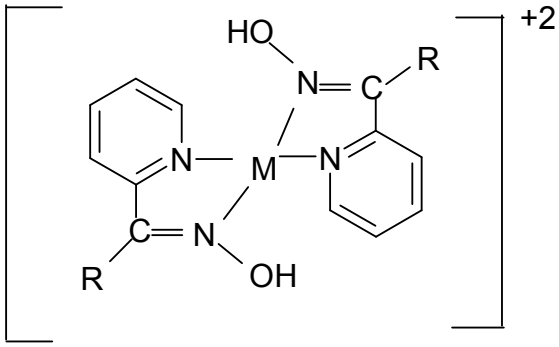
İmin oksimler, içerdikleri donör grup sayısına bağlı olarak, metal iyonlarına iki, üç veya dört dişli ligandlar halinde bağlanarak kompleksler oluştururlar. Bağlanma, imin üzerindeki –Y grubuna göre değişiklik gösterir. Y grubunun, CH_3– olması durumunda metal atomuna bağlanma azot atomları üzerinden olur ve iki dişli ligand olarak davranır (Chakravorty, 1974).



Şekil 1.13. İmin oksim ve metal kompleksi

1.4.1.4. Pridin oksimler

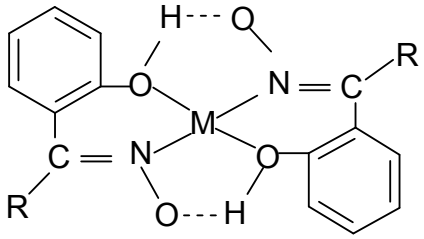
Bu tür ligandlar da bağlanma, halkadaki ve oksim gubundaki azotlar üzerinden olur (Chakravorty, 1974).



Şekil 1.14. Piridin oksimlerin metal kompleksi

1.4.1.5. Hidroksi oksimler

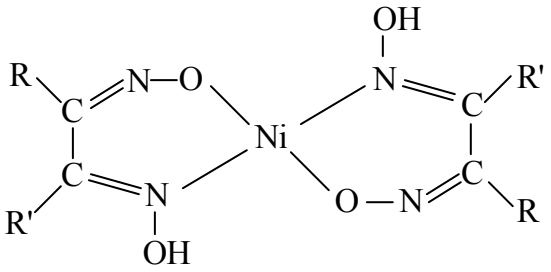
İki dişli ligand olarak davranan bu tür ligandlar, metallere oksijen ve azot atomları üzerinden bağlanır (Chakravorty, 1974).



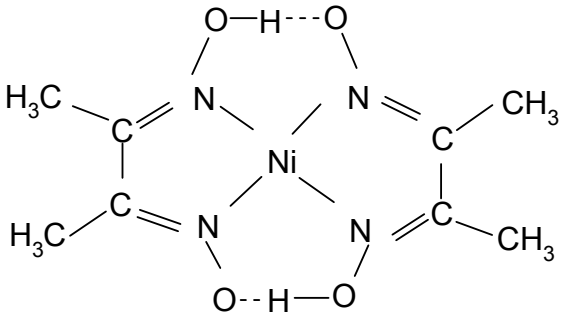
Şekil 1.15. Hidroksi oksimlerin metal kompleksi

1.4.2. Dioksimler

Dioksimlerin metallere koordinasyonu, dioksimin *anti*- ve *amphi*- durumunda olmasına bağlı olarak, farklı veya aynı donör atomlar üzerinden gerçekleşebilir. Ligandların *anti*-formundan sentezlenen Ni(II) kompleksleri kırmızı renkli olup, kare düzlem yapıdadır. *amphi*-dioksimler ise, Ni(II)'e N ve O atomları üzerinden bağlanırlar ve sarı yeşil renkte kompleksler verirler (Gök, 1981).



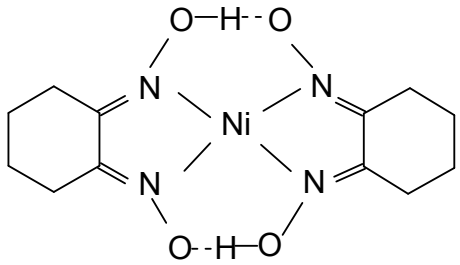
Şekil 1.16. *amphi*-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri



Şekil 1.17. *anti*-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri

1.4.2.1. Halkalı dioksimler

Nioksim olarakta bilinen siklohegzanondioksimin Nikel(II) kompleksi, kırmızı renkli olup, diyamağnetik özellik gösteren kare düzlem yapıdadır. Metal ligand oranı 1:2 olan komplekste, Nikel(II) iyonu azot atomları üzerinden koordine olur (Meyer ve ark., 1969).

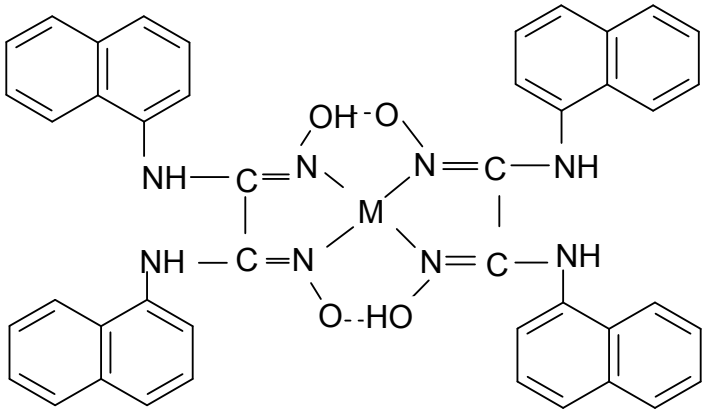


Şekil 1.18. Siklohegzanondioksimin Nikel(II) kompleksi

1.4.2.2. Halkalı olmayan dioksimler

Bu bileşikler; kloro ve diklorogliоksimin; $–NH_2$, –SH ve –OH gibi grupları içeren bileşiklerle etkileştirilmesi sonucu elde edilirler.

1-Naftilaminin etil alkol içinde *anti*-kloroglioksim ile etkileştirilmesiyle N-(1-naftil)aminoglioksim, *anti*-diklorogloksim ile etkileştirilmesiyle ise simetrik yapıda N,N'-bis(1-naftil)diaminoglioksim elde edilmiştir (İrez ve Bekaroğlu, 1983). Komplekslerin her iki türünde de metal ligand bağlanmaları azot atomları üzerinden olup, iki hidrojen bağı teşekkülü ile birlikte kare düzlem yapı oluşmaktadır.



Şekil 1.19. N,N'-bis(1-naftil)diaminoglioksimin metal kompleksi

1.5. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Spektroskopik tekniklerin gelişmesi ile oksimlerin yapısı hakkında daha fazla bilgi sahibi olunmuş, izomerlerin birbirine dönüşümleri geniş ölçüde incelenmiştir

1.5.1. Ultraviyole visible spektrumları

Oksimlerin UV-Vis spektrumlarında, en önemli ve karakteristik absorbsiyon bandı –C=N– grubunun $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait band olup, yaklaşık 250-300 nm aralığında gözlenir. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait bandlar bir miktar uzun dalga boyuna kaymaktadır. Ancak, özellikle aromatik halka içeren bileşiklerde bu geçişlere ait absorbsiyon bandları, aromatik halkaya ait B bandları ile girişim yapabilmektedir.

Benzen-1,2-bis(aminoglioksim) için etil alkolde 280, 255 ve 245 nm'lerde absorpsiyon bandları gözlenmesine karşılık, DMF içinde Cu(II) kompleksi 360, 288 ve 269 nm'lerde ve Ni(II) kompleksi ise DMF'de 448, 343, 380 ve 268 nm'lerde absorpsiyon pikleri vermektedir (Koçak ve Bekaroğlu, 1984).

UV-Vis spektrumları ile kompleks geometrilerinin açıklanmasında yararlı ip uçları veren d-d geçişlerinin absorbsiyon şiddetlerinin düşük, oksimlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin de az olması, bu geçişlerin gözlenmesini zorlaştırmaktadır. Ayrıca d-d geçişlerine ait bandlar, ligandlara ait bandlarla çakışabildiklerinden, böyle bir durumda bu bandların ayırd edilmeleri oldukça güçleşmektedir.

1.5.2. İnfrared spektrumları

Oksim bileşiklerinin IR spektrumları incelendiğinde, –C=N– gerilim titreşimine ait bandların 1600-1665 cm^{-1} aralığında, N–O titreşim bandlarının 940-885 cm^{-1} aralığında ve O–H titreşim bandlarının 3500-3200 cm^{-1} aralığında olduğu gözlenmiştir. Komplekslerde metale bağlanmanın oksim oksijenleri üzerinden olması durumunda, titreşim frekans değerlerinde azda olsa kaymalar olur. Karbon ve azot üzerinde değişik fonksiyonel grup olması halinde, konjugasyona bağlı olarak –C=N– gerilme bandları, çok az bir kayma ile, 1610-1670 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir. (Keeney ve Asare, 1984).

Bilindiği gibi dioksimler eğer *amphi*- yapısında ise, oksim gruplarına ait protonlardan biri, komşu oksimin azotu ile hidrojen köprüsü oluşturur ve yapıdaki –OH gruplarının çevreleri farklanmış olur. Siklohegzandiondioksim ve oluşturduğu kompleksin IR spektrumları karşılaştırıldığında ligand için 3380 cm^{-1} de gözlenen –OH titreşim bandı kompleks için 1175 cm^{-1} de hidrojen köprüsü şeklinde, ligand için 1640 cm^{-1} de gözlenen –C=N– titreşim bandı kompleks için 1575 cm^{-1} de ve yine ligand için 960 cm^{-1} de gözlenen –N–O– bandı kompleks için 940 cm^{-1} de gözlenmektedir. (Meyer ve ark, 1969).

1.5.3. ^{1}H NMR spektrumları

Monooksimlerde, –OH protonlarına ait ^{1}H NMR pikleri yaklaşık 9,00-13,00 ppm arasında gözlenir. Dioksimlerde ise, –OH protonlarının çevrelerine bağlı olarak *anti*-, *syn*- ve *amphi*- geometrik izomer durumlarına göre ^{1}H NMR piklerinde farklılık gözlenir. *anti*- izomerler için 10,00 ppm'in üzerinde tek pik gözlenmesine karşılık, *amphi*- izomerlerde –OH gruplarından biri, bileşikteki diğer oksim azotu ile hidrojen bağı oluşturduğundan ve *syn*- izomerlerde ise, komşu oksijenle etkileştiğinden birbirine

yakın iki pik gözlenir. Bu protonlar D_2O ilavesi durumunda döteryumla yer değiştirirler ve ^1H NMR pikleri kaybolur (Karataş ve ark., 1991).

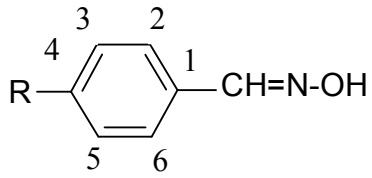
1,4-Difenil-2,3-bis(hidroksimino)piperazin'in *anti*- formunun, ^1H NMR spektrumunda, –OH protonları için 11,40 ppm'de tek pik gözlenirken, *amphi*- formun spektrumunda ise 13,00 ve 12,20 ppm'de iki pik gözlenir (Gök, 1981).

1,2-Asenaftilendioksim'in ^1H NMR spektrumunda, oksim protonlarına karşılık 10,20 ppm'de tek pik gözlenmesi yapının *anti*- formunda olduğunu göstermektedir (Tan ve Bekaroğlu, 1983).

1.5.4. ^{13}C NMR özellikleri

–C=N–OH grubu karbonuna ait ^{13}C NMR pikleri mono oksimler için 145-165 ppm arasında (Silverstein, 1981), aminoglioksimler için ise 140-155 ppm arasında gözlenmektedir (Ertaş ve ark., 1987).

Gordon ve arkadaşları (1984) tarafından sentezlenen bazı *anti*-oksim ve oksim eterleri için ^{13}C NMR değerleri Çizelge 1.3' te verilmiştir. Bu bileşiklerde –C=N–OH grubu için ^{13}C NMR piklerinin 140-150 ppm arasında ortaya çıktığı gözlenmiştir.

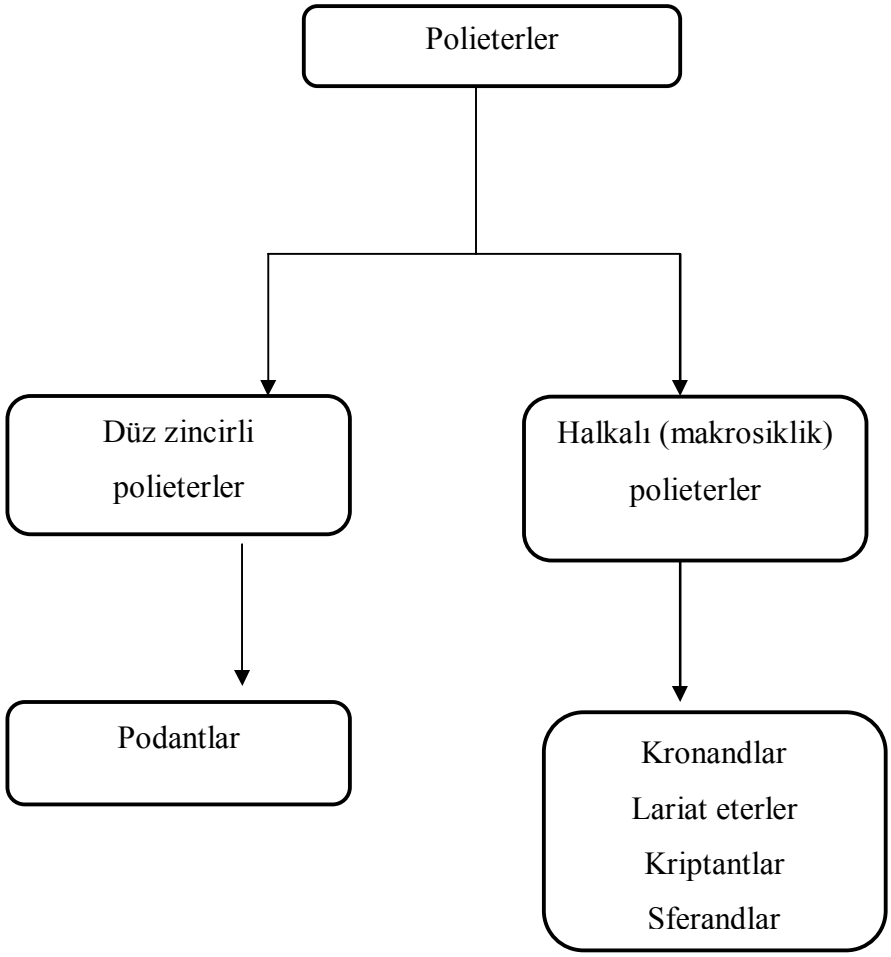


Çizelge 1.3. Oksim ve oksim eterlerinin ^{13}C NMR değerleri (ppm)

R	R	C=NOH	C_1	C_{2-6}	C_{3-5}	C_4
H	…..	145,54	130,71	128,00	129,25	130,33
Cl	…..	144,24	131,67	129,19	129,11	143,92
OMe	54,93	145,28	123,77	132,36	113,38	160,13
CO_2Me	51,89	144,52	134,42	129,23	130,16	134,42

1.6. Polieterler

Polieterler düz zincirli veya halkalı bileşiklerdir. Polieterlerin sınıflandırılması Şekil 1.20'de gösterilmektedir. Genel olarak iki ana başlık altında toplanabilir.

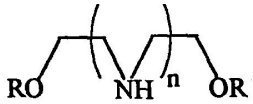


Şekil 1.20. Polieterlerin sınıflandırılması

1.6.1. Düz zincirli polieterler

1.6.1.1. Podandlar

Düz zincirde iki veya daha fazla sayıda hetereoatom bulunduran bileşiklerdir (Şekil 1.21).



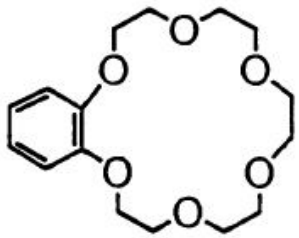
Şekil 1.21. Podant türü bileşikler (n=1, 2,..R=C_6H_5, CH_3,..)

1.6.2. Halkalı (makrosiklik) polieterler

Etilen veya propilen köprüleri ile dörtten yirmiye kadar hetero atomların birbirine bağlandığı halkalı bileşiklerdir. Heteroatom olarak oksijen, azot, kükürt vb. bulundurabilirler. Halka bunlardan sadece birini veya birkaçını ihtiva edebilir (Pedersen, 1970; Kılıç, 1983). Makrosiklik eterler genel olarak dörde ayrılır.

1.6.2.1.Koronandlar

Tek halkalı polieter bileşikleridir (Şekil 1.22).

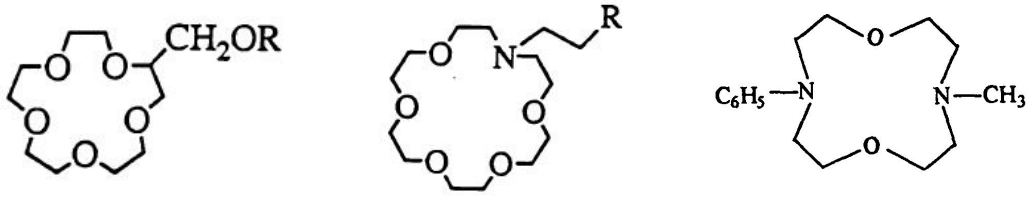


Şekil 1.22. Koronand yapısı

1.6.2.2. Lariat Eterler

Halkada hem oksijen hem de azot ihtiva eden karbon atomu veya atomlarına ya da azot atomuna veya atomlarına fonksiyonel grupların bağlı olduğu, kollu polieter bileşikleridir. Azataç (azacrown) eterler olarak da adlandırılır. Lariat eterler üç sınıfa ayrılır (Şekil 1.23).

- ✓ C-pivot lariat eterler: Fonksiyonel grup karbon atomuna bağlıdır [Şekil 1.23(a)]
- ✓ N-pivot lariat eterler: Fonksiyonel grup azot atomuna bağlıdır [Şekil 1.23(b)].
- ✓ Bible lariat eterler: Fonksiyonel gruplar azot atomuna bağlıdır, iki kolludur. [Şekil 1.23(c)]

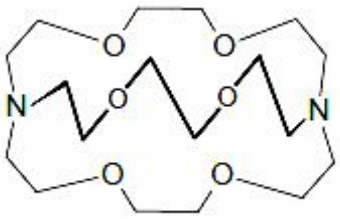


(a) (b) (c)

Şekil 1.23. Lariat eter çeşitleri

1.6.2.3. Kriptantlar

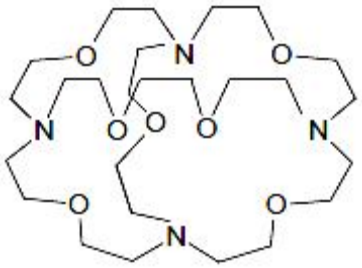
İki halkalı polieter bileşikleridir (Şekil 1.24).



Şekil 1.24. Kriptant yapısı

1.6.2.4. Sferandlar

Üç halkalı polieter bileşikleridir (Şekil 1.25).



Şekil 1.25. Sferand yapısı

1.7. Polieterlerin Adlandırılması

Sentetik makrosiklik polieterler ilk defa 1967 yılında Pedersen tarafından sentezlenmiştir. Genel yapıları bir taça benzedigi için taç (crown) eterler olarak adlandırılmıştır. Daha sonra 1969 yılında Lehn ve arkadasları çok halkalı polieter ligandlarını sentezlemiş ve bunları kriptant olarak adlandırmıştır (Şekil 1.24). Crown eterlerin yapısı gereği sistematik olarak adlandırılması oldukça zordur. Bu yüzden adlandırmada IUPAC adlandırma sistemi yerine Pedersen'in geliştirdiği kısa ve pratik adlandırma sistemi tercih edilir (Şekil 1.26).

Pedersen tarafından önerilen yönteme göre adlandırmada şu sıra takip edilir.

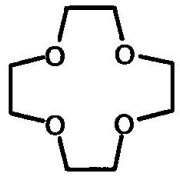
- Crown eter halkasına bağlı sübstitüentler varsa öncelikle onlar belirtilir.
- Crown eter halkasına bağlı hidrokarbon halkasının çeşidi belirtilir.

• Crown eter halkasındaki toplam atom sayısı belirtilir.

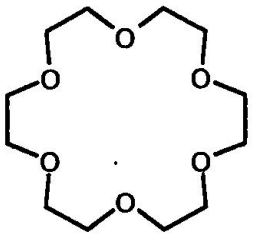
• Esas isim olan crown kelimesi verilir.

• Crown eter halkasındaki hetero atom sayısı belirtilir.

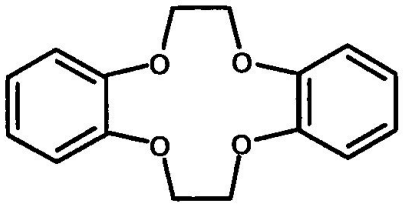
Bu sisteme göre adlandırılan polieterlerin bazıları IUPAC isimleri ile beraber aşağıda verilmiştir. Sadece oksijen ihtiva eden makrosiklik polieterler için kolay uygulanan bu adlandırma yöntemi, karışık heteroatomlu makrosiklikler, makrosiklopoliamin ve polifosfinler için zor uygulanan bir yöntemdir (Kılıç, 1983).



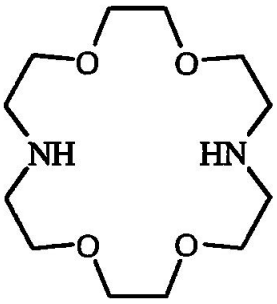
a) 12C4 (12-crown-4)
b) 1,4,7,10-tetra-okza siklododekan



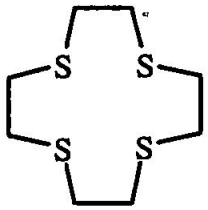
a) 18C6(18-crown-6)
b) 1,4,7,10,13,16-hekza okza-siklooktadekan



a) DB12C4(Dibenzo-12-crown-4)
b) 2,3,8,9-dibenzo-1,4,7,10-tetra okza-siklooktadekan



a) 1,10-diaza-18-Crown-6
b) 1,10-diaza-4,7,13,16-tetra okza-siklooktadekan



a) Tiyo-12-Crown-4
b) 1,4,7,10-tetra-tiyo siklododekan

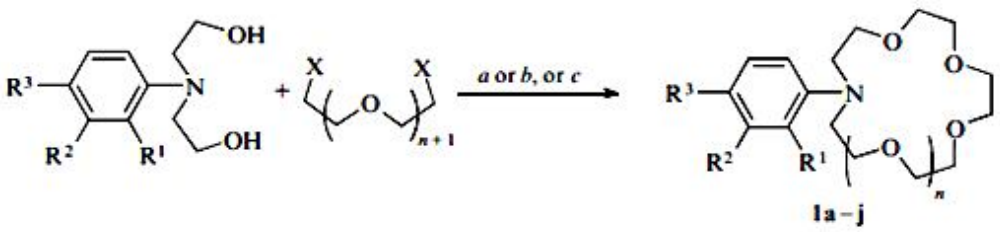
Şekil 1.26. Crown eterlerin isimlendirilmesi [(a)Pedersen, (b) IUPAC adlandırma sistemidir.]

1.8. N-Fenilazacrown Eter Türevlerinin Sentez Yöntemleri

Son zamanlarda, alkali ve toprak alkali metallerine karşı yüksek seçimlilik gösteren azacrown eter türevlerinin senteziyle ilgili değişik metodlar geliştirilmiş ve çok sayıda literatür yayınlanmıştır.

N-arildietanol amin ve türevlerinin oligoetilen glikoller ile kondenzasyon reaksiyonu sonucunda N-fenilazacrown eterlerin sentezi oldukça çok kullanılan bir

metottur. Vögtle ve Dix (1978) bu yöntemi kullanarak ilk defa "N-fenilaza-15-crown-5", ve "N-fenilaza-18-crown-6" bileşiklerini sentezlemişlerdir. Sentezde diklorür bileşiklerinin kullanıldığı yöntemlerde; baz olarak NaOH, ditoluensülfonat bileşiklerinin kullanıldığı yöntemlerde ise NaH tercih edilmiştir (Dix ve Vögtle 1978; Dix ve Vögtle 1980). Çizelge 1.4'de verilen benzen halkasının orto ya da para pozisyonunda Me, MeO, Cl veya NO_2 grubu içeren N-fenilazacrown eter türevleri; N-arildiethanol amin ile oligoetilen glikol dimesilat (ya da ditoluen sülfonat) bileşiklerinin NaH varlığında etkileştirilmeleriyle (Schultz ve ark., 1985; Gunnlaugssona ve ark., 2001) ya da diklorürlerle NaOH varlığında etkileştirilmeleriyle elde edilmiştir (Huarui ve ark., 2003). Fakat 3-nitrofenilaza-15-crown-5 bileşiği (j) sodyum ter-bütoksit ortamında sentezlenmiştir. Çizelge 1.4 incelendiği taktirde sentezlerde ditoluen sülfonat ve dimetan sülfonat bileşiklerinin kullanıldığı durumlarda daha çok verimle sentezin gerçekleştirildiği görülmektedir.



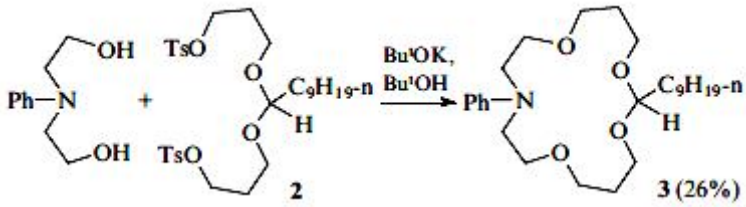
(a) NaOH, dioksan; (b) NaH, THF; (c) Bu^tONa, dioksan.

Çizelge 1.4. Bazı N-arilfenilazacrown maddelerinin sentez şekilleri

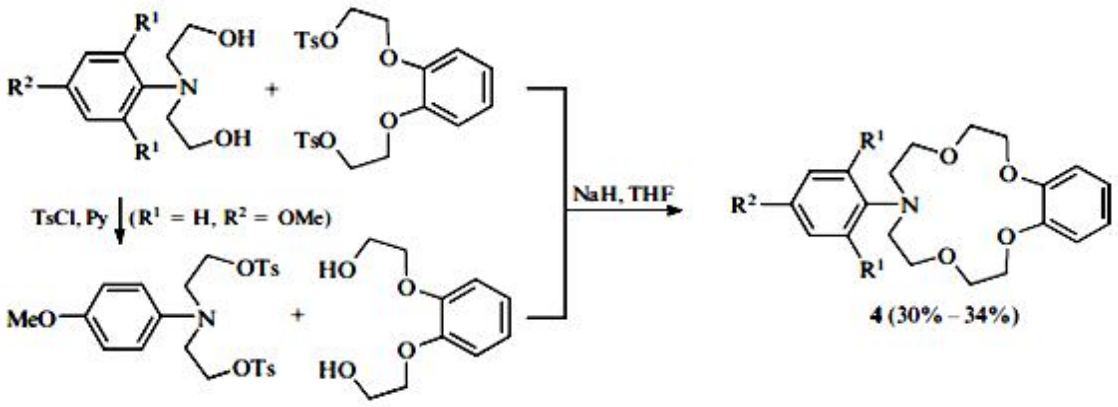
Bileşik	X	R^1	R^2	R^3	n	Verim(%)
A	Cl	H	H	H	1	16
	OTs	H	H	H	1	50
B	Cl	H	H	H	2	13
C	Cl	OMe	H	H	1	16
	OMs	OMe	H	H	1	38
	OTs	OMe	H	H	1	35
D	OMs	H	H	OMe	1	30
E	OMs	OMe	H	H	2	41
F	OMs	H	H	Me	1	-
G	OMs	H	H	Cl	1	-
H	OTs	H	H	NO_2	0	55
İ	OTs	H	H	NO_2	1	70
J	OTs	H	NO_2	H	1	38

Ms=$MeSO_2$, Ts=4-$MeC_6H_4SO_2$

Yukarıda bahsedilen metot aşağıda verilen 3 numaralı türevin sentezinde, potasyum ter-bütoksit varlığında kullanılmıştır (Bradshaw ve ark., 1987).

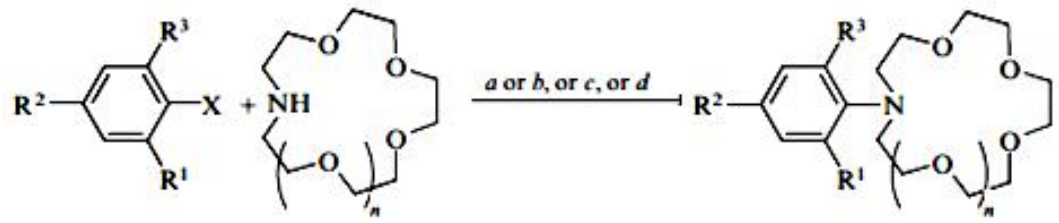


Yukarıda verilen benzer yöntemler kullanılarak aşağıda verilen bir dizi benzofenilazacrown eter türevleri NaH varlığında sentezlenmiştir (Liu ve ark., 1998). Burada ilginç olarak metoksi türevi (4); diğerlerinden farklı olarak N-arildietanol amin ile ditoluen sülfonat reaksiyonundan ya da N-arildietanol amin ile ilgili diol reaksiyonundan elde edilmiştir.



R^1=H, Me; R^2=H, OMe, Me, Bu^t

Pek çok N-fenilazacrown türevi bileşik azacrown halkasındaki azot atomunun halkalaşma reaksiyonu (arilasyon) ile elde edilebilmektedir. Elektron çekici grup içeren benzen halkası bu tür reaksiyonlarda en çok tercih edilen bileşiklerdir (Ataman ve Akkaya 2002; Gierczykave ark., 2000).Aşağıdaki reaksiyonda görülen arilaza crown bileşikleri (a-f), aza-15-crown-5 eterin çeşitli kloro ve floro sübstitüe benzen bileşikleri ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Reaksiyon şartları Çizelge 1.5'de verilmiş olup sentezde kullanılacak olan bileşiklere göre değişmektedir.

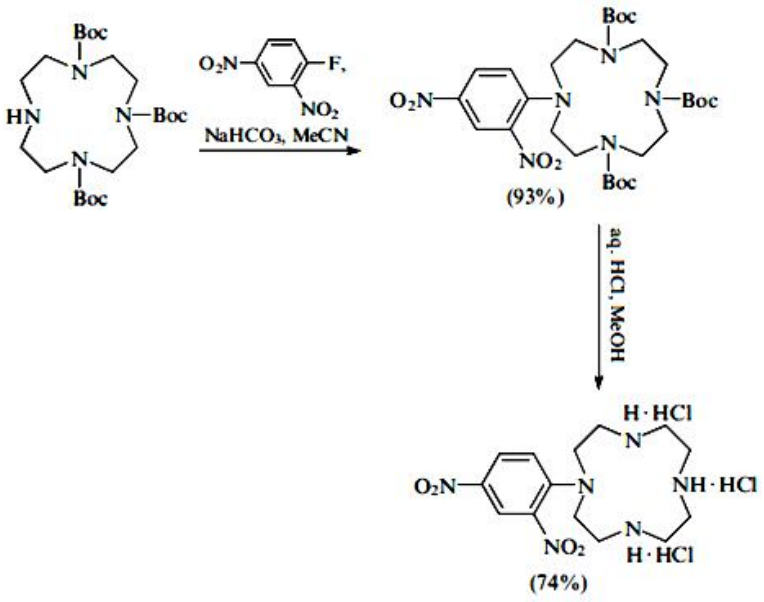


(a) DMSO; (b)Et_3N, PhH; (c)Py; d)$AcONBu_4$, Et_2O

Çizelge. 1.5. "a-f" bileşikleri için reaksiyon şartları

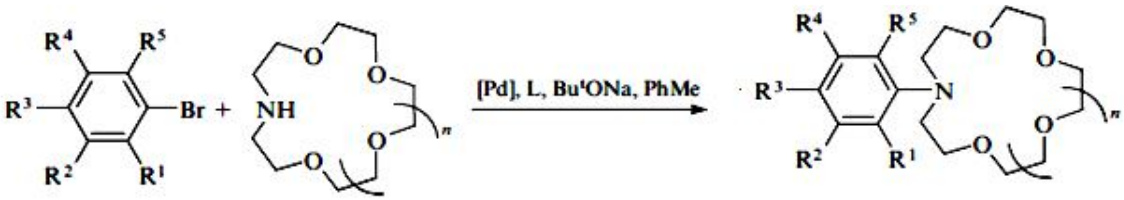
Bileşik	X	R^1	R^2	R^3	n	Reaksiyon şartları	Yüzde Verim
A	F	H	H	H	1	a	70
B	F	H	H	H	1	a	-
C	Cl	Bz	NO_2	NO_2	1	b	84
D	Cl	NO_2	CO_2Me	NO_2	1	b	77
E	Cl	CO_2H	NO_2	H	1	c	26
F	Cl	NO_2	NO_2	H	0-2	d	95

2',4'-Dinitrofenilksilen bileşiği iki basamakta elde edilerek trihidroklorür bileşiği şeklinde karakterize edilmiştir. İlk olarak 1-floro-2,4-dinitrobenzen ile ksilen reaksiyonu sodyum bikarbonat varlığında gerçekleştirilip, bu bileşik metanol ortamında hidroklorik asit ile muamele edilmiştir (Koikeve ark., 1998).

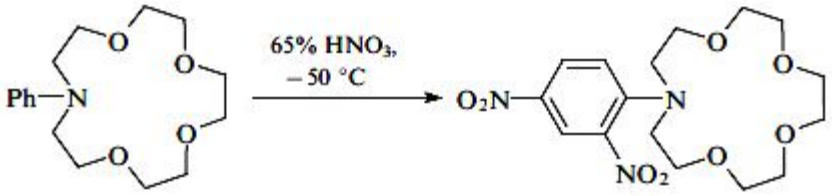


Son yıllarda palladyum katalizörü ortamında azacrown yapısındaki azot atonumun "N-arilasyon" reaksiyonları sonucu çeşitli türevlerin eldesi geliştirilmiştir (Subat ve König 2001; Zhang ve Buchwald 2000). Reaksiyonlar sodyum ter-bütoksit varlığında toluen ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemin avantajı aktive olmamış

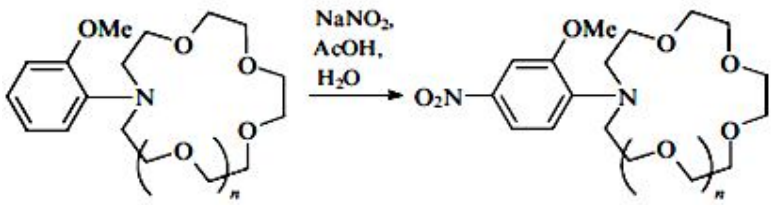
ve ya sterik engelli olan aril halojenürlerin de kullanılabilmesidir. Bu yöntem kullanılarak pek çok N-fenilaza-15-crown-5 türü bileşik elde edilmiştir.



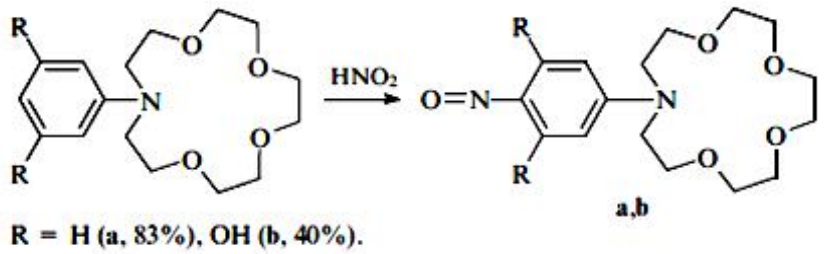
N-fenilaza -15-crown-5 bileşiğinin düşük sıcaklıkta nitrik asit ile nitrolanması ile 2,4-dinitrofenil türevi yüksek verimle elde edilmiştir (Gierczyka ve ark., 2000).



N(o-metoksifenil)aza-15(18)-crown-5(6) eter bileşiğinin sodyum nitrit ile sulu asetik asit ortamında muamele edilmesiyle nitrozo türevi yerine nitro türevinin oldukça yüksek verimle elde edildiği gözlenmiştir. Sübstitüentin bağlanacağı konum halkadaki azot atomu tarafından belirlenmektedir. Nitrolama da ara ürün olarak katyon radikal oluştuğu öne sürülmektedir. Bu bileşiğin nitrolanması için geleneksel nitrolama ajanları (HNO_3, HNO_3-H_2SO_4 veya NO_2BF_4) kullanıldığı zaman çok düşük verimle nitro türevinin elde edildiği tesbit edilmiştir (Gunnlaugsson ve ark., 2002).



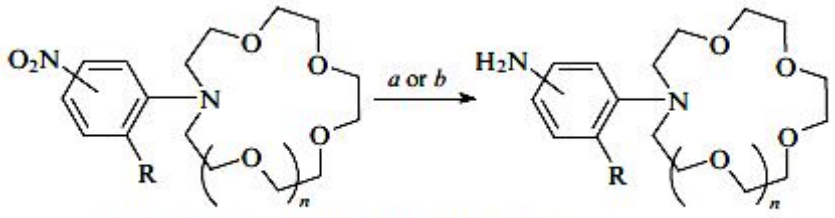
4'-Nitrozo-N-fenilaza-15-crown-5 eter bileşikleri (a,b) N-fenilaza-15-crown-5 bileşiğinin hidroklorik asit ortamında $NaNO_2$ ile reaksiyonunda elde edilebilir (Dix Vögtle, 1980).



R = H (a, 83%), OH (b, 40%).

Bu bileşiklerin nitrozolanmasındaki en önemli amaç bu bileşiklerin amin türevlerini elde etmektir. Yukarıda "a" belirtilen nitrozo türevinin HCl ortamında kalay (II) klorür ile reaksiyonu suretiyle ya da Raney Ni katalizörü varlığında indirgenmesi ile N-4(aminofenil)aza-15-crown-5 bileşiği elde edilebilir.

N-fenilazacrown bileşiklerinin amino türevleri ayrıca nitro türevlerinin Pd katalizörü ve ya kalay (II) klorür ile indirgenmesi neticesinde de elde edilebilir (Gunnlaugsson ve ark., 2002; Lu ve ark., 2003).



(*a*) H_2, Pd/C, EtOH; (*b*) $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$, HCl, EtOAc.

Çizelge. 1.6. Çeşitli aminoazacrown türevleri için reaksiyon şartları

NO_2'nun konumu	**R**	**n**	**Reaksiyon Şartları**	**Yüzde verim**
4	H	0	b	89
4	H	1	b	85
4	CO_2H	1	a	94
4	OMe	1	a	98
4	OMe	2	a	68
3	H	1	a	85

1.9. Elektroanalitik Kimya

Elektroanalitik kimya, akım, potansiyel ya da yük gibi elektriksel parametreler ile kimyasal parametreler arasındaki ilişkilerin değerlendirilmesini esas alan, bir anlamda elektrik ve kimya arasındaki ilişkiyi inceleyen yöntemler bütünü olarak düşünülebilir. Elektroanalitik kimya iki alt bilim dalından meydana gelmektedir. Bunlar, voltametri ve potansiyometri teknikleridir .

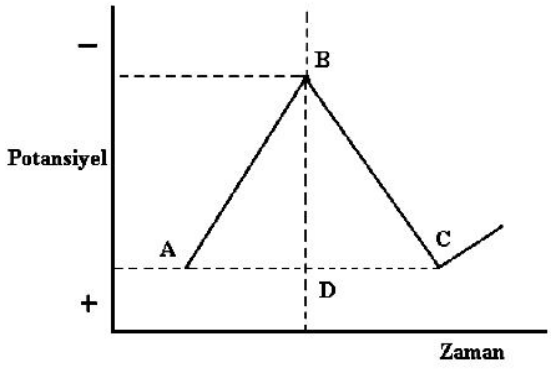
Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik metotların genel adıdır. Potansiyeli değişen elektrot, indikatör elektrot veya çalışma elektrodu adını alır. Voltametride çok çeşitli tür ve şekilde indikatör elektrot kullanılır. Bunlar civa, platin, altın, camsı karbon vb. elektrotlardır.

Tarihsel olarak voltametri, Çekoslavak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında bulunan, voltametrinin özel bir tipi olan polarografiden geliştirilmiştir. Voltametrinin hala önemli bir dalı olan polarografi, diğer voltametri tiplerinden, konveksiyonun önlenmiş olması ve çalışma mikroelektrodu olarak bir damlayan civa elektrodu kullanılması bakımından farklılık gösterir. Birinci farkın bir sonucu polarografik sınır akımlarının, hem difüzyon hem konveksiyon yerine, sadece difüzyon ile kontrol edilmesidir. Konveksiyon olmadığından dolayı, polarografik sınır akımları, hidrodinamik sınır akımlarından genellikle bir veya bir kaç mertebe daha küçüktür.

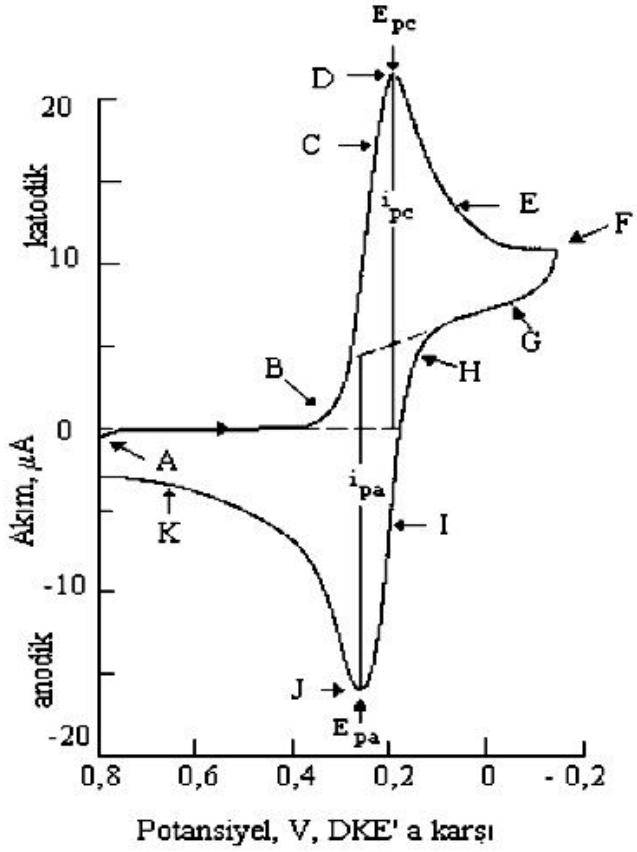
Tüm voltametrik tekniklerin en önemli özelliği, bir elektroda uygulanan potansiyele (E) karşı, elektrokimyasal hücreden geçen akımın (i) incelenmesidir. Voltametri tekniğinde genellikle, üçlü elektrot sistemi kullanılır. Üçlü elektrot sisteminde çalışma elektrodu, kimyasal değisikliğin meydana geldiği elektrottur. Çözeltiye çalışma elektrodu üzerinden potansiyel uygulanır. Çalışma elektrotları, küçük bir civa damlası ile yassı platin diskler gibi geniş aralıkta değişik geometri ve malzemelerden oluşabilirler. Referans elektrot; potansiyel ölçümünde esas alınan elektrottur. Sulu ortam çalışmalarında referans elektrot olarak doymuş kalomel ve Ag/AgCl elektrot, susuz ortamlarda ise $Ag/AgNO_3$ elektrot kullanılabilir. Referans elektrodun potansiyeli, akım, sıcaklık ve zaman ile değişmemelidir. Karşıt elektrot (yardımcı elektrot) ise, elektriğin sinyal kaynağından gelip, çözeltinin içinden geçerek, çalışma elektroduna aktarılmasını sağlar. Zaman zaman altın ya da grafit kullanılsa da genellikle karşıt elektrot olarak Pt tel kullanımı tercih edilir. Karşıt elektrodun kullanılmasındaki amaç, akım yüksek olduğunda referans elektrodun potansiyelini sabit tutmaktır.

1.9.1. Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği

Dönüşümlü voltametri kimyanın birçok alanında önemli ve kullanımı yaygın bir elektroanalitik teknik haline gelmiştir. Elektroaktif türlerin karakterizasyonunda, modifiye yüzeylerin elde edilmesinde oldukça yaygın olarak kullanılan ve özellikle tercih edilen bir yöntemdir. CV tekniği, belli bir tarama hızında çalışma elektroduna, hem ileri hem de geri yönde bir potansiyelin uygulanması sırasında akımın izlenmesi prensibine dayanır. Örneğin, başlangıçtaki tarama, belirli bir dönüş potansiyeline doğru negatif yöndedir. Dönüş potansiyeline ulaşıldığında, tarama ters döner ve pozitif yönde devam eder. Tersinir sistemlerde ileri yönde taramada indirgenme olmuşsa, geri yönde taramada yükseltgenme olması beklenir. Analize bağlı olarak, bir tam döngü, kısmi döngü yada döngü serileri elde edilebilir. Bir CV'den elde edilen sonuç, tersinir bir redoks sistemi için şekilde görüldüğü gibidir.



Şekil.1.27. Dönüşümlü voltametride potansiyel değişimi



Şekil 1.28. Tersinir O + *ne*- ⇔ R redoks reaksiyonu için tipik bir dönüşümlü voltamogram.

Bu eğri şöyle yorumlanır; gittikçe artan bir katodik gerilim uygulandığında eğrinin ABDF dalı elde edilir. İndirgenme sebebiyle bir katodik akım gözlenir (B noktası). B' den D'ye kadar ki bölgede indirgenebilen maddenin yüzey derişimi gittikçe küçülürken, akımda hızlı bir artış olur. Pik akımı iki bileşenden meydana gelir. Biri, analitin yüzey derişimini Nernst eşitliği ile verilen denge derişimine eşitlemek için gerekli kapasitif akım artışıdır. İkincisi ise normal difüzyon kontrollü akımdır. Sonra ilk akım, difüzyon tabakası elektrot yüzeyinden uzaklaştıkça hızla azalır (D noktasından F noktasına). F'de uygulanan katodik gerilim azalmaya başlar. FH bölgesinde indirgenebilen maddenin indirgenmesi devam eder. Ancak indirgenmiş madde konsantrasyonu azalmış olduğundan akım da azdır. Potansiyel yeteri kadar pozitif olduğunda indirgenme daha fazla devam etmez, akım sıfıra gider ve sonra da anodik olur. Anodik akım, ileri yöndeki tarama sırasında yüzey yakınlarında biriken indirgenmiş maddenin yeniden yükseltgenmesi sonucu oluşur. Bu anodik akım pik yapar ve sonra biriken indirgenmiş maddenin anodik reaksiyon yoluyla kullanılmasıyla azalır.

Dönüşümlü voltametri ile ilgili önemli parametreler:

E_{pk} →katodik pik potansiyeli

E_{pa} →anodik pik potansiyeli

i_{pc} →katodik pik akımı

i_{pa} →anodik pik akımı

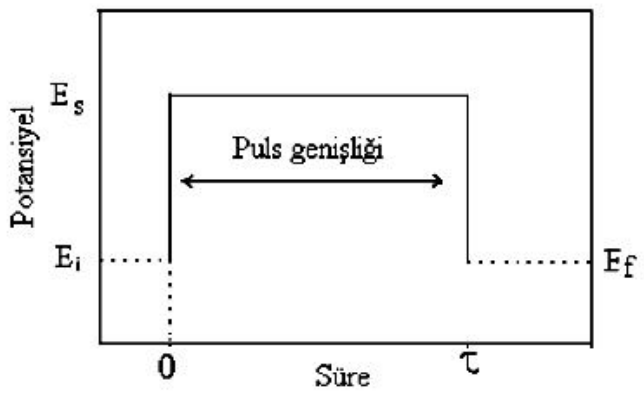
Bir dönüşümlü voltamogramda sırasıyla katodik ve anodik piklerin pik potansiyelleri (E_{pk}, E_{pa}) ve pik akımları (i_{pk}, i_{pa}) önemli parametrelerdir. Eğer, elektron transfer prosesi diğer proseslerle karşılaştırıldığında (örneğin difüzyon) daha hızlıysa, reaksiyon elektrokimyasal olarak tersinirdir ve pik ayrımı (E_p) eşitlikteki gibidir.

$$\Delta E_p = \left| E_{pa} - E_{pk} \right| = 2{,}303RT/nF$$

25 ^{o}C'de, n elektron için, bir tersinir redoks reaksiyonun ΔE_p değeri 0,0592 / nV ya da başka bir deyişle, bir elektron için 60 mV civarında olacaktır. Pratikte, hücre direnci gibi faktörler sebebiyle bu değere ulaşmak zordur. Tersinir olmayan sistemler için yavaş elektron transfer hızı sebebiyle, $\Delta Ep > 0{,}0592$ / nV, yani bir elektron transferi için 70 mV'tan büyüktür.

1.9.2 Kronoamperometri (CA) tekniği

Bu tekniğe göre, çalışma elektrodunun potansiyeli, faradaik akımın henüz meydana gelmediği bir değerden, elektrokimyasal olayın tamamlandığı bir potansiyel değerine ani olarak değiştirilir ve sistem, bu potansiyelde belirli bir süre (τ) bekletilir (Şekil 1.29).



Şekil 1.29. Kronoamperometride çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin zamanla değişimi

Grafikte E_i başlangıç uygulama potansiyeli E_s basamak potansiyeli ve E_f bitiş potansiyelidir. "O $+e^- \rightarrow$R" şeklinde bir elektrokimyasal olay gerçekleştiği düşünülürse, elektroda uygulanan potansiyel, bu olayın toplam hızını etkiler. Redoks potansiyelinden (E^0) daha pozitif potansiyellerde, "O" türünün "R" türüne dönüşmesi söz konusu değilken, bu potansiyelden daha negatif potansiyellerde elektrokimyasal olay, difüzyon kontrollüdür (yani, "O" molekülleri, elektrot yüzeyine ulaşır ulaşmaz elektroliz olur).

Başlangıçta çözeltide sadece "O" türü bulunmaktadır. Potansiyel basamağı uygulandıktan sonra, elektrot yüzeyindeki "O" türü derişimi sıfıra kadar azalır ve bu esnada elektrot ile çözelti ara yüzeyinde bir derişim farklanması meydana gelir. Çözeltideki "O" türleri elektrot yüzeyine difüze olup, "R" türüne dönüşürken, difüzyon tabakası çözelti tarafına doğru genişler. Bu esnada oluşan akımın, zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmesi tekniği "kronoamperometri" olarak adlandırılır. Oluşan akımın zamanla değişimi Cottrell eşitliği ile verilmiştir.

$$i_d(t) = \frac{nFAD_O^{1/2}C_O}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

Cottrell eşitliğinden de görüldüğü gibi akım, geçen sürenin karekökü ile ters orantılıdır

1.9.3. Kronokulometri (CC) tekniği

Kronokulometri (CC) tekniği, elektrot yüzeyindeki yük miktarı ile zaman ilişkisinin incelendiği voltametrik bir tekniktir. Deney süresince oluşan akım zamana karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen grafikte oluşan eğrinin altında kalan alan hesaplanırsa elektrot yüzeyindeki toplam yük miktarı bulunmuş olur. Cottrell eşitliginden türetilen yük (Q) denklemi aşağıdadır.

$$Q(t) = \frac{2\pi FAD_0^{1/2}C_0t^{1/2}}{\pi^{1/2}}$$

Çalışma elektrodu yüzeyinde meydana gelen, elektrokimyasal reaksiyonda aktarılan elektron sayısı ve elektroaktif tür için difüzyon katsayısının hesaplanmasında

$Q–t^{1/2}$ grafiğinin eğimi kullanılır. Eğer elektrot yüzeyinde adsorpsiyon söz konusu ise, yukarıdaki yük denklemine, elektrot yüzeyine adsorbe olmuş madde ve çift tabakada biriken yükler de ilave edilir.

Buradan Q,

$$Q(t) = \frac{2\pi FAD_0^{1/2}C_0 t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + nFA\Gamma_0$$

şekline dönüşür. Burada, Q_{dl}: çift tabakada biriken yük miktarı, n: aktarılan elektron sayısı (e^-/mol), F: Faraday sabiti (C/mol), A: elektrodun yüzey alanı (cm^2), C_o: stok çözelti içindeki O maddesinin derisimi (mol/cm^3), D_o: O maddesinin difüzyon katsayısı (cm^2/s) ve Γ_0, elektrot yüzeyine adsorbe olmuş O maddesinin mol/cm^2 olarak derişimidir. Dolayısıyla kronokulometri yöntemi ile yüzeye adsorbe olan türün yüzey konsantrasyonu bulunabilir. Kronokulometri tekniği daha çok adsorbsiyon kinetiğini incelemek amacıyla kullanılır (Bard 1994).

1.10. Modifiye Elektrotlar

Elektrot yüzeyini çeşitli metotlarla kaplayarak tamamen farklı özelliklere sahip yeni yüzeyler elde etme yöntemine modifikasyon, elde edilen bu yeni elektroda ise modifiye elektrot denir. Elektrot materyallerinin karbon, civa, altın, platin ve diğer birkaç soy metalle sınırlı olması nedeniyle bu elektrotların modifiye edilerek yeni elektrotların elde edilmesi son yıllarda oldukça önemli hale gelmiştir.

Modifikasyon, elektrot yüzeyine bir reaktifin kendiliğinden ya da dışarıdan çeşitli etkilerle tutturulması ve modifiye yüzeye reaktifin davranışının kazandırılmış olması düşüncesine dayanır (Bard 1994). Bu tutunma sonucunda kimyasal maddeler elektrot üzerinde bir tabaka meydana getirebildikleri gibi önceden var olan başka bir tabaka üzerine de tutunabilirler. Böylece elektrot yüzeyine seçimlilik ya da katalizörlük gibi vasıflar kazandırılarak yeni elektrot yüzeyleri tasarlanıp yeni elektroanalitik uygulama ve sensör araştırmalarının geliştirilebilmesi mümkün olabilmektedir. Modifiye elektrotlar; katekolamin, indolalkilamin, glukoz, dihidronikotinamit adenin, hidrojen peroksit, amino asitler gibi birçok biyomolekülün tayininde, elektrokatalizde, sensör yüzeyler olarak, malzemeleri korozyona veya mekanik etkilere karşı koruma işlemlerinde, seçimli biriktirme uygulamaları geliştirmekte ya da seçici membranlar elde edilmesinde kullanılabilir (Wang ve ark.,2007; Mazzotta ve ark., 2008). Crown

eterler ile camsı karbon (GC) elektrotların modifiye edilerek, bu elektrotta voltametrik metotlarla kurşun tayini yapıldığı ve bu metodun ticari numunelere başarıyla uygulandığı literatürde mevcuttur (Ijeri ve Srivastava, 2001).

1.10.1. Yüzey modifikasyon yöntemleri

Modifiye elektrotlar, yaygın olarak kullanılan taban malzemeleri; Pt, Au GC, pirolitik grafit, SiO_2 gibi yüzeylere adsorpsiyon , kovalent bağlanma, polimer film oluşumu veya polimer karışımları ile kompozit film oluşumu gibi çeşitli yöntemler kullanılarak, çeşitli kimyasal maddelerin kaplanmasıyla elde edilir. Taban malzemeleri içinde GC; yüzey alanı, hekzagonal yapısı, elektrokimyasal uyumluluğu ve çabuk yanıt veren bir malzeme olması sebebiyle modifikasyon için en çok tercih edilen elektrot yüzeylerinden birisidir. Elektrot yüzeyine kaplanan maddeler, elektrodun iletkenliğini kaybettirmemelidir. Bunun gereği olarak ya modifiye edici madde iletken olmalıdır ya da elektrotun iletkenlik özelliklerini yitirmeyeceği derecede ve biçimde kaplanmalıdır. Modifiye edici malzemeler olarak, çeşitli organik maddeler, polimerler, inorganik filmler, ligandlar, kompleksler, metal oksitler, killer ve zeolitler, geçiş metallerinin hekzasiyanürleri, biyolojik materyaller ve elektroaktif merkezli organik maddeler kullanılabilir. Modifiye yüzeylerin hazırlanması hedeflenen amaca ve şartlara uygun olarak pek çok şekilde gerçekleştirilebilmektedir.

Bu yöntemler genel olarak;

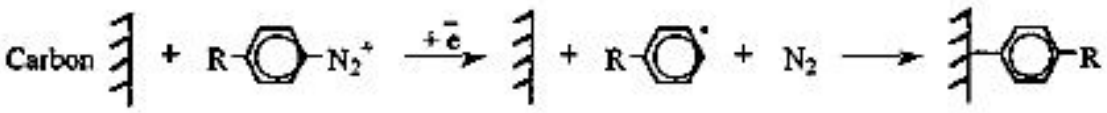
- ✓ Elektrokimyasal diazonyum tuzu indirgenmesi
- ✓ Elektrokimyasal yükseltgenme (amin oksidasyonu, alkol oksidasyonu, karboksilat oksidasyonu)
- ✓ Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar (SAMs)
- ✓ İletken polimer modifikasyonu
- ✓ Langmuir-Blodget (LB) yüzeyler
- ✓ Karbon nanotüp (CNT) modifikasyonu
- ✓ Metal nanoparçacık ve çekirdek-kabuk (CS) nanokristal modifikasyonu

Aşağıda modifikasyon metotlardan en sık kullanılanları kısaca özetlenmiştir.

Modifikasyonda en çok başvurulan metot; oldukça kararlı yüzeylerin elde edildiği elektrokimyasal diazonyum tuzu indirgenmesi metodudur. Bu metotta öncelikle amin grubu ihtiva eden bir bileşikten yola çıkarak diazonyum tuzu sentezlenir. Sentezlenen diazonyum tuzu genellikle aprotik bir çözücü ortamında elektrokimyasal olarak

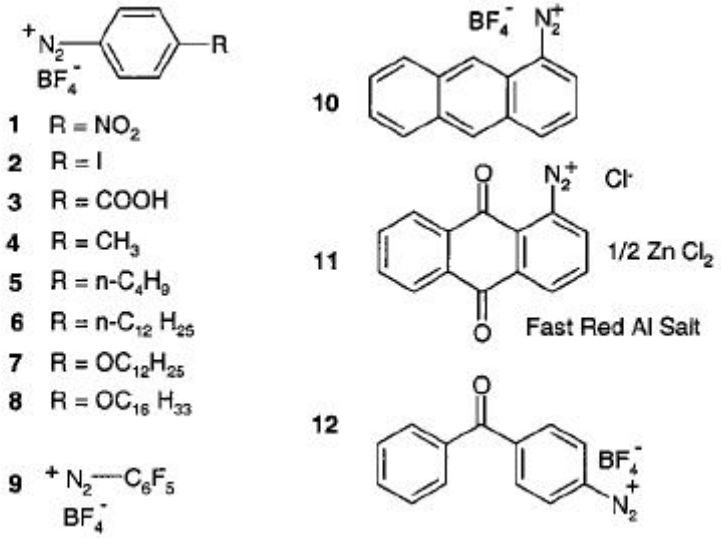
indirgenerek çözeltide radikaller oluşturulup diazonyum grubundan N_2 gazının ayrılmasıyla bu radikallerin karbon elektrot yüzeyine kovalent bağlarla bağlanması sağlanır. Bu yöntem kullanılarak amaca uygun çok çeşitli elektrotların hazırlanması mümkündür (Sarapuu ve ark., 2003; Downard ve Prince, 2001).

Şekil 1.30'da GC elektrodun diazonyum tuzu indirgenmesi ile modifikasyonu şematik olarak gösterilmiştir.



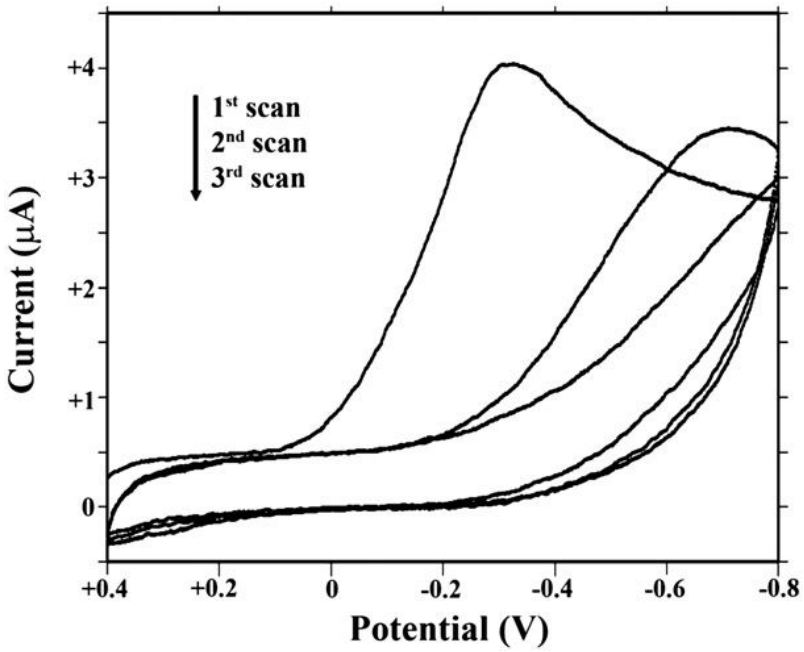
Şekil 1.30. GC elektrodun diazonyum tuzu indirgenmesi ile modifikasyonu

Adenier ve çalışma grubu makalelerinde (2001) demir elektrot yüzeyine diazonyum tuzu indirgenmesi ile Şekil 1.31'de görülen molekülleri bağlayarak, elde ettikleri yüzeyleri XPS, RAIRS gibi yöntemlerle karakterize etmişlerdir.



Şekil 1.31. Adenier ve çalışma grubunun makalelerinde GC yüzeyine modifiye ettikleri bileşikler

İsbir Turan ve ark., (2009) yaptıkları çalışmada; Benzo[*c*]kinolinin diazonyum tuzunu CV yöntemi ile platin elektrot yüzeyine bağlamışlardır. Elektrokimyasal indirgenme voltamogramı Şekil 1.32'de verilmiştir.

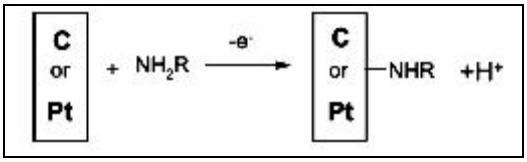


Şekil 1.32. Benzo[*c*]sinolinin diazonyum tuzunun elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri ile modifikasyon voltamogramı

Şekil 1.32.'den görüldüğü üzere birinci çevrimde 0,072 cm^2'lik yüzey alanına sahip karbon elektrot yüzeyinin büyük bir kısmı benzo[c]kinolin ile kovalent bağla bağlanarak kaplanmıştır. İkinci çevrimde ise, kaplanmadan kalan boşlukların doldurulduğu görülmektedir. Üçüncü çevrimden itibaren kaplanmanın tamamlandığı görülmektedir.

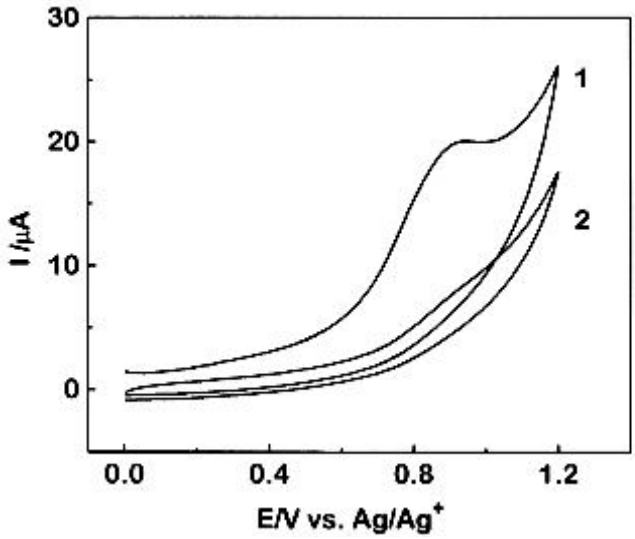
Günümüzde çok geniş uygulama alanları bulan bir diğer modifikasyon türü de elektrokimyasal yükseltgenmedir. Elektrokimyasal yükselgenme metodu kullanılarak, alkol ve amin grubu içeren bileşikler ile inorganik kompleksler elektrot yüzeylerine modifiye edilebilmektedir (Downard ve ark., 2006; Geneste ve Moinet 2006).

Amin oksidasyonu ile elektrot modifikasyonu, amin grubu bağlı bir molekülün çözücü ortamında GC, Pt veya Au gibi metal bir çalışma elektroduna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak modifikasyonu ile gerçekleşmektedir. Şekil 1.33'de elektrot yüzeyinin amin oksidsyon ile modifikasyon şeması verilmiştir.



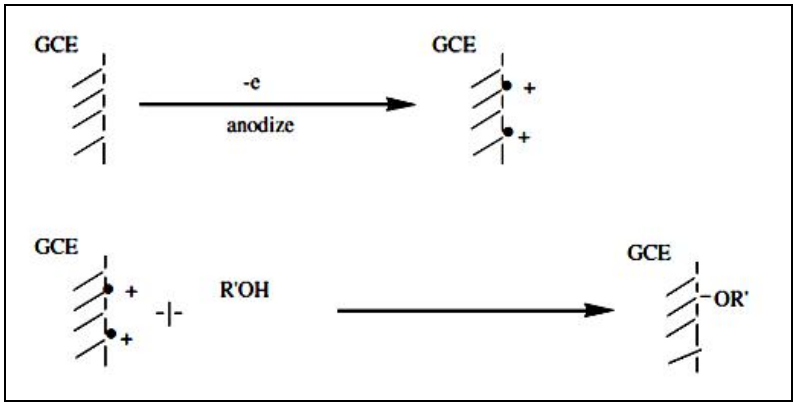
Şekil 1.33. GC/Pt elektrodun amin oksidasyonu ile modifikasyonu.

Liu ve Dong (2000) yaptıkları çalışmada çeşitli diaminoalkan moleküllerini elektrokimyasal yükseltgenmeyle GC yüzeyine modifiye ederek, yüzeyde amin grubunun varlığını XPS yöntemi ile ispatlamışlardır. Modifikasyonda elde ettikleri voltamoğram Şekil 1.34'de görüldüğü gibidir. Şekil 1.34'de amin bileşiğinin yüzeye tutunma piki oldukça belirgin bir şekilde görülebilmektedir. Çoklu tarama yapılsa bile, molekül amin oksidasyonu yöntemi ile elektrot yüzeyine genellikle ilk taramada bağlandığı ve ondan sonraki döngülerde pik gözlenmediği sonucuna varmışlardır.



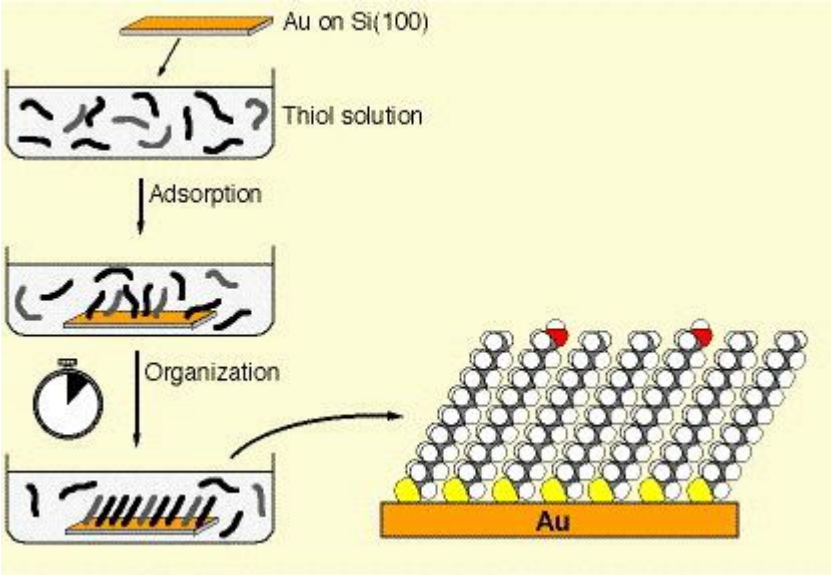
Şekil 1.34. 1,10-diaminodecane molekülünün GC elektrot yüzeyine amin oksidasyon yöntemi ile modifikasyonu

Alkol oksidasyonu ile elektrot modifikasyonu, hidroksil grubu bağlı bir molekülün çözücü ortamında camsı karbon, platin veya altın gibi metal bir çalışma elektroduna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmekte ve Şekil 1.35'de görüldüğü gibi bir yüzey elde edilmektedir (Jin ve ark., 2000).



Şekil 1.35. Alkol türü bileşiklerin elektrokimyasal yükseltgenmesi ile GC yüzeyine modifikasyonu

Bir diğer yüzey modifikasyon metodu olarak kendiliğinden düzenlenen tek tabaka oluşumu (SAMs) ve Langmuir–Blodgett (LB) yöntemi ile elektrot yüzeylerinin modifikasyonu gösterilebilir. Bu yöntemlerde, substrat yüzeylerine uygun moleküller tek tabaka veya çoklu tabakalar şeklinde kolayca tutturulabilmektedir. SAM yönteminde, genellikle altın elektrot yüzeyleri üzerine n-alkantiyollerin kendiliğinden tek tabakalı olarak adsorpsiyonunu esas alınır. Sülfürün, 20–35 kcal/mol aralığındaki bağlanma enerjisi sebebiyle altın substrata özel bir eğiliminin olduğu ve ayrıca alkil tiyollerin gümüş, bakır, palladyum ve platin gibi birçok metal yüzeyinde kolayca toplandığı bilinmektedir. Yüzey modifikasyonunda SAMs yönteminin kullanımı ile teknolojik uygulamalar, kimyasal ve biyolojik sensor çalısmaları gibi birçok alanda kullanılabilen kararlı, düzenli yüzey yapısına sahip, uzun zincirli organik gruplar ve fonksiyonel uç gruplar içerebilen modifiye elektrotlar hazırlanabilmektedir (Wang ve ark., 2006; Kondo ve ark., 2001). Şekil 1.36'da SAM yüzeylerinin hazırlanması gösterilmiştir.



Şekil 1.36. SAM yüzeylerinin hazırlanması

1.11. Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu

Çeşitli yöntemlerle elde edilen modifiye yüzeylerin karakterizasyonu, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi; elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik yöntemlerle başarılı bir şekilde yapılabilmektedir. Yüzey karakterizasyonu, substratın modifiye edilip edilmediğini göstermesi açısından oldukça önemlidir. Karakterizasyon

işlemi modifiye edilmiş yüzey ile modifiye edilecek yüzeyin çeşitli özelliklerini karşılaştırarak yapılmaktadır. Karakterizasyon metotları, modifiye yüzey hakkında, elektroaktivite, iletkenlik, elektron transfer hızı, kalınlık, pürüzlülük, homojenlik, hidrofilik-hidrofobik karakter, seçicilik, duyarlılık, kararlılık, yüzeydeki fonksiyonel gruplar, yüzeye bağlanma şekli, pKa değeri gibi bilgiler verir.

Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu genel olarak iki yöntemle yapılır;

Elektrokimyasal yöntemler

Spektroskopik yöntemler

1.11.1. Elektrokimyasal yöntemlerle karakterizasyon

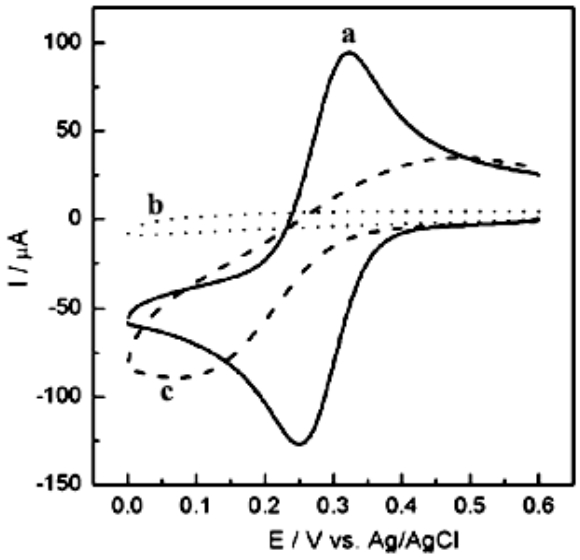
Elektrokimyasal yöntemlerle karakterizasyon; yüzey karakterizasyonunda öncelikli olarak başvurulan, hızlı ve basit uygulamalarla sonuç alınabilen bir tekniktir. Bu yöntemde yüzey modifikasyonunun gerçekleşip gerçekleşmediği ve yalın elektrot yüzeyi ile modifiye edilmiş olan elektrot yüzeyi arasındaki farklılıklar, elektrokimyasal tekniklerle ortaya çıkarılır. Modifiye yüzeylerin karakterizasyonunda kullanılan başlıca elektrokimyasal yöntemler olarak dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve elektrokimyasal kuvartz mikrobalans (EQCM) sayılabilir. Bu tekniklerin yanı sıra, kronoamperometri, kronokulometri ile diğer voltametrik yöntemlerde karakterizasyon çalısmalarında kullanılabilir. Tez kapsamında elektrokimyasal karakterizasyon tekniklerinden sadece dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanıldığı için sadece bu teknikten kısaca bahsedilecektir.

1.11.1.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri tekniği, modifiye yüzeylerin elektrokimyasal karakterizasyonunda, hızlı, pratik ve uygulamasının kolay olması bakımından en çok tercih edilen yöntemdir. Bu teknikte, aktif tür içeren bir elektrolit çözelti içerisindeki mikro elektroda, zamanla doğrusal olarak artan bir gerilim uygulandığında ortaya çıkan akım ile gerilim arasında bir voltamogram elde edilir. Bu voltamograma CV voltamogramı denir. CV voltamogramı yardımıyla çeşitli parametreleri (tarama hızı, derişim, sıcaklık vb.) değiştirmek suretiyle aktif türün davranışı hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilir. CV tekniği, aktif türün, elektrot yüzeyinde adsorbe olup olmadığının, indirgenip yükseltgendiğini, tersinirlik derecesini belirlemede kullanılabilir. Bir

elektrokimyasal reaksiyonun, difüzyon kontrollü olup olmadığı, difüzyon katsayısı, elektron aktarım sayısı gibi özellikleri hesaplanabilir. Ayrıca bu teknikte, modifiye edilen elektrot sisteme çalışma elektrodu olarak bağlanıp çözelti ortamındaki elektroaktif türlerin modifiye yüzeydeki davranışları incelenerek modifikasyon işleminin gerçekleşip gerçekleşmedigi hakkında da fikir sahibi olunabilir. Bu teknikle modifikasyon olup olmadığını anlamak için çeşitli redoks probların elektrokimyasal davranışlarından faydalanılır. Redoks problar yalın elektrot yüzeyinde tersinir ve çok yüksek hızda elektron transferi gerçekleştirebilen maddelerdir. En çok kullanılan redoks problar; potasyum hekzasiyanoferrat(III), dopamin, ferrosen, askorbik asittir. Bu redoks problardan birinin çözeltisi hazırlandıktan sonra uygun potansiyel aralığında önce yalın elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılarak, sonra da modifiye elektrot kullanılarak CV'si alınır. Bu voltamogramlar karşılaştırılarak modifiye edilmiş yüzeyin elektrokimyasal özellikleri belirlenebilir.

Şekil 1.37'deki voltamogramda, yalın GC elektrot yüzeyinde K_3(Fe(SNC)'ın elektron aktarımı oldukça hızlıyken (a), 4-aminobenzilfosfonik asit molekülünün dört döngüyle modifiye edildiği camsı karbon yüzeyinde (c) potasyum ferrisiyanürün elektron aktarım hızı kısmen engellenmiştir. Fakat 4-aminobenzilfosfonik asit molekülünün yirmi döngüyle modifiye edildiği camsı karbon yüzeyinde potasyum ferrisiyanürün elektron aktarımı tamamen engellenmiştir. Bu sonuçta yüzeyin modifiye olduğunun bir göstergesidir (Yang ve ark., 2005).



Şekil 1.37. K_3(Fe(SNC)'ın yalın camsı karbon (GC) elektrot yüzeyinde (a) ve 4-aminobenzilfosfonik modifiye edilmiş GC elektrot yüzeyindeki (b,c) davranışı

1.11.2. Spektroskopik yöntemlerle karakterizasyon

Spektroskopik teknikler, modifiye yüzeyler üzerinde bulunan atomların türlerini, derişimlerini, kimyasal durumlarını, yüzeydeki tabakaların yapılarını, pürüzlülüğünü ve daha birçok özelliklerini karakterize edebilme olanağı sağlamaktadır.

Bu tekniklerde de elektrokimyasal tekniklerde olduğu gibi yalın bir yüzey ile modifiye edilmiş yeni yüzey arasında bir kıyaslama söz konusudur Önemli spektroskopik ve mikroskopik karakterizasyon tekniklerinden bazıları aşağıda verilmiştir.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS / ESCA)

İnfrared ve Raman spektroskopileri

Elipsometri ve Yüzey Plazmon Rezonans Spektroskopisi

Temas açısı ölçümü

Taramalı Prob Mikroskopisi (AFM/STM)

Bu tekniklerden tez kapsamında faydalanılan X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS/ESCA), İnfrared spektroskopisi ve Elipsometri hakkında kısaca bilgi verilecektir.

1.11.2.1. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS / ESCA)

XPS, son yıllarda yüzey karakterizasyon çalışmalarında kullanılan önemli spektroskopi tekniklerinden biridir.

XPS aynı zamanda, kimyasal analiz için elektron spektroskopi anlamında ESCA olarak da adlandırılabilir. 10^{-8} torr vakum ortamında, atom veya moleküllerin X-ışınlarıyla bombardımanı sonrasında, saçılan elektronların kinetik enerjilerinin ölçümü, yöntemin temelini oluşturur. Fırlatılan elektronun kinetik enerjisi, örneğe gönderilen X-ışınlarının enerjisine bağlıdır. Örnek maddesinin absorpladığı X-ışınlarının enerjisinin bir kısmı elektronun bağlanma enerjisini yenmek için kullanılırken geri kalanı fırlatılan elektronun kinetik enerjisi olarak ortaya çıkar. Bağlanma enerjisi, her element için belli bir değere sahiptir, dolayısıyla o elementin nitel analizinde kullanılabilir. Bağlanma enerjisi, aynı zamanda türlerin yükseltgenme basamaklarına ve kimyasal çevrelerine de bağlıdır [Rodríguez Nieto ve ark., 2009; Boukerma ve ark., 2003). Veriler bağlanma enerjisine karşı yoğunluk grafiğe geçirilerek değerlendirilir. Yoğunluk, yüzeydeki atomların dağılımına bağlı olarak saçılan fotoelektronlar ile doğrudan ilişkilidir, dolayısıyla yüzeydeki atomik bileşimin % dağılımı, stokiyometrik oranları ve aynı

zamanda da yüzeyin atomik bileşimindeki değişimin miktarı hakkında bilgi verebilir. Fotoelektron enerjilerindeki değisimin izlenmesi ile, bir atomun kimyasal çevresi, dolayısıyla da kimyası hakkında bilgi edinilebilir. XPS ile katı yüzeylerdeki birkaç nanometre kalınlığındaki filmlerin atomik bileşimlerinin belirlenebilmesi mümkün olabilmektedir.

1.11.2.2. İnfrared spektroskopisi

Önemli yüzey karakterizasyon tekniklerinden bir diğeri de infrared spektroskopisi (IR)'dir. İnfrared spektroskopisi, moleküllerdeki fonksiyonel grupların, IR ışınlarını absorplayıp titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmaları esasına dayanan, madde tüketmeyen, hızlı ve duyarlı bir analiz tekniğidir. Bir molekül infrared ısığı absorpladığında, absorpsiyon sonucunda dipol momentinde değişim meydana gelir. Böylece tüm bileşikler, N_2, H_2 ve O_2 gibi elementel diatomik gazlar hariç, infrared spektrumuna sahiptir ve karakteristik infrared absorpsiyonu ile karakterize edilebilir, yapılarındaki fonksiyonel gruplar belirlenebilir. Ticari FTIR spektrometreleri ile 400-4000 cm^{-1} aralığında moleküllerin absorpsiyonları incelenebilmektedir. Fakat yüzey karakterizasyon metodu olarak IR spektroskopisinin kullanılmasında bazı zorluklarla karşılaşılmaktadır. IR ışını modifiye yüzey üzerindeki moleküllerle etkileştiği halde, titresim frekanslarındaki değişimlerin tespiti zor olmaktadır. Bu sıkıntı çok tabakalı polimer yüzey çalışmalarında nispeten daha kolay giderilebilmektedir. Yüzey üzerindeki kaplama sıyrılarak ticari FTIR spektroskopi cihazlarıyla analiz edilebilmektedir. Fakat tek tabakalı yada çok tabakalı, özellikle organik filmlerin analizinde, yansıtmalı absorpsiyon infrared (RAIRS) yada yansıması azaltılmış infrared spektroskopi (ATR) gibi yeni geliştirilen sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Kimya, fizik ve biyoloji alanındaki son çalışmalarda sıklıkla kullanılan bu sistemler, yüzeylere adsorbe olan ince film yada moleküllerin yapı ve kimyasal durumlarının karakterizasyonunda kullanılmaktadır. ATR sistemlerinde tekniğin yüzey duyarlılığını geliştirmek için, gelen IR ışını öncelikle bir ZnSe, Ge yada elmas kristalin içerisinden geçer. Aynı zamanda, yüzeye gönderilen IR ışını, yüzey ile birçok defa temas ettirilerek spektrumun şiddeti arttırılabilmektedir. Ayrıca bu yöntemlerle sıvı yada katı örnekler herhangi bir ön hazırlama işlemine gerek duyulmadan (KBr ile pellet hazırlama gibi) doğrudan analiz edilebilmektedir. Yüzey karakterizasyon çalışmalarında, kullanılan taban malzeme, yüzeydeki molekülle aynı spektral bölgede absorpsiyon bandı

içeriyorsa, taban malzemenin IR spektrumu, modifiye yüzeyin IR spektrumundan çıkarılarak, fark yorumlanmalıdır. Aynı zamanda yüzeye modifiye edilen türler ile yüzeydeki hallerinin benzerligi yada farkları da yorumlanarak da modifiye yüzey karakterize edilebilir. Şiddet, % yansıtma, % geçirğenlik yada absorbans türünde elde edilebilir.

1.11.2.3. Elipsometri

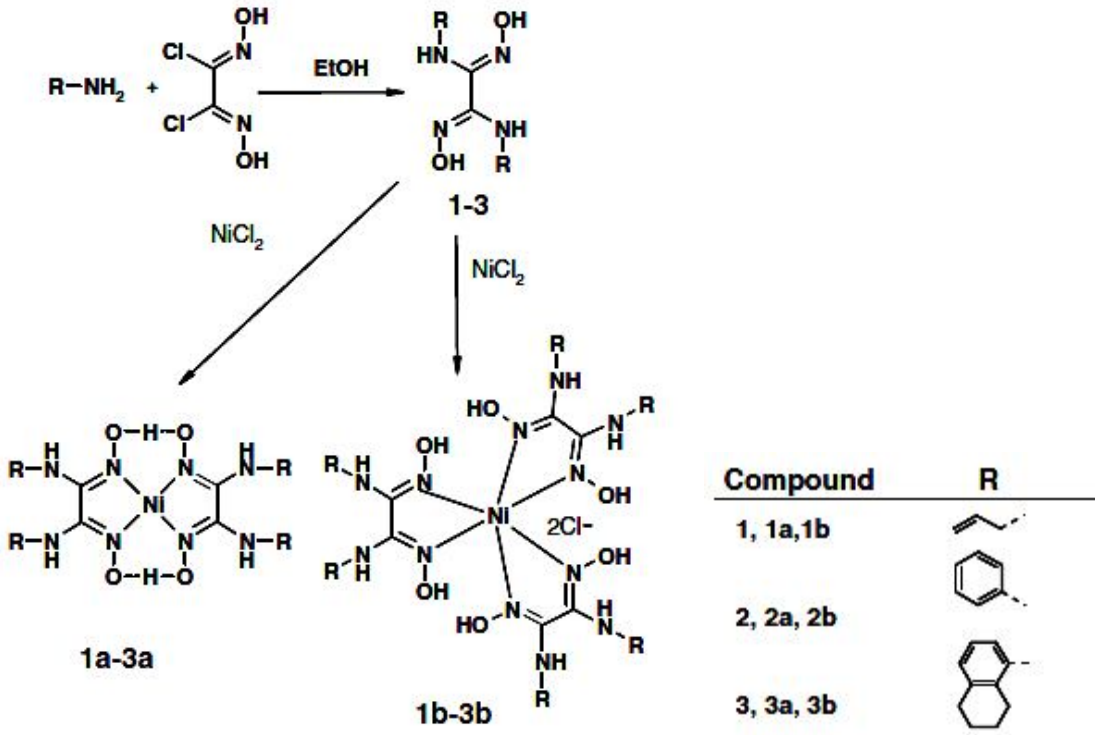
Elipsometri, geçen yüzyılın ortalarında bulunan deneysel bir metottur. Tüm katı maddelerin (metaller, yarıiletkenler, yalıtkanlar olmak üzere) özelliklerini belirlemek için kullanılan ve yüzeye zarar vermeyen bir ölçüm tekniğidir.

Elipsometri ile, tek tabakalı-çok tabakalı kaplamalar ve taban malzemeler için, film kalınlıkları, kırılma indisleri, ekstinksiyon katsayıları, yüzey yapıları, çok yüksek duyarlılıkta belirlenebilmektedir. Film kalınlıkları, kalın film kaplamaları için, filmin homojenliğine ve analizde kullanılan spektral aralığa bağlı olarak, 0,1 nm ile 100 μm arasında ölçülebilmektedir. Yüzey özelliklerini değiştirmeyen bir yöntemdir. Film kaplamasının farklı tabakaları arasındaki optik parametrelerin zıtlıklarına bağlı olarak, pratikte 10 ya da daha fazla tabakanın elipsometri ile analizi mümkün olabilmektedir. Elipsometri yöntemi, bir elektromağnetik dalganın bir ara yüzeyden yansıması durumunda polarizasyonundaki değişimin ölçümüdür. Ölçümler genelde iki veya üç fazlı modellere dayalı olarak gerçekleştirilir. Elipsometri tekniğinin, yüksek doğruluk ve tekrarlanabilirlik, referans örneğe ihtiyaç duyulmaması, saçılma ve ışın kaynağındaki düzensizliklerden etkilenmemesi, her dalga boyunda iki değer ölçüldüğü için örnek hakkında daha çok bilgi vermesi, yüzeyde hasar oluşturmaması, özellikle ince film yapılarının büyütülmesi esnasında, yüzey kalitesinin, film kalınlığının ve dielektrik özelliklerin eş zamanlı olarak kontrolüne olanak sağlaması gibi avantajları vardır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Oksimler üzerine yapılan çalışmaların 1895'lı yıllarda Alfred Werner tarafından yapılan doktora çalışması ile başladığı bilinmektedir. Benzaldoksimlerle başlayan bu çalışmaları, Rus kimyacı Tuscghuaeft'in sentezlediği bis(dimetilglioksimato) nikel(II) bileşiği izlemiş ve bu çalışma o güne kadar yapılan en ciddi çalışma olarak dikkati çekmiştir.Sonraki yıllarda kompleks oluşumunda kullanılan metal ve glioksim türevlerinin sayısı hızla artmıştır.

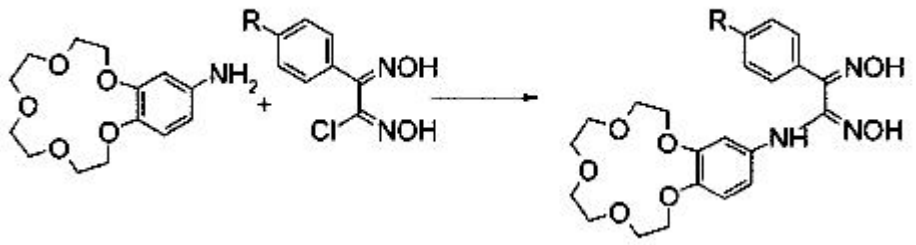
Yüksel ve çalışma grubu (2008) yaptıkları çalışmada (E,E)-diklorglioksim ile ilgili aminlerin reaksiyonu sonucu "N,N'-bis[anilino]glioksim ve N,N'-bis[1,2,3,4-tetrahidro-5-naftalenamino] glioksim" ligandlarını sentezleyerek bu ligandların pH=5 civarında $NiCl_2$ ile kırmızımsı (E,E-dioksimato)Nikel(II) kompleksi (1a-3a) oluşturduğunu fakat pH=2 civarında yeşilimsi renkte (E,E-dioksimato)Nikel(II)diklorür kompleksi (1b-3b) oluşturduğunu X-ışınları yöntemini kullanarak ispat etmişlerdir.



Şekil 2.1. Yüksel ve çalışma grubu (2008) tarafından sentezlenen ligand ve kompleksler

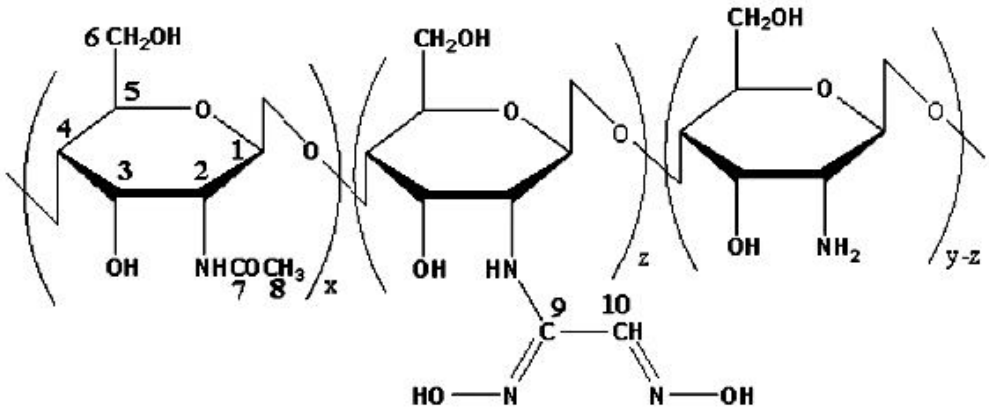
Karapınar ve Özcan (2003) yaptıkları çalışmada; p-klorofenilklorogliosksim ve p-tolilklorogliosksim bileşiklerinin 4-aminobenzo(15-crown-5) ile reaksiyonu sonucu iki adet yeni *vic*-dioksim ligandı sentezleyerek Ni(II), Cu(II), Co(II) komplekslerini elde

etmişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin yapılarını IR, elementel analiz, ^{1}H NMR tekniklerini kullanarak aydınlatmışlardır.



Şekil 2.2. Karapınar ve Özcan (2003) tarafından sentezlenen ligandlar, R=CH_3, Cl

Demetgül ve Serin (2008) yaptıkları çalışmada *vic*-dioksim ihtiva eden yeni bir çitosan türevi sentezleyerek, elde ettikleri bileşiğin yapısını (v-DOCS) elementel analiz, IR, ^{13}C CP-MAS NMR spektroskopisi teknikleri ile desteklemişlerdir. v-DOCS bileşiğinin, çitosanın aksine asidik çözeltilerde çözünmediğini gözlemişlerdir. Bu bileşiğin Cu(II) ve Co(II) komplekslerini sentezleyerek yapılarını IR, AAS teknikleriyle aydınlatarak termal özelliklerini de incelemişlerdir.



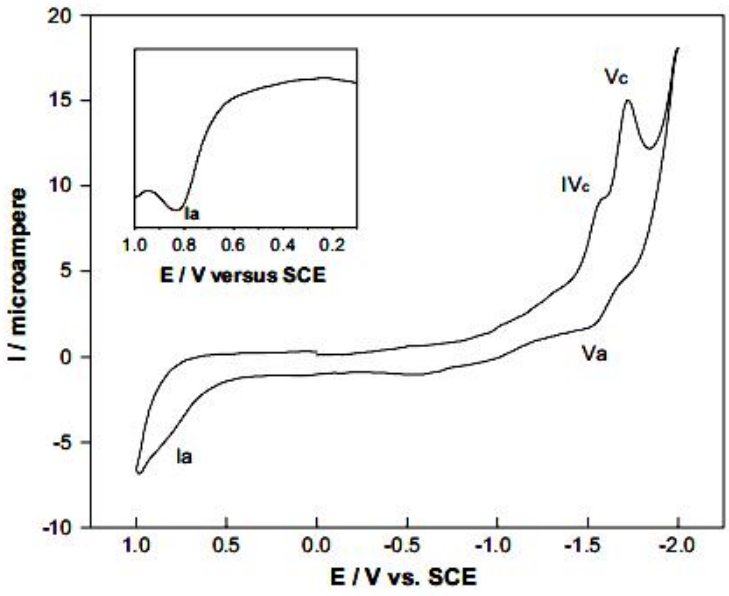
Şekil 2.3. Demetgül ve Serin (2008) tarafından sentezlenen ligand

Oksimler ve metal komplekslerinin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar kısıtlı olmakla beraber giderek artmaya başlamıştır.

Bakır (1999) yaptığı çalışmada $Re(CO)_5Cl$ bileşiği ile di-2-pridil keton oksim (dpk.oxime) reaksiyonu sonucu *fac*-$Re(CO)_3$ (dpk.oxime)Cl bileşiğini sentezleyerek elektrokimyasal özelliklerini susuz ortamda voltametrik teknikler kullanarak incelemiştir. Çalışma elektrodu olarak GC, karşıt elektrod olarak Pt tel ve referans

elektrod olarak da doygun kalomel elektrod kullanmıştır. Farklı çözücülerde yapılan deneyler kıyaslandığında metaldeki indirgenmenin çözücüye bağlı olmadığı fakat oksim yapısında gözlenen ligand merkezli indirgenmenin çözücü değişimlerine karşı oldukça hassas olduğunu gözlemiştir. Ayrıca DMSO, DMF gibi polaritesi yüksek olan çözücülerin oksim yapısındaki hidroksil grubunun polarizasyonuna neden olarak, liganddaki negatif yük yoğunluğunu arttırdığını ve oksim yapısındaki –C=N– bağının daha negatif bölgede indirgenmesine neden olduğunu fakat polar ve zayıf hidrojen bağı yapan CH_3CN gibi yada polar ve hiç hidrojen bağı yapmayan CH_2Cl_2 gibi çözücülerde oksim grubundaki hidroksil grubunun polarizasyonunun önemli olmadığı sonuçlarına da varmıştır.

Özer ve ark., (2008) yaptıkları çalışmada kumarin sübstitüe yeni bir vic-dioksim ligandı; S,S-bis-[4-metilkumarinil]-ditiyoglioksim ve bu ligandın çeşitli metallerle komplekslerini sentezleyerek bu bileşiklerin florimetrik özelliklerinin yanı sıra elektrokimyasal özelliklerini CV tekniği kullanarak incelemişlerdir.



Şekil 2.4. S,S-bis-[4-metilkumarinil]-ditiyoglioksim bileşiğinin CV voltamoğramı

Şekil 2.4'de liganda ait voltamoğram görülmektedir. Voltamoğram incelendiği zaman iki adet indirgenme piki (IV_c, V_c) ve iki adet yükseltgenme piki (V_a, I_a) nin olduğu görülmektedir. Birinci indirgenme ve yükseltgenme pikinin oksim grubuna, ikinci indirgenme ve yükseltgenme pikinin kumarin grubuna ait olduğu önerilmektedir.

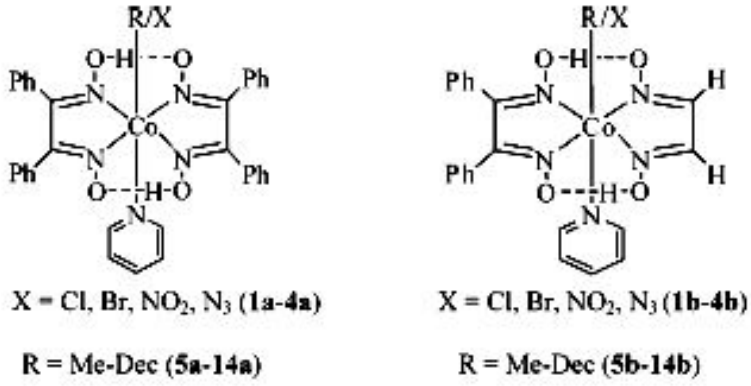
Ayrıca metal komplekslerinin elektrokimyasal çalışmalarında Ni(II) ve Co(II) komplekslerinde M(II)/M(III) ve M(II)/M(I) redoks çiftlerini gözleyebilmişlerdir.

Kandaz ve ark., (2004) yaptıkları çalışmada ferrosen ihtiva eden yeni bir redoks aktif *vic*-dioksim ligandı $(LH)_2$ sentezleyerek bu ligandın mononükleer $(LH)_2M$ ($M=Ni^{II}$,Cu^{II}, Co^{II}, Fe^{II} ve Mn^{II}), homodinükleer $(LH)_2(UO_2)_2(OH)_2$ ve hetereotrinükleer ($(LH)_2MM'_2X_n$($M=Ni^{II}$ ve $M'=Pd^{II}$, $X=Cl^-$, n=4 ve $M'=AgI$, $X=NO_3^-$, n=2) komplekslerini sırasıyla 1:2, 2:2 ve 3:2 oranlarında sentezleyerek bu bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerini CV tekniğiyle incelemişlerdir.Bu bileşiklere ait bazı voltametrik sonuçlar Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Sentezlenen bileşiklere ait voltametrik sonuçlar (Kandaz ve ark., 2004)

Complexes	Redox couple	Peak ratio[a]	$E_{1/2}$[b] (V)	$\partial E_p/\partial \log v$ (V)	ΔE_p[c] (V)
$[Ni(LH)_2]$ (4)	Fc/Fc^+	0.96	0.466 (−0.009)	0.030	0.066
	Ni(II)/Ni(III)	3.20	0.205 (−0.270)	0.050	0.095
	Ni(II)/Ni(I)	1.08	−0.430 (−0.905)	−0.055	0.200
	L/L^-		−1.225 (−1.700)	−0.090	
$[Cu(LH)_2]$ (5)	Cu(II)/Cu(III)	0.256	0.128 (−0.352)	0.140	0.203
	Cu(II)/Cu(I)		−0.730 (−1.210)	[d]	
	Cu(I)/Cu(0)		−1.130 (−1.610)	[d]	
	L/L^-	0.48	−1.330 (−1.810)	−0.016	0.080
$[Co(LH)_2]$ (6)	Fc/Fc^+	1.00	0.466 (0.006)	0.050	0.157
	Co(II)/Co(I)	1.00	−0.290 (−0.750)	−0.020	0.470
	L/L^-		−1.070 (−1.530)	−0.070	
$[Fe(LH_3)_2]$ (7)	Fc/Fc^+	1.00	0.455 (−0.010)	0.035	0.050
	Fe(II)/Fe(III)	1.00	0.215 (−0.250)	0.025	0.070
	Fe(II)/Fe(I)	0.98	−0.465 (−0.930)	−0.010	0.635
	L/L^-	0.10	−0.825 (−1.290)	−0.060	0.450
$[Mn(LH_3)_2]$ (8)	Fc/Fc^+	0.70	0.473 (0.003)	0.060	0.055
	Mn(II)/Mn(I)	1.00	−0.853 (−1.323)	−0.015	0.565
$(UO_2)_2(LH)_2(OH)_2$ (9)	L/L^+	1.00	0.730 (0.250)	0.035	0.060
	Fc/Fc^+	0.90	0.460 (−0.020)	0.010	0.060
	$U(VI)O_2/U(V)O_2$	1.00	−0.508 (−0.988)	−0.015	0.058
	L/L^-		−1.140 (−1.620)	−0.095	

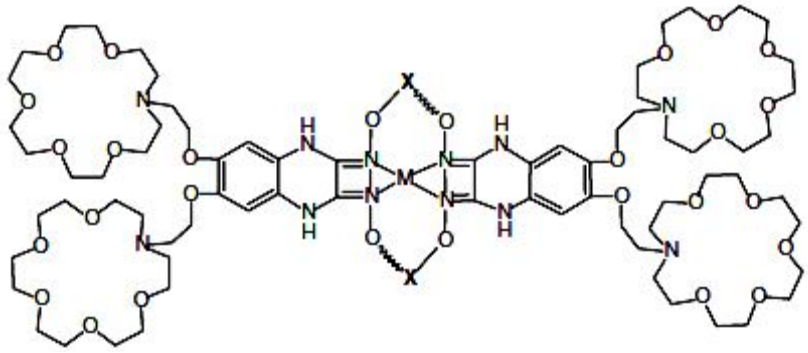
Gupta ve ark., (2006) glioksim ve difenilglioksim ligandları ortamına kobalt klorür hekzahidrat eklenmesi sonucunda aynı yapıda iki çeşit oksim türevini bulunduran kobalt kompleksleri sentezleyerek yapılarını X-Ray yöntemi ile aydınlatmışlardır. Literatürde ilk olması bakımından bu çalışma oldukça önemlidir. Sentezlenen komplekslerin yapısı Şekil 2.5'de verilmiştir. Sentezledikleri kobalt komplekslerinin elektrokimyasal özelliklerini incelemişler ve indirgenme potansiyellerinin aksiyal ve ekvatoryal ligandlara bağlı olduğunu görmüşlerdir.



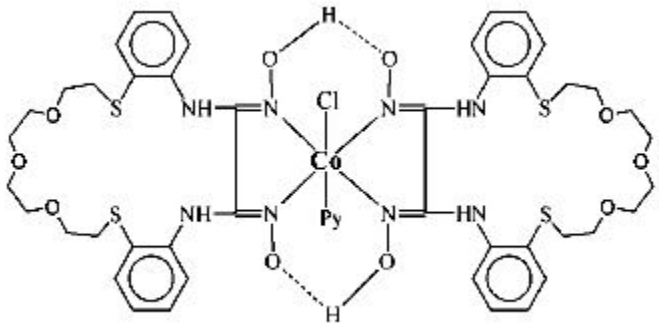
Şekil 2.5. Gupta ve ark., (2006) tarafından sentezlenen kompleksler

Makrosiklik eterler üzerine çok fazla çalışma bulunmaktadır. Faz reaksiyonlarına imkan vermeleri, moleküler kaviteye uygun iyon çaplı katyon bağlayarak iyonik hale gelmeleri, seçimli iyon bağlayabilmeleri gibi bir çok özellikleri koordinasyon bileşikleri kimyasında önemli hale gelmelerini sağlamıştır (Bilgin ve ark., 2006; Kantekin ve ark., 2002; Karapınar, 2005).

Bıyıklıoğlu ve ark., (2007) yaptıkları çalışmada azacrown birimi içeren yeni bir *vic*-dioksim ligandı sentezleyerek bu ligandın mononükleer Ni^{II} ve Cu^{II} komplekslerini 1:2 oranında sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin yapılarını elementel analiz, mağnetik süssebtibilite ölçümleri, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, IR ve kütle analizleriyle desteklemişlerdir.


X
O
O
H
N
N
M
N
N
H
O
O
X
O
N
O
O
O

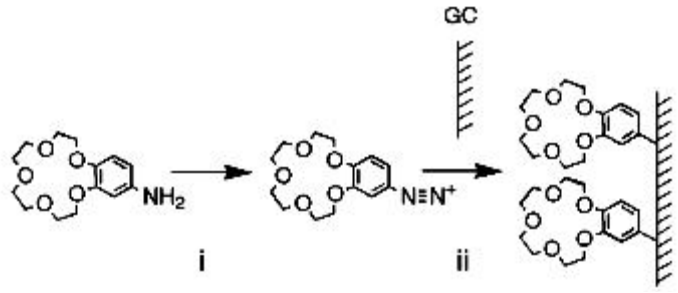
komplekslerin Pd(II) ve Ni(II) ile reaksiyonu sonucunda hetereonükleer komplekslerini elde etmişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin yapılarını elementel analiz, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, IR, kütle analizleri, mağnetik ölçümler yaparak doğrulamışlardır.



Şekil 2.7. Kantekin ve ark., (2001) tarafından sentezlenen kompleks yapısı

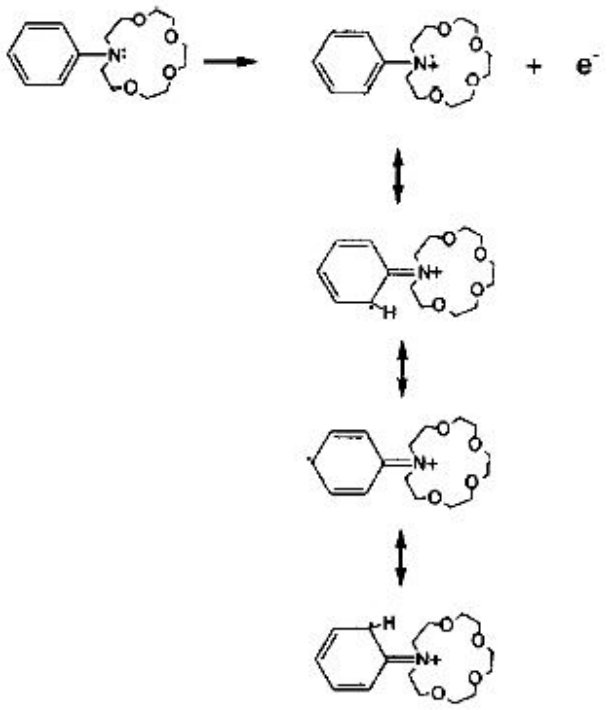
Crown eter bileşiklerinin elektrokimyasal modifikasyonuna ilişkin oldukça sınırlı literatür vardır.

Morita ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada 4'-aminobenzo-15-crown-5 bileşiğinin $NaNO_2$ ile diazonyum tuzunu oluşturarak, camsı karbon elektrod yüzeyine modifiye ederek elde ettikleri yüzeyin alkali metaller ile kompleksleşmelerini incelemişlerdir. Yüzey karakterizasyonunda dönüşümlü voltametri ve taramalı tünelleme mikroskopisi tekniği kullanmışlardır. Molekülün GC yüzeyine modifikasyonunu 0-(-0,8) V aralığında 20 döngü ile gerçekleştirmişlerdir. CV ve EIS tekniklerini kullanarak bu yüzde alkali metallerin adsorpsiyon katsayılarının $K^+ > Na^+ > Rb^+ > Li^+ > Cs^+$ şeklinde olduğu sonucuna varmışlardır.



Şekil 2.8. Benzo-15-crown-5 bileşiğinin diazonyum tuzu indirgenmesi yöntemine göre GC yüzeyine immobilizasyonu.(i):1mM 4'-aminobenzo-15-crown-5, 2 mM $NaNO_2$, 0,1 M HCl, 4^0C; (ii):0-0,8V, Ag/AgCl referans elektrod, 25 döngü, 4^0C

Mortimer ve Weightman (1996) yaptıkları çalışmada N-fenilaza-15-crown-5 bileşiğinin elektrokimyasal yükseltgenmesini CV tekniği ile incelemişlerdir. Çalışma sonucunda N-fenilaza-15-crown-5 bileşiğinin elektrokimyasal olarak N,N-dimetilanilin molekülüne benzer özellikler gösterdiği ve yükseltgenme mekanizmasının EC_2EE olduğu görülmüştür. Molekülün yükseltgenme mekanizması olarak da aşağıdaki şemayı önermişlerdir. Molekülün 0-1,2 V aralığında 50 mV/sn de alınan CV voltamoğramında Epa:0,84 V'da tersinmez bir pik gözlenmiştir. Bu potansiyeldeki pike neden olarak ta aşağıdaki şemada verilen reaksiyonlar gösterilmiştir.



Şekil 2.9. N-fenilaza-15-crown-5 bileşiğinin elektrokimyasal olarak yükseltgenme şeması

Çalışmada ayrıca molekülün elektrokimyasal oksidasyonuna metal katyonların etkisi de incelenmiştir. Na^+ ve Mg^{+2} katyonlarının çözeltilere ilavesi N-fenilaza-15-crown-5 bileşiğine ait piklerde pozitif kaymalara neden olmuştur. Mg^{+2} katyonun neden olduğu kayma değeri Na^+ iyonuna göre daha fazladır.

Gökmeşe ve ark., (2005) alkali ve toprak alkali metallerle kolaylıkla kompleks oluşturabilen crown eter molekülünün elektrokimyasal davranışını tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) destek elektrolit ortamında GC çalışma elektrodu kullanılarak dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve kronokulometri yöntemleriyle incelemişlerdir. Voltamogramlarda, 4 elektron transferinin söz konusu olduğu

adsorpsiyon etkili tek indirgenme piki gözlenmiştir. Elektrot reaksiyonunda transfer olan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı ultramikroelektrot kullanılarak, Baranski metoduyla, kronoamperometri ve CV çalışmalarının birlikte değerlendirilmesiyle hesaplanmıştır.

Radikalik reaksiyonlar sonucu iletken yüzeylere organik film tabakasının kaplanması giderek önem kazanan bir araştırma alanıdır. Film kaplanmasında aril diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi (Allongue ve ark., 1997; Downard 2000) çok yaygın bir metod olmasına karşın primer aminlerin elektrokimyasal oksidasyonu sonucu iletken yüzeylerin kaplanması ile ilgili çalışmalar da giderek artmaktadır (Downard ve ark., 2006; Adenier ve ark., 2004; Cruickshank ve ark., 2007)

Adenier ve ark. (2004) alifatik aminlerin (primer, sekonder, tersiyer) CV tekniği ile oksidasyonlarını inceleyerek, oksidasyon mekanizmaları önerip, katyon radikallerinin (sekonder ve tersiyer aminler için) yarılanma ömrünü belirlemişlerdir. Elde edilen yüzeylerin karakterizasyonu CV, XPS, RAIRS gibi yöntemlerle desteklemişlerdir. Çalışmada alifatik aminlerin aromatik aminlere nazaran daha zor okside olduğu, aromatik aminlerdeki gibi delokalizasyon olmadığı için daha kararsız ara ürünler oluşturduğu gözlenmiştir. Primer aminlerin oluşturduğu radikal katyonların diğer amin türlerine nazaran daha kararsız olduğu ve ömürlerinin 0,2 ms den daha kısa olduğu fakat elektrod kaplanması durumunda primer aminlerle kaplama reaksiyonlarının daha etkili olduğu gözlenmiştir.

Cruickshank ve arkadaşları (2007) alifatik primer aminleri PPF kaplı ve yalın GC yüzeylerine bağlayarak redoks probların bu yüzeylerdeki davranışlarını incelemişlerdir. Filmlerin kalınlığının tespiti ve yüzey pürüzlülüğü için AFM'den, yüzey kompozisyonunun belirlenmesinde ise XPS'den yararlanılmıştır. Modifiye yüzeylerin, fosfat tamponuna ve asetonitril ortamına daldırılmadan önce ve sonra CV voltamoğramlarını almışlardır. Bu deneyler sonucunda yüzeylerin elektron bloklama etkilerinde büyük değişiklik olduğu görülmüştür. Yapılan denemeler sonucunda modifiye yüzeyleri çözelti ortamında bekletmenin elektrokimyasal özelliklerini değiştirdiğini ancak yüzeyin yapısını, pürüzlülüğünü ve bileşimini değiştirmediği gözlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1.Materyal

3.1.1. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesinde kullanılan cihazlar aşağıda verilmiştir.

3.1.1.1. Erime noktası tayin cihazı

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları, kapiler tüplerde Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı kullanılarak belirlendi.

3.1.1.2 İnfrared spektrometresi

FTIR spektrumları, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer 100 FT-IR (Universal/ATR Sampling Accessary) spektrofotometresi ile kaydedildi.

3.1.1.3. Ultraviyole-visible spektrofotometresi

UV-Vis. spektrumları, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Atomik Laboratuvarı'nda bulunan Unicam marka UV spektrofotometresi ile kaydedildi.

3.1.1.4. Element analizi cihazı

Element analizleri, TÜBİTAK-Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı'ndaki LECO-932 CHNSO cihazı kullanılarak tayin edildi.

3.1.1.5. NMR spektrometresi

^{1}H-NMR (400 Mhz, $SiMe_4$ iç standart), ^{13}C-NMR (400 Mhz, $SiMe_4$ iç standart, DEPT, HMBC ve HETCOR spektrumları, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Bruker GmbH Dpx FT-NMR spektrofotometresi ile kaydedildi.

3.1.1.6. Kütle spektrometresi

Kütle spektrumları, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü'nde bulunan Bruker Micro TOF-LC/ES/MS spektrometresi ile kaydedildi.

3.1.1.7. Dönüşümlü voltametri (CV) cihazı

CV deneyleri için Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Elektroanalitik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Gamry Referans 300 ve Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan CH 600C elektrokimyasal analizörleri kullanılmıştır.

3.1.1.8. Yansıtmalı absorpsiyon infrared spektrometresi (RAIRS)

RAIRS deneyleri, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Elektroanalitik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan, Bruker-Tensor 27 marka FTIR cihazı kullanılarak germanyum kristalli ATR aksesuarı eşliğinde yapılmıştır. Döteryumlanmış triglisin sülfat (DTGS) dedektör kullanılmıştır.

3.1.1.9. X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS)

XPS deneyleri, ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan, Al-Kα-X-ışını (monokromatik olmayan) kaynaklı SPECS X-ışını fotoelektron spektrometresi kullanılarak yapılmıştır.

3.1.1.10. Elipsometri cihazı

Elipsometri ölçümleri, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Elektroanalitik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan ELX-02C/01R (Germany) elipsometri cihazıyla yapılmıştır.

3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

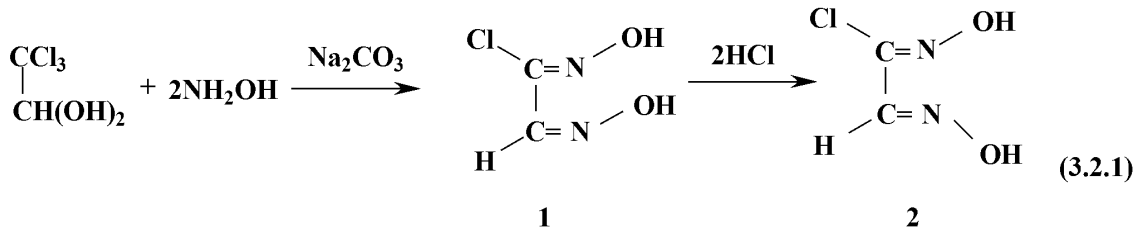
Kullanılan bütün kimyasal maddeler; hidroksilamin hidroklorür, sodyum karbonat, kloral hidrat, sodyum hidroksit, sodyum metali, bütil nitrit, asetofenon, sodyum asetat, trietilen glikol, p-toluen sülfonilklorür, sodyum hidrür, N-fenildietanolamin, sodyum perklorat monohidrat, kalsiyum klorür, sodyum nitrit, susuz magnezyum sülfat, kalay(II) klorür, tetraetilen glikol, nikel(II) klorür hekzahidrat, bakır(II) klorür dihidrat, kobalt(II) klorür hekzahidrat, kadminyum(II) klorür monohidrat, çinko(II) klorür, trietil amin, tetrabütilamonyum tetrafloroborat, ferrosen, potasyum ferrisiyanür, potasyum klorür, alümina, silikajel (70-230 mesh), sülfürik asit, dietil eter, hidroklorik asit, etanol, asetik asit, kloroform, tetrahidrofuran, metanol, etil asetat, diklormetan, petrol eteri (40-60^{0}C), dimetil sülfoksit, asetonitril, izopropil alkol, mümkün olduğunca saf olup Merck, Fluka, Riedel veya Sigma-Aldrich'ten temin edilmistir. Elektrokimyasal çalışmalarda, destek elektrolit çözücüsü olarak kullanılan asetonitril ile elektrot temizlenmesinde kullanılan izopropil alkol yüksek saflıkta olmasının yanı sıra, yaklaşık 1 ay kadar aktif karbonla muamele edildikten sonra süzülerek kullanılmıştır. Çözücü ve yıkama işlemlerinde kullanılan saf su, ultra saf su olup, HUMAN POWER I+ cihazıyla elde edilmiştir. Cihazdan elde edilen suyun direnci 18,3 MΩ.cm'dir. Parlatma işlemlerinde kullanılan alümina 1,0 μm ve 0,05 μm tanecik boyutuna sahip Baikowski marka süspansiyonlardır. Kullanılan zımpara kağıdı ise Buehler P4000'dir. Deneylerde, adsorpsiyonu engellemek ve oksijeni uzaklaştırarak inert bir ortam sağlamak amacıyla % 99,99 saflıkta Ar gazı kullanılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Çıkış maddelerinin sentez yöntemi

3.2.1.1. *anti*-klorogliokSim;

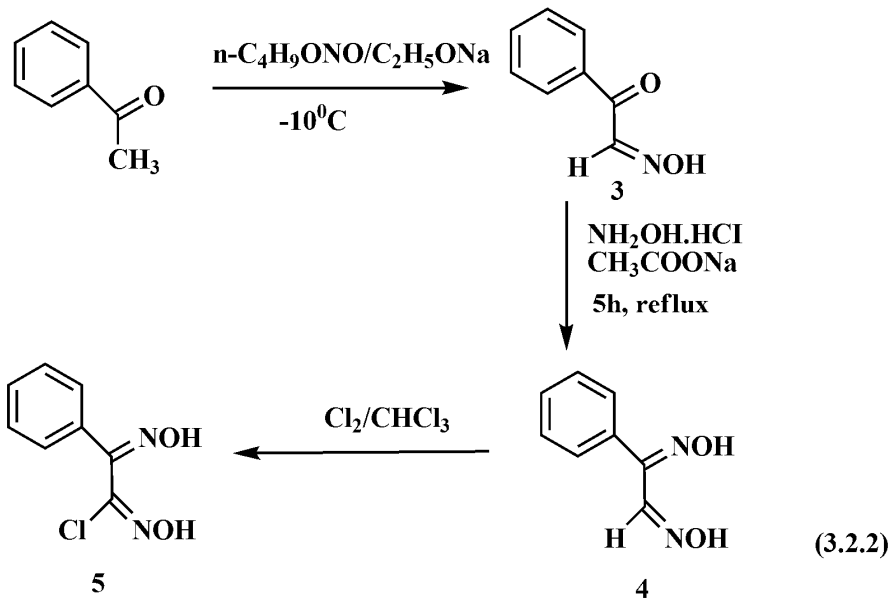
anti-klorogliokSim (**2**) literatürdeki sentez yönteminden faydalanılarak (Britzinger ve Titzman, 1952; Grundmann ve ark., 1965) *amphi*-klorogliokSimin (**1**) % 36,5'luk HCl ile etkileştirilmesiyle elde edilmiştir (reaksiyon 3.2.1).



1 **2** **(3.2.1)**

3.2.1.2. *anti*-klorofenilglioksim;

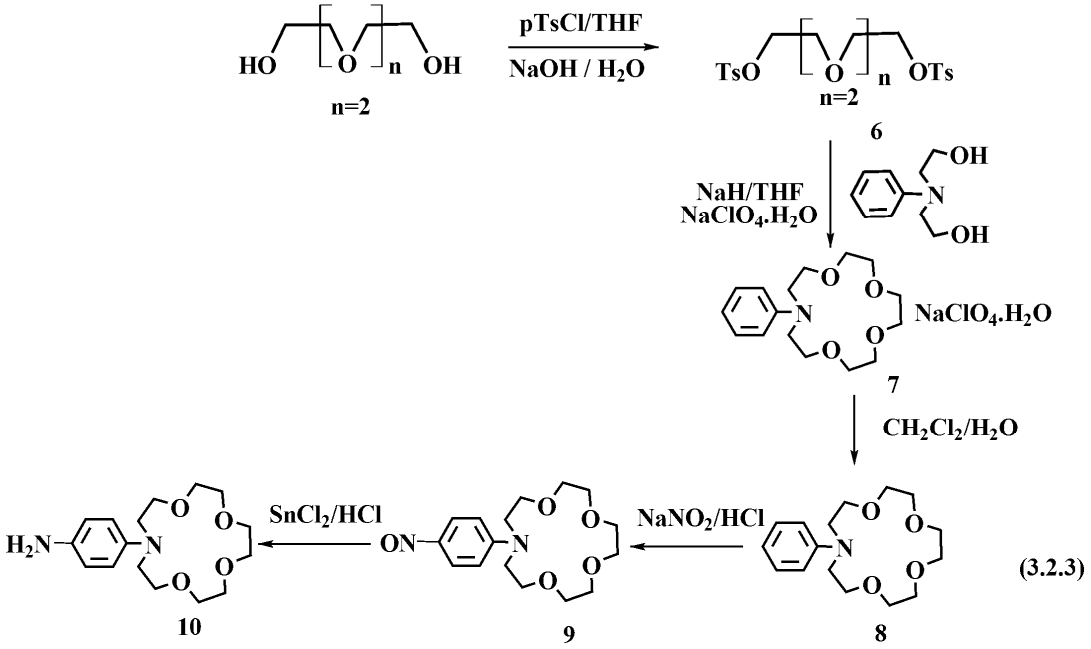
anti-klorofenilglioksim (**5**) literatürdeki sentez yönteminden faydalanılarak (Uçan ve Mirzaoğlu, 1990; Uysal ve ark., 2007) sentezlenmiştir (reaksiyon 3.2.2).



5 **4** **(3.2.2)**

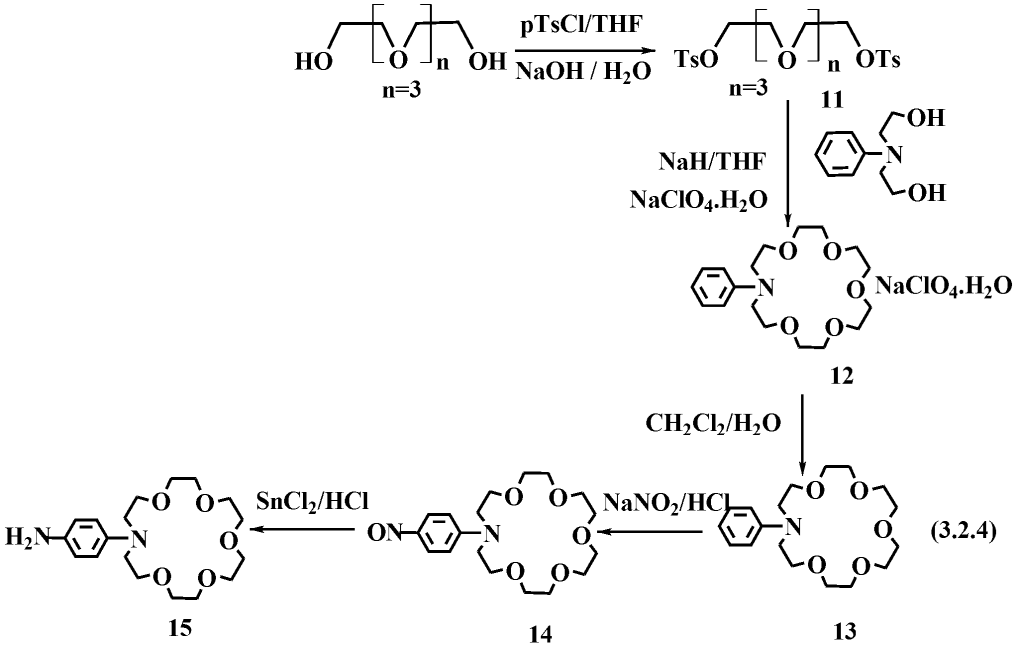
3.2.1.3. N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 (10);

N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 **(10)** literatürdeki sentez yönteminden faydalanılarak (Vladimirova ve ark., 2001; Lu ve ark., 2003) sentezlenmiştir (reaksiyon 3.2.3).



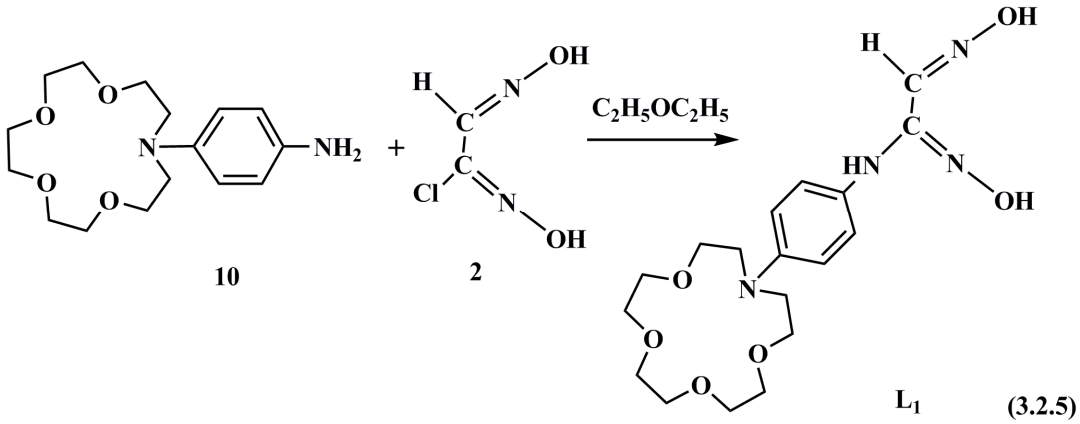
3.2.1.4. N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 (15);

N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 (**15**) bileşiği literatürde bulunmayıp aşağıdaki sentez yöntemine göre sentezlenmiştir (reaksiyon 3.2.4).



3.2.2. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim (L_1)

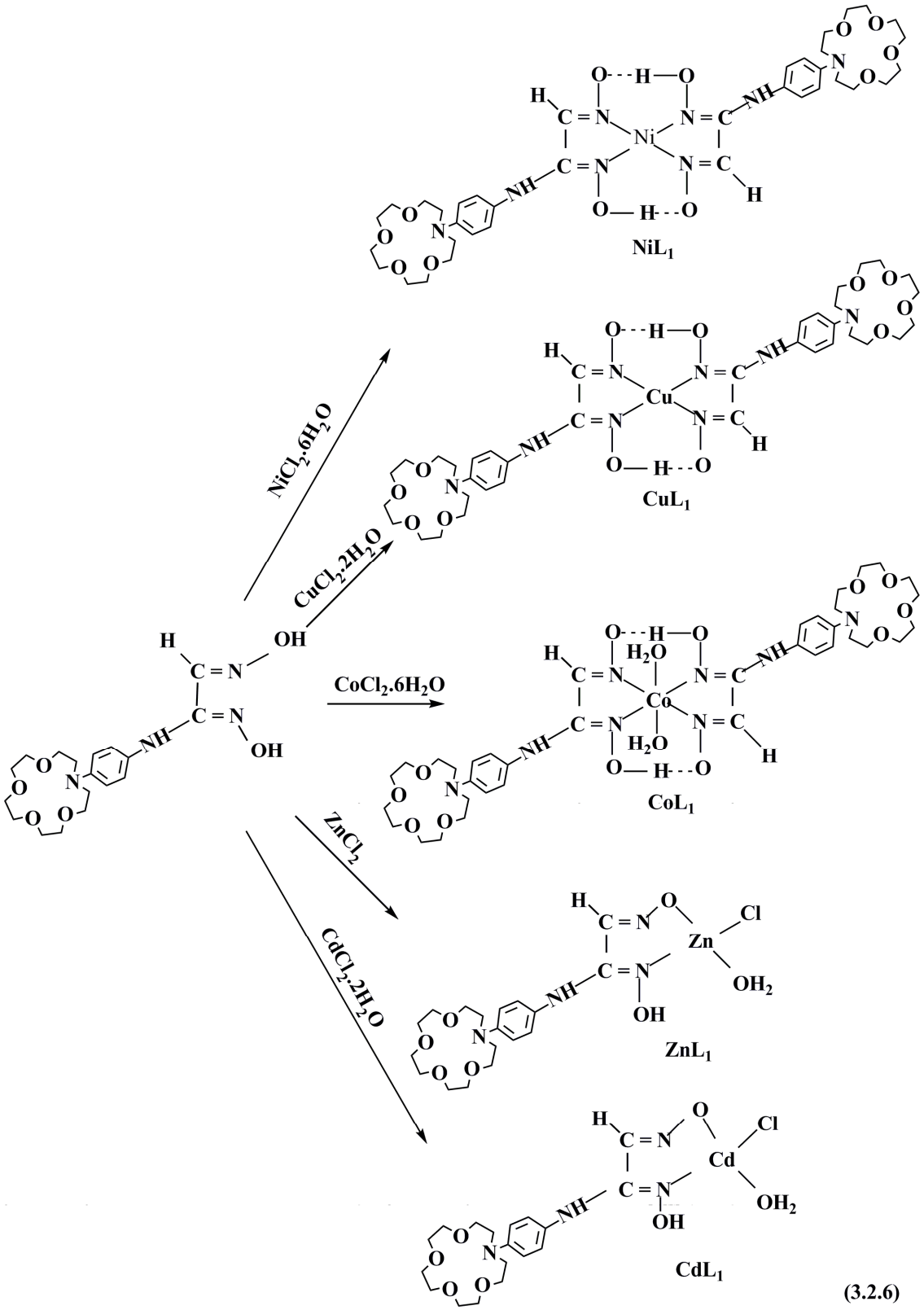
N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 (**10**) bileşiğinin *anti*-kloroglioksim (**2**) ile reaksiyonundan yeni *vic*-dioksim ligandı ($\mathbf{L_1}$) sentezlenmiştir (reaksiyon 3.2.5).



10 **2** $\mathbf{L_1}$ **(3.2.5)**

3.2.3. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) kompleksleri;

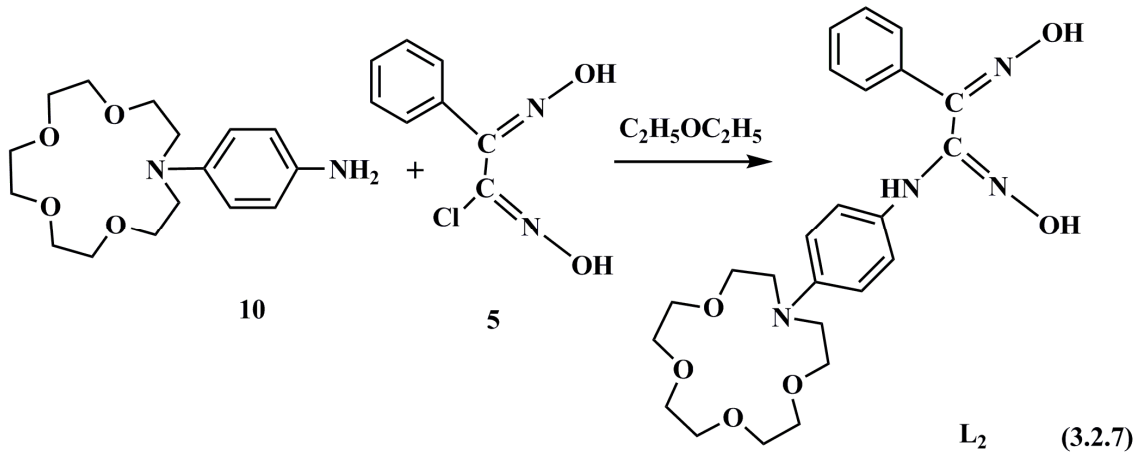
anti-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim bileşiğinin ilgili metal klorürleri ile reaksiyonundan Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) kompleksleri sentezlenmiştir (reaksiyon 3.2.6).


NiCl2.6H2O
CuCl2.2H2O
CoCl2.6H2O
ZnCl2
CdCl2.2H2O
NiL1
CuL1
CoL1
ZnL1
CdL1

(3.2.6)

3.2.4. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim (L_2)

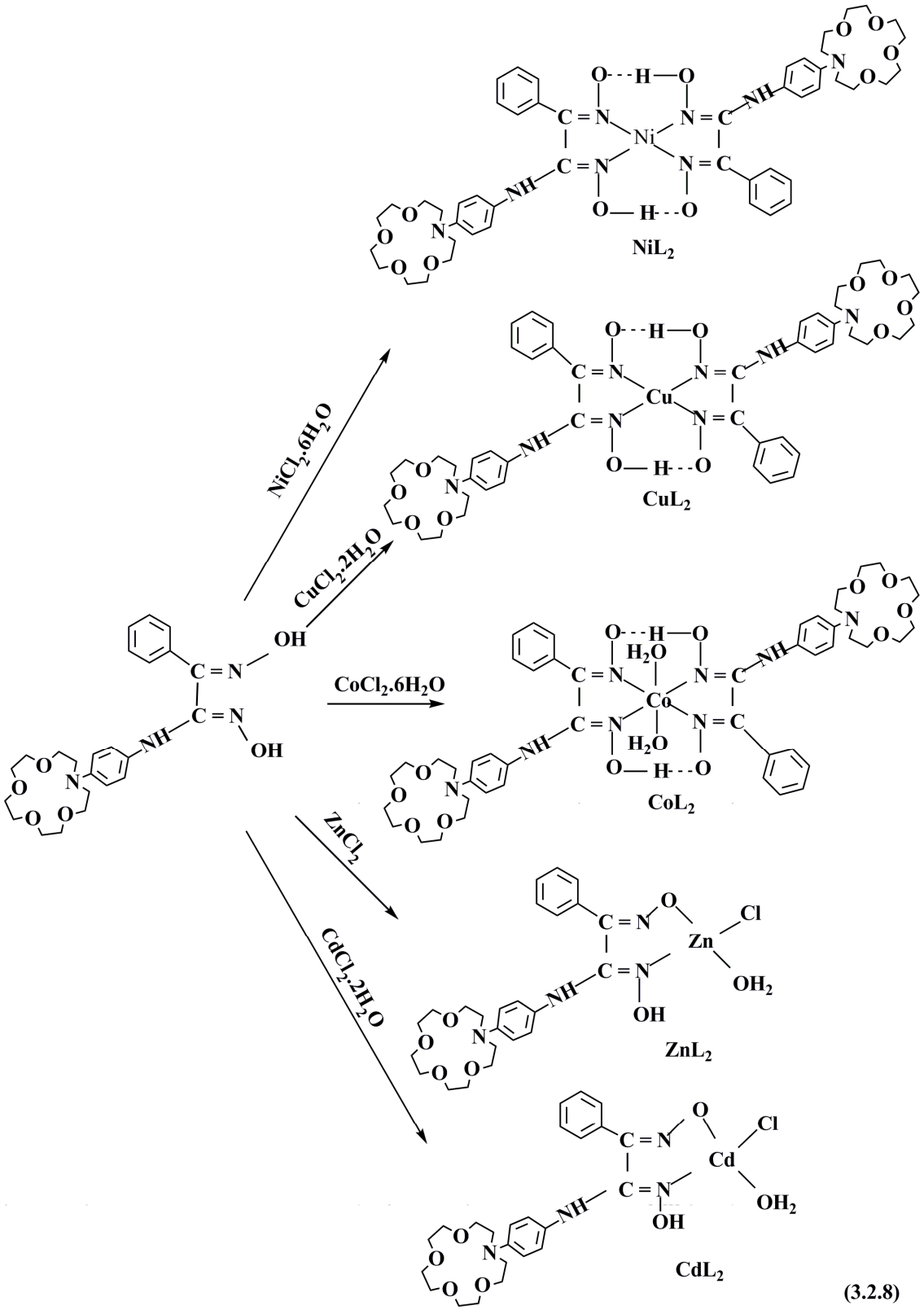
N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 (**10**) bileşiğinin *anti*-klorofenilglioksim (**5**) ile reaksiyonundan yeni *vic*-dioksim ligandı ($\mathbf{L_2}$) sentezlenmiştir (reaksiyon 3.2.7).



10 **5** $\mathbf{L_2}$ **(3.2.7)**

3.2.5. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II),Zn(II)komplesleri

anti-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim bileşiğinin ilgili metal klorürleri ile reaksiyonundan Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) kompleksleri sentezlenmiştir (reaksiyon 3.2.8).


NiCl2.6H2O
CuCl2.2H2O
CoCl2.6H2O
ZnCl2
CdCl2.2H2O
NiL2
CuL2
CoL2
ZnL2
CdL2

(3.2.8)

N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 (**15**) bileşiği çok düşük verim ile sentezlenebildiğinden, bu bileşik kullanılarak yeni *vic*-dioksim ligandları sentezi gerçekleştirilememiştir.

3.2.6. Yüzey modifikasyon çalışmaları

3.2.6.1. Stok çözeltilerin hazırlanması

Bu tez çalışmasında modifikasyon işlemleri için kullanılan stok çözeltiler, 1.10^{-3} M olacak şekilde **7, 8, 10** ve **12, 13, 15** bileşiklerinin 0,1 M TBATFB içeren asetonitrilde çözülmesiyle hazırlanmıştır. Çözünmenin tam olarak sağlanması için hazırlanan çözelti bir süre sonikatörde tutulmuştur. CV deneyi ile karakterizasyonlarda kullanılan her redoks probu 1.10^{-3} M olup, ferrosen çözeltisi 0,1 M TBATFB içeren asetonitrilde ve ferrisiyanür çözeltisi ise 0,1 M KCl içeren suda hazırlanmıştır.

3.2.6.2. Kullanılan elektrotlar ve elektrot temizliği

Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan elektrot yüzeyinin temiz olması çok önemlidir. Elektrot yüzeyi temiz olmadığı zaman pik akımında azalma ve pik potansiyelinde kayma meydana gelir. Elektrod yüzeyinin temizlenmesi ile elektron transferini engelleyen adsorplanmış maddelerin yüzeyden uzaklaştırılması sağlanarak daha doğru ve güvenilir sonuçlar elde edilebilir.

Bu çalışmada, yüzey modifikasyon işlemlerinde GC çalışma elektrotları kullanılmıştır. GC elektrotlar elektrokimyasal karakterizasyonlar ve modifikasyon çalışmaları için BAS MF-2012 ve diğer spektroskopik karakterizasyonlar için Tokai GC-20 marka ve modeldir. Temizleme işleminde ilk olarak elektrotlar, Buehler P-4000 zımpara kağıdı ile zımparalandıktan sonra su ile yıkanıp ve alümina tozları ile işleme tabi tutulmuştur. Deneylerde 3 farklı boyutta alümina tozu kullanılmıştır. Bunlar, sırasıyla 1,0 μm, 0,3 μm ve 0,05 μm tanecik boyutlarına sahiptir. Her alümina tozu ile temizleme ve parlatma isleminden sonra farklı boyuttaki toz tanecikleri birbirine karışmasın diye elektrot yüzeyi saf su ile yıkanmıştır. En son 0,05 μm tanecik boyutuna sahip alümina süspansiyonu kullanıldıktan sonra elektrot önce saf suda sonra da aktif karbonla muamele edilmiş asetonitril ve izopropil alkolün 1:1 oranındaki karışımında 5'er dakika sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Referans elektrot olarak sulu

ortamlarda Ag/AgCl/KCldoy, susuz ortamlarda $Ag/AgNO_3$ (0,01 M) elektrotları kullanılmıştır.

3.2.6.3. Modifiye yüzeylerin hazırlanması

Bu tez çalışmasında altı farklı modifiye yüzey (**7-GC, 8-GC, 10-GC, 12-GC, 13-GC** ve **15-GC)** elde edilmiştir. **7, 8, 10**, **12, 13 ve 15** numaralı bileşiklerin GC yüzeyine elektrokimyasal yükseltgenmeyle modifikasyonu için 0,1 M TBATFB içeren asetonitrilde hazırlanmış 1.10^{-3} M'lık çözeltileri kullanılmıştır. Tarama aralığı 0/2600 mV olup 100 mV/s tarama hızında 10 çevrimlik dönüşümlü voltametri voltamogramları alınmıştır. Referans elektrot olarak $Ag/AgNO_3$ (0,01 M) ve yardımcı elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. Elde edilen yüzeyler;

N-fenilaza-15-crown-5 sodyum perklorat monohidrat kompleksi camsı karbon **(7-GC**)

N-fenilaza-15-crown-5 camsı karbon **(8-GC)**

N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 camsı karbon **(10-GC)**

N-fenilaza-18-crown-6 sodyum perklorat monohidrat kompleksi camsı karbon **(12-GC)**

N-fenilaza-18-crown-6 camsı karbon **(13-GC)**

N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 camsı karbon **(15-GC)** , olarak adlandırılmıştır.

3.2.6.4. Modifiye yüzeylerin redoks problarla elektrokimyasal karakterizasyon deneyleri

Ferrosen ve ferrisiyanür redoks problarla karakterizasyon işlemlerinde de CV tekniğinden yararlanılmıştır. Ferrosen redoks probu, 0,1 M TBATFB içeren asetonitrilde 1.10^{-3} M ferrosenin çözülmesiyle hazırlanmıştır. Yüzeylerin karakterizasyonu genellikle -500/500 mV potansiyel aralığında pozitif taramayla yapılmıştır. Ferrisiyanür redoks probu 0,1 M KCl içeren suda 1.10^{-3}M potasyum ferrisiyanürün çözülmesiyle hazırlanmıştır. CV tarama aralığı genellikle 600/-100 mV'tur.

3.2.6.5. Modifiye yüzeylerin yansıtmalı absorpsiyon infrared spektroskopisi (RAIRS) ile yüzey karakterizasyon deneyleri

RAIRS deneyleri, **7, 8, 10, 12, 13** ve **15** bileşiklerinin camsı karbon yüzeyine bağlanma şeklini anlamak amacıyla yapılmıştır. Bu deneylerde camsı karbon substratı olarak Tokai GC-20 elektrotlar tercih edilmiştir. Spektrumlar, IR ışınlarının birçok kez yüzey ile temas etmesiyle, 256 tarama sayısında, çok ince filmlerin karakterizasyonuna olanak sağlayan Ge kristalli yansıması azaltılmış (Attenuated Total Reflactance) FTIR-ATR yöntemiyle alınmıştır. Dedektör olarak döteryumlanmıs triglisin sülfat (DTGS) dedektör kullanılmıştır.

3.2.6.6. Modifiye yüzeylerin X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile yüzey karakterizasyon deneyleri

7-GC, 8-GC, 10-GC, 12-GC, 13-GC ve **15-GC** yüzeylerinin XPS ile karakterizasyonlarında, Al-Kα-X-ışını (monokromatik olmayan) kaynaklı SPECS X-ışını fotoelektron spektrometresi kullanılmıştır. Ölçümler, yaklaşık 10-9 mm-Hg vakum uygulanarak yapılmıştır. Yüzeylerin genel spektrumlarının yanı sıra, karakterizasyon durumuna göre, C, N ve O kısmi taramaları alınmıştır. Bu deneylerde camsı karbon substratı olarak Tokai GC-20 elektrotlar tercih edilmiştir.

3.2.6.7.Modifiye yüzeylerin elipsometri ölçümleri ile yüzey kalınlığının belirlenmesi deneyleri

Elipsometri ölçümleri, ELX-02C/01R (Germany) elipsometri cihazıyla yapılmıştır. Bütün kalınlıklar 70° açıyla 532 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Her ölçüm iki farklı yüzeyde beş okuma olarak elipsometre sisteminin kendi çalıştırma programında (software) fit edilerek hesaplanmıştır. Modellemede, dört faz (hava/organik tabaka/camsı karbon/grafit) esas alınmıştır. Kırma indisleri sırasıyla 1,000, 1,460, 1,900, 3,0841 ve imajiner k sabitleri sırasıyla 0,000, 0,000, -0,810 ve -1,782 olarak alınmıştır. Bu deneylerde camsı karbon substratı olarak Tokai GC-20 elektrotlar tercih edilmiştir.

3.2.7. *vic*-dioksim ligandları ve komplekslerinin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi

Bu tez çalışmasında ilk defa sentezlenen *vic*-dioksim ligandları (**L_1**, **L_2**) ve komplekslerinin (**NiL_1, CuL_1**, **CoL_1**, **CdL_1, ZnL_1, NiL_2, CuL_2**, **CoL_2 ,CdL_2 ,ZnL_2**) elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltameti tekniği kullanılarak incelenmiştir.

Çalışma elektrodu olarak camsı karbon, referans elektrod olarak Ag/AgCl, karşıt elektrod olarak ta Pt tel kullanılmıştır. Her bir maddenin 0,1 M TBATFB destek elektrolit içeren DMSO da 1.10^{-3} M çözeltileri hazırlanmıştır. Potansiyel aralığı olarak 1 ile -2.5 V arasında 200 mv/sn tarama hızında çalışılmıştır.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. *anti*-Kloroglioksim Sentezi

4.1.1. *amphi*-kloroglioksim (1)

Bu bileşiğin sentezi literatürde verilen şekilde yapılmıştır (Britzinger ve Titzman, 1952; Grundmann ve ark., 1965).

63 g (0,9 mol) $NH_2OH.HCl$ 140 mL suda çözülür ve 48 g (0,45 mol) Na_2CO_3 ile nötralleştirilir. Bu çözeltiye 50 g (0,3 mol) kloralhidrat katılarak bir gece kendi haline bırakılır. Çözeltide tabakalar halinde kristaller oluşur. Buz-tuz karışımıyla soğutulan çözeltiye 54 g NaOH'in 100 mL sudaki çözeltisi damla damla ilave edilir. Çözeltinin sıcaklığının -5 ^oC' yi geçmemesine dikkat edilmelidir. -15 ^0C' ye kadar soğutulan çözeltiye yine sıcaklığı -5 ^0C' yi geçmeyecek şekilde 32 mL derişik sülfürik asitten damla damla ilave edilir ve kuvvetlice karıştırılır. pH: 3,5 civarında lapamsı bir çökelti oluşur. Çökelti süzülür, kurutulur ve eterle ekstrakte edilir. Eterli faz buharlaştırılır. Beyaz bir çökelti oluşur. 60 ^0C civarında sudan kristallendirilen madde uzun ince uçlu parlak kristaller verir. Bir mol kristal suyu taşıyan madde vakum desikatöründe kurutulur.

Verim: 25 g (% 68)

Erime noktası: 150 ^0C 'de bozunma

4.1.2. *anti*-kloroglioksim (2)

Bu bileşiğin sentezi literatürde verilen şekilde yapılmıştır (Britzinger ve Titzman, 1952; Grundmann ve ark., 1965).

29,5 g *amphi*-kloroglioksim 190 mL % 36.5'luk HCl' de çözülür, çözünen madde biraz sonra çökmeye başlar. Soğuk ortamda tamamen çöker, çöken madde süzülür, kurutulur.

Verim: 9,74 g (% 76)

Erime noktası: 169-171 ^0C (bozunma)

4.2. *anti*-Klorofenilglioksim Sentezi

4.2.1. İsonitroasetofenon (3)

Bu bileşiğin sentezi literatürde verilen şekilde yapılmıştır (Uçan ve Mirzaoğlu, 1990; Uysal ve ark., 2007).

0,1 mol (2,3 g) sodyum metali 75 mL mutlak etanolde çözüldü. Üzerine sıcaklık -10 ^{0}C'yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak 0,1 mol (10,3 g) bütil nitrit yavaş yavaş bir saat içinde damlatıldı. Karıştırmaya 30 dakika daha devam edildikten sonra üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 0,1 mol (12,015 g) asetofenon damlatıldı. Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırılmaya devam edildi. Sarı–kırmızı kristaller oluşmaya başlayan madde bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı-kırmızı kristaller süzüldü. 50 mL dietil eter ile iki defa yıkandı ve eterin tamamı uzaklaştıktan sonra, asgari miktarda su ile çözüldü. Çözelti, asetik asit ile asitlendirildiğinde (pH: 4,5 -5) oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su (1/2) karışımında kristallendirildi. Beyaz iğne şeklinde kristaller 60 ^{0}C etüvde kurutuldu.

Verim: 9,74 g (% 65,3)

Erime noktası: 128–129 ^{0}C

4.2.2. Fenilglioksim (4)

Fenilglioksim literatürde belirtildiği gibi sentezlendi (Uçan ve Mirzaoğlu, 1990; Uysal ve ark., 2007).

0,068 mol (10 g) isonitroasetofenon 30 mL alkolde çözüldü ve 100 mL'lik bir balona konuldu. Bunun üzerine verimi arttırmak için stokiyometrik oranın %20 fazlası 0,082 mol (5,72 g) hidroksiamin hidroklorür ve 0,163 mol (13,39 g) sodyum asetat'ın 15 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Karışım bir geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Kaynatma işleminden sonra balondaki karışımın vakum altında çözücüsünün büyük kısmı uzaklaştırıldı. Süzüldü ve bol su ile yıkandı. Bu işlemin sonunda fenilglioksim alkol-su (1/2) karışımında kristallendirildi. Pembe renkli kristaller süzüldü ve vakumlu desikatörde kurutuldu.

Verim: 8,0 g (% 72)

Erime noktası: 166-167 ^{0}C

4.2.3. *anti*-Klorofenilglioksim (5)

Literatürde verilen klorlama metodu kullanılarak fenilglioksim, klorofenilglioksim haline dönüştürülmüştür (Uçan ve Mirzaoğlu, 1990; Uysal ve ark., 2007).

5 gram fenil glioksim havanda dövüldükten sonra 40 mL kloroform içinde süspansiyon haline getirilerek güneş ışığında 30 dakika kuru klor gazı geçirildi. Kirli beyaz renge dönüşmeye başlayan fenilglioksimden 254 nm dalga boyunda UV ışığı altında 30 dakika daha klor gazı geçirildi. Bu sırada karışımın sıcaklığı 35-40 ^{0}C civarına geldi ve karışım tamamen beyaz çökelek oluşturdu. Klorlama tamamlanınca oda sıcaklığına soğutuldu ve içerisinden klor gazı uzaklaşıncaya kadar hava geçirildi. Çökelek süzülüp birkaç defa kloroform ile yıkandı ve etanol-su (1/2) karışımından kristallendirildi.

Verim: 4,6 g (% 77)

Erime noktası: 195-196 ^{0}C

4.3. N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 sentezi

4.3.1. Trietilenglikol ditosilat (6)

Trietilenglikol ditosilat; literatürde belirtildiği gibi sentezlendi (Cragg, 2005).

1 mol (40 g) sodyum hidroksit 200 mL suda çözülerek oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve termometre ile birlikte 2 litrelik iki boyunlu bir balona koyuldu. Bu çözeltiye 0,35 mol (56,5 g, 50 mL) trietilenglikolün 200 mL THF deki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. İlave bittikten sonra balon tuz-buz banyosuna koyularak çözelti 0 ^{0}C ye kadar soğutuldu. Bu çözeltiye 0,76 mol (145 g) p-toluen sülfonilklorürün 200 mL THF deki çözeltisi karıştırılarak damla damla 3 saatte ilave edildi. (Bu aşamada sıcaklığın 5 ^{0}C nin üzerine çıkmamasına özen gösterildi.). p-toluen sülfonilklorür ilavesi bittikten sonra çözelti 5 ^{0}C nin altındaki sıcaklıkta 1 saat daha karıştırıldı. Daha sonra karışım buz ve su karışımı (250 g/250 mL) üzerine döküldü buzun hepsi eriyince kadar karıştırılmaya devam edildi. Buzun hepsi eridikten sonra beyaz toz halindeki ürün süzüldü. Elde edile trietilenglikolditosilat ürünü direk olarak kullanılabileceği gibi, sıcak etanolden kristallendirilerek te kullanılabilir. (~1g başına yaklaşık 2 mL).

Verim: 120 g (%72)

Erime noktası:77-79 ^{0}C

4.3.2. N-fenilaza-15-crown-5 sodyum perklorat monohidrat kompleksi (7)

N-fenilaza-15-crown-5 bileşiğinin sodyum perklorat monohidrat kompleksi; literatürler ışığında sentezlendi (Vladimirova ve ark., 2001; Lu ve ark., 2003).

2 boyunlu 1 litrelik bir balona 300 mL THF ve NaH (%60 suspansiyon) (6,40 g, $16{,}1\times10^{-2}$ mol) koyularak reflüx edildi. Bu çözeltiye N-fenildietanolaminin (14,5 g, $8{,}11\times10^{-2}$ mol) ve trietilen glikol ditosilatın (37.14 g, 8.11×10^{-2} mol) 300 mL THF 'deki çözeltisi 3 saatte ilave edildi. Reflüx işlemine 5 saat daha devam edildi. Çözelti soğukken süzüldü, katı madde THF ile yıkandı, süzüntü evoparatörde konsatre edildi. Geriye kalan koyu kırmızı yağımsı madde 10 mL metanolde çözüldü. Bu çözeltiye $NaClO_4.H_2O$ 'ın (11,30 g, $8{,}11\times10^{-2}$ mol) 15 mL metanoldeki çözeltisi eklenerek 10 dakika reflüx edildi. Evoparatörde çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalıntı etil asetattan kristallendirildi. Beyaz iğne şeklindeki kristaller, süzülerek 70 ^{0}C de kurutuldu.
Verim: 14 g (%40)
Erime noktası: 156^{o}C

4.3.3. N-fenilaza-15-crown-5 (8)

N-fenilaza-15 crown-5; literatürdeki gibi sentezlenmiştir (Vladimirova ve ark., 2001). Bir önceki basamakta elde edilen sodyum perklorat monohidrat kompleksi (1:1) diklor metan ve su karışımı ile muamele edildi. Organik faz ayrılarak kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. İstenilen ürün etil asetat/petrol eterinden kristallendirildi.
Verim: 7 g (%73)
Erime noktası: 44-45^{o}C

4.3.4. N-(4-nitrozofenil)aza-15-crown-5 (9)

N-(4-nitrozofenil)aza-15-crown-5 bileşiği literatürdeki gibi sentezlenmiştir (Lu ve ark., 2003). N-fenilaza-15-crown-5 (2,95 g, 10,1 mmol) 5 mL ılık HCl (%37) de çözüldü, üzerine 8 g buz eklenerek 5 ^{0}C'nin altındaki sıcaklıkta karıştırıldı. Bu çözeltiye $NaNO_2$'in (0,71 g, 10,1 mmol) 2 mL sudaki çözeltisi yavaşca eklendi. İlave bittikten sonra çözelti 20 dakika karıştırıldı, ve buzlu su (30 mL) ve diklormetan (20 mL)

eklenerek iki faza ayrıldı. Çözeltinin pH sı doygun Na_2CO_3 çözeltisi ile bazik hale getirildi. Diklor metan fazı ayrıldı ve su fazı birkaç kere diklor metan ile ekstrakte edildi. Diklor metan fazları birleştirilerek susuz $MgSO_4$ ile kurutuldu. Süzüldü, çözücü evoparatörde uzaklaştırıldı , yeşil kalıntı etanolden kristallendirildi ve yeşil kristaller elde edildi.

Verim: 2,43 g (%75),

Erime noktası: 127^0C

4.3.5. N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 (10)

N-fenilaza-15 crown-5; literatürdeki gibi sentezlenmiştir (Lu ve ark., 2003).

$SnCl_2$ (2,6 g, 14 mmol) 3 mL HCl (%37) 1,6 mL suda çözülür. Bu çözeltiye N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 (1,6 g, 4,90 mmol) bileşiği 40 ^{0}C'de karıştırılarak kısım kısım eklenir. 20 dakika sonra çözeltiyi seyreltmek için 20 mL su eklenir, ve karışım yarım saat karıştırılır. %40 lık NaOH ilavesinden sonra kahverengi yağ halinde elde edilen ürün birkaç kez CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilir, ekstraktantlar birleştirilerek $MgSO_4$ ile kurutulur, çözücü uzaklaştırılır ve ürün asetonilden -20 ^{0}C'de kristallendirilir. Elde edilen kristaller dietileterden tekrar kristallendirilir ve sarı kristaller elde edilir.

Verim: 1.2 g (%78)

Erime noktası: 53 ^{0}C

4.4. N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 (15)

4.4.1. Tetraetilenglikol ditosilat (11)

Tetraetilen glikol ditosilat , literatürde belirtildiği gibi sentezlendi (Cragg, 2005). 1 mol (40 g) sodyum hidroksit 200 mL suda çözülerek oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve termometre ile birlikte 2 litrelik iki boyunlu bir balona koyuldu. Bu çözeltiye 0,35 mol (56,5 g, 50 mL) tetraetilen glikolün 200 mL THF deki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. İlave bittikten sonra balon tuz-buz banyosuna koyularak çözelti 0 ^{0}C ye kadar soğutuldu. Bu çözeltiye 0,76 mol (145 g) p-toluen sülfonilklorür ün 200 mL THF deki çözeltisi karıştırılarak damla damla 3 saatte ilave edildi. (Bu aşamada sıcaklığın 5^0C'nin üzerine çıkmamasına özen gösterildi). p-Toluen sülfonilklorür ilavesi bittikten sonra çözelti 5 ^{0}C'nin altındaki sıcaklıkta 1 saat daha karıştırıldı. Daha sonra

karışım buz ve su karışımı (250 g / 250 mL) üzerine döküldü buzun hepsi eriyince kadar karıştırılmaya devam edildi. Buzun hepsi eridikten sonra THF in büyük bir kısmı uzaklaştırılarak kalan kısım diklor metan ile (3x100 mL)ekstrakte edildi. Organik faz kalsiyum klorür ile kurutuldu, çözücü uzaklaştılıldıktan sonra viskoz sıvı halde tetraetilenglikol ditosilat elde edildi.
Verim: 160 g (%95)

4.4.2. N-fenilaza-18-crown-6 sodyum perklorat monohidrat kompleksi (12)

2 boyunlu 1 litrelik bir balona 300 mL THF ve NaH (%60 süspansiyon) (6,40 g, $16,1x10^{-2}$ mol) koyularak reflüx edildi. Bu çözeltiye N-fenildietanolaminin (14,5 g, $8,11x10^{-2}$ mol) ve tetraetilen glikol ditosilatın (40,2 g, $8,11x10^{-2}$ mol) 300 mL THF 'deki çözeltisi 3 saatte ilave edildi. Reflüx işlemine 5 saat daha devam edildi.Çözelti soğukken süzüldü, katı madde THF ile yıkandı, süzüntü evoparatörde konsatre edildi. Geriye kalan koyu kırmızı yağımsı madde 10 mL metanolde çözüldü. Bu çözeltiye $NaClO_4.H_2O$ 'ın (11,30 g, $8,11x10^{-2}$ mol) 15 mL metanoldeki çözeltisi eklenerek kaynadıktan sonra 10 dakika reflüx edildi. Evoparatörde çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalıntı etil asetattan kristallendirildi. Beyaz iğne şeklindeki kristaller süzülerek 70 ^{0}C'de kurutuldu.
Verim: 19,2 g (50%).
Erime noktası: 148^{0}C.

4.4.3. N-fenilaza-18-crown-6 (13)

Bir önceki basamakta elde edilen sodyum perklorat monohidrat kopleksi (1:1) diklor metan ve su karışımı ile muamele edildi. Organik faz ayrılarak kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. İstenilen ürün etil asetat/petrol eterinden kristallendirildi.
Verim: 10,1 g (%50)
Erime noktası: 35 ^{0}C.

4.4.4. N-(4-nitrozofenil)aza-18-crown-6 (14)

N-(4-nitrozofenil)aza-18-crown-6 bileşiğinin sentezi literatürde bulunmayıp aşağıda verilen şekilde yapılmıştır.

N-fenilaza-18-crown-6 (3,39 g, 10,1 mmol) 5 mL ılık HCl (% 37) de çözüldü, üzerine 8 g buz eklenerek 5 ^{0}C 'nin altındaki sıcaklıkta karıştırıldı. Bu çözeltiye $NaNO_2$'in (0,71 g, 10,1 mmol) 2 mL sudaki çözeltisi yavaşca eklendi. İlave bittikten sonra çözelti 20 dakika karıştırıldı, ve buzlu su (30 mL) ve diklormetan (20 mL) eklenerek iki faza ayrıldı. Çözeltinin pH sı doygun Na_2CO_3 çözeltisi ile bazik hale getirildi. Diklor metan fazı ayrıldı ve su fazı birkaç kere diklor metan ile ekstrakte edildi. Diklor metan fazları birleştirilerek susuz $MgSO_4$ ile kurutuldu. Süzüldü, çözücü evoparatörde uzaklaştırıldı, yeşil kalıntı bir sonraki sentezde başka herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

4.4.5. N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 (15)

N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 bileşiğinin sentezi literatürde bulunmayıp aşağıda verilen şekilde yapılmıştır.

Bir önceki basamakta elde edilen yağımsı N-(4-nitrozofenil)aza-18-crown-6 bileşiği 3 mL HCl (%37) ve 1,6 mL suda çözülür. Bu çözeltiye $SnCl_2$ (1,85 g, 10,1 mmol) 40^{0}C'de karıştırılarak kısım kısım eklenir. 20 dakika sonra çözeltiyi seyreltmek için 20 mL su eklenir ve karışım yarım saat karıştırılır. %40'lık NaOH ilavesinden sonra kahverengi yağ halinde elde edilen ürün birkaç kez CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilir, ekstraktantlar birleştirilerek $MgSO_4$ ile kurutulur, çözücü uzaklaştırılır ve ürün asetonitrilden -20 ^{0}C'de kristallendirilir.

Verim: 0.001 g <%1

Erime noktası: 37^{0}C.

4.5. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 Glioksim Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi

anti-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim ligandı ve komplekslerinin sentezi literatürde bulunmayıp aşağıda verilen şekilde yapılmıştır.

4.5.1. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim (L_1)

0,47 g (1,5 mmol) N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5, 10 mL dietil eterde çözüldü. Bu çözeltiye 0,18 g (1,5 mmol) *anti*-kloroglioksimin 15 mL dietil eterdeki

çözeltisi ve 0,21 mL trietil amin eklendi. Karışım azot atmosferi altında 30 dakika karıştırıldı. Çözücünün hepsi döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham ürün karışımına metanolün yürütücü olarak kullanıldığı silikajel dolgulu (70-230 mesh) kolon kromataoğrafisi tekniği uygulanarak, açık sarı renkli ürün elde edildi.
Verim: 0,45 g (%76)
Erime noktası: 118 ^{0}C

4.5.2. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Ni(II) kompleksi (NiL_1)

0,19 g **L_1** 5 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0,059 g (0,25 mmol) $NiCl_2.6H_2O$'ın 5mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Kırmızı kompleksin oluştuğu gözlendi. Metal tuzunun ilavesinden sonra 4,0' e düşen pH 0,1 M sulu NaOH ilavesiyle 6,0'ya kadar yükseltildi. 15-20 dakika karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat bekletildi. Çöken kompleks süzülerek soğuk su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.
Verim: 0,159 g (%75)
Erime noktası: 258 ^{0}C

4.5.3. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Cu(II) kompleksi (CuL_1)

0,19 g **L_1** 5 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0,043 g (0,25 mmol) $CuCl_2.2H_2O$'ın 5mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Yeşilimsi kompleksin oluştuğu gözlendi. Metal tuzunun ilavesinden sonra 4,0' e düşen pH 0,1 M sulu NaOH ilavesiyle 6,0'ya kadar yükseltildi. 15-20 dakika karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat bekletildi. Çöken kompleks süzülerek soğuk su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.
Verim: 0,150 g (%61)
Erime noktası:195 ^{0}C

4.5.4. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Co(II) kompleksi (CoL_1)

0,19 g (0,5 mmol) **L_1**, 5 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0,059 g (0,25 mmol) $CoCl_2.6H_2O$'ın 5mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Kahverengi kompleksin oluştuğu gözlendi. Metal tuzunun ilavesinden sonra 4,0' e

düşen pH 0,1 M sulu NaOH ilavesiyle 6,0'ya kadar yükseltildi. 15-20 dakika karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat bekletildi. Çöken kompleks süzülerek soğuk su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.
Verim: 0,108 g (%49)
Erime noktası: >300 ^{0}C

4.5.5. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Cd(II) kompleksi (CdL_1)

0,19 g (0,5 mmol) **L_1**, 5 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0,114 g (0,5 mmol) $CdCl_2.H_2O$'ın 5mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra 4,0' e düşen pH 0,1 M sulu NaOH ilavesiyle 7,0'ye kadar yükseltildi. 30 dakika karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat bekletildi. Çöken kompleks süzülerek soğuk su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.
Verim: 0,098 g (%35)
Erime noktası: 212 ^{0}C

4.5.6 *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Zn(II) kompleksi (ZnL_1)

0,19 g (0,5 mmol) **L_1**, 5 mL etanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0,114 g (0,5 mmol) $ZnCl_2$'ın 5 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra 4,0' e düşen pH 0,1 M sulu NaOH ilavesiyle 7,0'ye kadar yükseltildi. 15-20 dakika karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat bekletildi. Çöken kompleks süzülerek soğuk su ile yıkandı, kurutuldu.
Verim: 0,53g ,(%65)
Erime noktası:189 ^{0}C

4.6. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 Fenilglioksim Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi

anti-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenil glioksim ligandı ve komplekslerinin sentezi literatürde bulunmayıp aşağıda verilen şekilde yapılmıştır.

4.6.1. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim (L_2)

0,465 g (1,5 mmol) N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 10 mL dietil eterde çözüldü. Bu çözeltiye 0,298 g (1,5 mmol) *anti*-klorofenilglioksimin 15 mL dietil eterdeki çözeltisi ve 0,21 mL trietil amin eklendi. Karışım azot atmosferi altında 2 saat karıştırıldı. Çözücünün hepsi döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham ürün karışımına metanolün yürütücü olarak kullanıldığı silikajel dolgulu (70-230 mesh) kolon kromataoğrafisi tekniği uygulanarak, açık sarı renkli ürün elde edildi.
Verim: 0.56 g (%79)
Erime noktası: 101^0C

4.6.2. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Ni(II) kompleksi (NiL_2)

0,24 g (0,5 mmol) **L_2**, 5 mL metanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0.059 g (0.25 mmol) $NiCl_2.6H_2O$'ın 5 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Kırmızı kompleksin oluştuğu gözlendi. Metal tuzunun ilavesinden sonra 4,0' e düşen pH 0,1 M sulu NaOH ilavesiyle 6,0'ya kadar yükseltildi. 15-20 dakika karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat bekletildi. Çöken kompleks süzülerek soğuk su ile yıkandı vakumlu etüvde kurutuldu.
Verim:0,19 g (%75)
Erime noktası: 243 ^{0}C

4.6.3. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Cu(II) kompleksi (CuL_2)

0,24 g (0,5 mmol) **L_2**, 5 mL metanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0,042 g (0,25 mmol) $CuCl_2.6H_2O$'ın 5 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra 4,0' e düşen pH 0,1 M sulu NaOH ilavesiyle 7,0'ye kadar yükseltildi. Yeşilimsi çökeleğin oluştuğu gözlendi. 15-20 dakika karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat bekletildi. Çöken kompleks süzülerek soğuk su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.
Verim:0,19 g (%74)
Erime noktası: 165 ^{0}C

4.6.4. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Co(II) kompleksi (CoL_2)

0,24 g (0,5 mmol) **L_2**, 5 mL metanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0,059 g (0,25 mmol) $CoCl_2.6H_2O$'ın 5mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra 4,0' e düşen pH 0,1 M sulu NaOH ilavesiyle 7,0'ye kadar yükseltildi. Kahverengi çökeleğin oluştuğu gözlendi. 15-20 dakika karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat bekletildi. Çöken kompleks süzülerek soğuk su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

Verim:0,17 g (%65)

Erime noktası: >300 ^{0}C

4.6.5. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Cd(II) kompleksi (CdL_2)

0,24 g (0,5 mmol) **L_2,** 5 mL metanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0,057 g (0,25 mmol) $CdCl_2.H_2O$'ın 5mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra 4,0' e düşen pH 0,1 M sulu NaOH ilavesiyle 7,0'ye kadar yükseltildi. Kahverengi çökeleğin oluştuğu gözlendi. 15-20 dakika karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat bekletildi. Çöken kompleks süzülerek soğuk su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

Verim:0,09 g (%57)

Erime noktası: 298 ^{0}C

4.6.6. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Zn(II) kompleksi (ZnL_2)

0,24 g (0,5 mmol) **L_2** 5 mL metanolde çözüldü. Bu çözeltiye karıştırarak yavaş yavaş 0,057 g (0,25 mmol) $ZnCl_2$'ın 5 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Metal tuzunun ilavesinden sonra 4,0' e düşen pH 0,1 M sulu NaOH ilavesiyle 7,0'ye kadar yükseltildi. Sarımsı çökeleğin oluştuğu gözlendi. 15-20 dakika karıştırıldıktan sonra kompleksin olgunlaşması için yarım saat bekletildi. Çöken kompleks süzülerek soğuk su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

Verim: 0,05 g (%33)

Erime noktası: 156 ^{0}C

4.7. Yüzey Modifikasyon Çalışmaları

Bu çalışmada, N-fenilaza-15-crown-5 sodyum perklorat monohidrat kompleksi camsı karbon; **(7-GC**), N-fenilaza-15-crown-5 camsı karbon; **(8-GC)**, N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 camsı karbon; **(10-GC)**, N-fenilaza-18-crown-6 sodyum perklorat monohidrat kompleksi camsı karbon; **(12-GC)**, N-fenilaza-18-crown-6 camsı karbon; **(13-GC)**, N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 camsı karbon; **(15-GC)** yüzeylerinin elde edilmesi esnasında ve karakterizasyonlarında çeşitli bulgular elde edilmiştir. Bu bulguların birçoğu veri-sonuç ilişkisinin bir arada değerlendirilmesi bakımından beşinci bölümde verilmiştir.

4.7.1. Modifiye yüzeylerin hazırlanması

Bu tez çalışmasında **7, 8, 10, 12, 13, 15** numaralı azacrown bileşiklerinin elektrokimyasal oksidasyonu sonucu altı farklı yüzey türünün (**7-GC, 8-GC, 10-GC, 12-GC, 13-GC, 15-GC**) elde edilmesi esnasında ve karakterizasyonlarında çeşitli bulgular elde edilmistir. Bu bulguların birçoğu veri-sonuç ilişkisinin bir arada değerlendirilmesi bakımından beşinci bölümde verilmiştir.

4.7.1.1. N-fenilaza-15-crown-5 sodyum perklorat monohidrat kompleksi-camsı karbon (7-GC) yüzeyinin hazırlanması ve elektrokimyasal karakterizasyonu

Bu yüzeyin hazırlanması için önce **7**'nin 1.10^{-3} M'lık çözeltisi 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren asetonitril ortamında hazırlanmıştır. Camsı karbon elektrot yüzeyine, 1.10^{-3} M'lık **7** çözeltisi ortamında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, N-fenilaza-15-crown-5 sodyum perklorat monohidrat kompleksi modifiye edilmiştir. Modifikasyon voltamoğramı beşinci bölümde Şekil 5.38'de gösterilmiştir. Elde edilen 7-GC yüzeyinin çeşitli redoks problarla elektrokimyasal karakterizasyonu ise Şekil 5.40'da gösterilmiştir.

4.7.1.2. N-fenilaza-15-crown-5-camsı karbon (8-GC) yüzeyinin hazırlanması ve elektrokimyasal karakterizasyonu

Bu yüzeyin hazırlanması için önce **8**'nin 1.10^{-3} M'lık çözeltisi 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren asetonitril ortamında hazırlanmıştır. Camsı karbon elektrot yüzeyine, 1.10^{-3} M'lık **8** çözeltisi ortamında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, N-fenilaza-15-crown-5 molekülleri modifiye edilmiştir. Modifikasyon voltamoğramı beşinci bölümde Şekil 5.47'de gösterilmiştir. Elde edilen 8-GC yüzeyinin çeşitli redoks problarla elektrokimyasal karakterizasyonu ise Şekil 5.49'da gösterilmiştir.

4.7.1.3. N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 camsı karbon (10-GC) yüzeyinin hazırlanması ve elektrokimyasal karakterizasyonu

Bu yüzeyin hazırlanması için önce **10**'un 1.10^{-3} M'lık çözeltisi 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren asetonitril ortamında hazırlanmıştır. Camsı karbon elektrot yüzeyine, 1.10^{-3} M'lık **10** çözeltisi ortamında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 molekülleri modifiye edilmiştir. Modifikasyon voltamoğramı beşinci bölümde Şekil 5.56'da gösterilmiştir. Elde edilen 10-GC yüzeyinin çeşitli redoks problarla elektrokimyasal karakterizasyonu ise Şekil 5.58'de gösterilmiştir.

4.7.1.4. N-fenilaza-18-crown-6 sodyum perklorat monohidrat kompleksi-camsı karbon (12-GC) yüzeyinin hazırlanması ve elektrokimyasal karakterizasyonu

Bu yüzeyin hazırlanması için önce **12**'nin 1.10^{-3} M'lık çözeltisi 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren asetonitril ortamında hazırlanmıştır. Camsı karbon elektrot yüzeyine, 1.10^{-3} M'lık **12** çözeltisi ortamında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, N-fenilaza-18-crown-6 sodyum perklorat monohidrat kompleksi modifiye edilmiştir. Modifikasyon voltamoğramı beşinci bölümde Şekil 5.39'da gösterilmiştir. Elde edilen 12-GC yüzeyinin çeşitli redoks problarla elektrokimyasal karakterizasyonu ise Şekil 5.40'da gösterilmiştir.

4.7.1.5. N-fenilaza-18-crown-6-camsı karbon (13-GC) yüzeyinin hazırlanması ve elektrokimyasal karakterizasyonu

Bu yüzeyin hazırlanması için önce 13'in 1.10^{-3} M'lık çözeltisi 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren asetonitril ortamında hazırlanmıştır. Camsı karbon elektrot yüzeyine, 1.10^{-3} M'lık **13** çözeltisi ortamında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, N-fenilaza-18-crown-6 molekülleri modifiye edilmiştir. Modifikasyon voltamoğramı beşinci bölümde Şekil 5.48'de gösterilmiştir. Elde edilen **13-GC** yüzeyinin çeşitli redoks problarla elektrokimyasal karakterizasyonu ise Şekil 5.49'da gösterilmiştir.

4.7.1.6.N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6-camsı karbon (15-GC) yüzeyinin hazırlanması ve elektrokimyasal karakterizasyonu

Bu yüzeyin hazırlanması için önce **15**'in 1.10^{-3} M'lık çözeltisi 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren asetonitril ortamında hazırlanmıştır. Camsı karbon elektrot yüzeyine, 1.10^{-3} M'lık **15** çözeltisi ortamında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 molekülleri modifiye edilmiştir. Modifikasyon voltamoğramı beşinci bölümde Şekil 5.57'de gösterilmiştir. Elde edilen **15-GC** yüzeyinin çeşitli redoks problarla elektrokimyasal karakterizasyonu ise Şekil 5.58'de gösterilmiştir.

4.7.2. Yüzeylerin spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonları

Yüzeylerin spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonu RAIRS ve XPS teknikleri ile yapılmıştır. Ayrıca modifiye yüzey kalınlıkları Elipsometrik yöntemle belirlenmiştir.

4.7.2.1 Yüzeylerin yansıtmalı absorpsiyon infrared spektroskopisi (RAIRS) yöntemi ile karakterizasyonu

RAIRS deneylerinde altı faklı yüzeyin; 7-GC, 8-GC, 10-GC, 12-GC, 13-GC ve 15-GC RAIRS spektrumları sırasıyla Şekil 5.45, 5.54, 5.63, 5.46, 5.55 ve 5.64'de verilmiştir.

4.7.2.2 Yüzeylerin X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) yöntemi ile Karakterizasyonu

Yüzeylerin X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) yöntemi ile karakterizasyonu deneylerinde 7-GC-12-GC, 8-GC-13-GC ve 10-GC-15-GC yüzeylerinin XPS spektrumları sırasıyla; Şekil 5.42, 5.51 ve 5.60'de, bu yüzeylerinin C_{1s}, N_{1s}, O_{1s} bölgesine ait kısmî tarama spektrumları ise sırası ile Şekil 5.43, 5.44, 5.52, 5.53, 5.61, 5.62 'de verilmiştir.

4.7.2.3. Yüzeylerin elipsometrik metot ile kalınlıklarının belirlenmesi

Bu tez çalışmasında hazırlanan altı farklı modifiye elektrodun film kalınlıkları elipsometri tekniği ile belirlenmiştir. Elipsometri ile kalınlık ölçümü sonuçları 5. bölümde verilmiştir.

4.8. *vic*-Dioksim Ligandları ve Komplekslerinin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Bu tez çalışmasında iki yeni *vic*-dioksim ligandı ile on adet yeni *vic*-dioksim kompleksinin elektrokimyasal davranışları dönüşümü voltametri tekniği ile incelenmiştir.

4.8.1. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim (L_1)

L_1 bileşiğinin elektrokimyasal özeliğini incelemek için ilk olarak bu bileşiğin 1.10^{-3} M'lık çözeltisi 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren dimetilsülfoksit ortamında hazırlanmıştır. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon, referans elektrod olarak Ag/AgCl, karşıt elektrod olarak ta Pt tel kullanılmıştır. Potansiyel aralığı olarak 1 ile -2.5 V arasında 200 mV/sn tarama hızında çalışılmıştır. Elde edilen voltamoğram ise Şekil 5.65'de verilmiştir.

4.8.2. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Ni(II) kompleksi

NiL_1 bileşiğinin elektrokimyasal özeliğini incelemek için ilk olarak bu bileşiğin 1.10^{-3} M'lık çözeltisi 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren dimetilsülfoksit ortamında hazırlanmıştır. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon, referans elektrod olarak Ag/AgCl, karşıt elektrod olarak ta Pt tel kullanılmıştır. Potansiyel aralığı olarak 1 ile -2.5 V arasında 200 mV/sn tarama hızında çalışılmıştır. Elde edilen voltamoğram ise Şekil 5.66'da verilmiştir.

4.8.3. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Cu(II) kompleksi

CuL_1 bileşiğinin elektrokimyasal özeliğini incelemek için ilk olarak bu bileşiğin 1.10^{-3} M'lık çözeltisi 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren dimetilsülfoksit ortamında hazırlanmıştır. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon, referans elektrod olarak Ag/AgCl, karşıt elektrod olarak ta Pt tel kullanılmıştır. Potansiyel aralığı olarak 1 ile -2.5 V arasında 200 mV/sn tarama hızında çalışılmıştır. Elde edilen voltamoğram ise Şekil 5.67'de verilmiştir.

4.8.4. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Co(II) kompleksi

CoL_1 bileşiğinin elektrokimyasal özeliğini incelemek için ilk olarak bu bileşiğin 1.10^{-3} M'lık çözeltisi 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren dimetilsülfoksit ortamında hazırlanmıştır. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon, referans elektrod olarak Ag/AgCl, karşıt elektrod olarak ta Pt tel kullanılmıştır. Potansiyel aralığı olarak 1 ile -2.5 V arasında 200 mV/sn tarama hızında çalışılmıştır. Elde edilen voltamoğram ise Şekil 5.68'de verilmiştir.

4.8.5. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Cd(II) kompleksi

CdL_1 bileşiğinin elektrokimyasal özeliğini incelemek için ilk olarak bu bileşiğin 1.10^{-3} M'lık çözeltisi 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren dimetilsülfoksit ortamında hazırlanmıştır. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon, referans elektrod olarak Ag/AgCl, karşıt elektrod olarak ta Pt tel kullanılmıştır. Potansiyel aralığı olarak 1

ile -2.5 V arasında 200 mV/sn tarama hızında çalışılmıştır. Elde edilen voltamoğram ise Şekil 5.69'da verilmiştir.

4.8.6. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Zn(II) kompleksi

ZnL_1 bileşiğinin elektrokimyasal özeliğini incelemek için ilk olarak bu bileşiğin 1.10^{-3} M'lık çözeltisi 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren dimetilsülfoksit ortamında hazırlanmıştır. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon, referans elektrod olarak Ag/AgCl, karşıt elektrod olarak ta Pt tel kullanılmıştır. Potansiyel aralığı olarak 1 ile -2.5 V arasında 200 mV/sn tarama hızında çalışılmıştır. Elde edilen voltamoğram ise Şekil 5.70'de verilmiştir.

4.8.7. anti-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim (L_2)

L_2 bileşiğinin elektrokimyasal özeliğini incelemek için ilk olarak bu bileşiğin 1.10^{-3} M'lık çözeltisi 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren dimetilsülfoksit ortamında hazırlanmıştır. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon, referans elektrod olarak Ag/AgCl, karşıt elektrod olarak ta Pt tel kullanılmıştır. Potansiyel aralığı olarak 1 ile -2.5 V arasında 200 mV/sn tarama hızında çalışılmıştır. Elde edilen voltamoğram ise Şekil 5.71'de verilmiştir.

4.8.8. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Ni(II) kompleksi

NiL_2 bileşiğinin elektrokimyasal özeliğini incelemek için ilk olarak bu bileşiğin 1.10^{-3} M'lık çözeltisi 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren dimetilsülfoksit ortamında hazırlanmıştır. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon, referans elektrod olarak Ag/AgCl, karşıt elektrod olarak ta Pt tel kullanılmıştır. Potansiyel aralığı olarak 1 ile -2.5 V arasında 200 mV/sn tarama hızında çalışılmıştır. Elde edilen voltamoğram ise Şekil 5.72'de verilmiştir.

4.8.9. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Cu(II) kompleksi

CuL_2 bileşiğinin elektrokimyasal özeliğini incelemek için ilk olarak bu bileşiğin 1.10^{-3} M'lık çözeltisi 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren dimetilsülfoksit

ortamında hazırlanmıştır. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon, referans elektrod olarak Ag/AgCl, karşıt elektrod olarak ta Pt tel kullanılmıştır. Potansiyel aralığı olarak 1 ile -2.5 V arasında 200 mV/sn tarama hızında çalışılmıştır. Elde edilen voltamoğram ise Şekil 5.73'de verilmiştir.

4.8.10. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Co(II) kompleksi

CoL_2 bileşiğinin elektrokimyasal özeliğini incelemek için ilk olarak bu bileşiğin 1.10^{-3} M'lık çözeltisi 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren dimetilsülfoksit ortamında hazırlanmıştır. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon, referans elektrod olarak Ag/AgCl, karşıt elektrod olarak ta Pt tel kullanılmıştır. Potansiyel aralığı olarak 1 ile -2.5 V arasında 200 mV/sn tarama hızında çalışılmıştır. Elde edilen voltamoğram ise Şekil 5.74'de verilmiştir.

4.8.11. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Cd(II) kompleksi

CdL_2 bileşiğinin elektrokimyasal özeliğini incelemek için ilk olarak bu bileşiğin 1.10^{-3} M'lık çözeltisi 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren dimetilsülfoksit ortamında hazırlanmıştır. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon, referans elektrod olarak Ag/AgCl, karşıt elektrod olarak ta Pt tel kullanılmıştır. Potansiyel aralığı olarak 1 ile -2.5 V arasında 200 mV/sn tarama hızında çalışılmıştır. Elde edilen voltamoğram ise Şekil 5.75'de verilmiştir.

4.8.12. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Zn(II) kompleksi

ZnL_2 bileşiğinin elektrokimyasal özeliğini incelemek için ilk olarak bu bileşiğin 1.10^{-3} M'lık çözeltisi 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren dimetilsülfoksit ortamında hazırlanmıştır. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon, referans elektrod olarak Ag/AgCl, karşıt elektrod olarak ta Pt tel kullanılmıştır. Potansiyel aralığı olarak 1 ile -2.5 V arasında 200 mV/sn tarama hızında çalışılmıştır. Elde edilen voltamoğram ise Şekil 5.76'da verilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; öncelikle *anti*-klorogloksim (Britzinger, Titzman, 1952; Grundmann ve ark., 1965), *anti*-klorofenilglioksim (Uçan ve Mirzaoğlu, 1990; Uysal ve ark., 2007) ve N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 (Lu ve ark., 2003) bileşikleri literatüre göre, N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 bileşiği ilk defa sentezlenmiştir. N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 bileşiği ile *anti*-klorogloksim ve *anti*-klorofenilglioksim reaksiyonundan yeni *vic*-dioksim ligandları sentezlenerek, bu ligandların Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) metal iyonları ile kompleksleri elde edilmiş ve yapıları, elementel analiz, IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, DEPT, HETCOR, HMBC, kütle spektrumu, Uv-Vis. gibi çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Elde edilen yeni *vic*-dioksim ligandı ve komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri CV tekniği kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca tez kapsamında CV tekniği kullanılarak altı farklı azacrown türü **(7, 8, 10, 12, 13, 15)** bileşik GC yüzeyine modifiye edilerek, elde edilen yüzeylerin karakterizasyonu, CV, RAIRS, XPS teknikleriyle yapılarak yüzey kalınlıkları elipsometri cihazı ile belirlenmiştir.

5.1. Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi Sonuçları

Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları Çizelge 5.1' de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları

Bileşik	Kapalı formülü ve mol kütlesi	Denel (hesaplanan)		
		% C	% H	% N
7	$C_{16}H_{27}NO_9NaCl$	45,15 (45,05)	6,48 (6,51)	2,90 (2,92)
8	$C_{16}H_{25}NO_4$	65,15 (65,06)	8,48 (8,53)	4,90 (4,74)
9	$C_{16}H_{25}N_2O_5$	59,15 (59,07)	7,48 (7,69)	8,90 (8,61)
10	$C_{16}H_{26}N_2O_4$	61,15 (61,91)	8,48 (8,44)	9,39 (9,03)
12	$C_{18}H_{31}NO_{10}NaCl$	45,15 (45,05)	6,48 (6,51)	2,90 (2,92)
13	$C_{18}H_{29}NO_5$	63,50 (63,69)	8,63 (8,61)	4,11 (4,13)
15	$C_{18}H_{30}N_2O_5$	60,98 (61,00)	8,57 (8,53)	7,98 (7,90)
L_1	$C_{18}H_{28}N_4O_6$	54,35 (54,53)	7,18 (7,12)	14,12 (14,13)
NiL_1	$C_{36}H_{54}N_8O_{12}Ni$	50,72 (50,90)	6,34 (6,41)	13,12 (13,18)
CuL_1	$C_{36}H_{54}N_8O_{12}Cu$	50,55 (50,61)	6,13 (6,37)	13,34 (13,11)
CoL_1	$C_{36}H_{58}N_8O_{14}Co$	48,46(48,81)	6,65 (6,60)	12,76 (12,65)
CdL_1	$C_{18}H_{29}N_4O_7ClCd$	38,48 (38,51)	5,27 (5,21)	10,02 (9,98)
ZnL_1	$C_{18}H_{29}N_4O_7ClZn$	42,33 (42,03)	5,38 (5,68)	10,78 (10,89)
L_2	$C_{24}H_{32}N_4O_6$	61,10 (61,00)	6,59 (6,83)	11,78 (11,86)

Çizelge 5.1. Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları (devam)

NiL_2	$C_{48}H_{62}N_8O_{12}Ni$	57,42 (57,55)	6,12 (6,24)	11,25 (11,19)
CuL_2	$C_{48}H_{62}N_8O_{12}Cu$	57,13 (57,27)	6,31 (6,21)	11,34 (11,13)
CoL_2	$C_{48}H_{66}N_8O_{14}Co$	55,20 (55,54)	6,47 (6,40)	10,75 (10,80)
CdL_2	$C_{24}H_{33}N_4O_7ClCd$	45,02 (45,22)	5,00 (5,22)	8,65 (8,79)
ZnL_2	$C_{24}H_{33}N_4O_7ClZn$	48,70 (48,82)	5,46 (5,63)	9,40 (9,49)

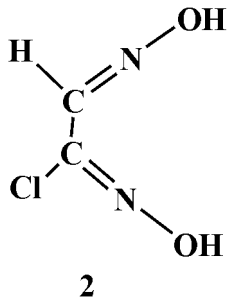
5.2. Spektral Analiz Yorumları

5.2.1. FTIR spektrumları ile ilgili yorumlar

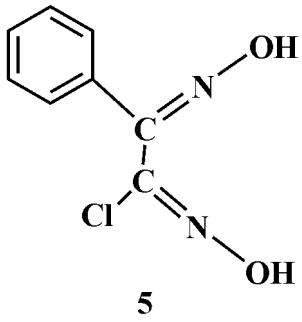
5.2.1.1. Oksim çıkış maddeleri

Bileşikler (**2, 5**)'e ait FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.2'de verilmiştir;

- ✓ *anti*-klorogliokSim **(2)**
- ✓ *anti*-klorofenilglioksim **(5)**



2



5

Çizelge 5.2. Bileşikler **(2, 5)**'in karakteristik FTIR spektrum verileri

Bileşik	**υO-H**	**υN-O**	**υC=N**	**υC=C**	**υC-H**	
2	3250	988	1648		2880-2898	
5	3320	985	1636	1576		2892-3030
					alifatik	aromatik

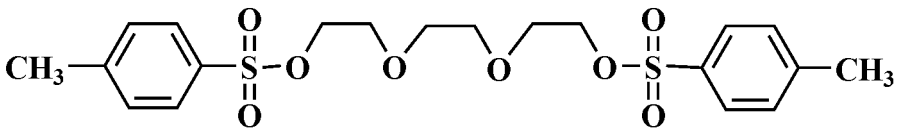
Bileşiklerin FTIR spektrumlarında; 3250 cm^{-1} **(2)** ve 3320 cm^{-1}'de **(5)** gözlenen pikler –OH gerilme titreşimlerine, 1576 cm^{-1}'de **(5)** gözlenen şiddetli pik aromatik, –C=C– gerilmelerine aittir. Oksim türevleri için spesifik olan –NO– gerilme frekansının beklendiği gibi 988 cm^{-1} **(2)** ve 985 cm^{-1}de **(5)**, –C=N– gerilme titreşimlerininde 1648 cm^{-1} **(2)** ve 1636 cm^{-1}**(5)** gözlenmesi oksim oluşumunu destekleyen diğer verilerdir.

Ayrıca 2892-3030 cm^{-1}'de gözlenen zayıf pikler, bileşikteki **(5)** aromatik –CH– gerilmelerine; 2880-2898 cm^{-1} de gözlenen zayıf pikler, bileşikteki **(2)** alifatik –CH– gerilmelerine aittir.

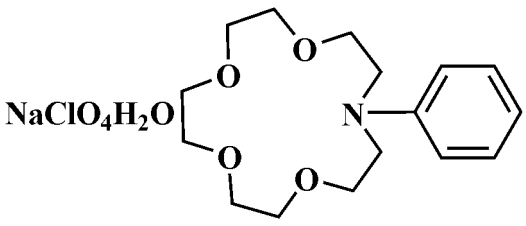
5.2.1.2. N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 çıkış maddeleri

Bileşikler (**6-10**)'a ait FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.3'de verilmiştir;

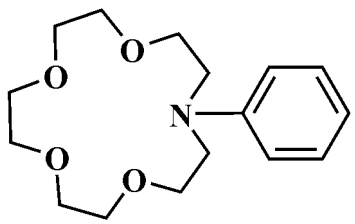
- ✓ Trietilenglikol ditosilat **(6)**
- ✓ N-fenilaza-15-crown-5 sodyum perklorat monohidratkompleksi **(7)**
- ✓ N-fenilaza-15-crown-5 **(8)**
- ✓ N-(4-nitrozofenil)aza-15-crown-5 **(9)**
- ✓ N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 **(10)**



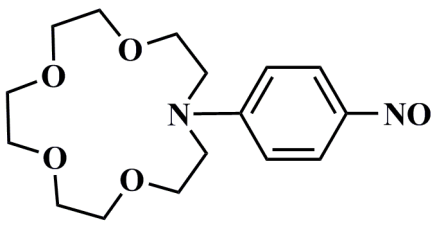
6



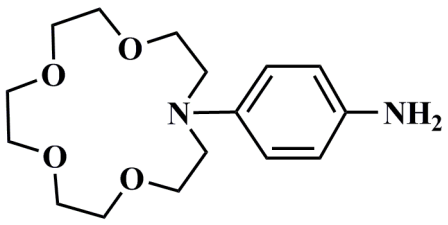
7



8



9



10

Çizelge 5.3. Bileşikler (**6-10**)'un karakteristik FTIR spektrum verileri

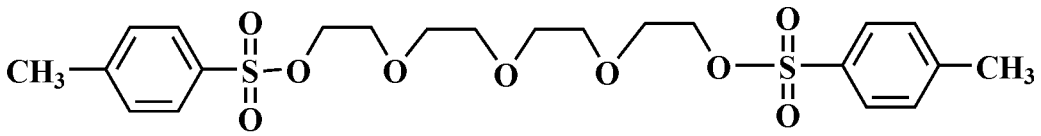
Bileşik	υ_{C-H}		υ_{C-O-C}		υ_{N-H}		υ_{O-H}	$\upsilon_{C=C}$	υ_{N-O}
6	2871-2897	2929-2959	1169	909	-	-		1596	-
7	2800-2877	2890-2950	1066	944	-	-	3511	1597	-
8	2849-2866	2890-2947	1119	978	-	-	-	1598	-
9	2800-2868	2870-2950	1100	982	-	-	-	1597	1597
10	2830-2856	2860-2900	1113	943	3438	3405	-	1514	-
	alifatik	aromatik	asimetrik	simetrik	asimetrik	simetrik			

Bileşiklerin (**6-10**) FTIR spektrumlarında sırasıyla 1596, 1597, 1598, 1597 ve 1514 cm^{-1}'de gözlenen şiddetli pikler aromatik –C=C– gerilmelerine aittir. Bileşiklerdeki, –C–O–C– bağlarına ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırası ile alifatik eter bağları için 1169 ve 909 cm^{-1} (**6**), 1066 ve 944 cm^{-1} (**7**) 1119 ve 978 cm^{-1} (**8**) 1100 ve 982 cm^{-1} (**9**), 1113 ve 943 (**10**) cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca bileşiklerdeki, aromatik –CH– gerilmelerine ve alifatik –CH– gerilmelerine ait olan pikler sırasıyla 2929-2959 cm^{-1} ve 2871-2897 cm^{-1} (**6**), 2890-2950 cm^{-1} ve 2800-2877 cm^{-1} (**7**), 2890-2947 cm^{-1} ve 2849-2866 cm^{-1} (**8**), 2870-2950 cm^{-1} ve 2800-2868 cm^{-1} (**9**), 2860-2900 cm^{-1} ve 2830-2856 cm^{-1}'de gözlenmektedir.

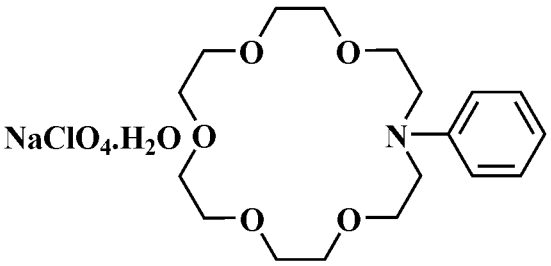
5.2.1.3. N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 çıkış maddeleri

Bileşikler (**11-13, 15**)'a ait FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.4'de verilmiştir;

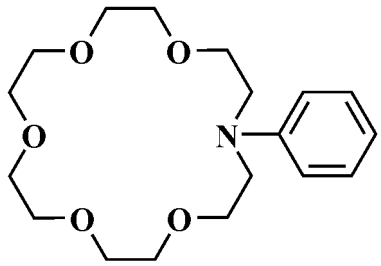
- ✓ Tetraetilenglikol ditosilat **(11)**
- ✓ N-fenilaza-18-crown-6 sodyum perklorat monohidrat kompleksi **(12)**
- ✓ N-fenilaza-18-crown-6 **(13)**
- ✓ N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 **(15)**



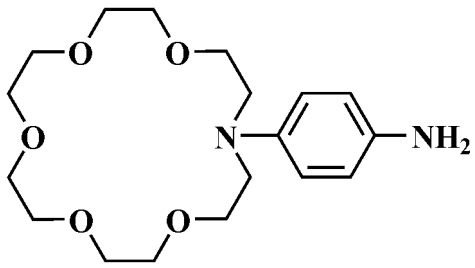
11



12



13



15

Çizelge 5.4. Bileşikler (**11-13, 15**)'in karakteristik FTIR spektrum verileri

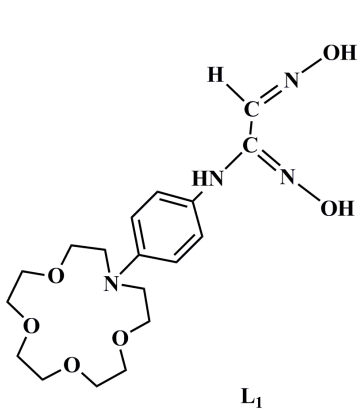
Bileşik	υ_{C-H}		υ_{C-O-C}		υ_{N-H}		υ_{O-H}	$\upsilon_{C=C}$
11	2873-2890	2930-2969	1172	913	-	-		1597
12	2870-2887	2912-2970	1065	944	-	-	3511	1597
13	2749-2860	2864-2914	1096	944	-	-	-	1597
15	2830-2856	2860-2900	1101	956	3438	3370	-	1597
	alifatik	aromatik	asimetrik	simetrik	asimetrik	simetrik		

Bileşiklerin (**11-13, 15**) FTIR spektrumlarında 1597 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pik aromatik –C=C– gerilmelerine aittir. Bileşiklerdeki, –C–O–C– bağlarına ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırası ile alifatik eter bağları için; 1172 ve 913 cm^{-1} (**11**), 1065 ve 944 cm^{-1} (**12**) 1096 ve 944 cm^{-1} (**13**), 1101 ve 956 **(15)** cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca bileşiklerdeki, aromatik –CH– gerilmelerine ve alifatik –CH– gerilmelerine ait olan pikler sırasıyla 2930-2969 cm^{-1} ve 2873-2890 cm^{-1} (**11**), 2912-2970 cm^{-1} ve 2870-2887 cm^{-1} (**12**), 2864-2914 cm^{-1} ve 2749-2860 cm^{-1} (**13**), 2860-2900 cm^{-1} ve 2830-2856 **(15)** cm^{-1}'de gözlenmektedir.

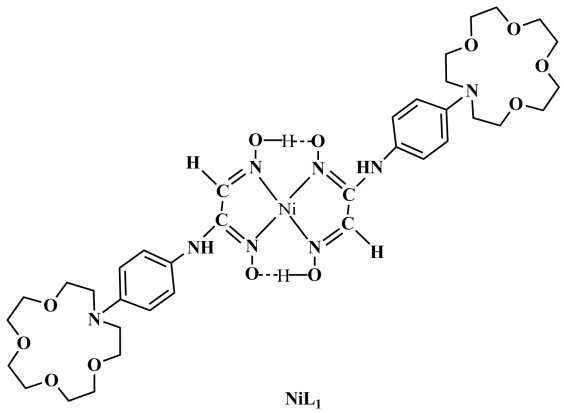
5.2.1.4. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim ligandı ve kompleksleri

Bileşikler (**L_1, NiL_1, CuL_1, CoL_1, CdL_1, ZnL_1**)'e ait FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.5'de verilmiştir;

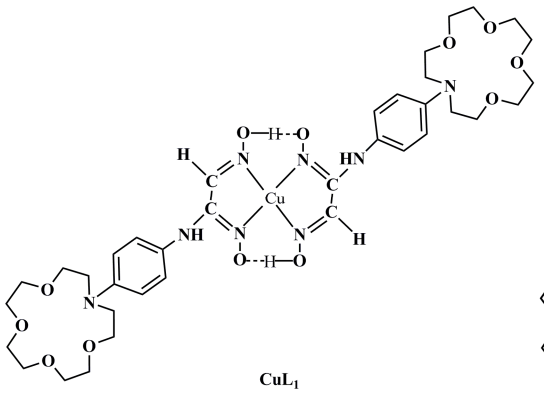
- ✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim **(L_1)**
- ✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Ni(II) kompleksi **(NiL_1)**
- ✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Cu(II) kompleksi **(CuL_1)**
- ✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Co(II) kompleksi **(CoL_1)**
- ✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Cd(II) kompleksi **(CdL_1)**
- ✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Zn(II) kompleksi **(ZnL_1)**



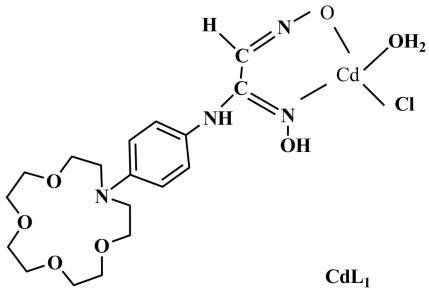
L_1



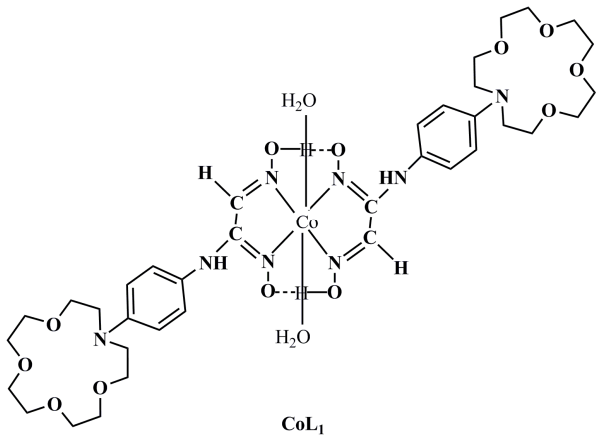
NiL_1



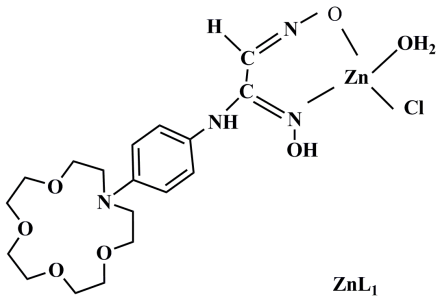
CuL_1



CdL_1



CoL_1



ZnL_1

Çizelge 5.5. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim ligandı ve komplekslerinin karakteristik FTIR spektrum verileri

Bileşik	υ_{O-H}	υ_{N-H}	$\upsilon_{O-H..O}$	υ_{N-O}	$\upsilon_{C=N}$	$\upsilon_{C=C}$	υ_{C-H}	
$\mathbf{L_1}$	3400	3184	-	988	1648	1514	2860-2868	2925-3050
$\mathbf{NiL_1}$	-	3332	1717	976	1613	1518	2860-2862	2890-3030
$\mathbf{CuL_1}$	-	3183	1718	973	1614	1519	2867-2875	3075-3183
$\mathbf{CoL_1}$	3247	3200	1716	970	1600	1514	2862-2870	2880-2980
$\mathbf{CdL_1}$	3252	3210	-	973	1612	1516	2861-2875	2880-2925
$\mathbf{ZnL_1}$	3258	3210	-	978	1612	1515	2861-2875	2880-2925
							alifatik	aromatik

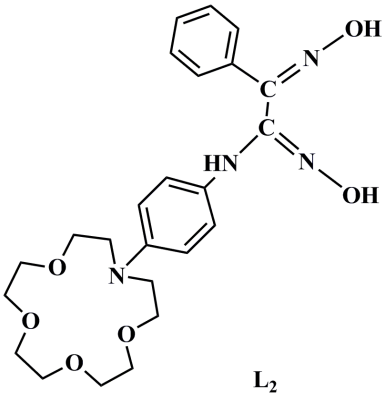
Sentezlenen ligandın ($\mathbf{L_1}$) ve komplekslerinin **($\mathbf{NiL_1}$, $\mathbf{CuL_1}$, $\mathbf{CoL_1}$, $\mathbf{CdL_1}$, $\mathbf{ZnL_1}$)** FTIR spekrum değerleri Çizelge 5.4'de verilmiş olup bu değerler incelendiğinde, N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 **(10)** bileşiğine ait 3438 ve 3405 cm^{-1}'de gözlenen $-NH_2$ grubuna ait asimetrik ve simetrik gerime titreşimlerinin oksim bileşiği oluşması durumunda kaybolduğu ve oksim gruplarına ait –C=N– gerilme (1648 cm^{-1}), –NO– gerilme (998 cm^{-1}), –OH gerilme (3400 cm^{-1}) ve –NH– gerilme (3184 cm^{-1}) bandlarının ortaya çıktığı görülmektedir. Amin bileşiğinde bulunmayan ve azometin grubuna dolayısıyla oksim oluşumuna delalet eden gerilme frekansının 1648 cm^{-1}'de gözlenmesi, oksim türevleri için spesifik olan –NO– gerilme frekansının beklendiği gibi 988 cm^{-1}'de gözlenmesi oksim oluşumunu destekleyen diğer verilerdir. Literatürde benzer oksim ligandları için –NH–, –OH, –C=N– ve –NO– gruplarına ait titreşim bandlarının sırasıyla 3060-3380 cm^{-1}, 3617-3240 cm^{-1}, 1587-1640 cm^{-1}, 960-988 cm^{-1} aralıklarında gözlendiği belirtilmektedir (Kılıç ve ark., 2009; Çamur ve ark., 2007;

Kandaz, ve ark., 2004). Sentezlenen *vic*-dioksim komplekslerinin FTIR spektrumlarında; ligandın spektrumunda gözlenmeyen O–H···O gerilme titreşimlerinin 1716 cm^{-1} (**CoL_1**), 1717 cm^{-1} (**NiL_1**)-1718 cm^{-1}'de (**CuL_1**), N-H gerilme titreşimlerinin 3332 cm^{-1} (**NiL_1**), 3342 cm^{-1} (**CuL_1**), 3183 cm^{-1} (**CoL_1**), 3210 cm^{-1} (**CdL_1**), 3210 cm^{-1}'de (**ZnL_1**), –C=N–, gerilme titreşimlerinin 1613 cm^{-1} (**NiL_1**), 1614 cm^{-1} **(CuL_1)**, 1600 cm^{-1} **(CoL_1)** 1612 cm^{-1} (CdL_1), 1612 cm^{-1}'de (**ZnL_1**), –NO gruplarına ait titreşim absorpsiyon bandlarının da, 976 cm^{-1} (**NiL_1**), 973 cm^{-1} (**CuL_1**), 970 cm^{-1} (**CoL_1**), 973 cm^{-1} (**CdL_1**), 978 cm^{-1}'de (**ZnL_1**) olduğu görülmektedir. Bu değerler benzer kompleksler için literatürde verilen değerlerle uyum içindedir (Kurtoğlu ve Serin 2002; Gürsoy ve ark., 2000; Sarıkavaklı ve İrez 2005). Komplekslerin FTIR spektrum değerleri incelendiğinde ligandda –OH grubuna ait gerilme titreşimi 3400 cm^{-1}'de gözlenirken, Ni(II), Cu(II), Co(II) komplekslerinde bu bandın kaybolması, 1716 cm^{-1} (**CoL_1**), 1717 cm^{-1} (**NiL_1**), 1718 cm^{-1} (**CuL_1**)'de O–H···O' a ait zayıf deformasyon bandlarının ortaya çıkması *vic*-dioksim komplekslerinde gözlenen hidrojen köprüsüne ait pikler için karakteristik banlardır. Ligandın IR spektrumunda 3184 cm^{-1}'de gözlenen –NH– pikinin komplekslerde de gözlenmesi –NH– protonlarının ayrılmadığını, ligandda 1648 cm^{-1}'de gözlenen –C=N– grubuna ait pikin komplekslerde 1600-1614 cm^{-1} civarına ve 988 cm^{-1}'de gözlenen –NO– grubuna ait pikin komplekslerde 970-978 cm^{-1} civarına kayması metalin oksim azotu üzerinden N,N şelatı oluşturduğunu göstermektedir. (Canpolat ve Kaya 2004; Özkan ve ark. 2005; Köysal 2004; Şekerci 1999). Ligandın ve komplekslerin FTIR spektrum değerleri önerilen yapılarla uyum içindedir.

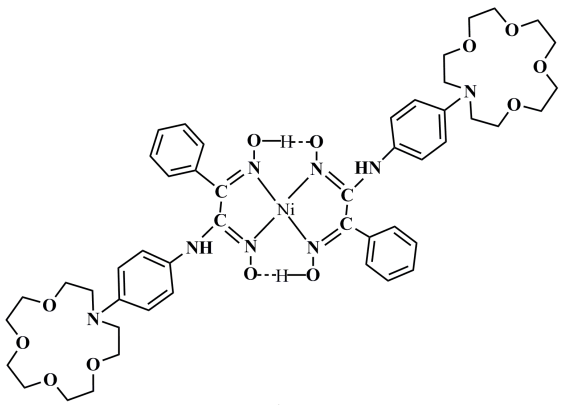
5.2.1.5. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim ligandı ve kompleksleri

Bileşikler (**L_2, NiL_2, CuL_2, CoL_2, CdL_2, ZnL_2**)'e ait FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.6'de verilmiştir;

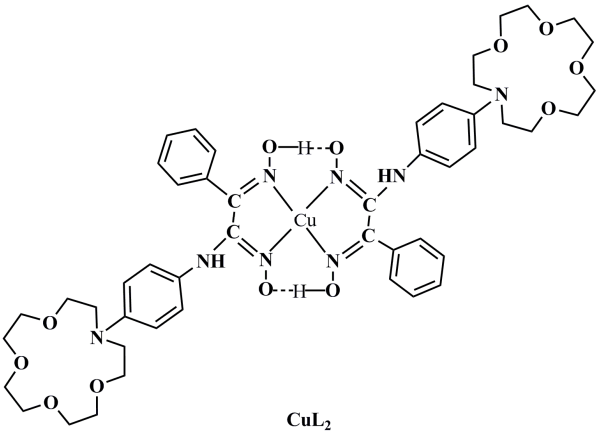
- ✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim **(L_2)**
- ✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Ni(II) kompleksi **(NiL_2)**
- ✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Cu(II) kompleksi **(CuL_2)**
- ✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Co(II) kompleksi **(CoL_2)**
- ✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Cd(II) kompleksi **(CdL_2)**
- ✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Zn(II) kompleksi **(ZnL_2)**



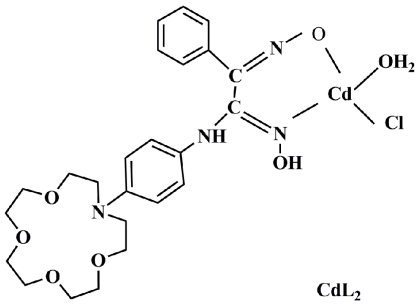
L_2



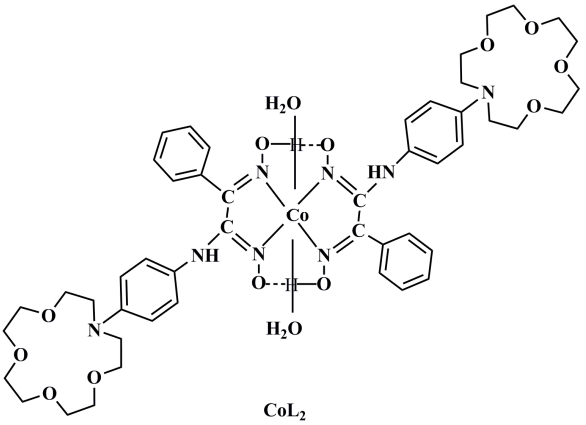
NiL_2



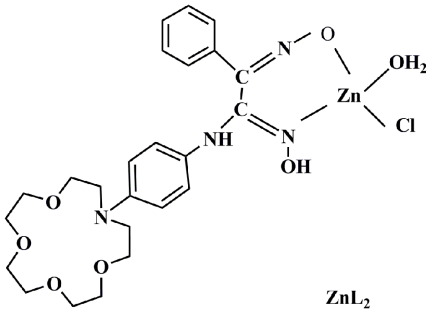
CuL_2



CdL_2



CoL_2



ZnL_2

Çizelge 5.6. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim ligandı ve kompleksleri karakteristik FTIR spektrum verileri

Bileşik	υO-H	υN-H	υO-H..O	υN-O	υC=N	υC=C	υC-H	
$\mathbf{L_2}$	3246	3150	-	990	1618	1517	2800-2863	2870-2925
$\mathbf{NiL_2}$	-	3286	1762	983	1608	1514	2860-2910	2920-3000
$\mathbf{CuL_2}$	-	3300	1718	983	1606	1513	2862-2900	2910-2980
$\mathbf{CoL_2}$	3261	3055	1718	982	1600	1513	2861-2890	2900-2970
$\mathbf{CdL_2}$	3261	-	-	973	1615	1516	2860-2880	2900-2990
$\mathbf{ZnL_2}$	3265	-	-	983	1611	1516	2860-2880	2910-2980
							alifatik	aromatik

Sentezlenen ligandın ($\mathbf{L_2}$) ve komplekslerin($\mathbf{NiL_2}$, $\mathbf{CuL_2}$, $\mathbf{CoL_2}$, $\mathbf{CdL_2}$, $\mathbf{ZnL_2}$) FTIR spekrum değerleri Çizelge 5.6'da verilmiş olup bu değerler incelendiğinde, N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 **(10)** bileşiğindeki $-NH_2$ grubuna ait 3438 ve 3405 cm^{-1}'de gözlenen asimetrik ve simetrik gerime titreşimlerinin oksim bileşiği oluşması durumunda kaybolduğu, $\mathbf{L_2}$ 'nin FTIR spektrumunda oksimler için spesifik olan –OH gerilme frekansının tek bir değer olarak 3246 cm^{-1}'de, –NH– gerilme frekansının tek bir değer olarak 3150 cm^{-1}'de ortaya çıktığı görülmektedir. Amin bileşiğinde bulunmayan ve azometin grubuna dolayısıyla oksim oluşumuna delalet eden –C=N– gerilme frekansının 1618 cm^{-1}'de gözlenmesi, oksim türevleri için spesifik olan –NO– gerilme frekansının beklendiği gibi 990 cm^{-1}'de gözlenmesi oksim oluşumunu destekleyen diğer verilerdir. Bu değerler benzer *vic*-dioksim ligandları için literatürde verilen değerlerle uyum içindedir (Kılıç ve ark., 2008; Özer ve ark., 2008).

Sentezlenen *vic*-dioksim komplekslerinin IR spektrumlarında, ligandın spektrumunda gözlenmeyen O–H···O gerilme titreşimlerinin 1718 cm^{-1} ($\mathbf{CoL_2}$), 1718 cm^{-1} ($\mathbf{CuL_2}$), 1762 cm^{-1}'de ($\mathbf{NiL_2}$), –NH– gerilme titreşimlerinin 3286 cm^{-1} ($\mathbf{NiL_2}$), 3300 cm^{-1} ($\mathbf{CuL_2}$), 3055 cm^{-1} ($\mathbf{CoL_2}$), 3310 cm^{-1} ($\mathbf{CdL_2}$), 3310 cm^{-1}'de ($\mathbf{ZnL_2}$), –C=N–, gerilme titreşimlerinin 1608 cm^{-1} ($\mathbf{NiL_2}$), 1606 cm^{-1} ($\mathbf{CuL_2}$), 1600 cm^{-1} ($\mathbf{CoL_2}$), 1615 cm^{-1} ($\mathbf{CdL_2}$), 1611 cm^{-1}'de ($\mathbf{ZnL_2}$), –NO– gruplarına ait titreşim absorpsiyon bandlarının da, 983 cm^{-1} ($\mathbf{NiL_2}$), 983 cm^{-1} ($\mathbf{CuL_2}$), 982 cm^{-1} ($\mathbf{CoL_2}$), 973 cm^{-1} ($\mathbf{CdL_2}$), 983 cm^{-1}'de ($\mathbf{ZnL_2}$) olduğu görülmektedir. Bu değerler benzer kompleksler için literatürde verilen değerlerle uyum içindedir (Taş ve ark.,2004; Karapınar ve ark.,2006; Kantekin ve ark., 2008). Komplekslerin FTIR spektrum değerleri incelendiğinde ligandta –OH grubuna ait gerilme titreşimi 3246 cm^{-1}'de gözlenirken, Ni(II), Cu(II),

Co(II) komplekslerinde bu bandın kaybolması, 1718 cm^{-1} (**CoL_2**), 1718 cm^{-1} (**CuL_2**), 1762 cm^{-1}'de (**NiL_2**) O–H···O' a ait zayıf deformasyon bandlarının ortaya çıkması *vic*-dioksim komplekslerinde gözlenen hidrojen köprüsüne ait pikler için karakteristik banlardır. Ligandın FTIR spektrumunda 3150 cm^{-1}'de gözlenen –NH– pikinin komplekslerde de gözlenmesi –NH– protonlarının ayrılmadığını ve 1618 cm^{-1}'de gözlenen –C=N– grubuna ait pikin komplekslerde 1600-1618 cm^{-1} civarına kayması metalin oksim azotu üzerinden N,N şelatı oluşturduğunu göstermektedir (Karapınar ve Kabay, 2007; Karapınar ve Özcan, 2003; Bilgin ve ark., 2006).

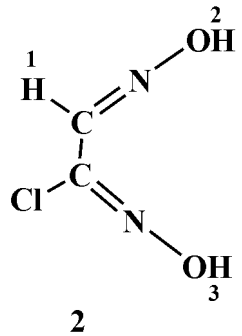
5.2.2. ^{1}H NMR spektrumu ile ilgili yorumlar

5.2.2.1. Oksim çıkış maddeleri

Oksim çıkış maddelerinin **(2, 5)** yapı aydınlatılmasında çok önemli verilerden olan ^{1}H NMR spektrumları, EK-2'de, yapıdaki protonlara ait kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 5.7 ve 5.8'de verilmiştir.

- ✓ *anti*-kloroglioksim **(2)**
- ✓ *anti*-klorofenilglioksim **(5)**

Bileşik **(2)**' de kimyasal çevresi farklı üç proton bulunmaktadır. Oksim protonları 12,48 ppm ve 12,26 ppm'de siglet olarak gözlenirken, –CH– protonu 8,29 ppm'de gözlenmektedir.

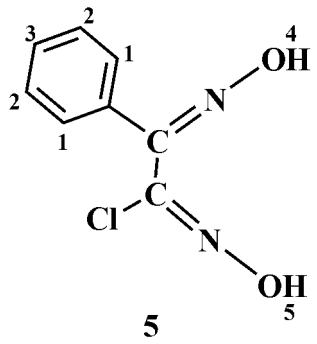


2

Çizelge 5.7. Bileşik (**2**)'nin karakteristik ^{1}H NMR spektrum verileri (δ:ppm, DMSO-d_6)

Bileşik	**C-H (1)**	**O-H (2)**	**O-H (3)**
2	7,89 (s,1H)	12,70 (s,1H)	12,04(s, 1H)

Bileşik **(5)**' de kimyasal çevresi farklı beş proton bulunmaktadır. Oksim protonları 12,58 ppm ve 12,12 ppm'de siglet olarak gözlenirken, aromatik halkaya ait protonlar 7,24-7,40 ppm'de multiplet olarak gözlenmiştir.



5

Çizelge 5.8. Bileşik (**5**)'nin karakteristik ^{1}H NMR spektrum verileri (δ:ppm, DMSO-d_6)

Bileşik	Ar-H (1)	Ar-H (2)	Ar-H (3)	O-H (4)	O-H (5)
5	7,24-7,40 (m, 5H)			12,58 (s, 1H)	12,12 (s, 1H)

5.2.2.2. N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 çıkış maddeleri

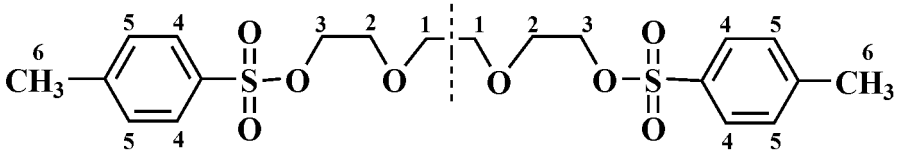
N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 bileşiğinin çıkış maddelerine **(6-10)** ait ^{1}H NMR spektrumları, EK-2'de, yapıdaki protonlara ait kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 5.9 **(6)** ve Çizelge 5.10'da **(7-10)** verilmiştir.

^{1}H NMR spektrumu alınan bileşikler **(6-10)** çözelti ortamında simetrik olduklarından spektrumların değerlendirilmesi molekülün yarısı dikkate alınarak yapılmıştır. Ayrıca molekülün yarısındaki proton sayısının spektrumdaki integrasyon toplamı ile uyum halinde olduğu görülmüştür.

- ✓ Trietilenglikol ditosilat (**6**)
- ✓ N-fenilaza-15-crown-5 sodyum perklorat monohidrat kompleksi (**7**)
- ✓ N-fenilaza-15-crown-5 (**8**)
- ✓ N-(4-nitrozofenil)aza-15-crown-5 (**9**)
- ✓ N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 (**10**)

Bileşik **(6)**'nın yapısında bulunan, –CH_2– grubundaki protonlardan, aromatik halkaya yakın olan protonların (–$SO_2OC\mathbf{H_2}$–**)** beklenildiği üzere, diğer –CH_2– protonlarına (–$OC\mathbf{H_2}$–) göre daha yüksek kimyasal kayma değerinde (4,06-4,08), diğer CH_2 grubundaki protonların ise 3,50-3,52 ppm ve 3.34-3,36 ppm'de multiplet olarak

rezonans oldukları gözlenmiştir. $–CH_3$ grubuna ait protonların 2,39 ppm'de siglet olarak, aromatik yapıdaki protonların ise 7,75 ppm ve 7,46 ppm'de dubletin dubleti (^3J= 8,33 Hz, ^4J= 1,69 Hz) olarak rezonans oldukları gözlenmiştir.



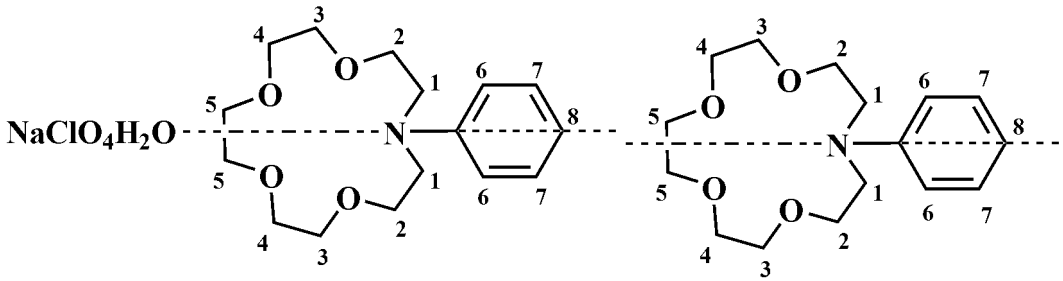
6

Çizelge 5.9. Bileşik (**6**)'nin ^1H NMR spektrum verileri (δ:ppm,$CDCl_3$)

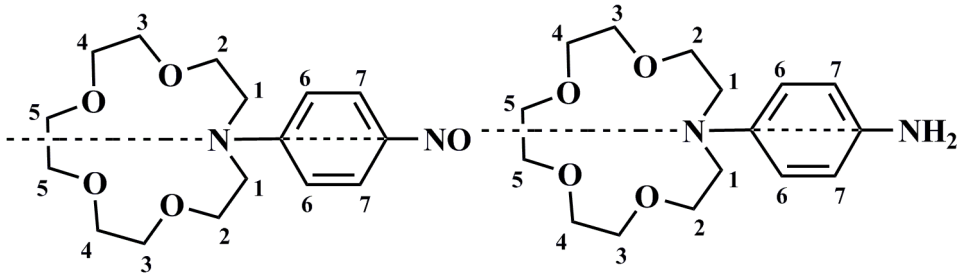
Bileşik	–O**C**H_2– **(1)**	–O**C**H_2– **(2)**	–SO_2O**C**H_2– **(3)**	Ar-**H** **(4)**	Ar-**H** **(5)**	–**C**H_3 **(6)**
6	3,34-3,36 (m, 4H)	3,50-3,52 (m, 4H)	4,06-4,08 (m, 4H)	7,75 (dd, 4H)	7,46 (dd, 4H)	2,39 (s, 6H)

N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 bileşiğini sentezleyebilmek için; ilk olarak trietilenglikol ditosilat sentezlenip, bu bileşik; polimerleşmeyi ve oluşabilecek çeşitli yan ürünleri önlemek amacıyla oldukça seyreltik THF ortamında, baz olarak NaH kullanılarak N-fenil dietanol amin ile halkalaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Ortamda oluşan N-fenil aza-15-crown-5 bileşiğini daha kolay ve daha saf elde edebilmek için ortama $NaClO_4.H_2O$ ilavesi yapılarak bileşik, beyaz kristal hainde sodyum perklorat monohidrat kompleksi olarak elde edilmiştir. N-fenil aza-15-crown-5 sodyum perklorat monohidrat kompleksinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, trietilenglikol ditosilat bileşiğinin yapısında bulunan $–CH_3$ grubuna ait piklerin olmadığı görülmektedir. Bu durum halkalaşma reaksiyonun gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Aza crown halkasındaki protonlardan 1 ve 2 ile numaralandırılanlar sırasıyla 3,30 ve 3,42 ppm'de triplet olarak rezonans olurken diğer protonlar ise 3,59-3,75 ppm'de multiplet olarak rezonans olmaktadır. Yapıdaki aromatik protonlar ise beklenen aralıkta gözlenmiştir. Elde edilen "N-fenilaza-15-crown-5 sodyum perklorat monohidrat kompleksi" 1:1 oranında CH_2Cl_2/H_2O ile muamele edilerek "N-fenilaza-15-crown-5" bileşiği beyaz kristal halde elde edilmiştir. N-fenilaza-15-crown-5 bileşiği ile N-fenilaza-15-crown-5 sodyum perklorat monohidrat kompleksinin ^1H NMR spektrum değerleri arasında çok fark olmadığı gözlenmiştir. Sonraki basamakta N-fenil aza-15-crown-5 bileşiği $NaNO_2$ ile nitrozolanarak, nitrozo türevi **(9)** elde edilmiştir. Yapıda, azacrown halkasındaki protonlar, (**7**) ve (**8**) numaralı bileşikteki protonlara göre daha aşağı alanda (3,62-3,83 ppm) gözlenirken, beklenilenin aksine aromatik protonlar daha yukarı alanda (6,69-6,71

ppm) gözlenmiştir. Son basamakta; nitrozo grubunun $SnCl_2$ ile asidik ortamda indirgenmesi suretiyle amin türevi **(10)** sentezlenmiştir. Bu bileşiğin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $–NH_2$ grubundaki protonlara ait 3,22 ppm de singlet gözlenmesi, amin türevinin elde edildiğinin bir göstergesidir.



7 **8**



9 **10**

Çizelge 5.10. Bileşik (**7-10**)'nin ^1H NMR spektrum verileri (δ:ppm,$CDCl_3$)

Bileşik	$–NCH_2CH_2–$ (1)	$–NCH_2CH_2–$ (2)	$–OCH_2CH_2–$ (3,4,5)	Ar-**H** (8,6)	Ar-**H** (7)	$–NH_2$
7	3,30 (t, 4H)	3,42 (t, 4H)	3,59-3,75 (m, 14H)	7,00-7,13 (m, 3H)	7,34-7,38 (m, 2H)	-
8	3,56-3,59 (t, 4H)	3,62-3,75 (m, 16H)		6,67-6,70 (m, 3H)	7,19-7,23 (m, 2H)	-
9	3,62-3,83 (m, 20H)			6,69-6,71 (m, 4H)		-
10	3,48 (t, 4H)	3,61-3,72 (m, 16H)		6,53-6,63 (m, 4H)		3,22 (s, 2H)

5.2.2.3. N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 çıkış maddeleri

N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 bileşiğinin çıkış maddelerine **(11-13, 15)** ait ^1H NMR spektrumları, EK-2 'de, yapıdaki protonlara ait kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 5.11 **(11)** ve Çizelge 5.12'de **(12, 13, 15)** verilmiştir.

^1H NMR spektrumu alınan bileşikler **(11-13, 15)** çözelti ortamında simetrik olduklarından spektrumların değerlendirilmesi molekülün yarısı dikkate alınarak

yapılmıştır. Ayrıca molekülün yarısındaki proton sayısının spektrumdaki integrasyon toplamı ile uyum halinde olduğu görülmüştür.

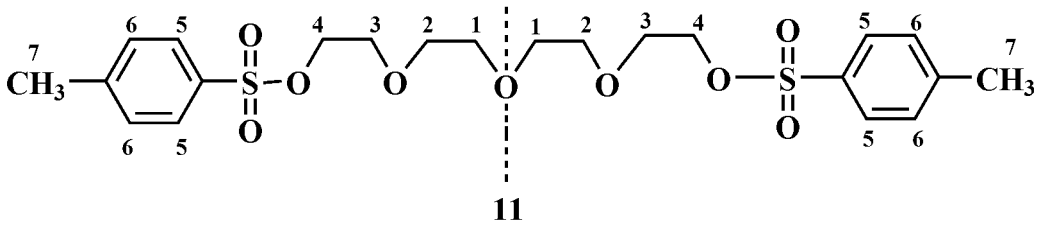
✓ Tetraetilenglikol ditosilat **(11)**

✓ N-fenilaza-18-crown-6 sodyum perklorat monohidrat kompleksi **(12)**

✓ N-fenilaza-18-crown-6 **(13)**

✓ N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 **(15)**

Bileşik **(11)**'in yapısında bulunan, $–CH_2–$ grubundaki protonlardan, aromatik halkaya yakın olan protonların ($–SO_2OC\mathbf{H_2}–$) beklenildiği üzere, diğer $–CH_2–$ protonlarına ($–OC\mathbf{H_2}–$) göre daha yüksek kimyasal kayma değerinde (4,13-4,15 ppm), diğer $–CH_2–$ grubundaki protonların ise 3,54-3,56 ppm ve 3,66-3,68 ppm'de multiplet olarak rezonans oldukları gözlenmiştir. $–CH_3$ grubuna ait protonların 2,44 ppm'de siglet olarak , aromatik yapıdaki protonların ise 7,79 ppm (5) ve 7,34 ppm (6)'de dubletin dubleti (^{3}J=8,33 Hz, ^{4}J=1,74 Hz) olarak rezonans oldukları gözlenmiştir.



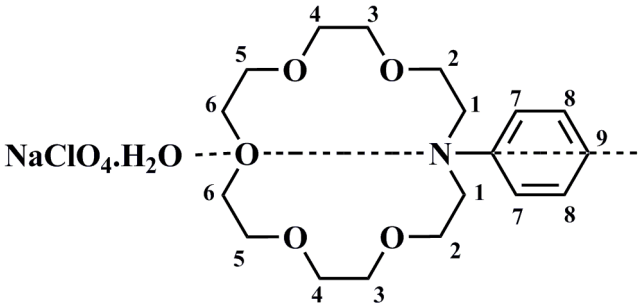
11

Çizelge 5.11. Bileşik (**11**)'nin ^{1}H NMR spektrum verileri (δ:ppm,$CDCl_3$)

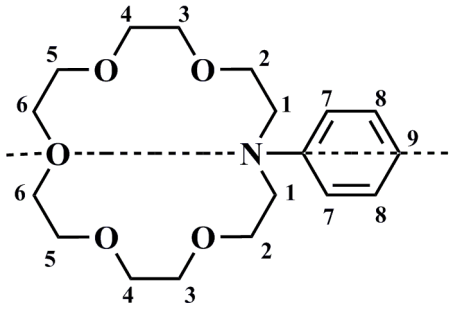
Bileşik	$OC\mathbf{H_2}$ (1,2)	$OC\mathbf{H_2}$ (3)	$SO_2OC\mathbf{H_2}$ (4)	Ar-**H** (5)	Ar-**H** (6)	$C\mathbf{H_3}$ (7)
11	3,54-3,56 (m, 8H)	3,66-3,68 (m, 4H)	4,13-4,15 (m, 4H)	7,79 (dd, 4H)	7,34 (dd, 4H)	2,44 (s, 6H)

N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 bileşiğininin sentezi literatürde bulunmayıp sentezi yapılırken N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 sentezinde izlenen yol izlenmiştir. Bunun için ilk olarak tetraetilenglikol ditosilat sentezlenip, bu bileşik polimerleşmeyi ve oluşabilecek çeşitli yan ürünleri önlemek amacıyla oldukça seyreltik THF ortamında, baz olarak NaH kullanılarak N-fenil dietanol amin ile halkalaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Ortamda oluşan N-fenil aza-18-crown-6 bileşiğini daha kolay ve daha saf elde edebilmek için ortama $NaClO_4.H_2O$ ilavesi yapılarak bileşik, beyaz kristal halinde sodyum perklorat monohidrat kompleksi olarak elde edilmiştir. N-fenilaza-18-crown-5 sodyum perklorat monohidrat kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde, tetraetilenglikol ditosilat bileşiğinin yapısında bulunan $–CH_3$ grubuna ait piklerin

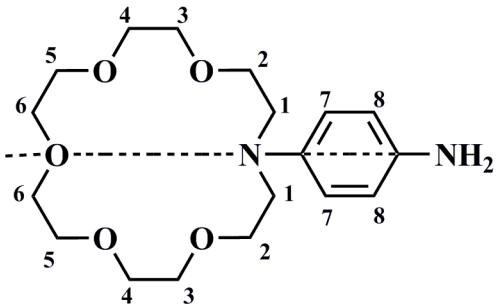
olmadığı görülmektedir. Bu durum halkalaşma reaksiyonun gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Azacrown halkasındaki protonlardan 1 ile numaralandırılanlar 3,61 ppm'de triplet olarak, halkadaki diğer protonlar ise 3,67-3,78 ppm'de multiplet olarak rezonans olmaktadır. Yapıdaki aromatik protonlar ise beklenen aralıkta gözlenmiştir. Elde edilen "N-fenilaza-18-crown-6 sodyum perklorat monohidrat kompleksi" 1:1 oranında CH_2Cl_2/H_2O ile muamele edilerek "N-fenilaza-18-crown-6" bileşiği viskoz halde elde edilmiştir. N-fenil aza-18-crown-6 bileşiği ile N-fenilaza-18-crown-6 sodyum perklorat monohidrat kompleksinin ^{1}H NMR spektrum değerleri arasında çok fark olmadığı gözlenmiştir. Sonraki basamakta N-fenilaza-18-crown-6 bileşiği $NaNO_2$ ile nitrozolanarak, nitrozo türevi elde edilmiştir. Bu basamakta elde edilen yeşil yağımsı maddenin hiçbir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan asidik ortamda $SnCl_2$ ile indirgenmesi suretiyle amin türevi **(15)** çok düşük verimle sentezlenmiştir. Bu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde $-NH_2$ grubundaki protonlara ait 3,51 ppm'de singlet gözlenmesi, amin türevinin elde edildiğinin bir göstergesidir.



12



13



15

Çizelge 5.12. Bileşikler (**12,13,15**)'in ^{1}H NMR spektrum verileri (δ:ppm,$CDCl_3$)

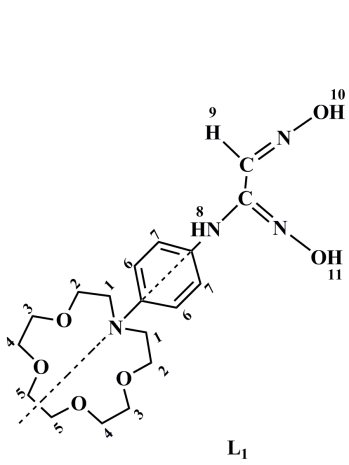
Bileşik	NCH_2CH_2 (1)	NCH_2CH_2 (2)	OCH_2CH_2 (3,4,5,6)	Ar-**H** (7,9)	Ar-**H** (9)	NH_2
12	3,61 (t, 4H)	3,67-3,78 (m,20H)		6,80-6,85 (m, 3H)	7,23-7,27 (m, 2H	-
13	3,60-3,71 (m, 24H)			6,64-6,69 (m, 3H)	7,18-7,22 (m, 2H)	
15	3,62-3,74 (m, 24H)			6,67-6,71 (m, 2H)	7,19-7,24 (m,2H)	3,51 (s, 2H)

5.2.2.4. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim ligandı ve kompleksleri

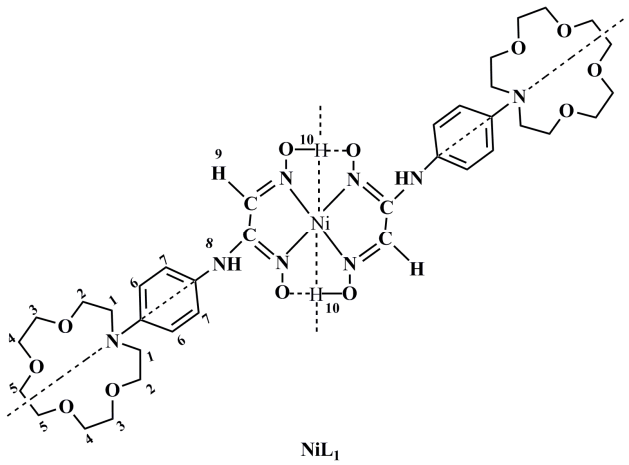
Bileşikler (**L_1 ve NiL_1**)'e ait ^{1}H NMR spektrumları EK-2'de, gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.13' de verilmiştir;

L_1 ligandı; N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 ile *anti*-kloroglioksim reaksiyonundan elde edilmiştir. Maddeye ait ^{1}H NMR spektrumunda, amin bileşiğine **(10)** ait 3,22 ppm'de gözlenen singletin kaybolması, L_1 bileşiğinde olması beklenen –NH– protonunun 7,46 ppm'de singlet olarak rezonans olması, amin bileşiği **(10)** ile *anti*-kloroglioksim **(2)** bileşiği arasındaki reaksiyonun gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Spektrumda azacrown halkasındaki protonlar önceki yapılardan da beklendiği üzere 3,31-3,57 ppm aralığında rezonans olurken aromatik protonlar ise 6,74 ppm ve 6,47 ppm'de dubletin dubleti olarak (^{3}J=8.95 Hz ve ^{4}J=1.87 Hz) pik vermektedir. Oksim ligandının oluştuğunu destekleyen diğer ^{1}H NMR verileri ise –CH– protonunun 7,37 ppm'de singlet olarak ve –OH protonlarının ise 10,41 ve 11,31 ppm'de iki ayrı singlet olarak gözlenmesidir. Ligandın, yapısındaki –OH protonlarının birbirine yakın iki ayrı noktada singlet olarak pik vermesi ve Ni(II) iyonu ile kırmızı renkli kompleks oluşturması, *anti*-formunda olduğunun da bir göstergesidir.

NiL_1 bileşiğinin ^{1}H NMR spekrumu incelendiği zaman; azacrown halkasındaki protonların 3,66-3,90 ppm aralığında, aromatik protonların ise 7,06-7,09 ppm aralığında multiplet olarak rezonans oldukları görülmektedir. –NH– ve –CH– protonları ligandaki –NH– ve –CH– gruplarına nazaran daha yukarı alanda sırası ile 6,74 ppm ve 6,76 ppm'de pik vermektedirler. Yapıdaki hidrojen köprüsündeki proton ise 14,64 ppm'de singlet olarak pik vermiştir. Bu durum Ni(II) kompleksinin de anti formunda olduğunun bir göstergesidir.



L_1



NiL_1

Çizelge 5.13. Bileşikler (**L_1, NiL_1**)'in ^{1}H NMR spektrum verileri (δ:ppm,DMSO-d_6)

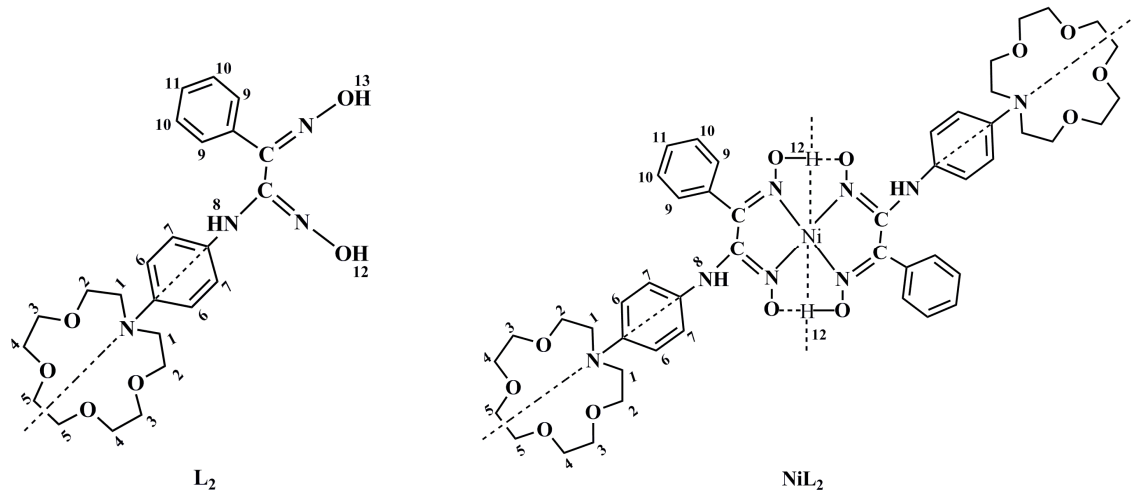
Bileşik	NCH_2CH_2 (1)	NCH_2CH_2 (2)	OCH_2CH_2 (3,4,5)	Ar-**H** (6)	Ar-**H** (7)	N-**H** (8)	C-**H** (9)	O-**H** (10)	O-**H** (11)
L_1	3,31-3,57 (m, 20H)			6,74 (dd, 2H)	6,47 (dd, 2H)	7,46 (s,1H)	7,37 (s,1H)	10,41 (s, 1H)	11,32 (s,1H)
NiL_1	3,66-3,90 (m, 20H)			7,06-7,09 (m, 8H)		6,74 (s, 2H)	6,76 (s,2H)	14,64 (s,2H)	-

5.2.2.5. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim ligandı ve kompleksleri

Bileşikler (**L_2 ve NiL_2**)'e ait ^{1}H-NMR spektrumları EK-2'de, gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.14' de verilmiştir;

L_2; N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 ile *anti*-klorofenilglioksim reaksiyonundan elde edilmiştir. Maddeye ait ^{1}H NMR spektrumunda, amin bileşiğine **(10)** ait 3,22 ppm'de gözlenen singletin kaybolması, **L_2** bileşiğinde olması beklenen –NH– protonunun 7,69 ppm'de singlet olarak rezonans olması, amin bileşiği **(10)** ile *anti*-klorofenilglioksim **(2)** bileşiği arasındaki reaksiyonun gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Spektrumda azacrown halkasındaki protonlar önceki yapılardan da beklendiği üzere 3,35-3,55 ppm aralığında rezonans olurken amin bileşiğinin **(10)** yapısındaki aromatik protonlar ise 6,70 ppm ve 6,37 ppm'de dubletin dubleti olarak (^{3}J=8.88 Hz, ve ^{4}J=1.78 Hz) pik vermektedir. Oksim ligandının oluştuğunu destekleyen diğer ^{1}H NMR verileri ise fenil halkasına ait aromatik protonların 7,25-7,42 ppm aralığında multiplet olarak ve –OH protonlarının ise 10,13 ve 11,54 ppm'de iki ayrı singlet olarak gözlenmesidir. Ligandın, yapısındaki –OH protonlarının birbirine yakın iki ayrı noktada singlet olarak pik vermesi ve Ni(II) iyonu ile kırmızı renkli kompleks oluşturması, *anti* formunda olduğunun da bir göstergesidir.

NiL_2 bileşiğinin ^1H NMR spekrumu incelendiği zaman; azacrown halkasındaki protonların 2,63-3,53 ppm aralığında, aromatik protonların ise 6,82-6,94 ppm aralığında multiplet olarak rezonans oldukları görülmektedir. –NH protonun 6,04 ppm'de yapıdaki hidrojen köprüsündeki protonların ise 14,34 ppm'de singlet olarak pik verdiği gözlenmiştir. Bu durum Ni(II) kompleksinin de anti formunda olduğunun bir göstergesidir.



L_2 **NiL_2**

Çizelge 5.14. Bileşikler (**L_2, NiL_2**)'in ^1H NMR spektrum verileri (δ:ppm,DMSO-d_6)

Bileşik	NCH_2CH_2, NCH_2CH_2, OCH_2CH_2 (1,23,4,5)	Ar-**H** (6)	Ar-**H** (7)	N-**H** (8)	Ar-**H** (9-11)	O-**H** (12)	O-**H** (13)
L_2	3,35-3,55 (m, 20H)	6,70 (dd,2H)	6,37 (dd,2H)	7,69 (s,1H)	7,25-7,42 (m, 5H)	10,13 (s,1H)	11,54 (s,1H)
NiL_2	2,63-3,53 (m, 40H)	6,82-6,94 (m, 18H)		6,04 (s,1H)	6,82-6,94 (m, 18H)		14,34 (s,2H)

5.2.3. ^{13}C NMR spektrumu ile ilgili yorumlar

5.2.3.1. N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 çıkış maddeleri

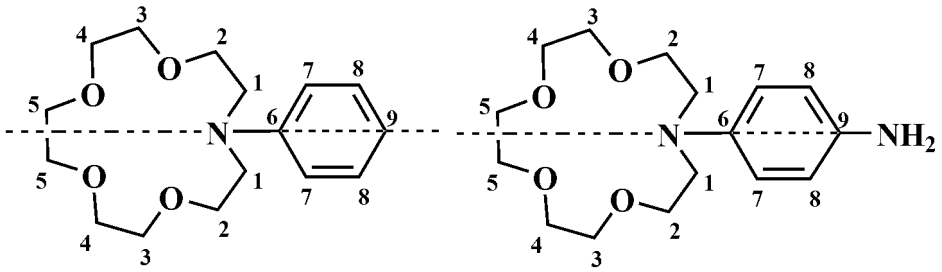
N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 bileşiğinin çıkış maddelerine **(8, 10)** ait ^{13}C NMR spektrumları, EK-3 'de, yapıdaki karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 5.15'de verilmiştir.

^{13}C NMR spektrumu alınan bileşikler **(8, 10)** çözelti ortamında simetrik olduklarından spektrumların değerlendirilmesi molekülün yarısı dikkate alınarak yapılmıştır.

- ✓ N-fenilaza-15-crown-5 **(8)**
- ✓ N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 **(10)**

Bileşik **(8)**'in yapısındaki dokuz farlı karbon; 52,68; 68,83; 70,40; 70,41; 71,57; 111,61; 115,93; 129,49 ve 147,76 ppm'de gözlenmiştir.

Bileşik **(10)'** un yapısındaki dokuz farlı karbon; 52,95; 69,23; 70,38; 71,45; 71,47; 136,77; 113,65; 117,25; 141,74 ppm'de gözlenmiştir.



8 **10**

Çizelge 5.15. Bileşikler (**8,10**)'in ^{13}C NMR spektrum verileri (δ:ppm,$CDCl_3$)

Bileşik	NCH_2CH_2 (1,2)	OCH_2CH_2 (3,4,5)	Ar-**C** (6,7,8,9)
8	52,68 (1) 68,83 (2)	70,40 (3) 70,41 (4) 71,57 (5)	111,61 (7) 115,93 (8) 129,49 (9) 147,76 (6)
10	52,95 (1) 69,23 (2)	70,38 (3) 71,45 (4) 71,47 (5)	136,77 (6) 113,65 (7) 117,25 (8) 141,74 (9)

5.2.3.2. N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 çıkış maddeleri

N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 bileşiğinin çıkış maddelerine **(12,13,15)** ait ^{13}C NMR spektrumları, EK-3 'de, yapıdaki karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 5.16'da verilmiştir.

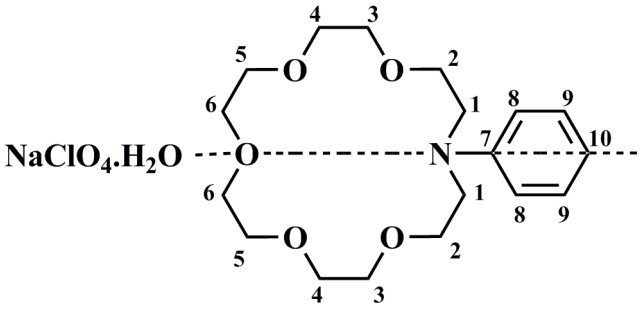
^{13}C NMR spektrumu alınan bileşikler **(12,13,15)** çözelti ortamında simetrik olduklarından spektrumların değerlendirilmesi molekülün yarısı dikkate alınarak yapılmıştır.

- ✓ N-fenilaza-18-crown-6 sodyum perklorat monohidrat kompleksi **(12)**
- ✓ N-fenilaza-18-crown-6 **(13)**
- ✓ N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 **(15)**

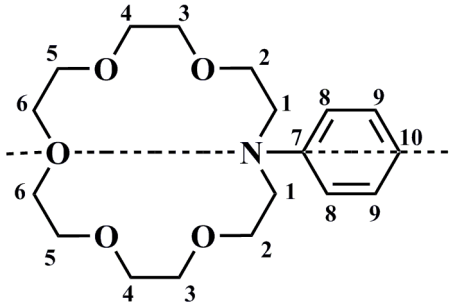
Bileşik **(12)**'nin yapısındaki on farlı karbon; 51,35; 69,08; 69,12; 69,32; 69,62; 71,13; 116,38; 119,49; 129,56 ve 149,58 ppm'de gözlenmiştir.

Bileşik **(13)'** ün yapısındaki on farlı karbon; 51,52; 69,94; 70,90; 70,98; 71,03; 71,06; 111,85; 116,103; 129,52 ve 147,99 ppm'de gözlenmiştir.

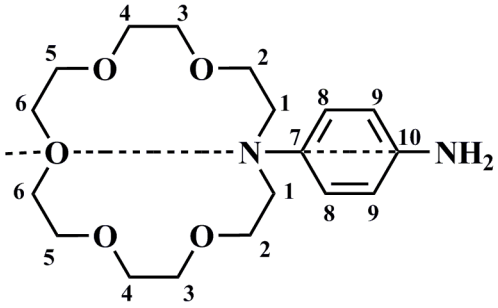
Bileşik **(15)'** ün yapısındaki on farlı karbon; 51,49; 68,95; 70,93; 71,01; 71,05; 71,09; 111,77; 116,02; 129,50 ve 148,12 ppm'de gözlenmiştir.



12



13



15

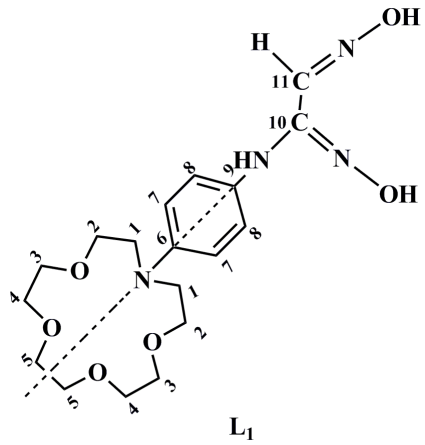
Çizelge 5.16. Bileşikler (**12,13,15**)'in ^{13}C NMR spektrum verileri (δ:ppm,$CDCl_3$)

Bileşik	NCH_2CH_2 (1,2)	OCH_2CH_2 (3,4,5)	Ar-**C** (6,7,8,9)
12	51,35 (1) 69,08 (2)	69,12 (3) 69,32 (4) 69,62 (5) 71,13 (6)	116,38 (8) 119,39 (10) 129,56 (9) 149,58 (7)
13	51,52 (1) 69,94 (2)	70,90 (3) 70,98 (4) 71,03 (5) 71,06 (6)	111,85 (8) 116,103 (10) 129,52 (9) 147,99 (7)
15	51,49 (1) 68,95 (2)	70,93 (3) 71,01 (4) 71,05 (5) 71,09 (6)	111,77 (8) 116,02 (10) 129,50 (9) 148,120 (7)

5.2.3.3. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim ligandı

Bileşik (**L1**)'e ait ^{13}C NMR spektrumları, EK-3 'de, yapıdaki karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 5.17'de verilmiştir;

L1 bileşiğinin yapısında on bir farklı karbon atomu bulunmaktadır ve bu karbon atomları; 52,88; 68,8; 69,7; 70,1; 71,0; 144,3, 111,6; 124,7; 130,2; 146,4; 143,0 ppm'de gözlenmektedir.



L1

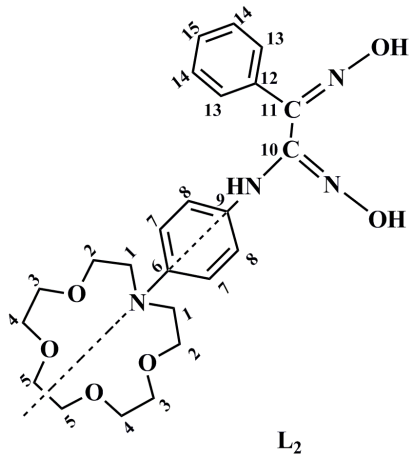
Çizelge 5.17. Bileşik (**L1**)'in ^{13}C NMR spektrum verileri (δ:ppm, DMSO-d_6)

Bileşik	NCH_2CH_2 (1,2)	OCH_2CH_2 (3,4,5)	Ar-**C** (6,7,8,9)	NH-**C**=N (10)	H-**C**=N (11)
L1	52,88(1) 68,8(2)	69,7(3) 70,1(4) 71,0(5)	144,3(6) 111,6(7) 124,7(8) 130,2(9)	146,4(10)	143,1(11)

5.2.3.4. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim ligandı

Bileşik (**L2**)'ye ait ^{13}C NMR spektrumları, EK-3 'de, yapıdaki karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 5.18'de verilmiştir;

L2 bileşiğinin yapısında on beş farklı karbon atomu bulunmaktadır ve bu karbon atomları; 57,33; 73,40; 74,43; 74,86; 75,64; 148,88; 116,56; 128,96; 132,99; 136,93; 134,36; 134,29; 136,89; 153,79; 154,0 ppm'de gözlenmektedir.



L_2

Çizelge 5.18. Bileşik (L_2)'in ^{13}C NMR spektrum verileri (δ:ppm, DMSO-d_6)

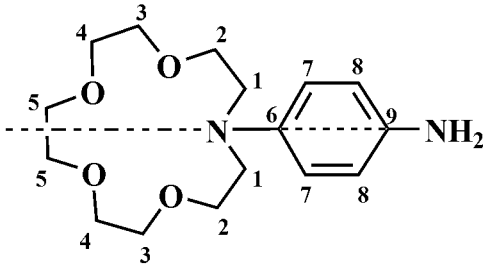
Bileşik	NCH_2CH_2 (1,2)	OCH_2CH_2 (3,4,5)	Ar-**C** (6,7,8,9)	Ar-**C** (12,13,14,15)	NH-**C**=N (10)	H-**C**=N (11)
L_2	57,33(1) 73,40(2)	74,43(3) 74,86(4) 75,64(5)	148,88(6) 116,56(7) 128,96(8) 132,99(9)	136,93(12) 134,36(13) 134,29(14) 136,89(15)	153,79(10)	154,00(11)

5.2.4. DEPT spektrumu ile ilgili yorumlar

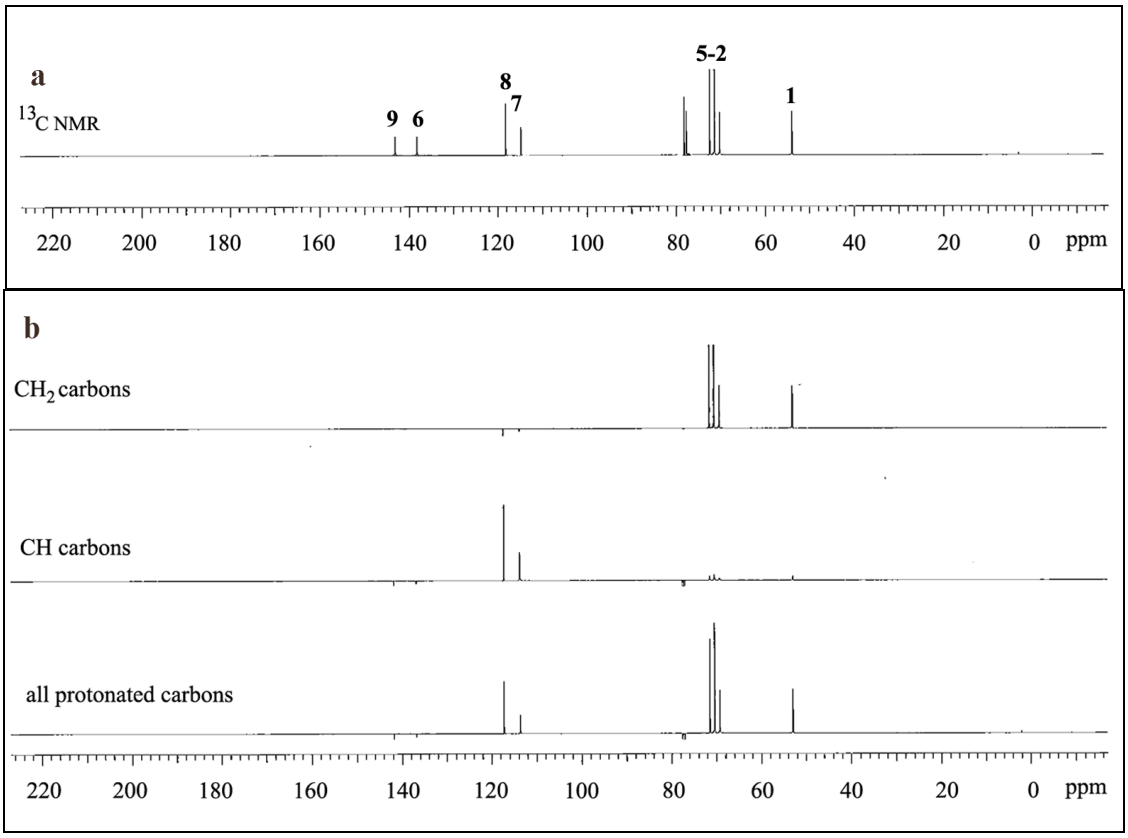
Bileşikler **(10, 15, L_1, L_2)**'in yapılarında bulunan primer, sekonder, tersiyer ve kuvarterner karbonlara ait daha kesin sonuçlar elde edebilmek için bu bileşiklerin DEPT spektrumları alınmıştır.

✓ N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 **(10)**;

Bileşik **(10)**'un yapısında bulunan; 1-5 ile numaralandırılan karbonların sekonder ($-CH_2-$) 7 ve 8 ile numaralandırılan karbonların tersiyer (–CH–) 9 ve 6 ile numaralandırılan karbonların ise kuvarterner (–C–) karbon olduğu Şekil 5.1'de verilen DEPT spektrumunda görülmektedir.



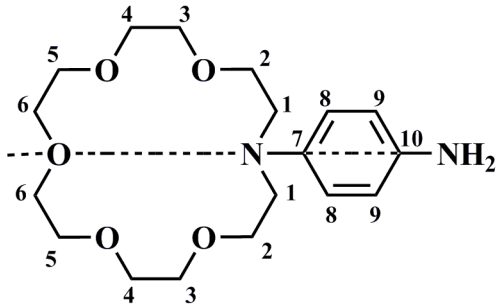
10



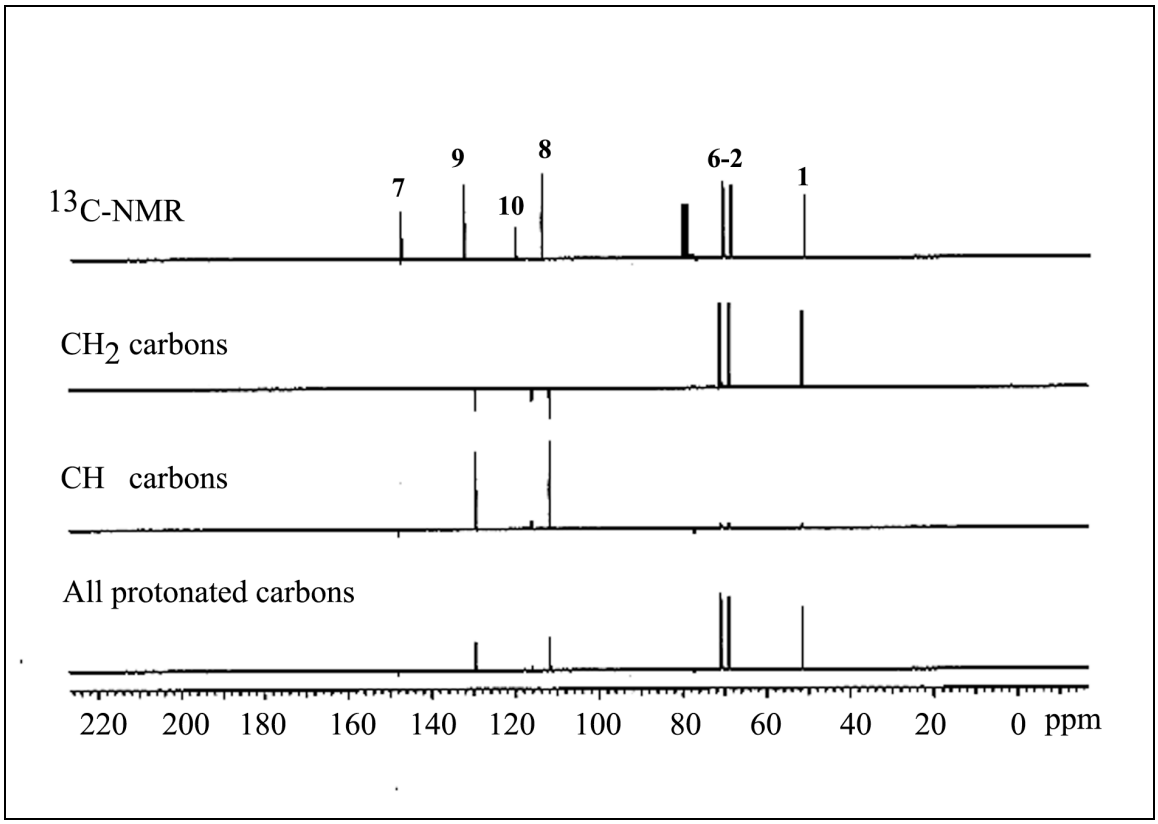
Şekil 5.1. N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 bileşiğinin (**10**) DEPT spektrumu

✓ N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 **(15);**

Bileşik **(15)**'in yapısında bulunan; 1-6 ile numaralandırılan karbonların sekonder (–CH_2–) 8 ve 9 ile numaralandırılan karbonların tersiyer (–CH–) 7 ve 10 ile numaralandırılan karbonların ise kuvarterner (–C–) karbon olduğu Şekil 5.2'de verilen DEPT spektrumunda görülmektedir.



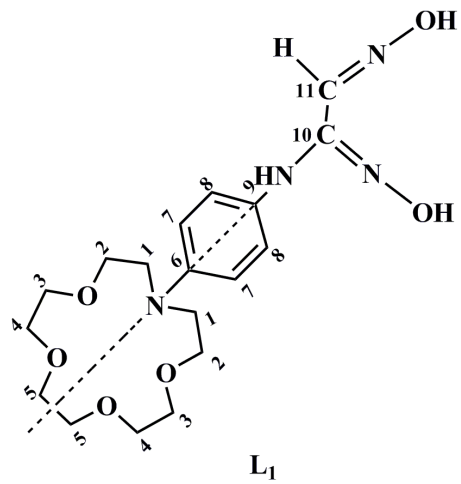
15



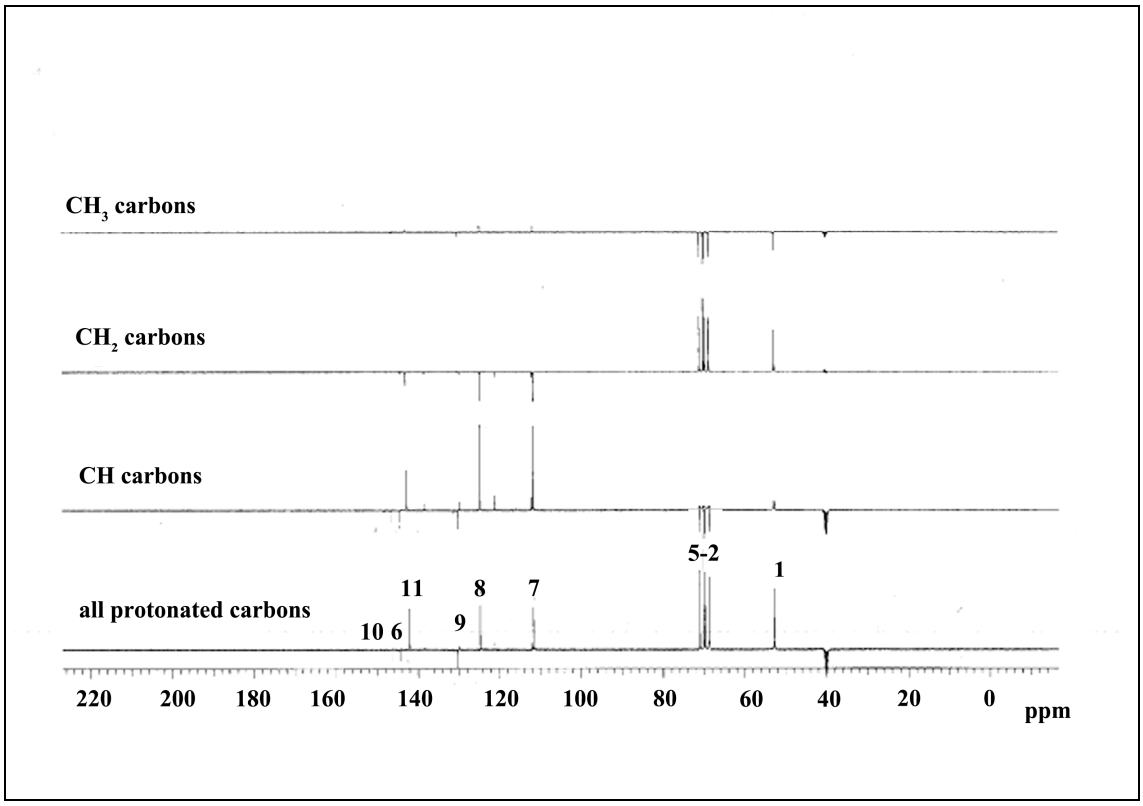
Şekil 5.2. N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 bileşiğinin (**15**) DEPT spektrumu

✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim (**L_1**);

Bileşik **(L_1)**'in yapısında bulunan; 1-5 ile numaralandırılan karbonların sekonder ($–CH_2–$) 7, 8 ve 11 ile numaralandırılan karbonların tersiyer (–CH–), 6, 9 ve 10 ile numaralandırılan karbonların ise kuvarterner (–C–) karbon olduğu Şekil 5.3'de verilen DEPT spektrumunda görülmektedir.



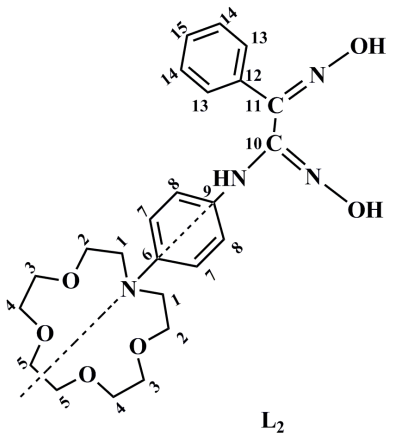
L_1



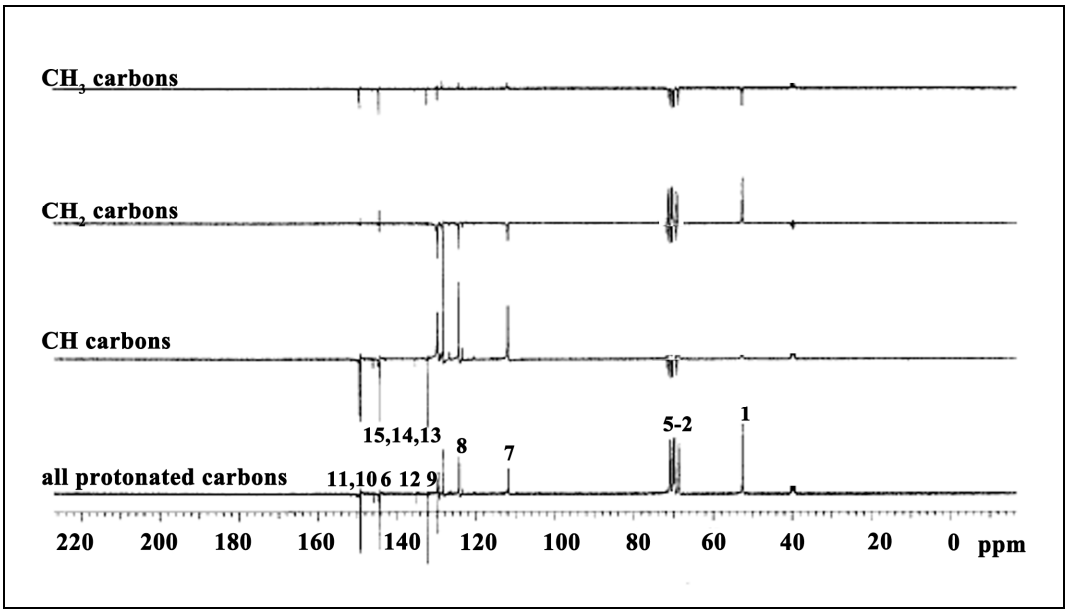
Şekil 5.3. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim bileşiğinin (L_1) DEPT spektrumu

✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim (**L_2**);

Bileşik **(L_2)**'in yapısında bulunan; 1-5 ile numaralandırılan karbonların sekonder (–CH_2–); 7, 8, 13, 14, ve 15 ile numaralandırılan karbonların tersiyer (–CH–); 6, 9, 10, 11 ve 12 ile numaralandırılan karbonların ise kuvarterner (–C–) karbon olduğu Şekil 5.4'de verilen DEPT spektrumunda görülmektedir.



L_2



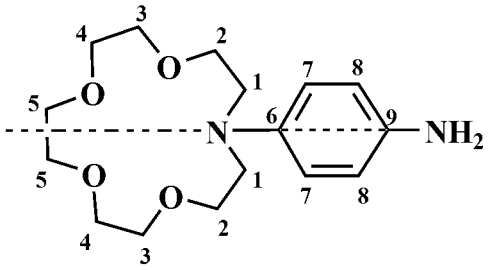
Şekil 5.4. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenil lioksim bileşiğinin (L_2) DEPT spektrumu

5.2.5. HMBC spektrumu ile ilgili yorumlar

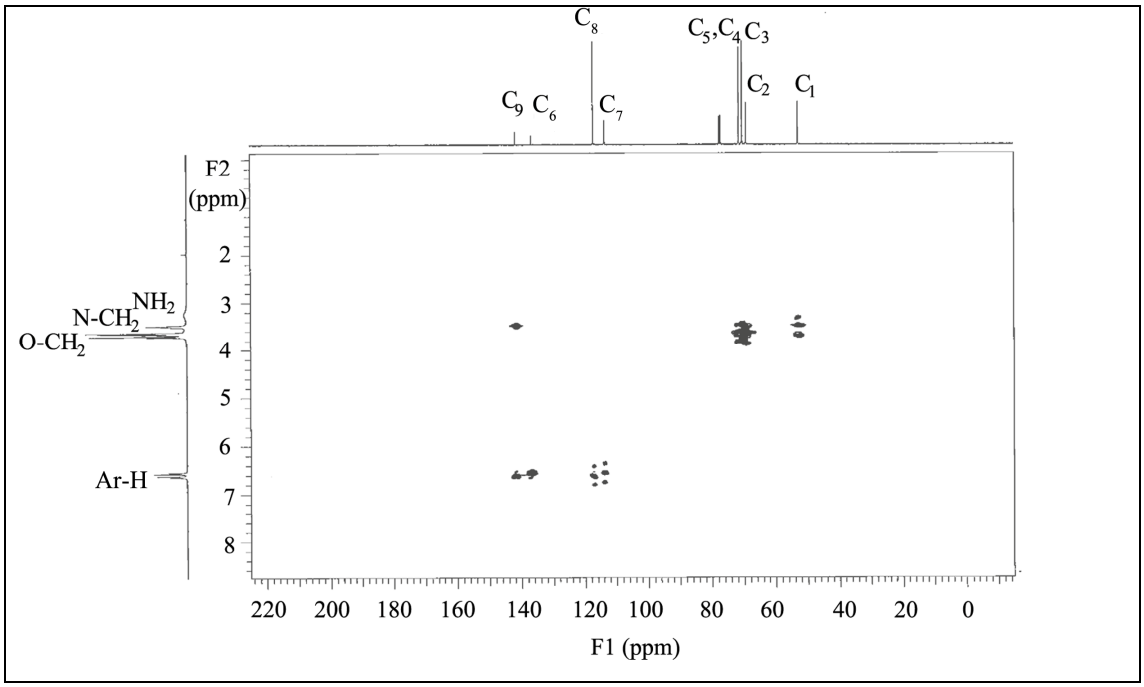
Bileşikler **(10, 15, L_1, L_2)**'in yapılarında ki iki, üç ve ya daha fazla bağ üzerinden olan etkileşmeleri görebilmek için bu bileşiklerin HMBC spektrumları alınmıştır.

✓ N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 **(10);**

Bileşik (**10**)'a ait HMBC spektrumu Şekil 5.5'de verilmiştir; Spektrum incelendiği zaman azacrown halkasındaki karbonların ve 6 numaralı karbonun halkadaki protonlarla etkileştiği, aromatik halkadaki karbonların da aromatik protonlarla etkileştiği görülmektedir.



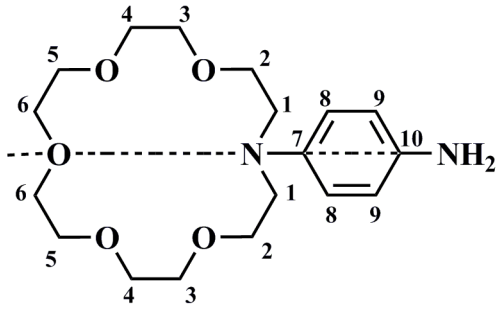
10



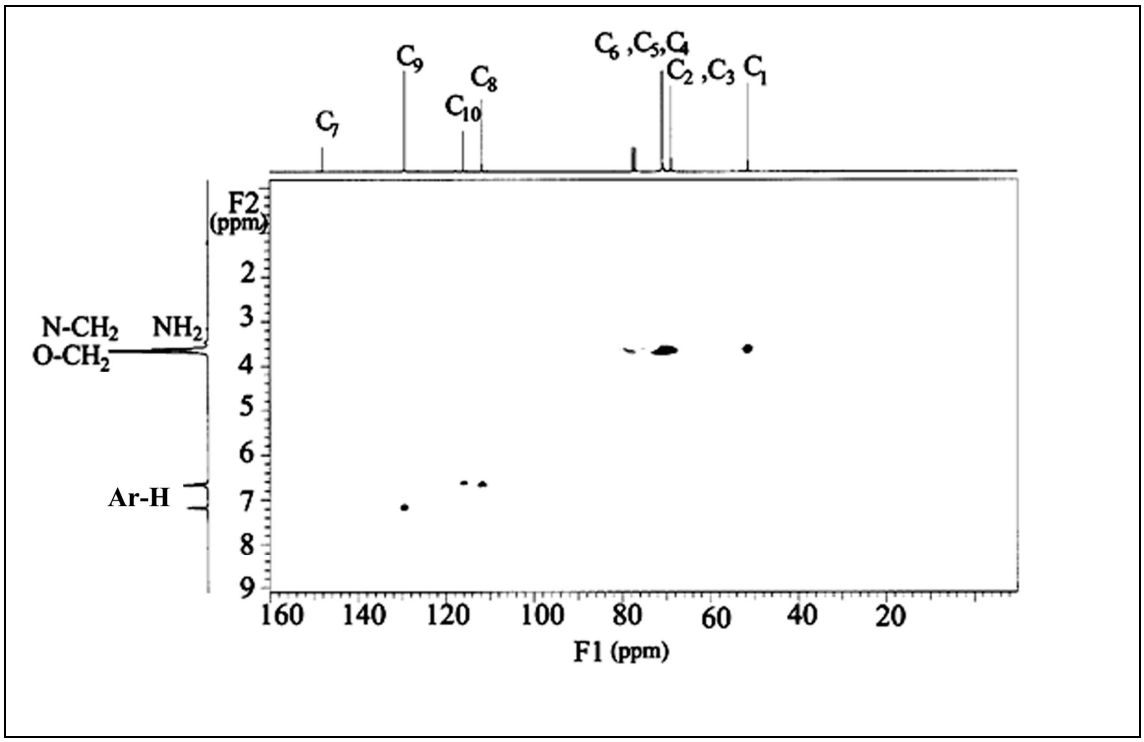
Şekil 5.5. N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 bileşiğinin (**10**) HMBC spektrumu

✓ N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 **(15);**

Bileşik (**15**)'e ait HMBC spektrumu Şekil 5.6'de verilmiştir; Spektrum incelendiği zaman azacrown halkasındaki karbonların halkadaki protonlarla etkileştiği, aromatik halkadaki karbonların (8, 9, 10)'da aromatik protonlarla etkileştiği fakat 7 numaralı karbonun hiçbir proton ile etkileşmediği görülmektedir.



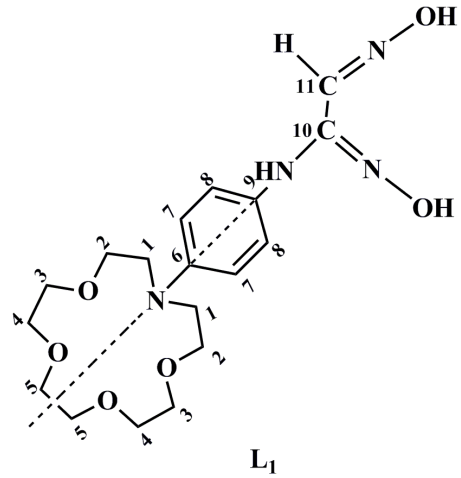
15



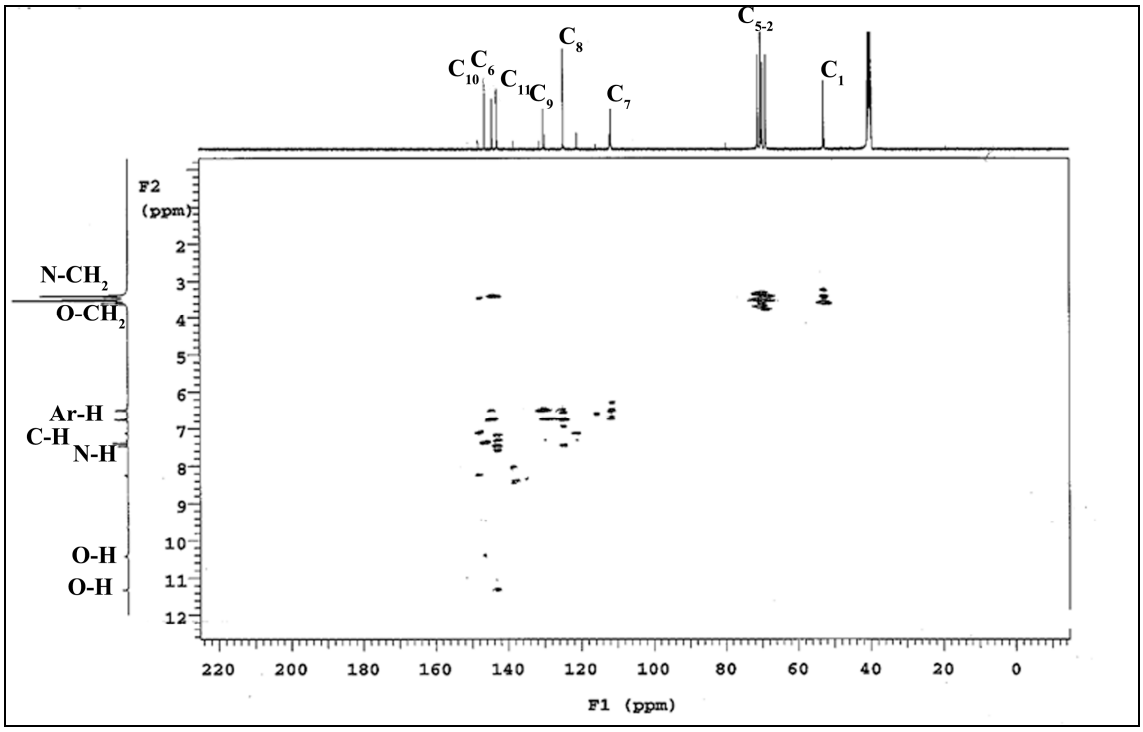
Şekil 5.6. N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 bileşiğinin (**15**) HMBC spektrumu

✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim (**L_1**);

Bileşik (**L_1**)' e ait HMBC spektrumu Şekil 5.7'de verilmiştir. Spektrum incelendiği zaman azacrown halkasındaki karbonların ve 6 numaralı karbonun halkadaki protonlarla etkileştiği, aromatik halkadaki karbonların da aromatik protonlarla etkileştiği görülmektedir.



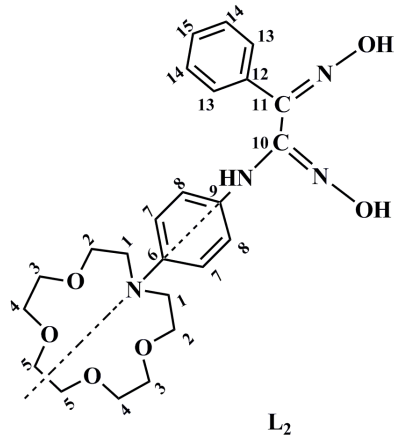
L_1



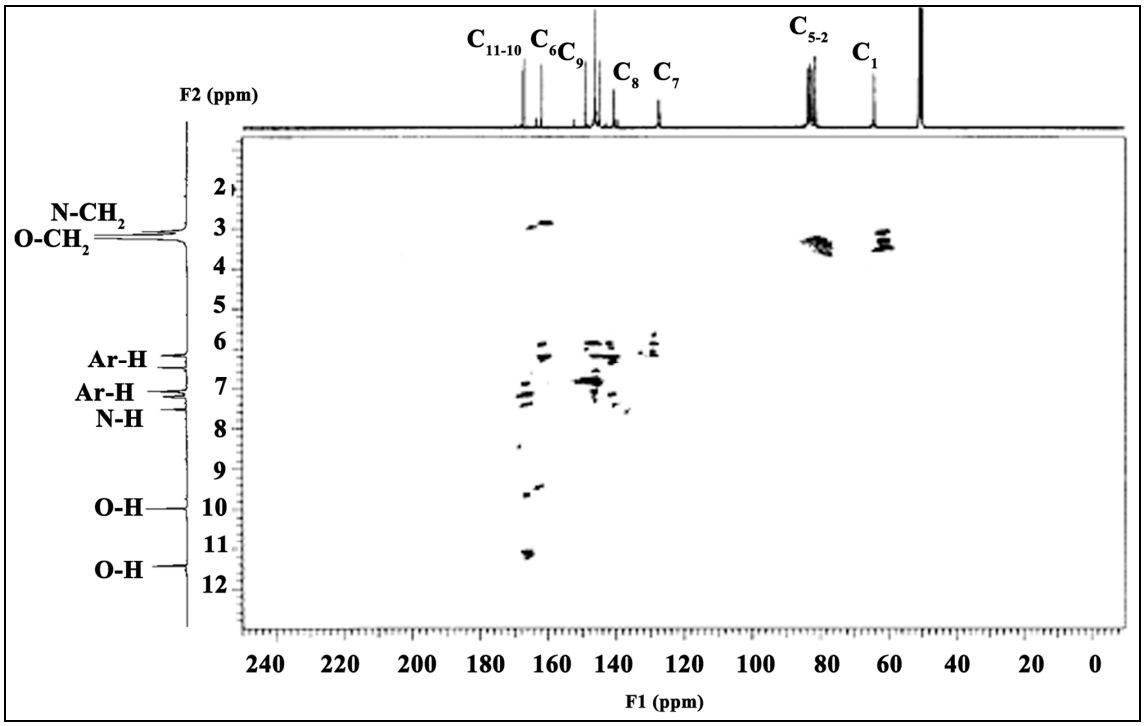
Şekil 5.7. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim bileşiğinin ($\mathbf{L_1}$) HMBC spektrumu

✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim ($\mathbf{L_2}$);

Bileşik ($\mathbf{L_2}$)' e ait HMBC spektrumu Şekil 5.8'de verilmiştir. Spektrum incelendiği zaman azacrown halkasındaki karbonların ve 6 numaralı karbonun halkadaki protonlarla etkileştiği, aromatik halkadaki karbonların da aromatik protonlarla etkileştiği görülmektedir.



$\mathbf{L_2}$



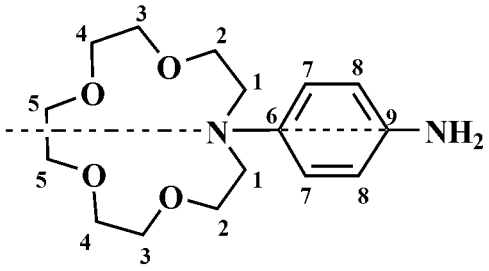
Şekil 5.8. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim bileşiğinin (L_2) HMBC spektrumu

5.2.6. HETCOR spektrumu ile ilgili yorumlar

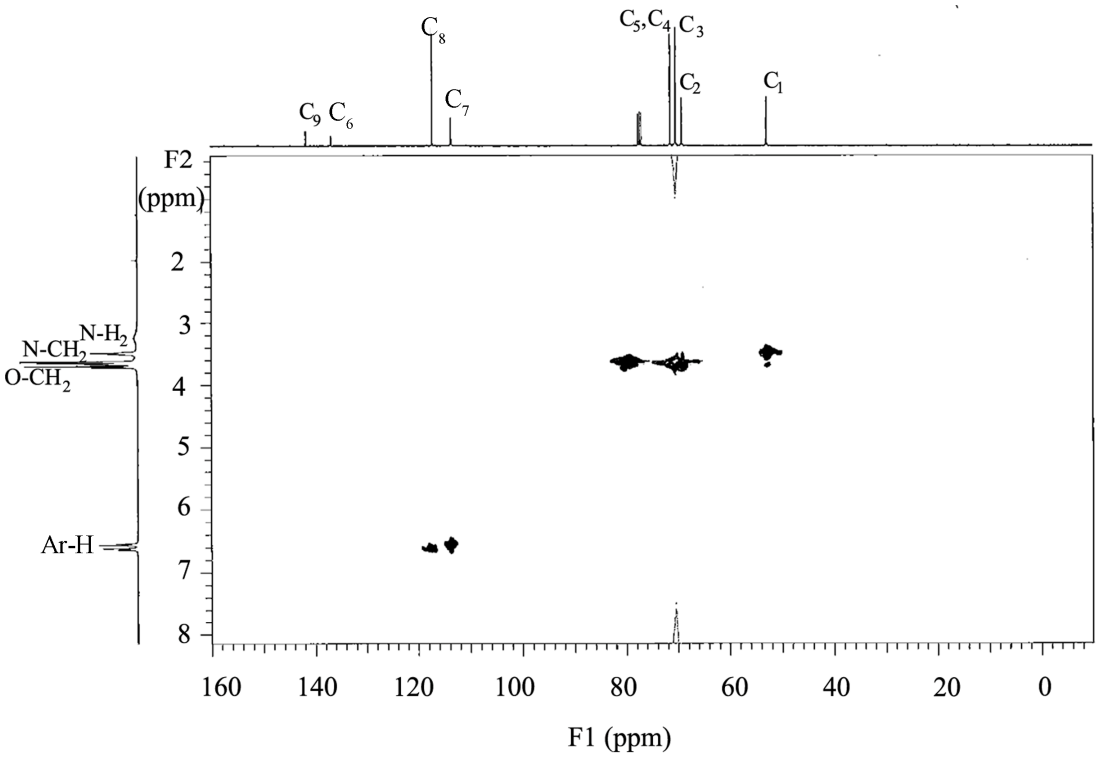
Bileşikler **(10, 15, L_1, L_2)**'in yapılarında ki tek bağ üzerinden olan etkileşmeleri görebilmek için bu bileşiklerin HETCOR spektrumları alınmıştır.

✓ N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 **(10);**

Spektrum (Şekil 5.9) incelendiği zaman; 1-5 numaralı karbonların azacrown halkasındaki protonlarla etkileştiği, 7 ve 8 numaralı karbonların aromatik hidrojenlere bağlı olduğu, 6 ve 9 numaralı karbonların hiçbir hidrojene bağlı olmadığı görülmektedir.



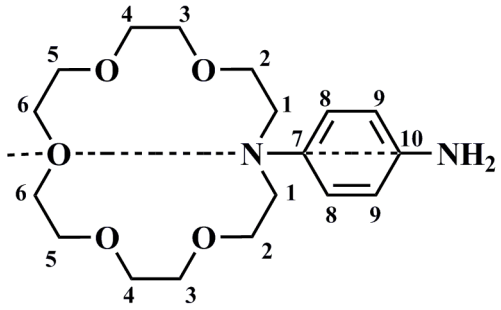
10



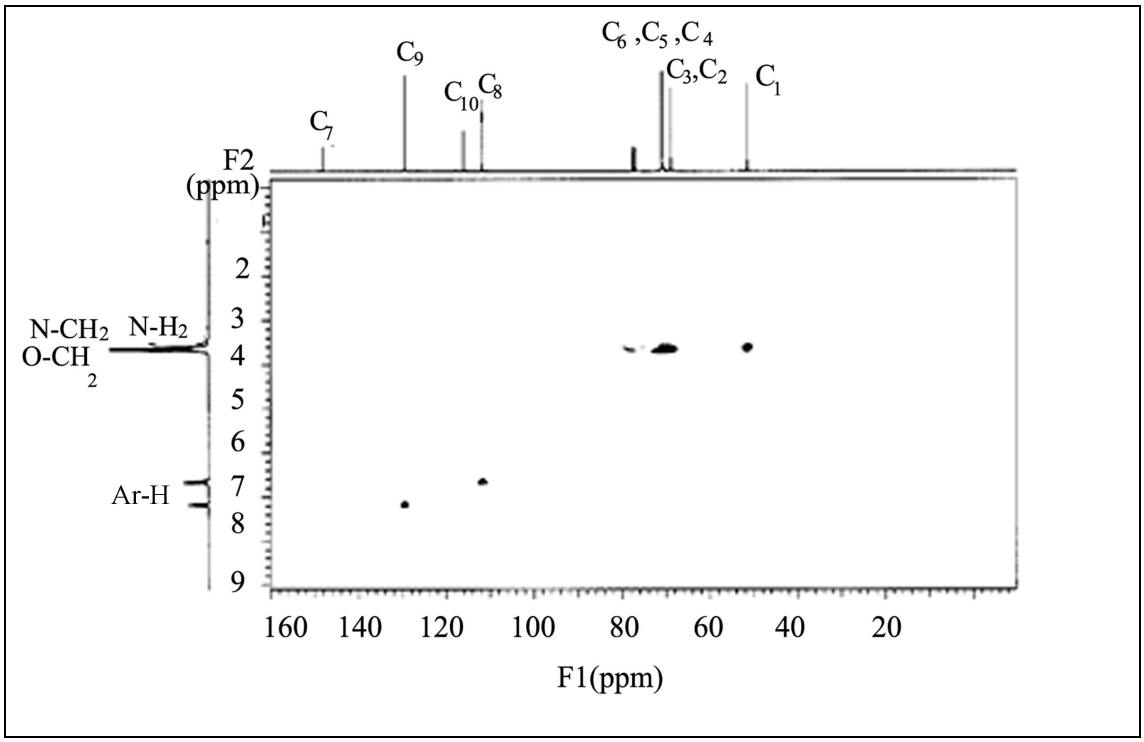
Şekil 5.9. N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 bileşiğinin (**10**) HETCOR spektrumu

✓ N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 **(15);**

Spektrum (Şekil 5.10) incelendiği zaman; 1-6 numaralı karbonların azacrown halkasındaki protonlarla etkileştiği, 8 ve 9 numaralı karbonların aromatik hidrojenlere bağlı olduğu, 7 ve 10 numaralı karbonların hiçbir hidrojene bağlı olmadığı görülmektedir.



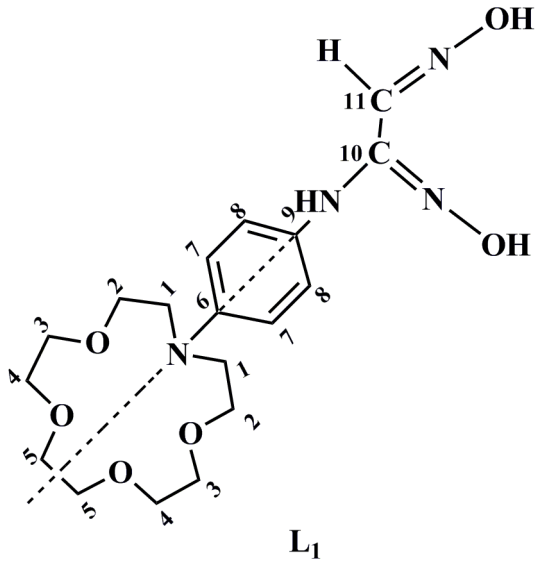
15



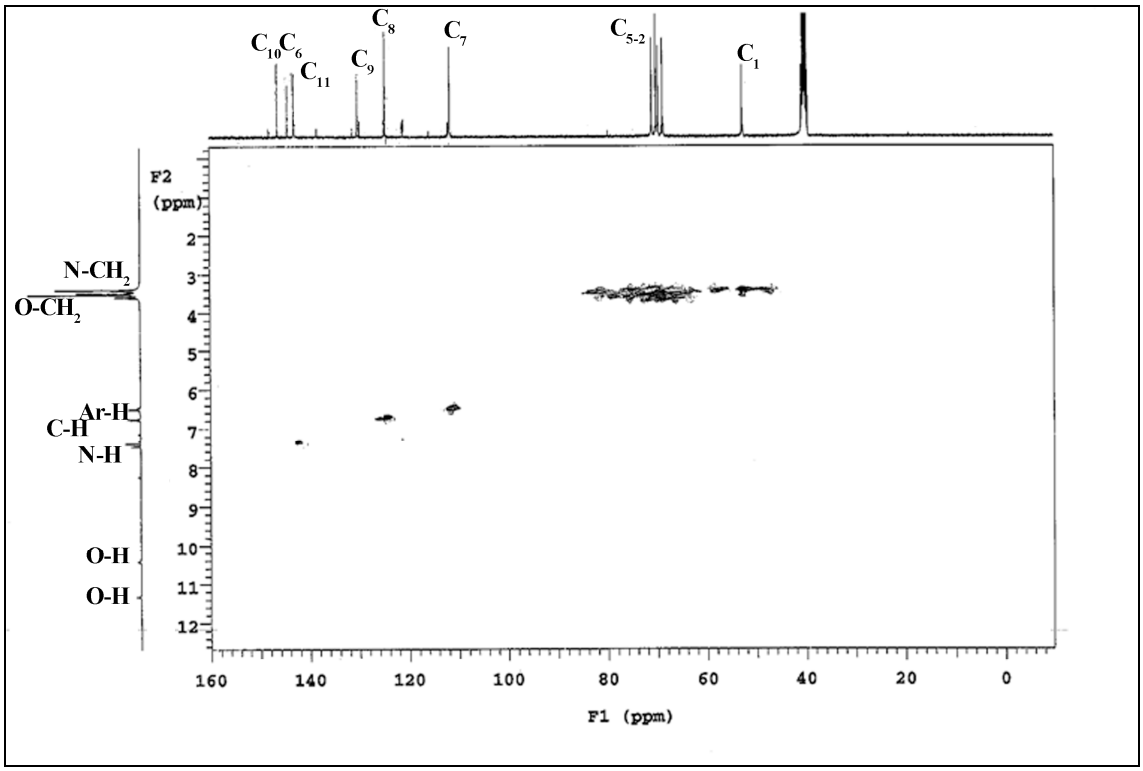
Şekil 5.10. N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 bileşiğinin (**15**) HETCOR spektrumu

✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim (**L_1**)

Spektrum (Şekil 5.11) incelendiği zaman; 1-5 numaralı karbonların azacrown halkasındaki protonlarla etkileştiği, 7 ve 8 numaralı karbonların aromatik hidrojenlere bağlı olduğu, 11 numaralı karbonun –CH protonu ile etkileştiği, 6, 9 ve 10 numaralı karbonların hiçbir hidrojene bağlı olmadığı görülmektedir.



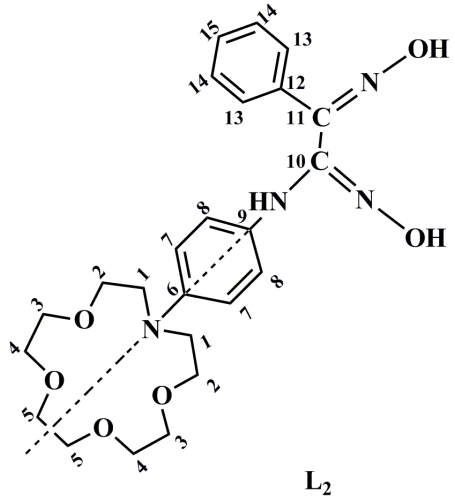
L_1



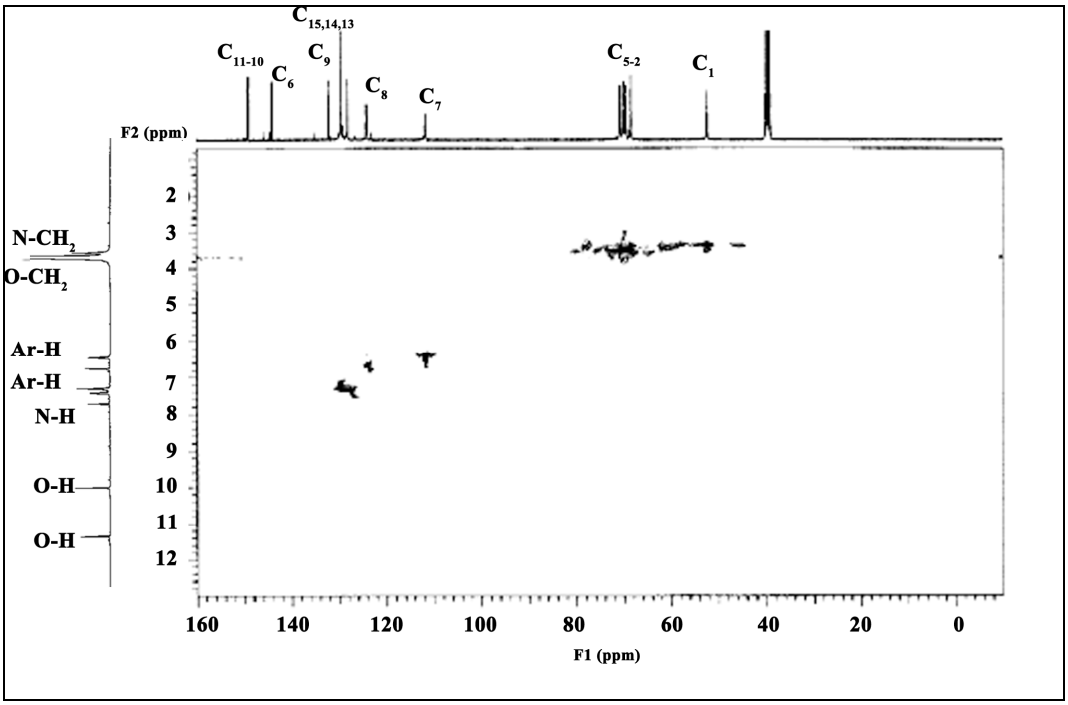
Şekil 5.11. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim bileşiğinin (L_1) HETCOR spektrumu

✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim (L_2)

Spektrum (Şekil 5.12) incelendiği zaman; 1-5 numaralı karbonların azacrown halkasındaki protonlarla etkileştiği, 7 ve 8 numaralı karbonların aromatik hidrojenlere bağlı olduğu, 6, 9, 10 ve 11 numaralı karbonların hiçbir hidrojene bağlı olmadığı görülmektedir.



L_2



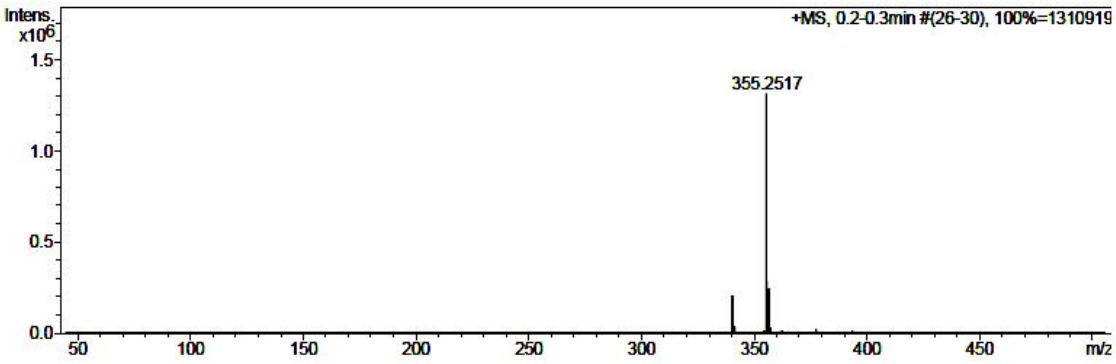
Şekil 5.12. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim bileşiğinin ($\mathbf{L_2}$) HETCOR spektrumu

5.2.7. Kütle spektrumu ile ilgili yorumlar

Tez kapsamında sentezlenen orjinal bileşiklerin **(15, L_1, NiL_1, CuL_1, CoL_1, CdL_1, ZnL_1, L_2, NiL_2, CuL_2, CoL_2, CdL_2, ZnL_2)** kütle spektrumları alınmıştır.

✓ N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 (**15**);

Bileşik **(15)**'in ESI-MS yöntemine göre kaydedilen kütle spektrumu Şekil 5.13'de ve spektrum değerlendirmesi Çizelge 5.19'da verilmiştir.

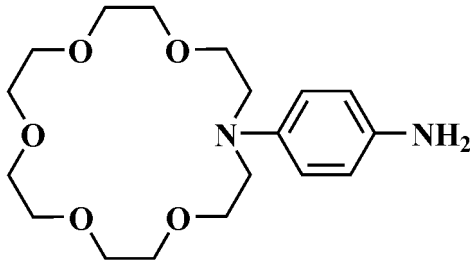


Şekil 5.13. N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 bileşiğinin (**15**) kütle spektrumu

Çizelge 5.19. 15 numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu verileri

Bileşik	İyon	İyon Kütlesi	Ayrılan grup
15	$[M+1]^+$	355,25 (Temel Pik)	-

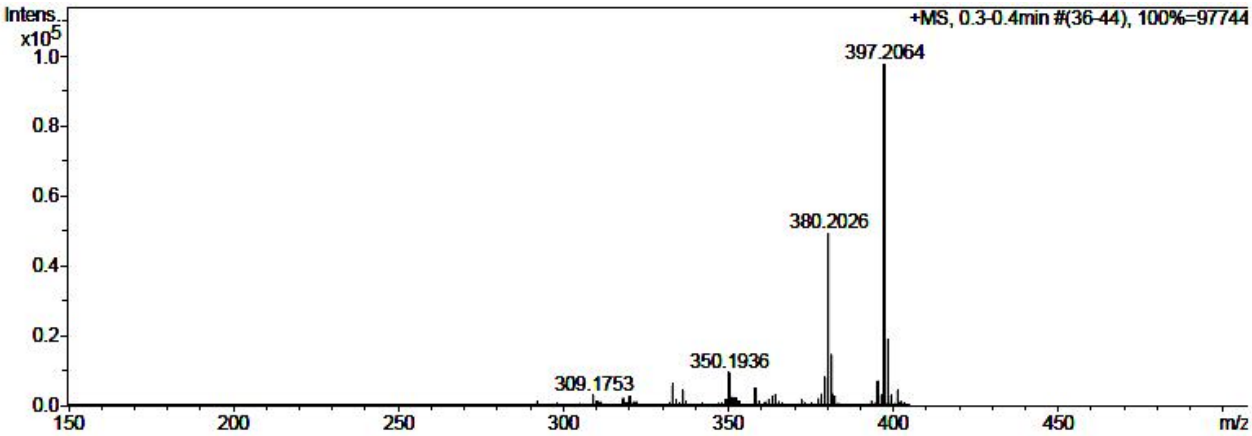
Bileşik **(15)**'in kütle spektrumuna bakıldığında, öne sürülen yapıyı doğrulayacak şekilde $[M+1]^+$ mol kütlesinin bir fazlası olan pikin bulunduğu gözlenmiştir.



$[M+1]^+$=355

✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim bileşiği (**L_1**)

Bileşik **(L_1)**'in ESI-MS yöntemine göre kaydedilen kütle spektrumu Şekil 5.14'de, spektrum değerlendirmesi Çizelge 5.20'de ve kütle spektrumuna göre molekülde gözlenebilecek böülünmeler Şekil 5.15'de verilmiştir.



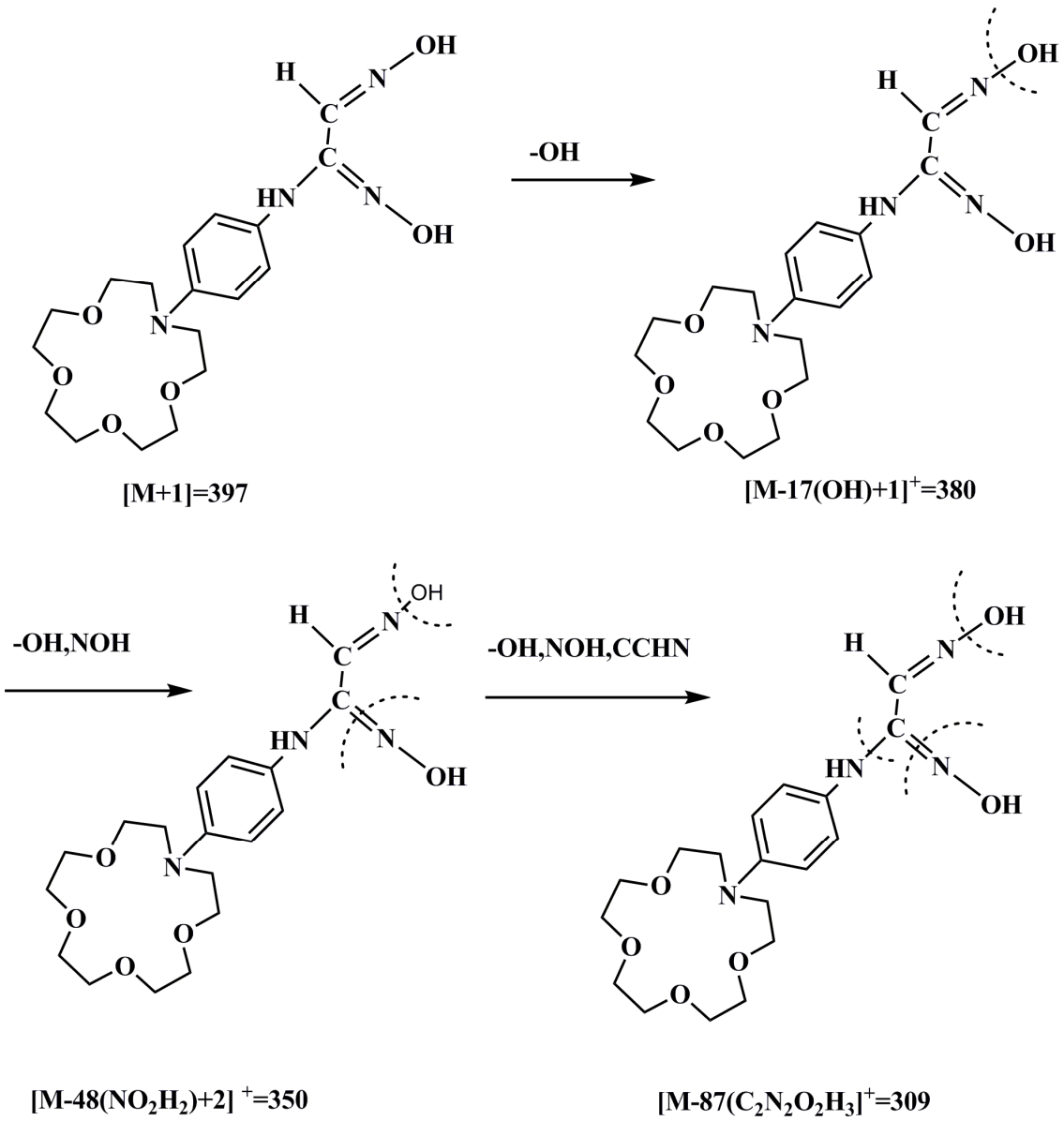
Şekil 5.14. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim bileşiğinin (**L_1**) kütle spektrumu

Çizelge 5.20. $\mathbf{L_1}$ bileşiğine ait kütle spektrumu verileri

Bileşik	İyon	İyon Kütlesi	Ayrılan grup
$\mathbf{L_1}$	$[M+1]^+$	397 (Temel Pik)	-
	$[M-17(OH)+1]^+$	380	-OH
	$[M-48(NO_2H_2)+2]^+$	350	-OH, --NOH
	$[M-87(C_2N_2O_2H_3]^+$	309	-OH, -NOH, C-HC=N,

Bileşik **($\mathbf{L_1}$)**'in kütle spektrumuna bakıldığında, öne sürülen yapıyı doğrulayacak şekilde $[M+1]^+$ mol kütlesinin bir fazlası olan pikin bulunduğu gözlenmiştir.

Şekil 5.15'de spektrum incelendiğinde yapıdan ilk başta hidroksil gruplarının sonra azometin gruplarının ayrıldığı gözlenmektedir.

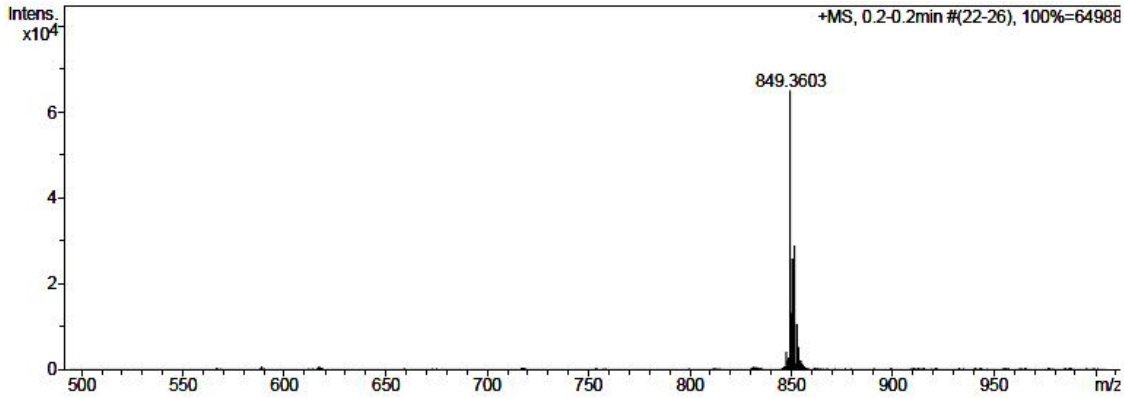


Şekil 5.15. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim bileşiğinin (L_1) kütle spektrumuna göre gözlenebilecek bölünmeler

✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Ni(II) kompleksi (**NiL$_1$**)

Bileşik **(NiL$_1$)**'in ESI-MS yöntemine göre kaydedilen kütle spektrumu Şekil 5.16'da, spektrum değerlendirmesi Çizelge 5.21'de verilmiştir

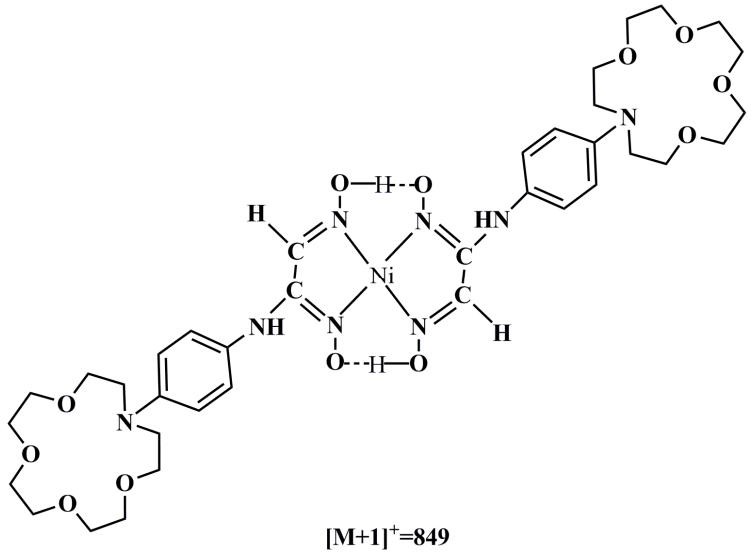
Bileşik **(NiL$_1$)**'in kütle spektrumuna bakıldığında, öne sürülen yapıyı doğrulayacak şekilde $[M+1]^+$ mol kütlesinin bir fazlası olan pikin bulunduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.16. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Ni(II) kompleksinin (Ni**L$_1$**) kütle spektrumu

Çizelge 5.21. Ni**L$_1$** bileşiğine ait kütle spektrumu verileri

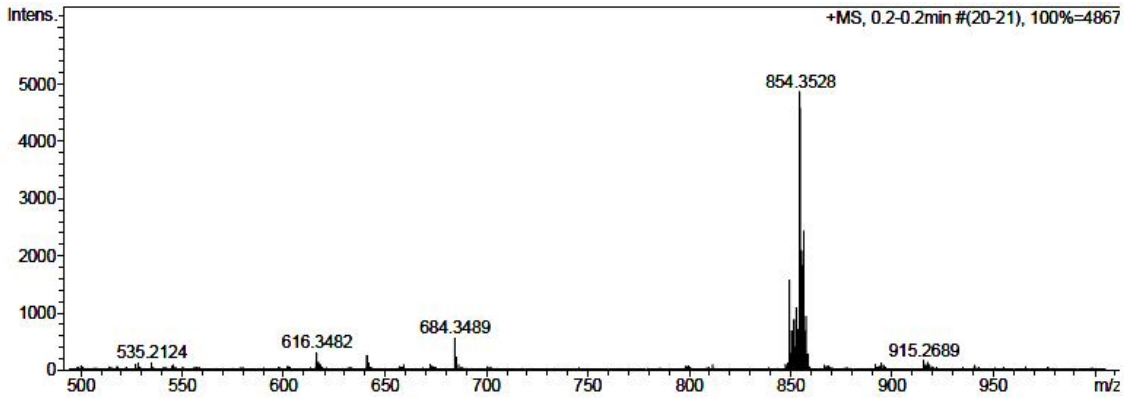
Bileşik	İyon	İyon Kütlesi	Ayrılan grup
NiL$_1$	$[M+1]^+$	849 (Temel Pik)	-



$[M+1]^+$=849

✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Cu(II) kompleksi (**CuL_1**)

Bileşik **(CuL_1)**'in ESI-MS yöntemine göre kaydedilen kütle spektrumu Şekil 5.17'de, spektrum değerlendirmesi Çizelge 5.21'de ve kütle spektrumuna göre molekülde gözlenebilecek bölünmeler Şekil 5.18'de verilmiştir

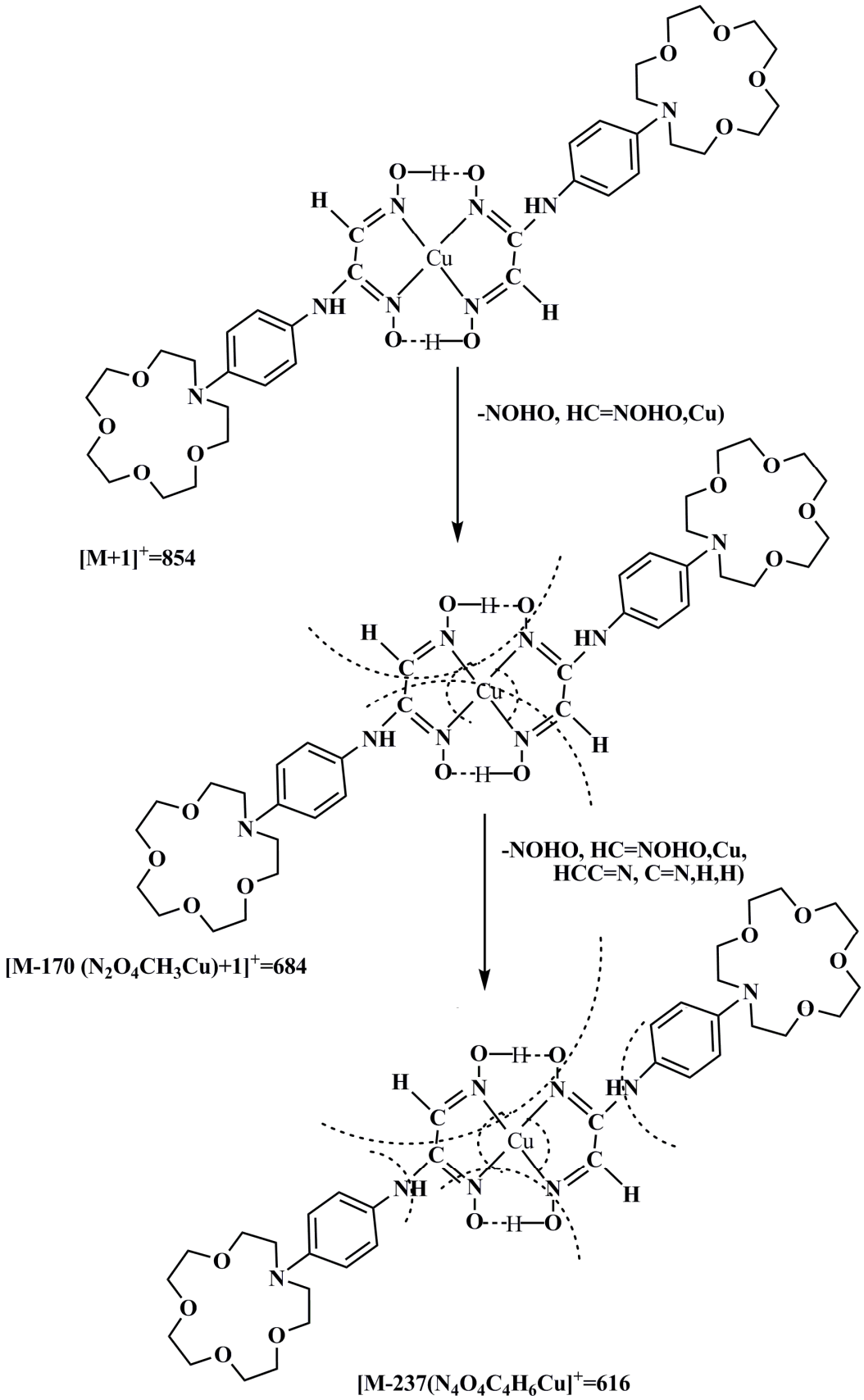


Şekil 5.17. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Cu(II) kompleksinin (**CuL_1**) kütle spektrumu

Çizelge 5.22.Cu**L_1** bileşiğine ait kütle spektrumu verileri

Bileşik	İyon	İyon Kütlesi	Ayrılan grup
CuL_1	$[M+1]^+$	854 (Temel Pik)	-
	$[M-170\ (N_2O_4CH_3Cu)+1]^+$	684	N-O-H-O, HC=N-O-H-O, Cu
	$[M-237(N_4O_4C_4H_6Cu]^+$	616	N-O-H-O, HC=N-O-H-O, Cu ,H-C-C=N, C=N,H,H

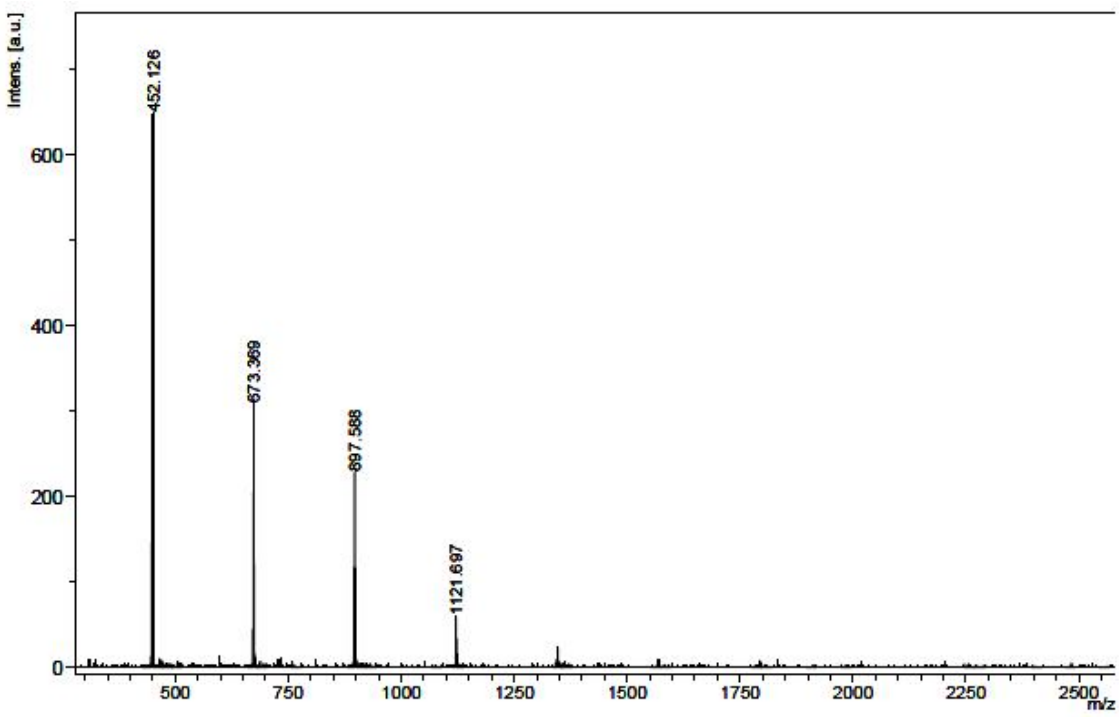
Bileşik **(CuL_1)**'in kütle spektrumuna bakıldığında, öne sürülen yapıyı doğrulayacak şekilde $[M+1]^+$ mol kütlesinin bir fazlası olan pikin bulunduğu görülmektedir.



Şekil 5.18. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Cu(II) kompleksinin (**CuL$_1$**) kütle spektrumuna göre gözlenebilecek bölünmeler

✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Co(II) kompleksi (**CoL_1**)

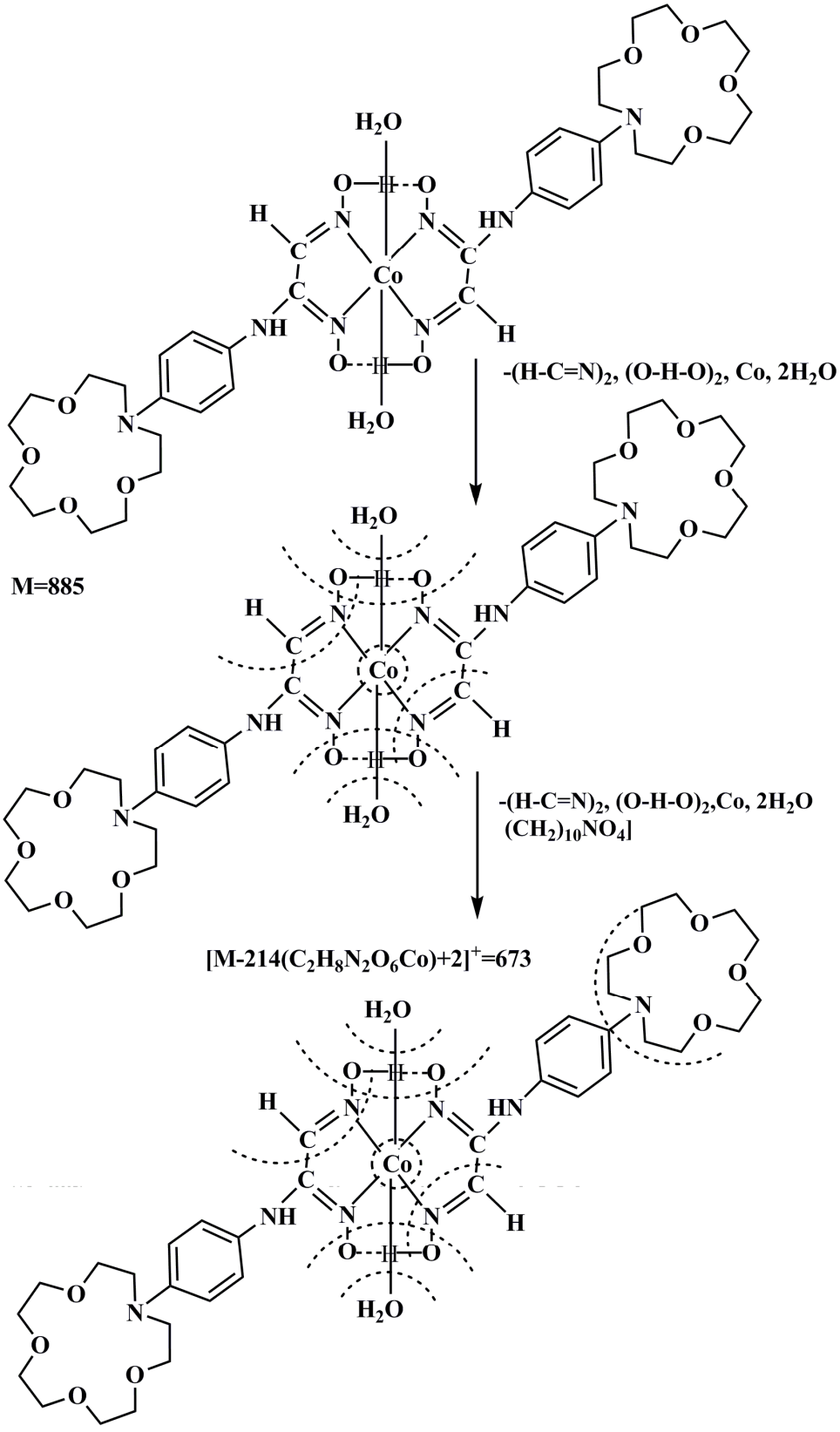
Bileşik **(CoL_1)**'in MALDI-MS yöntemine göre kaydedilen kütle spektrumu Şekil 5.19'da, spektrum değerlendirmesi Çizelge 5.23'de ve kütle spektrumuna göre molekülde gözlenebilecek bölünmeler Şekil 5.20'de verilmiştir. Bileşik **(CoL_1)**'in kütle spektrumuna bakıldığında, öne sürülen yapıyı doğrulayacak şekilde piklerin bulunduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.19. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Co(II) kompleksinin (**CoL_1**) kütle spektrumu

Çizelge 5.23. CoL_1 bileşiğine ait kütle spektrumu verileri

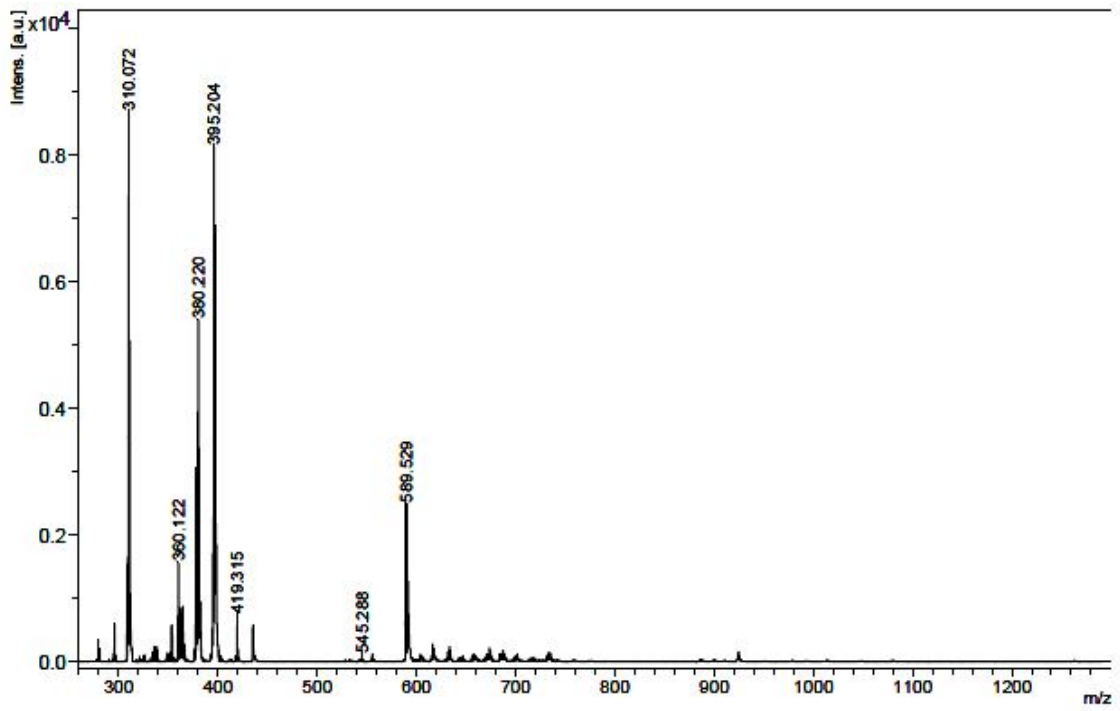
Bileşik	İyon	İyon Kütlesi	Ayrılan grup
CoL_1	$[M-214(C_2H_8N_2O_6Co)+2]^+$	673	$(H-C=N)_2$, $(O-H-O)_2$, Co, $2H_2O$
	$[M-432(C_{12}H_{28}N_3O_{10}Co)-1]^+$	452 (Temel Pik)	$(H-C=N)_2$, $(O-H-O)_2$,Co, $2H_2O$ $(CH_2)_{10}NO_4$



Şekil 5.20. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Co(II) kompleksinin (**CoL$_1$**) kütle spektrumuna göre gözlenebilecek bölünmeler

✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Cd(II) kompleksi (**CdL_1**)

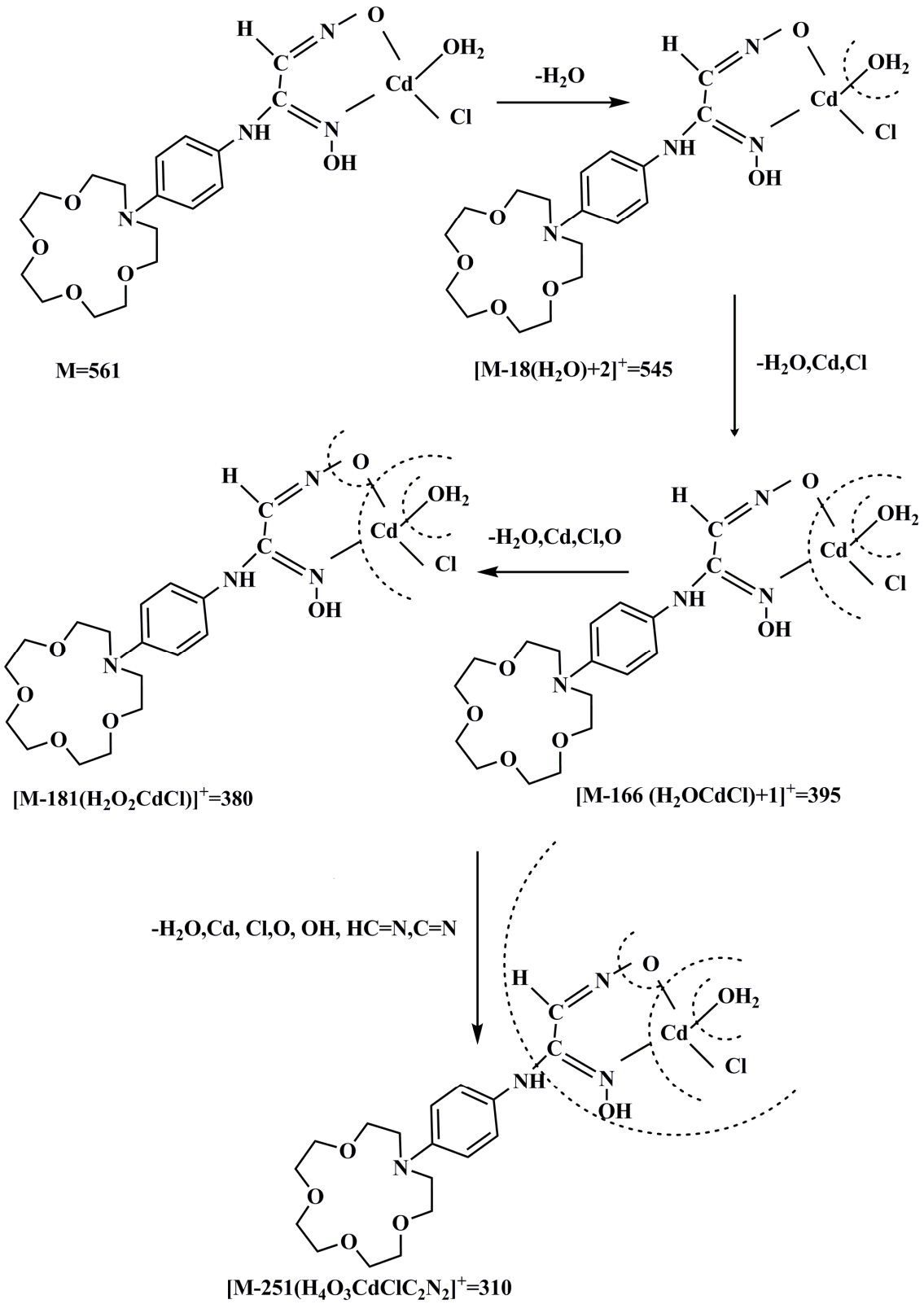
Bileşik **(CdL_1)**'in MALDI-MS yöntemine göre kaydedilen kütle spektrumu Şekil 5.21'de, spektrum değerlendirmesi Çizelge 5.24'de ve kütle spektrumuna göre molekülde gözlenebilecek bölünmeler Şekil 5.22'de verilmiştir. Bileşik **(CdL_1)**'in kütle spektrumuna bakıldığında, öne sürülen yapıyı doğrulayacak piklerin bulunduğu gözlenmiştir



Şekil 5.21. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Cd(II) kompleksinin (**CdL_1**) kütle spektrumu

Çizelge 5.24.Cd**L_1** bileşiğine ait kütle spektrumu verileri

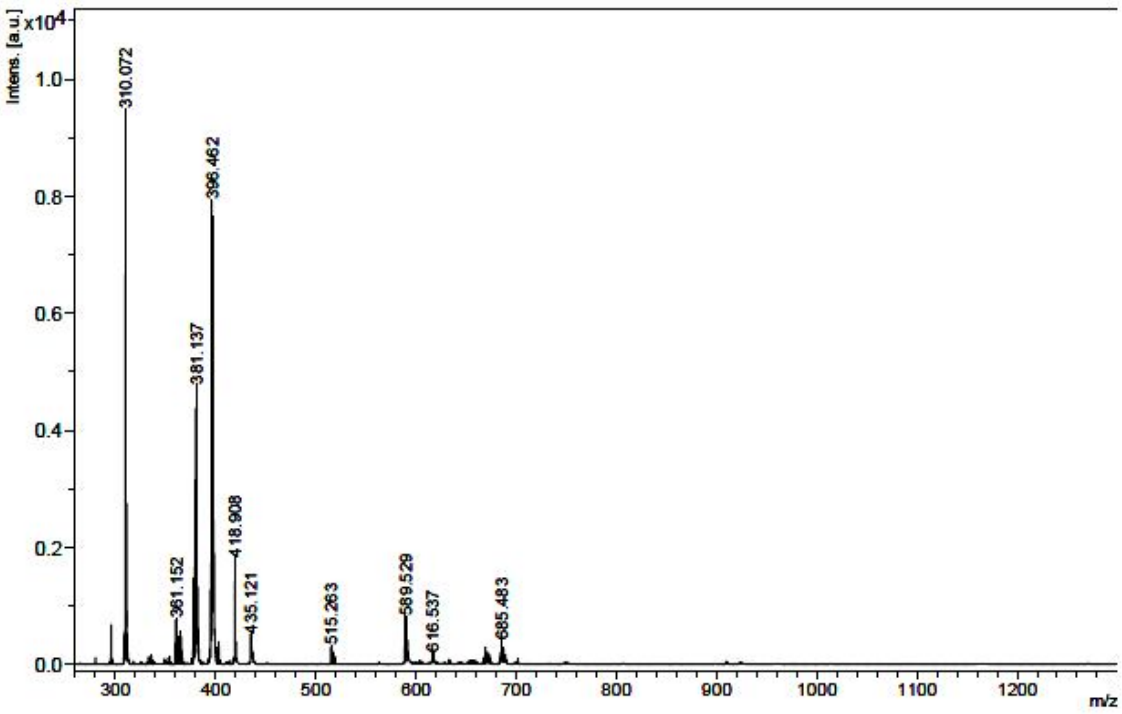
Bileşik	İyon	İyon Kütlesi	Ayrılan grup
CdL_1	$[M-18(H_2O)+2]^+$	545	H_2O
	$[M-166\ (H_2OCdCl)+1]^+$	395	H_2O, Cd, Cl
	$[M-181(H_2OCdClO)]^+$	380	H_2O, Cd, Cl O
	$[M-251(H_2O$,Cd, Cl,O, OH, HC=N,C=N$]^+$	310 (Temel Pik)	H_2O, Cd, Cl, O, OH, HC=N,C=N



Şekil 5.22. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Cd(II) kompleksinin (**CdL_1**) kütle spektrumuna göre gözlenebilecek bölünmeler

✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Zn(II) kompleksi (**ZnL_1**)

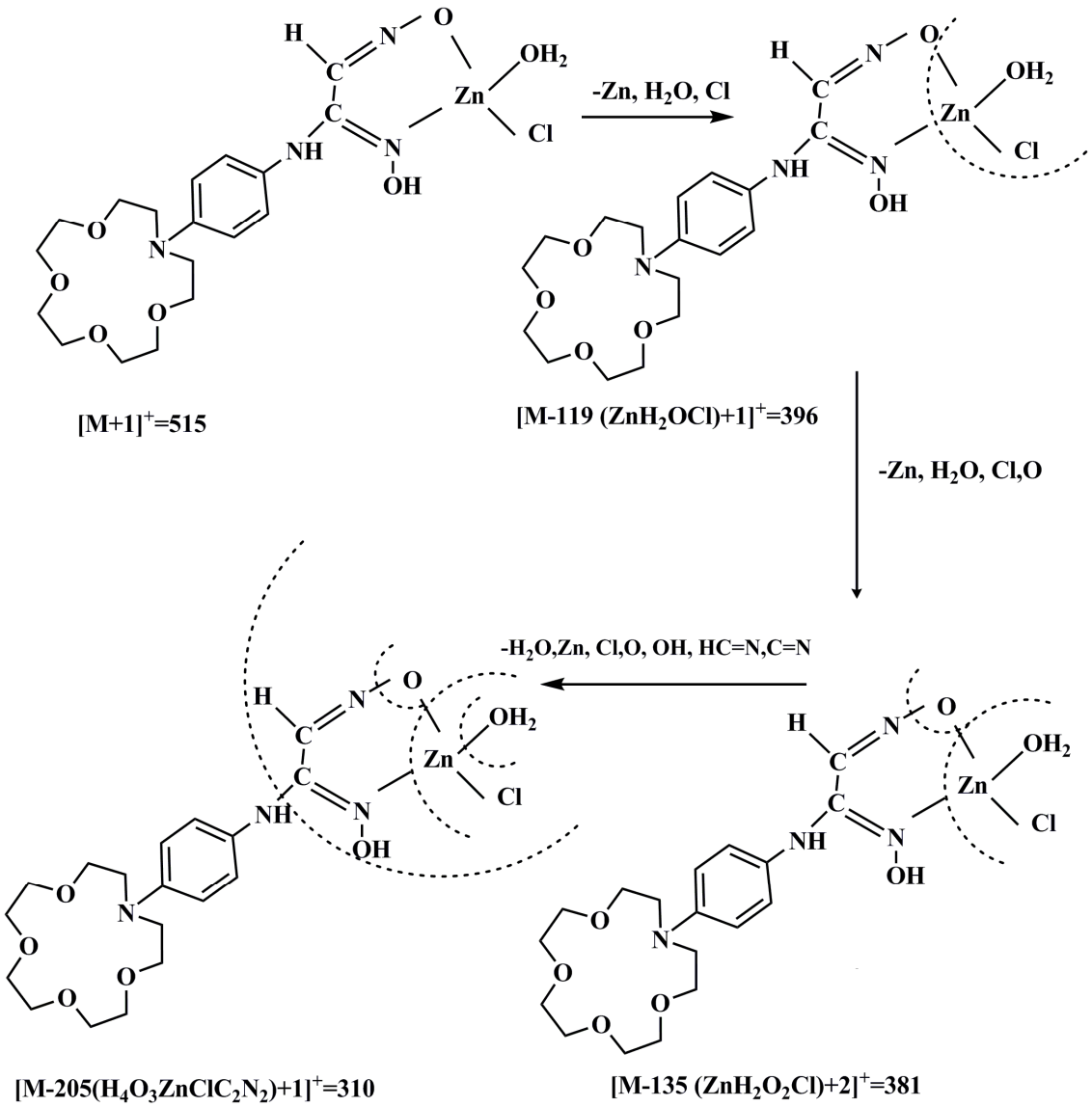
Bileşik **(ZnL_1)**'in MALDI-MS yöntemine göre kaydedilen kütle spektrumu Şekil 5.23'de, spektrum değerlendirmesi Çizelge 5.25'de ve kütle spektrumuna göre molekülde gözlenebilecek bölünmeler Şekil 5.24'de verilmiştir. Bileşik **(ZnL_1)**'in kütle spektrumuna bakıldığında, öne sürülen yapıyı doğrulayacak şekilde $[M+1]^+$ mol kütlesinin bir fazlası olan pikin bulunduğu gözlenmiştir



Şekil 5.23. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Zn(II) kompleksinin (**ZnL_1**) kütle spektrumu

Çizelge 5.25.ZnL_1 bileşiğine ait kütle spektrumu verileri

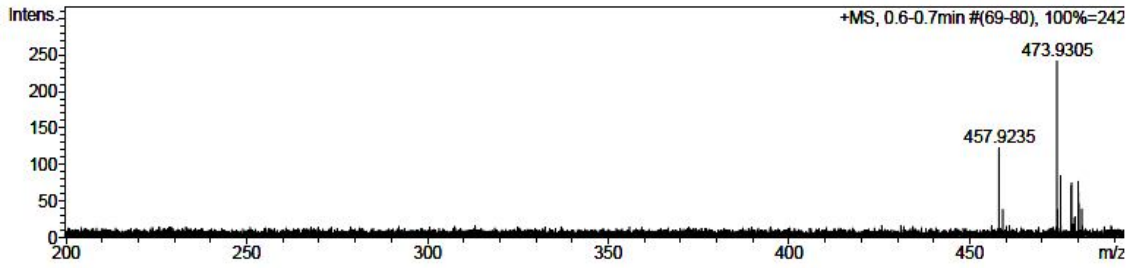
Bileşik	İyon	İyon Kütlesi	Ayrılan grup
ZnL_1	[M+1]+	515	-
	$[M-119\ (ZnH_2OCl)+1]^+$	396	Zn, H_2O, Cl
	$[M-135\ (ZnH_2O_2Cl)+2]^+$	381	Zn, H_2O, Cl, O
	$[M-205\ (ZnH_4O_3ClC_2N_2)+1]^+$	310	Zn, H_2O, Cl, O, OH, HC=N,C=N



Şekil 5.24. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Zn(II) kompleksinin (**ZnL_1**) kütle spektrumuna göre gözlenebilecek bölünmeler

✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim (**L_2**)

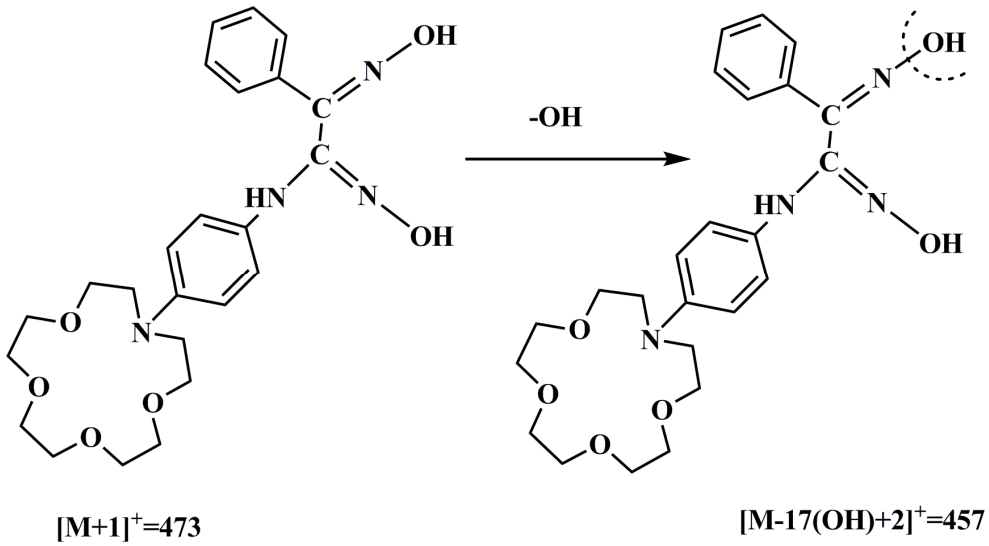
Bileşik **(L_2)**'in ESI-MS yöntemine göre kaydedilen kütle spektrumu Şekil 5.25'de, spektrum değerlendirmesi Çizelge 5.26'da ve kütle spektrumuna göre molekülde gözlenebilecek bölünmeler Şekil 5.26'de verilmiştir. Bileşik **(L_2)**'in kütle spektrumuna bakıldığında, öne sürülen yapıyı doğrulayacak şekilde $[M+1]^+$ mol kütlesinin bir fazlası olan pikin bulunduğu gözlenmiştir



Şekil 5.25. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim bileşiğinin (**L_2**) kütle spektrumu

Çizelge 5.26. **L_2** bileşiğine ait kütle spektrumu verileri

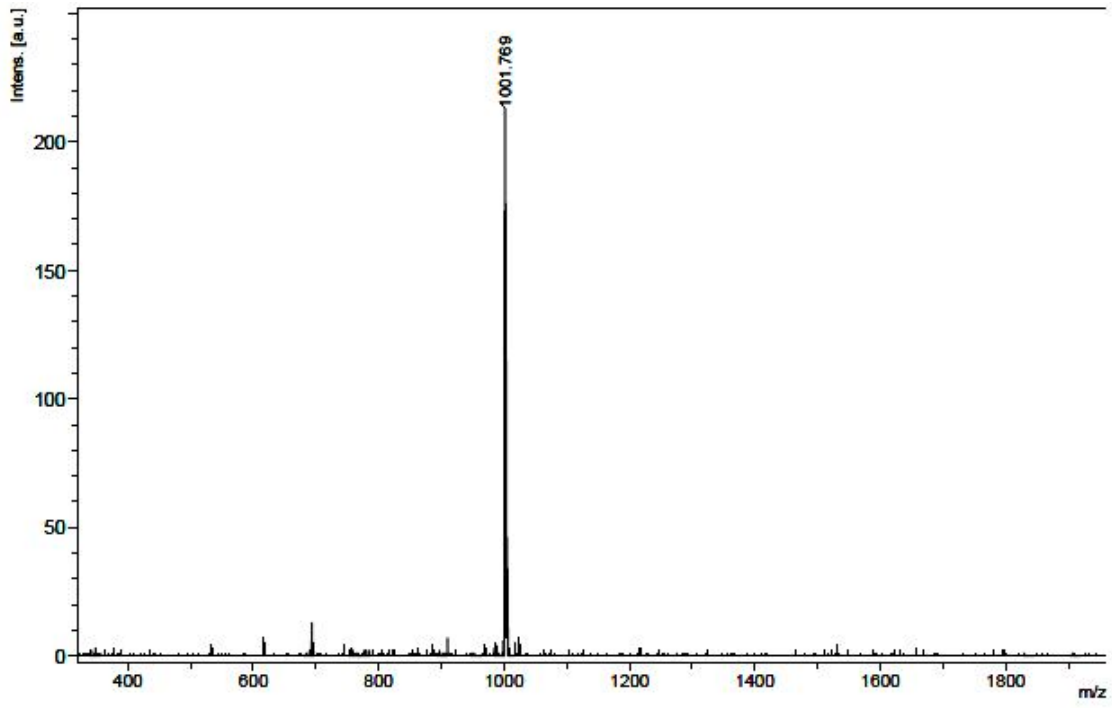
Bileşik	İyon	İyon Kütlesi	Ayrılan grup
L_2	$[M+1]^+$	473	-
	[M-17(OH)+2]	457	OH



Şekil 5.26. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim bileşiğinin (**L_2**) kütle spektrumuna göre gözlenebilecek bölünmeler

✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenil glioksim Ni(II) kompleksi (**NiL_2**)

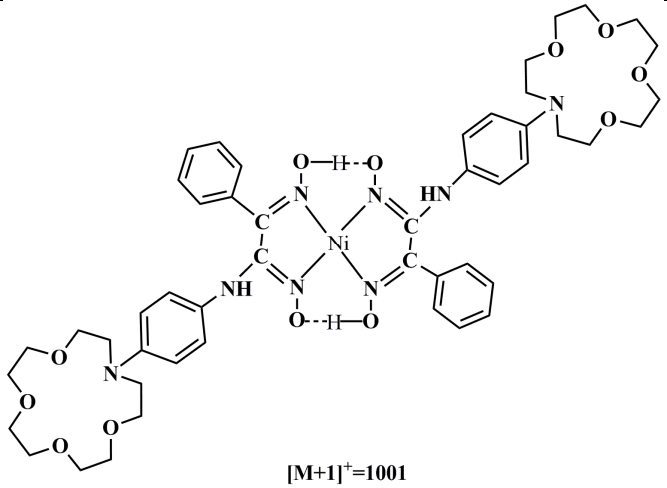
Bileşik **(NiL_2)**'in ESI-MS yöntemine göre kaydedilen kütle spektrumu Şekil 5.27'de, spektrum değerlendirmesi Çizelge 5.27'de verilmiştir. Bileşik **(NiL_2)**'in kütle spektrumuna bakıldığında, öne sürülen yapıyı doğrulayacak şekilde $[M+1]^+$ mol kütlesinin bir fazlası olan pikin bulunduğu gözlenmiştir



Şekil 5.27. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenil glioksim Ni(II) kompleksinin (**NiL_2**) kütle spektrumu

Çizelge 5.27. **NiL_2** bileşiğine ait kütle spektrumu verileri

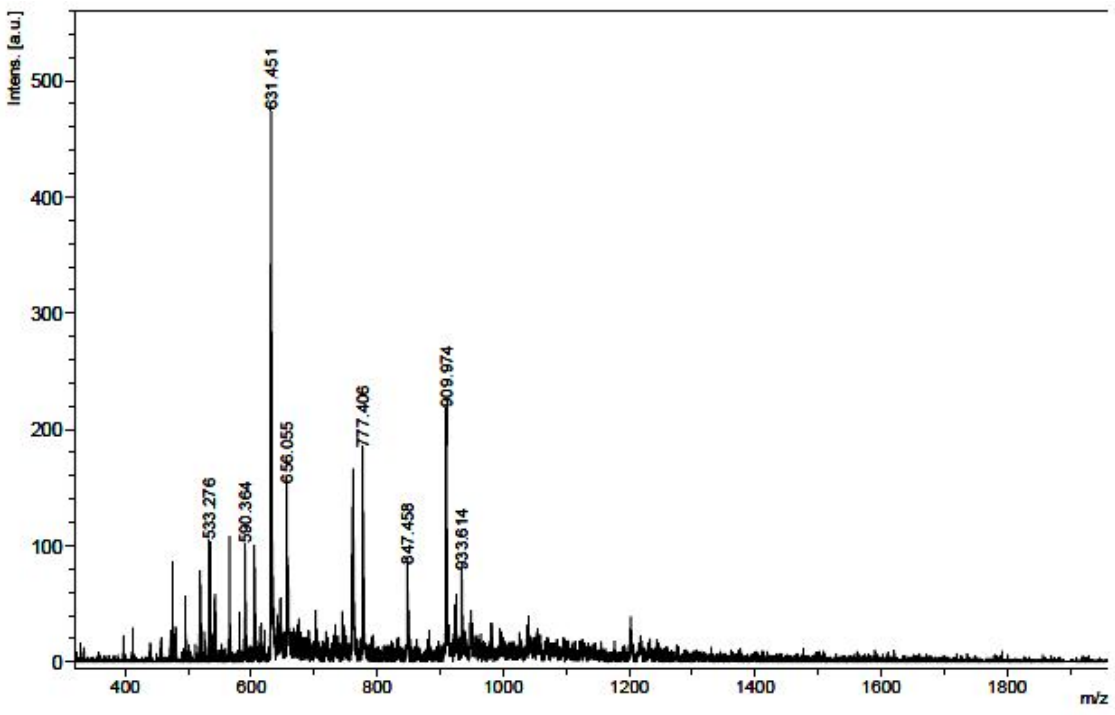
Bileşik	İyon	İyon Kütlesi	Ayrılan grup
NiL_2	$[M+1]^+$	1001	-



$[M+1]^+$=1001

✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenil glioksim Cu(II) kompleksi (**CuL_2**)

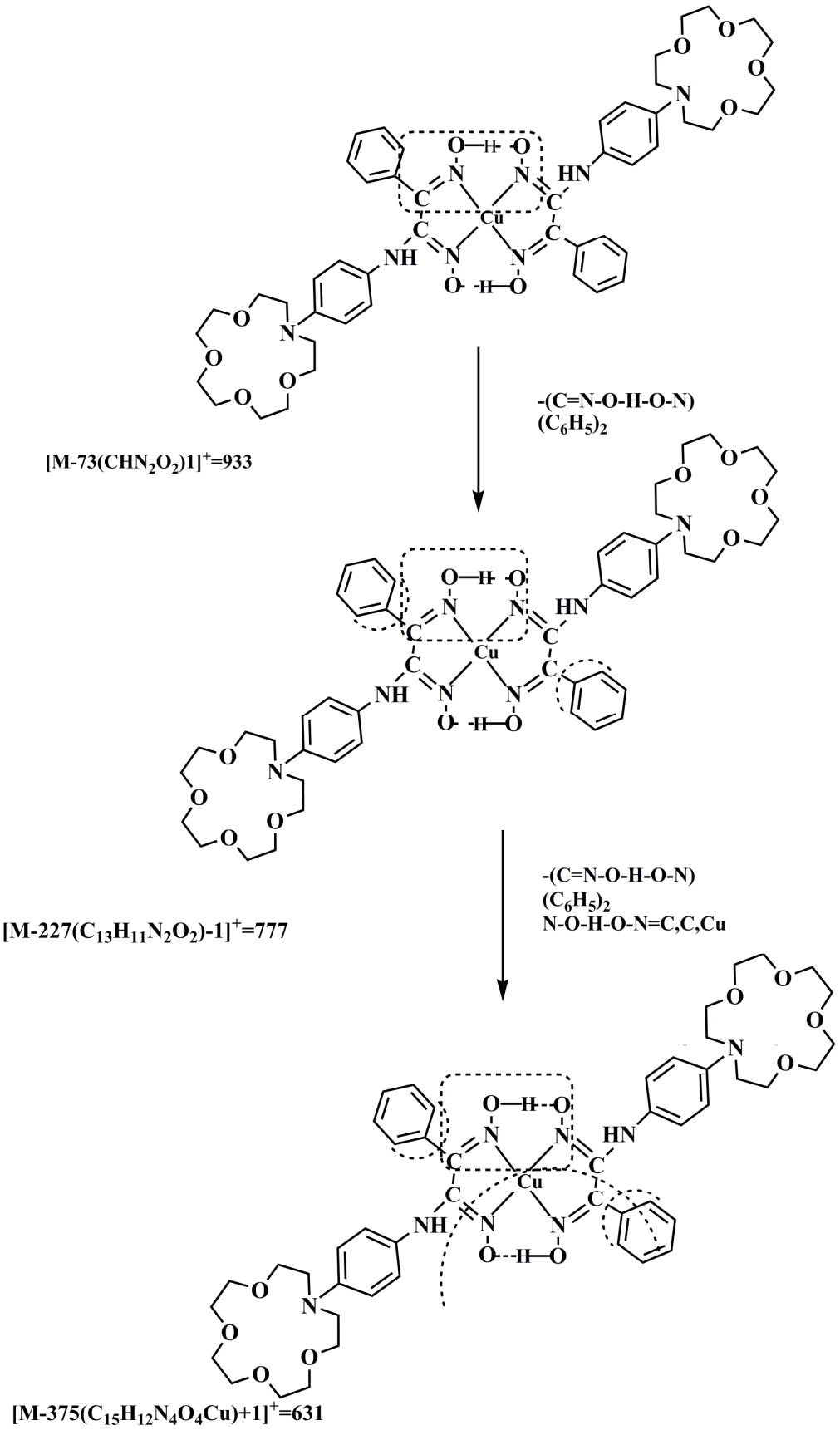
Bileşik **(CuL_2)**'in MALDI-MS yöntemine göre kaydedilen kütle spektrumu Şekil 5.28'de, spektrum değerlendirmesi Çizelge 5.28'de ve kütle spektrumuna göre molekülde gözlenebilecek bölünmeler Şekil 5.29'de verilmiştir. Bileşik **(CuL_2)**'in kütle spektrumuna bakıldığında, öne sürülen yapıyı doğrulayacak şekilde piklerin bulunduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.28. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenil glioksim Cu(II) kompleksinin (**CuL_2**) kütle spektrumu

Çizelge 5.28. **CuL_2** bileşiğine ait kütle spektrumu verileri

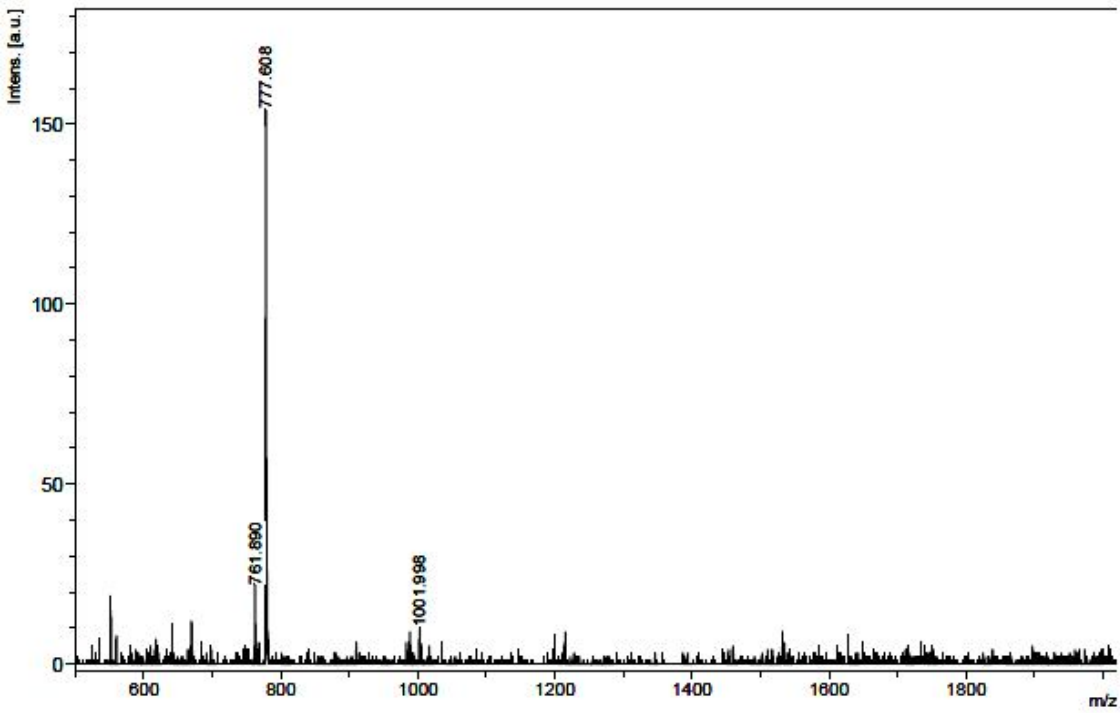
Bileşik	İyon	İyon Kütlesi	Ayrılan grup
CuL_2	$[M-73(CHN_2O_2)+1]^+$	933	C=N-O-H-O-N
	$[M-227(C_{13}H_{11}N_2O_2)-1]^+$	777	C=N-O-H-O-N $(C_6H_5)_2$
	$[M-375(C_{15}H_{12}N_4O_4Cu)+1]^+$	631 (Temel Pik)	C=N-O-H-O-N $(C_6H_5)_2$ N-O-H-O-N=C,C,Cu



Şekil 5.29. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Cu(II) kompleksinin (**CuL$_2$**) kütle spektrumuna göre gözlenebilecek bölünmeler

✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenil glioksim Co(II) kompleksi (**CoL_2**)

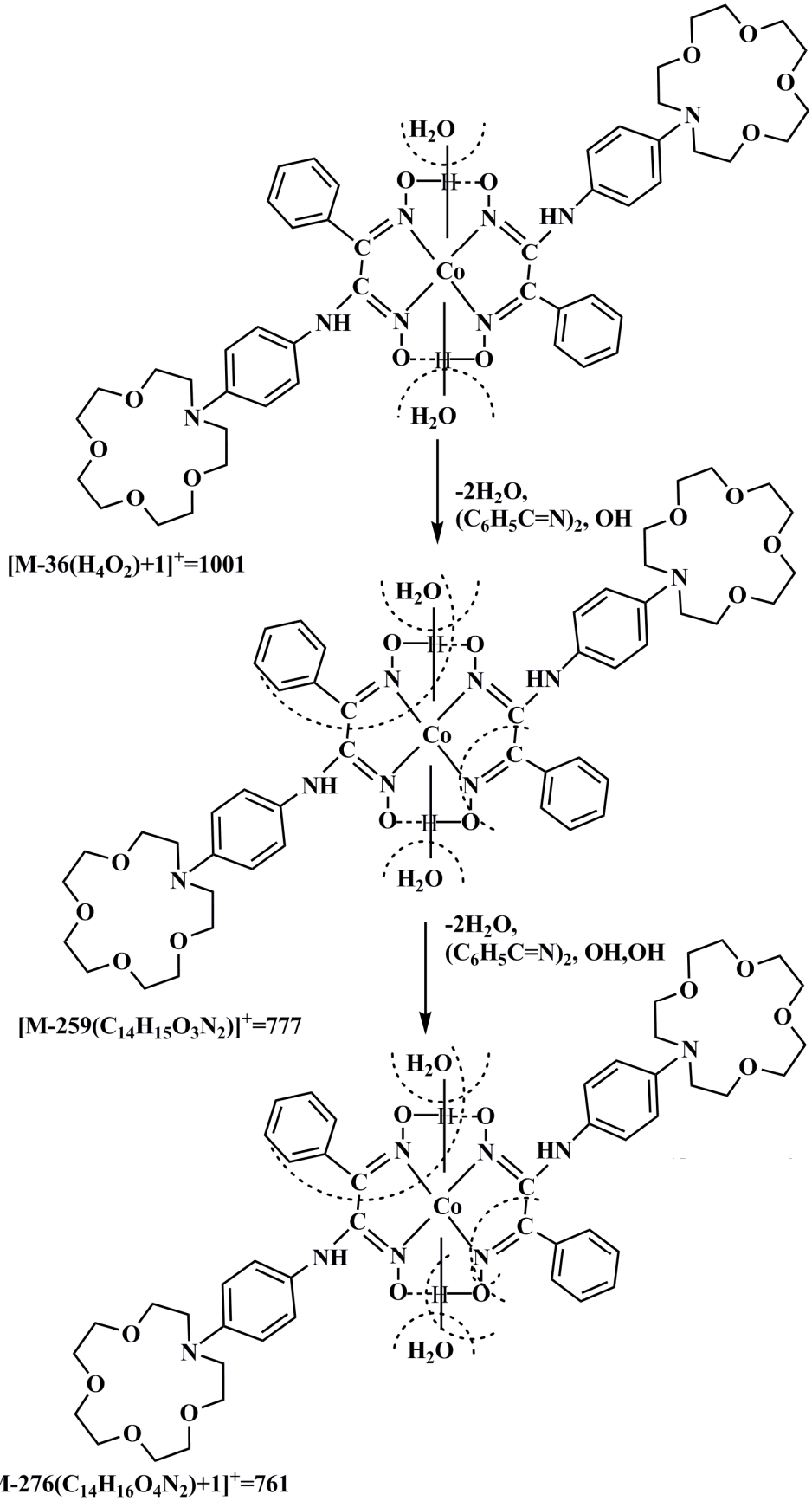
Bileşik **(CoL_2)**'in MALDI-MS yöntemine göre kaydedilen kütle spektrumu Şekil 5.30'da, spektrum değerlendirmesi Çizelge 5.29'da ve kütle spektrumuna göre molekülde gözlenebilecek bölünmeler Şekil 5.31'de verilmiştir. Bileşik **(CoL_2)**'in kütle spektrumuna bakıldığında, öne sürülen yapıyı doğrulayacak şekilde piklerin bulunduğu gözlenmiştir



Şekil 5.30. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Co(II) kompleksinin (**CoL_2**) kütle spektrumu

Çizelge 5.29. **CoL_2** bileşiğine ait kütle spektrumu verileri

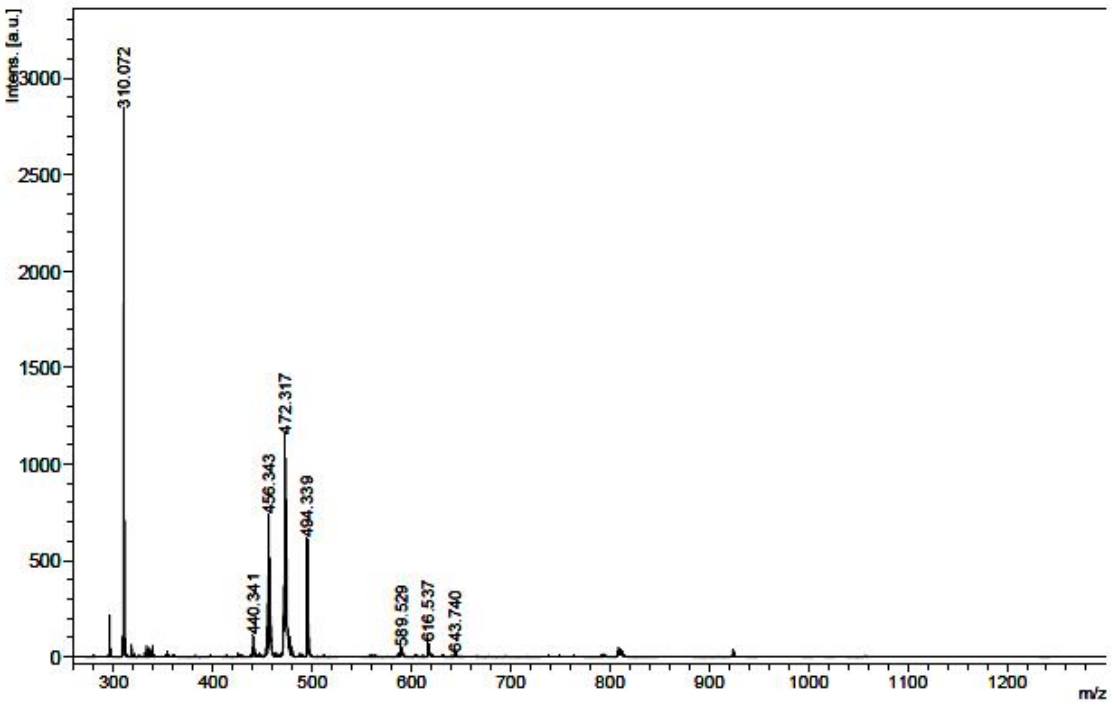
Bileşik	İyon	İyon Kütlesi	Ayrılan grup
CoL_2	$[M-36(H_4O_2)+1]^+$	1001	$2H_2O$
	$[M-259(C_{14}H_{15}O_3N_2)]^+$	777	$2H_2O$, $(C_6H_5C=N)_2$, OH
	$[M-276(C_{14}H_{16}O_4N_2)+1]^+$	761	$2H_2O$, $(C_6H_5C=N)_2$, OH, OH



Şekil 5.31. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenil glioksim Co(II) kompleksinin (**CoL_2**) kütle spektrumuna göre gözlenebilecek bölünmeler

✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenil glioksim Cd(II) kompleksi (**CdL_2**)

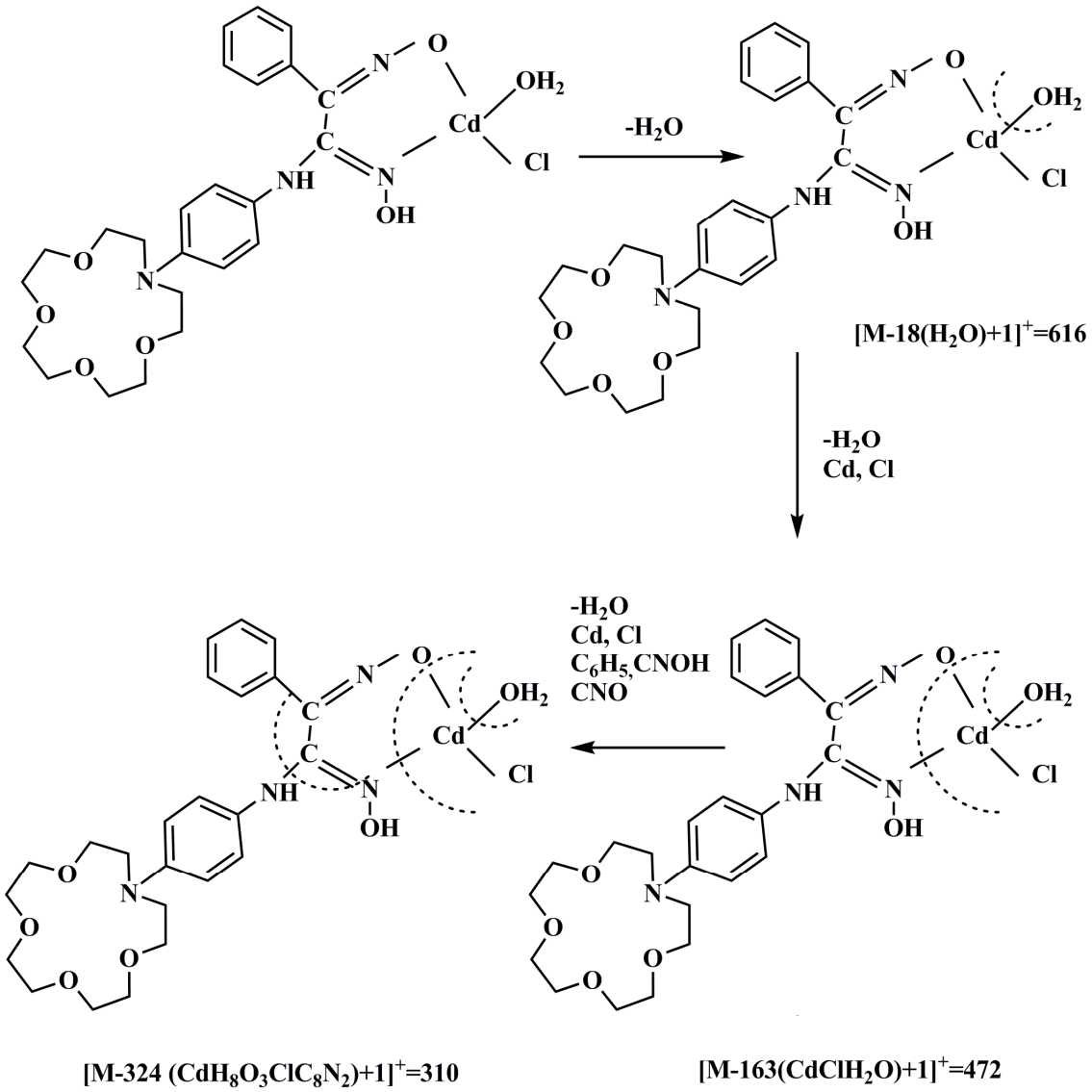
Bileşik **(CdL_2)**'in MALDI-MS yöntemine göre kaydedilen kütle spektrumu Şekil 5.32'da, spektrum değerlendirmesi Çizelge 5.30'da ve kütle spektrumuna göre molekülde gözlenebilecek bölünmeler Şekil 5.33'de verilmiştir. Bileşik **(CdL_2)**'in kütle spektrumuna bakıldığında, öne sürülen yapıyı doğrulayacak şekilde piklerin bulunduğu gözlenmiştir



Şekil 5.32. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Cd(II) kompleksinin (**CdL_2**) kütle spektrumu

Çizelge 5.30. **CdL_2** bileşiğine ait kütle spektrumu verileri

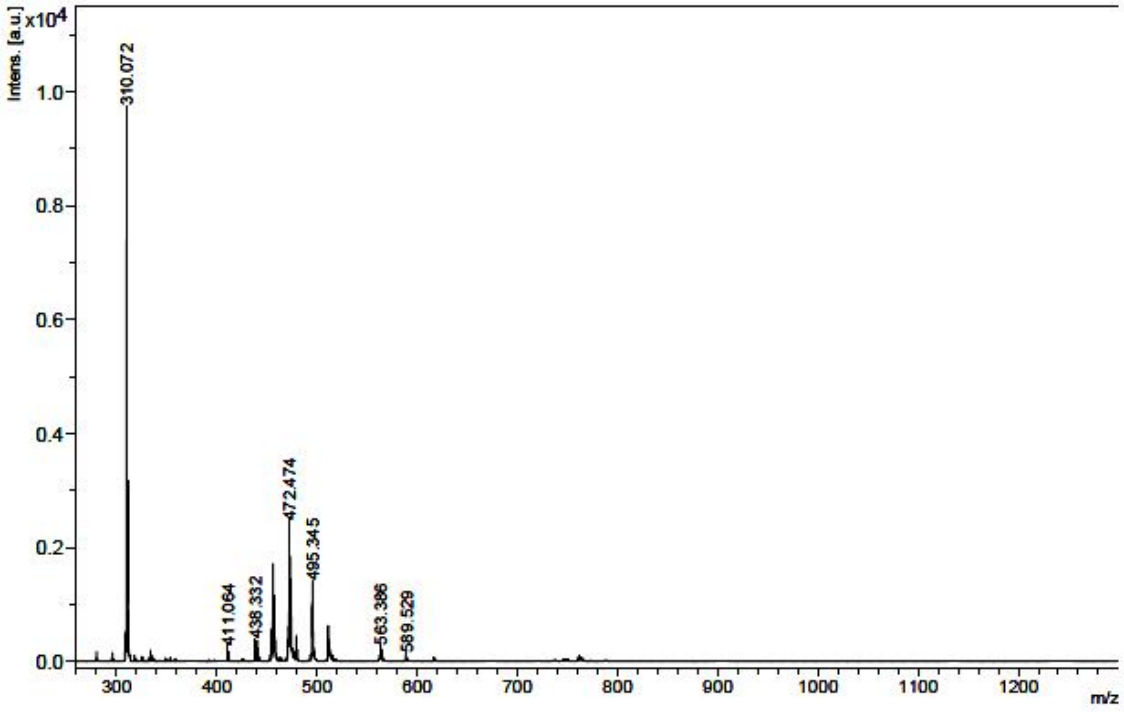
Bileşik	İyon	İyon Kütlesi	Ayrılan grup
CdL_2	$[M-18(H_2O)+1]^+$ ^{109}C izotopu ile	616	H_2O
	$[M-163(CdClH_2O)+1]^+$ ^{109}C izotopu ile	472	H_2O Cd, Cl
	$[M-324\ (CdH_8O_3ClC_8N_2)+1]^+$ ^{109}C izotopu ile	310	H_2O Cd, Cl $OH,C_6H_5C=N,C=NO,$



Şekil 5.33. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Cd(II) kompleksinin (**CdL_2**) kütle spektrumuna göre gözlenebilecek bölünmeler

✓ *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Zn(II) kompleksi (**ZnL_2**)

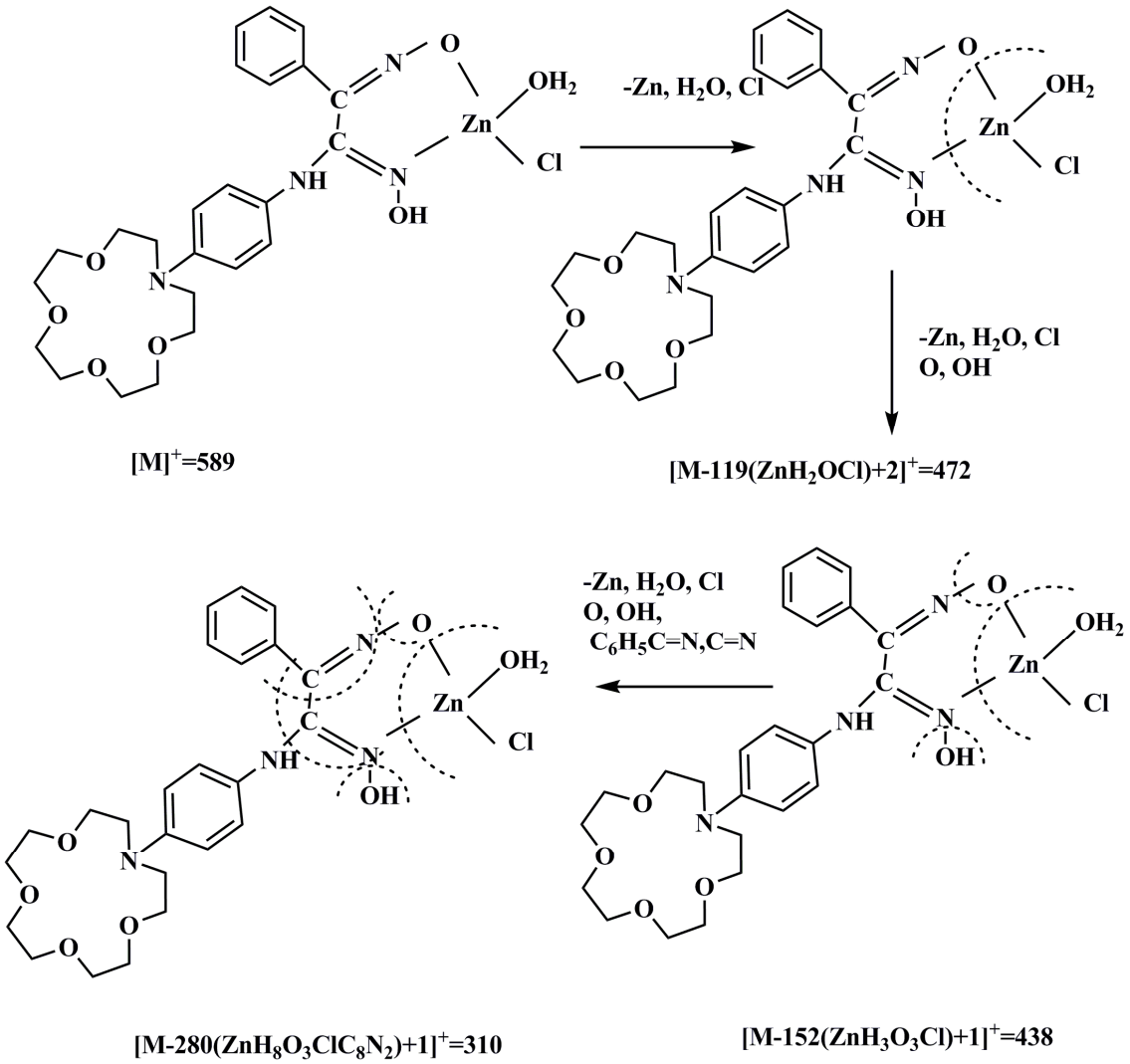
Bileşik **(ZnL_2)**'in MALDI-MS yöntemine göre kaydedilen kütle spektrumu Şekil 5.34'de, spektrum değerlendirmesi Çizelge 5.31'de ve kütle spektrumuna göre molekülde gözlenebilecek bölünmeler Şekil 5.35'de verilmiştir. Bileşik **(ZnL_2)**'in kütle spektrumuna bakıldığında, öne sürülen yapıyı doğrulayacak şekilde $[M]^+$ mol kütlesi pikinin bulunduğu gözlenmiştir



Şekil 5.34. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenil glioksim Zn(II) kompleksinin (**ZnL_2**) kütle spektrumu

Çizelge 5.31. ZnL_2 bileşiğine ait kütle spektrumu verileri

Bileşik	İyon	İyon Kütlesi	Ayrılan grup
ZnL_2	$[M]^+$	589	-
	[M-119(ZnH_2OCl)+2]+	472	Zn, H_2O, Cl
	[M-152(ZnH_3O_3Cl)+1]+	438	Zn, H_2O, Cl O, OH,
	[M-280($ZnH_8O_3ClC_8N_2$)+1]$^+$	310	Zn, H_2O, Cl O, OH C_6H_5C=N,C=N,

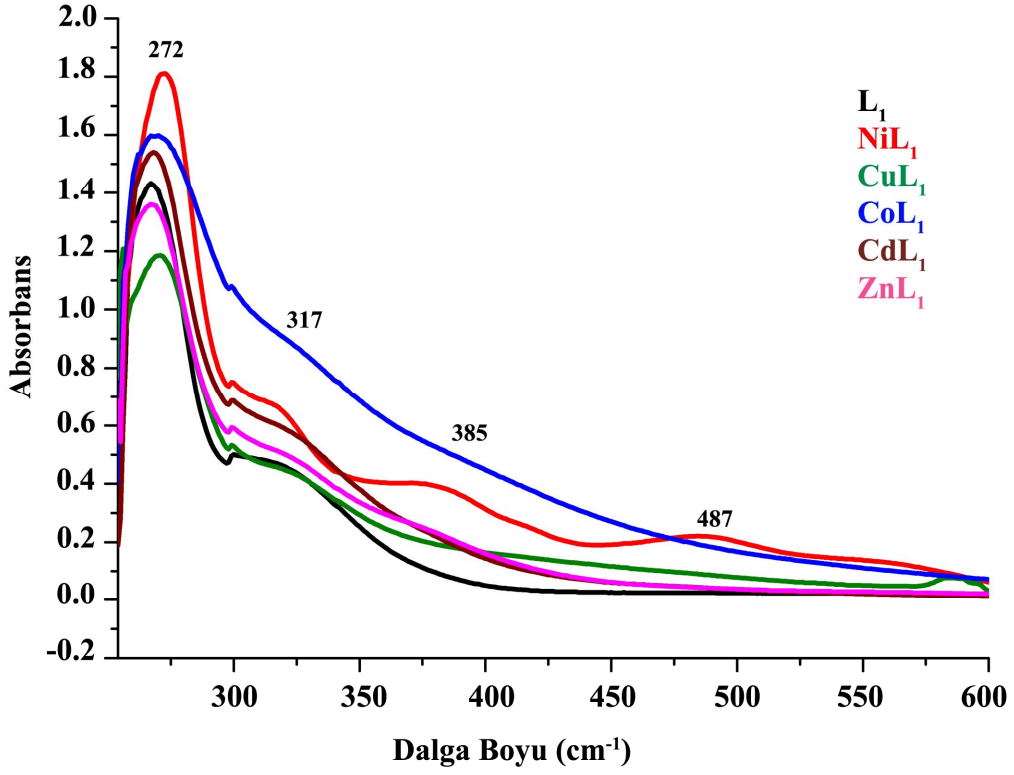


Şekil 5.35. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Zn(II) kompleksinin (**ZnL$_2$**) kütle spektrumuna göre gözlenebilecek bölünmeler

5.2.8. UV-vis spektrumu ile ilgili yorumlar

5.2.8.1. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim ve Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) kompleksleri

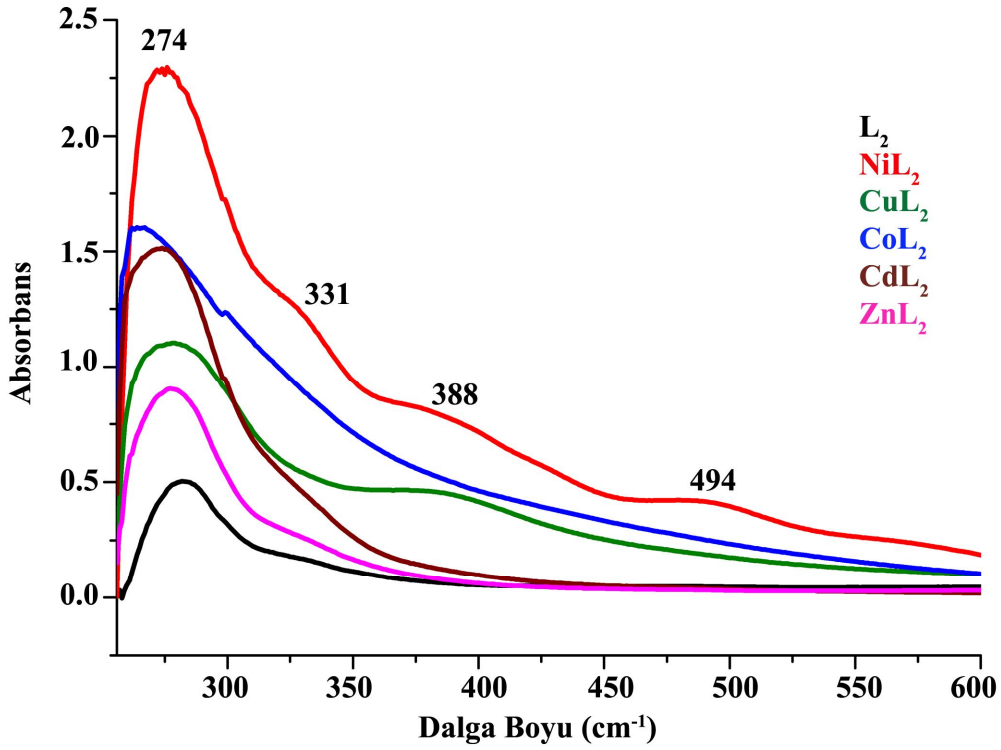
anti-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim ve Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) komplekslerinin ultraviyole visible spektrumları 250-600 nm aralığında DMSO çözeltisinde alınmıştır. Her bir bileşiğe ait ultraviyole visible spektrumları Şekil 5.36'da verilmiştir. Spektrum incelendiğinde oksim bileşikleri için karakteristik olan –C=N– grubunun μ →μ* ve n→μ* elektronik geçişine ait absorbsiyon bandının *vic*-dioksim ligandı ve komplekslerinde 317 nm civarında gözlendiği görülmüştür. Benzen halkasına ait geçişler 272 nm civarında gözlenmiştir. Ni(II) kompleksinde 385 nm'de yük trasfer geçişleri ve 476 nm'de zayıf d-d geçişleri gözlenmiştir.



Şekil 5.36. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim ve Ni(II), Cu(II) , Co(II), Cd(II) , Zn(II) komplekslerinin Ultraviyole visible spektrumu

5.2.8.2. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim ve Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) , Zn(II) kompleksleri

anti-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim ve Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) komplekslerinin ultraviyole visible spektrumları 250-600 nm aralığında DMSO çözeltisinde alınmıştır. Her bir bileşiğe ait ultraviyole visible spektrumları Şekil 5.37'de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde oksim bileşikleri için karakteristik olan –C=N– grubunun π→π* ve n→π* elektronik geçişine ait absorbsiyon bandının *vic*-dioksim ligandı ve komplekslerinde 331 nm civarında gözlendiği görülmüştür. Benzen halkasına ait geçişler 274 nm civarında gözlenmiştir. Cu(II) ve Ni(II) kompleksinde 388 nm'de yük trasfer geçişleri ve Ni(II) kompleksinde 494 nm'de zayıf d-d geçişleri gözlenmiştir.



Şekil 5.37. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim ve Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) komplekslerinin ultraviyole visible spektrumu

5.3. Yüzey Modifikasyon Çalışmaları

Çalışmanın bu kısmında altı farklı azacrown eter türü bileşik GC elektrot yüzeyine CV tekniği kullanılarak modifiye edilmiştir. Elektrokimyasal modifikasyon ile oluşturulan yüzeylerin karakterizasyonu CV, RAIRS, XPS ve elipsometri olmak üzere elektrokimyasal ve spektroskopik teknikler kullanılarak yapılmış, elde edilen verilere dayanılarak elektrot yüzeyinde oluşan reaksiyonlar yorumlanmaya ve bunlara ait mekanizmalar verilmeye çalışılmıştır.

Bu çalışmada elde edilen yüzeyler aşağıda kısaca tarif edilmiş ve kısaltılmış isimleri verilmiştir.

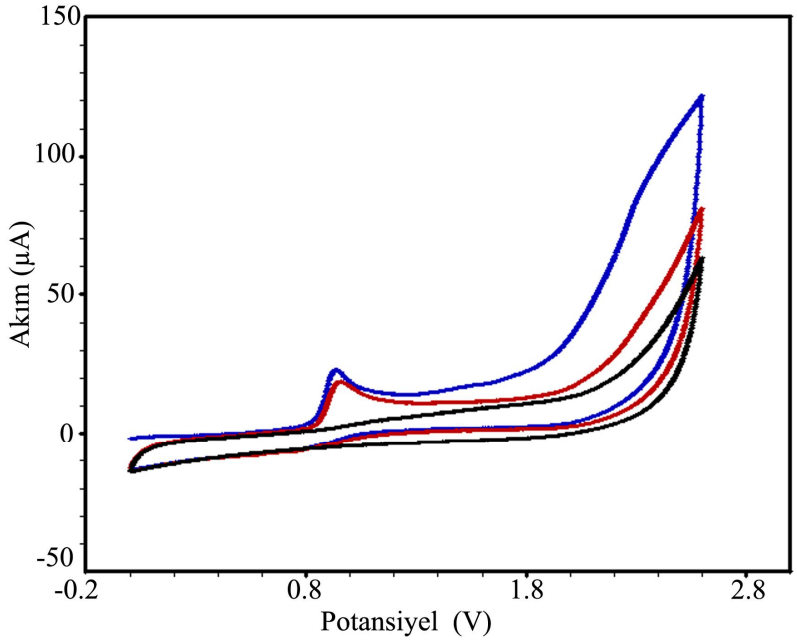
- ✓ N-fenilaza-15-crown-5 sodyum perklorat monohidrat kompleksi-camsı karbon (**7-GC**)
- ✓ N-fenilaza-15-crown-5-camsı karbon (**8-GC**)
- ✓ N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5-camsı karbon (**10-GC**)
- ✓ N-fenilaza-18-crown-6 sodyum perklorat monohidrat kompleksi-camsı karbon (**12-GC**)
- ✓ N-fenilaza-18-crown-6-camsı karbon (**13-GC**)
- ✓ N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6-camsı karbon (**15-GC**)

Bu yüzeylerin her birinin hazırlanması, elektrokimyasal karakterizasyonları ve çeşitli tekniklerle spektroskopik karakterizasyonları ile ilgili sonuçlar aşağıda verilmiştir.

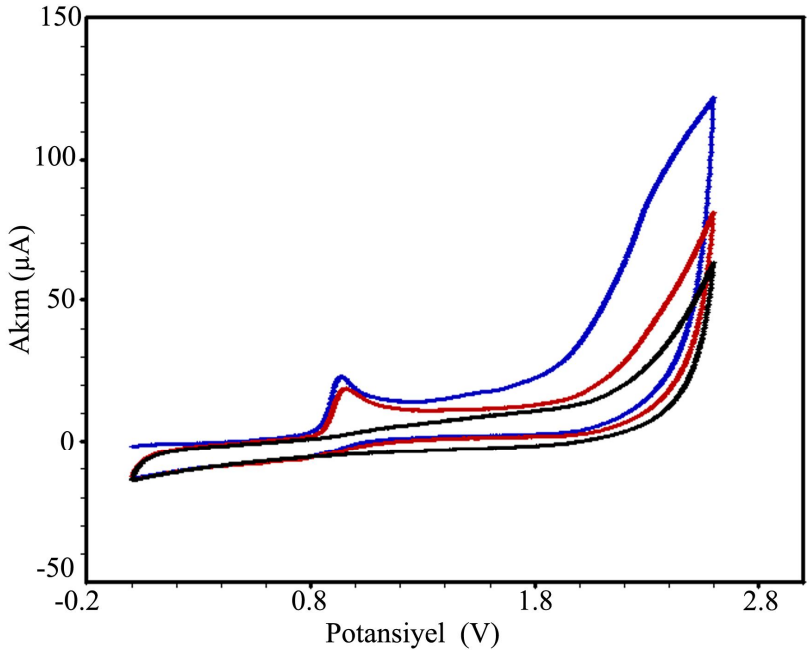
5.3.1. N-fenilaza-15-crown-5 sodyum perklorat monohidrat kompleksi-camsı karbon (7-GC) ve N-fenilaza-18-crown-6 sodyum perklorat kompleksi-camsı karbon (12-GC) yüzeylerinin hazırlanması elektrokimyasal ve spektrokimyasal karakterizasyonu

Bölüm 4.7.1.1 ve 4.7.1.4'de anlatıldığı şekilde elde edilen N-fenilaza-15-crown-5 sodyum perklorat monohidrat kompleksi ve N-fenilaza-18-crown-6 sodyum perklorat monohidrat kompleksinin GC elektrod yüzeyine modifikasyonuna ilişkin voltamoğramlar Şekil 5.38 ve Şekil 5.39' da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi on döngü ile yapılan dönüşümlü voltametrik modifikasyonda ilk döngüde gözlenen yükseltgenme akımı, sonraki döngülerde azalmış ve onuncu döngüde hemen hemen sıfırlanmıştır. Bunun sebebi ise yüzeye bağlanmış organik moleküller nedeniyle oluşan

filmin, çözeltideki elektron transferine izin vermemesidir (Adenier ve ark., 2004; İsbir ve ark., 2005).

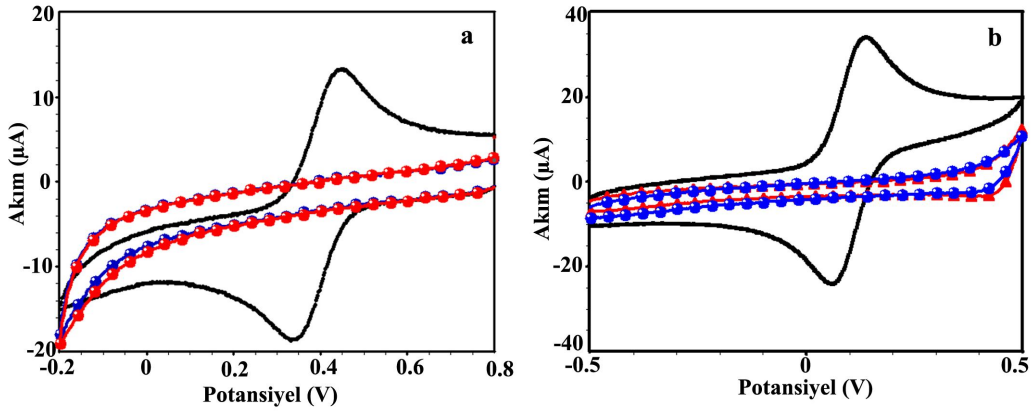


Şekil 5.38. 1,0.10^{-3} M N-fenilaza-15-crown-5 sodyum perklorat monohidrat kompleksinin 0,1 M tetrabütilamonyum tetrafloroborat destek elektroliti içeren asetonitril ortamında camsı karbon yüzeyine on döngülü dönüşümlü voltametri ile modifikasyon voltamogramı. Tarama hızı: 100 mV/s, $Ag/AgNO_3$ (0,01 M)'e karşı.



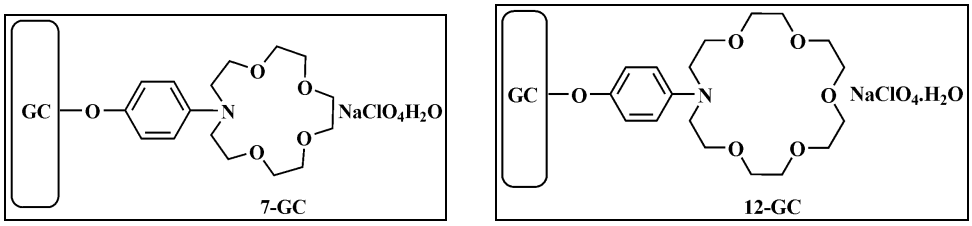
Şekil 5.39. 1,0.10^{-3} M N-fenilaza-18-crown-6 sodyum perklorat monohidrat kompleksinin 0,1 M tetrabütilamonyum tetrafloroborat destek elektroliti içeren asetonitril ortamında camsı karbon yüzeyine on döngülü dönüşümlü voltametri ile modifikasyon voltamogramı. Tarama hızı: 100 mV/s, $Ag/AgNO_3$ (0,01 M)'e karşı.

GC elektrod yüzeyine organik moleküllerin modifiye olduğu; ferrisiyanür ve ferrosen redoks problar ile yapılan yüzey testleriyle de desteklenmiştir. Karakterizasyonda elde edilen voltamoğramlar Şekil 5.40 'da gösterilmiştir.



Şekil 5.40. 7-GC ve 12-GC yüzeylerinin çeşitli redoks probları kullanılarak karakterizasyonu (a) Ferrisiyanür testi ;(b) Ferrosen testi (0,1 M TBATFB içeren MeCN); Tarama hızı: 100 mV/s, Sulu ortamlarda Ag/AgCl/KCl_{doy}'e karşı, susuz ortamlarda Ag/$AgNO_3$ (0,01 M)'e karşı)

Şekil 5.40(a)'da yalın GC, 7-GC (kırmızı renk) ve 12-GC (mavi renk) elektrot yüzeylerinin karakterizasyonu için yapılan ferrisiyanür voltamogramı görülmektedir. Bu voltamoğramdan görüldüğü gibi 7-GC ve 12-GC modifiye yüzey iletken degildir, yani ferrisiyanürün yalın GC elektrot yüzeyinde elektron aktarım hızı yüksek iken, 7-GC ve 12-GC elektrot yüzeylerinde elektron aktarımı bloke edilmiştir. Şekil 5.54 (b)'de yalın GC, 7-GC ve 12-GC yüzeyleri için ferrosen testi verilmiştir. Ferrisiyanür testinde olduğu gibi yalın GC elektrot ferrosene karşı duyarlı iken, 7-GC ve 12-GC yüzeylerindeki organik tabaka nedeniyle ferrosenin yükseltgenmesini engellemiştir. Dolayısıyla 7 ve 12 numaralı bileşikler ile ile yapılan on döngülü tarama sonrasında yalın GC yüzeyinden farklı bir yüzey elde edilmiştir. Elde edilen 7-GC ve 12-GC modifiye yüzeyinin RAIRS ve XPS sonuçlarına göre önerilen şekli Şekil 5.41'de ve verilmiştir.



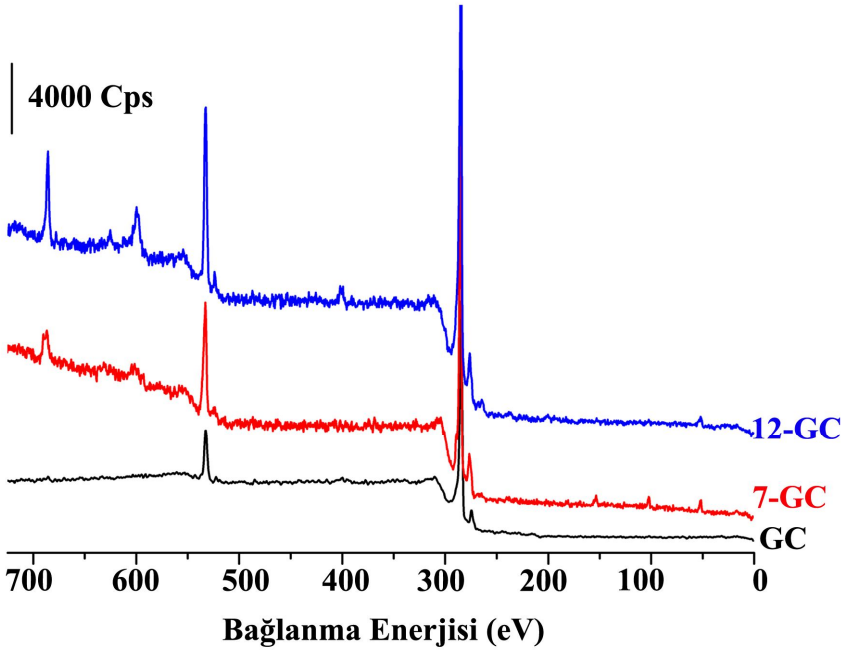
Şekil 5.41 7-GC ve 12-GC modifiye yüzeylerinin yapısı

5.3.1.1. Yüzeylerin XPS yöntemi ile karakterizasyonu

7 ve 12 numaralı bileşiklerin GC elektrod yüzeyine ne şekilde bağlandığını anlayabilmek amacıyla yalın GC, 7-GC ve 12-GC elektrod yüzeylerinin XPS yöntemi ile karakterizasyonu yapılmıştır. Şekil 5.42'de yalın GC, 7-GC ve 12-GC elektrod yüzeylerinin XPS genel tarama spektrumları verilmiştir. Şekil 5.42'den görüldüğü gibi yalın GC, 7-GC ve 12-GC elektot yüzeylerinde 532,04 eV'da O_{1s} ve 285,07 eV'da C_{1s} pikleri gözlenmiştir. C_{1s} pikinin bütün yüzeylerde gözlenmesi beklenen bir durumdur ve bu pik için gözlenen bağlanma enerjisi literatürlerle uyum içindedir. (Nowak ve McCreery, 2004; Bekyarova ve ark., 2009). Yalın GC yüzeyinde beklenmeyen O_{1s} pikinin yüzey oksidasyonu (Jaramillo ve ark., 1999; Ray III ve McCreery, 1999) veya imalat esnasında GC yapısında bulunan oksijenden kaynaklandığı düşünülmektedir ve bu pik için gözlenen bağlanma enerjisi literatürlerle uyum içindedir (Montagne ve ark., 2009; Wagnera ve ark., 2003).

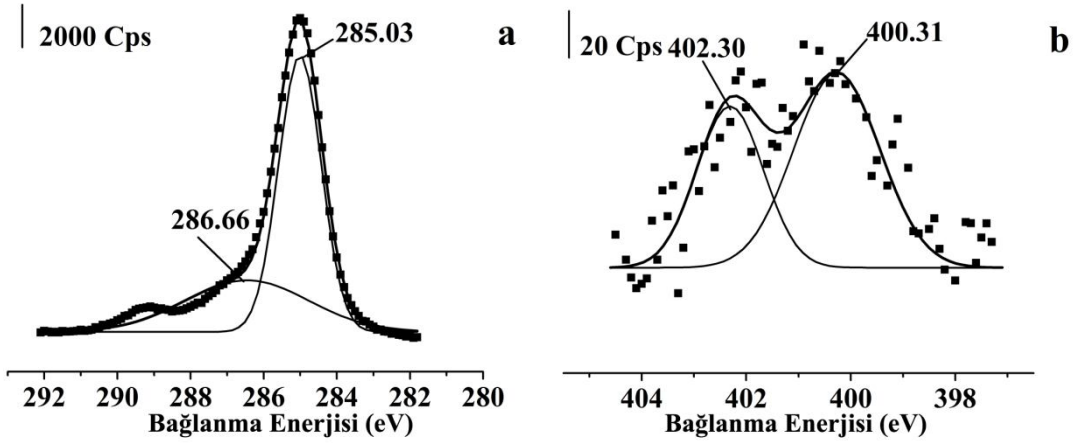
Modifiye edilen molekülün yapısı göz önüne alındığında 7-GC ve 12-GC elektrot yüzeylerinde O_{1s} pikinin gözlenmesi beklenen durumdur. 12 numaralı bileşikte oksijen sayısı 7 numaralı bileşiğe nazaran daha fazla olduğu için O_{1s} pikinin şiddetinde de bir artış gözlenmesi de beklentilerle uyumludur.

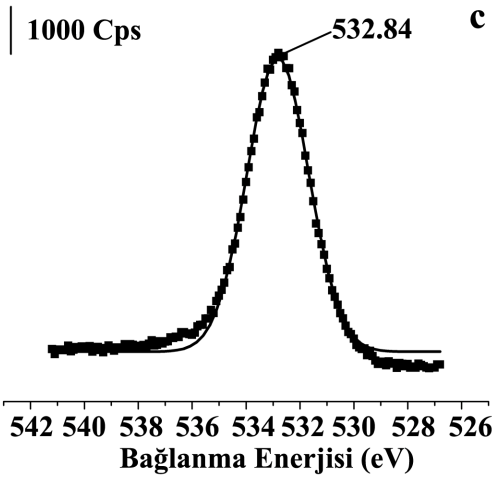
Elde edilen yüzeylerin XPS ile karakterizasyonunda en önemli piklerden biri de N1s pikleridir. Şekil 5.42'den görülebileceği gibi sadece 7-GC ve 12-GC yüzeylerinde 401.22 eV'ta N_{1s} piki gözlenmiştir. Bu sonuç da yalın GC elektrot yüzeyine azot atomu içeren 7 ve 12 numaralı bileşiklerin modifiye olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 5.42. 7-GC ve 12-GC yüzeylerinin X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) spektrumları

Yüzeye modifiye olmuş organik moleküller hakkında daha geniş bilgi sahibi olmak için spektrumdaki O_{1s}, N_{1s} ve C_{1s} piklerinin XPS kısmi bölge spektrumları da alınmıştır. Bu pikler fit programı ile fit edildiğinde 7-GC elektrot yüzeyinde iki farklı kimyasal çevreye sahip karbon (Şekil 5.43.a) ve azot (Şekil 5.43.b) ile tek çeşit oksijen (Şekil 5.43.c) atomlarının olduğu gözlenmiştir.



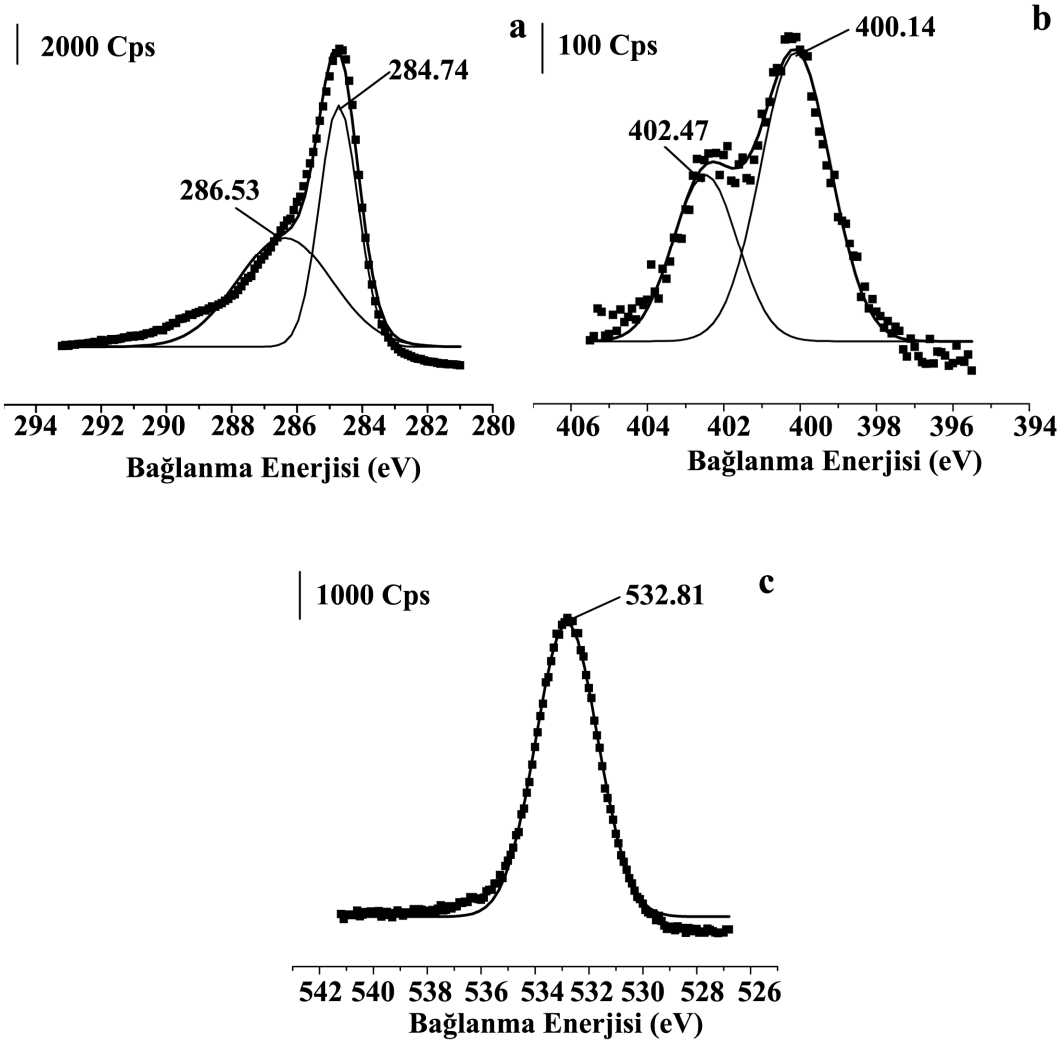


Şekil 5.43. 7-GC yüzeyindeki C_{1s} , N_{1s} ve O_{1s} dar bölge spektrumları

Yüzeydeki karbon atomlarının bağlanma enerjileri 285,03 eV (–C–C– ve –C–H) ve 286,66 eV (–C–O– ve –C–N–) (Şekil 5.43.a) olarak (Rahman ve ark., 2003), azot atomlarının bağlanma enerjileri ise 400,31 eV ve 402,30 eV olarak belirlenmiştir. Bağlanma enerjisi 400,31 eV olan pik azacrown eter yapısındaki azot atomuna (–CH_2–N–CH_2–) (Montagne ve ark., 2009; Wang ve ark., 2007), bağlanma enerjisi 402,30 eV olan pik ise modifikasyon işlemi sırasında, destek elektrolit olarak kullanılan ve yüzeydeki oganik moleküller tarafından hapsedilen TBATFB yapısındaki kuvarterner azot atomuna aittir. 7-GC elektrot yüzeyinde 688 eV'ta gözlenen F_{1s} piki de bu öneriyi doğrulamaktadır (Matrab ve ark., 2006; Adenier ve ark., 2001).

Yüzeydeki oksijen atomlarına ait O_{1s} kısmi bölge spektrumu incelendiğinde bağlanma enerjisi 532,84 eV olan bir pik gözlenmektedir. Bu pik molekülün yapısındaki –C–O–C– grubundaki oksijen atomlarına aittir (Pang ve Bai, 2007). Bu sonuçta molekülün yapısı ve önerilen bağlanma şekli ile uyumludur.

12-GC yüzeyinin XPS kısmi bölge spektrumu alındığında ise 7-GC elektrot yüzeyindeki sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. 12-GC yüzeyininde de iki farklı kimyasal çevreye sahip karbon (Şekil 5.44a) ve azot (Şekil 5.44b) ile tek çeşit oksijen (Şekil 5.44c) atomlarının olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.44. 12-GC yüzeyindeki C1s , N1s ve O1s dar bölge spektrumları

Yüzeydeki karbon atomlarının bağlanma enerjileri 284,74 eV (–C–C– ve –C–H), 286,53 eV (–C–O– ve –C–N–) (Şekil 5.44.a) olarak (Rodríguez Nieto ve ark., 2009), azot atomlarının bağlanma enerjileri ise 400,14 eV, 402,47 eV olarak belirlenmiştir. Bağlanma enerjisi 400,14 eV olan pik azacrown eter yapısındaki azot atomuna (CH_2–N–CH_2) (George ve ark., 1996; Wang ve ark., 2007), bağlanma enerjisi 402,47 eV olan pik ise modifikasyon işlemi sırasında, destek elektrolit olarak kullanılan ve yüzeydeki oganik moleküller tarafından hapsedilen TBATFB yapısındaki kuvarterner azot atomuna aittir. 12-GC elektrot yüzeyinde 688 eV'ta gözlenen F_{1s} piki de bu öneriyi doğrulamaktadır (Matrab ve ark., 2006; Adenier ve ark., 2001).

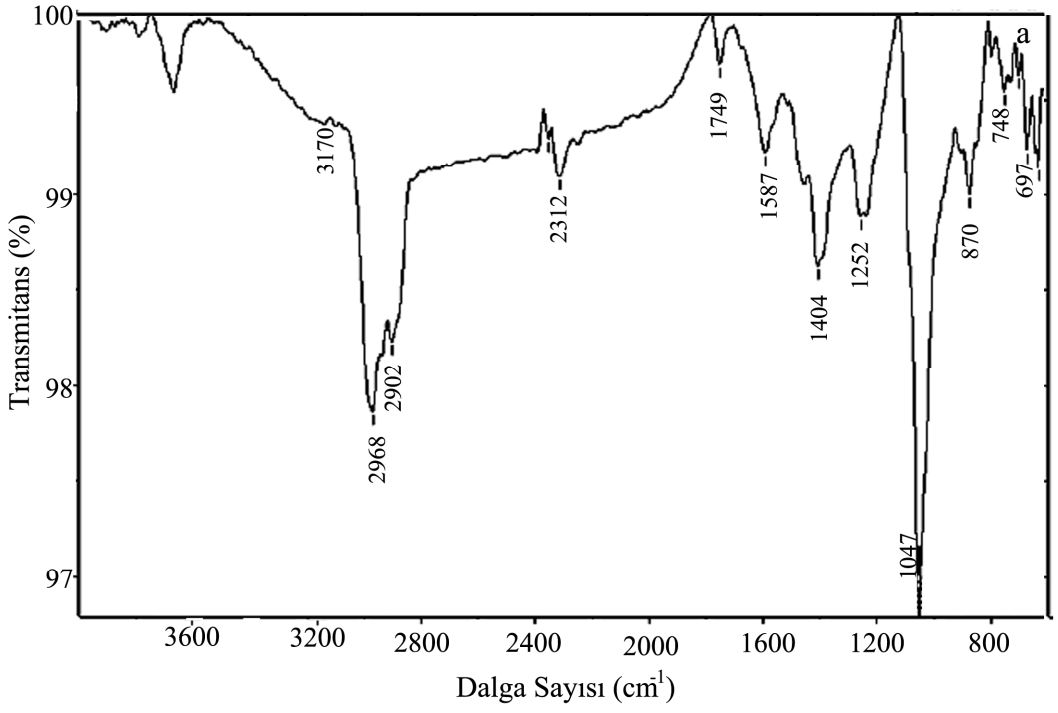
Yüzeydeki oksijen atomlarına ait O_{1s} dar bölge spektrumu incelendiğinde bağlanma enerjisi 532,81 eV olan tek çeşit bir pik gözlenmektedir. Bu pik molekülün

yapısındaki –C–O–C– grubundaki oksijen atomlarına aittir (Pang ve Bai, 2007). Bu sonuçta molekülün yapısı ve önerilen bağlanma şekli ile uyumludur.

5.3.1.2.Yüzeylerin RAIRS yöntemi ile karakterizasyonu

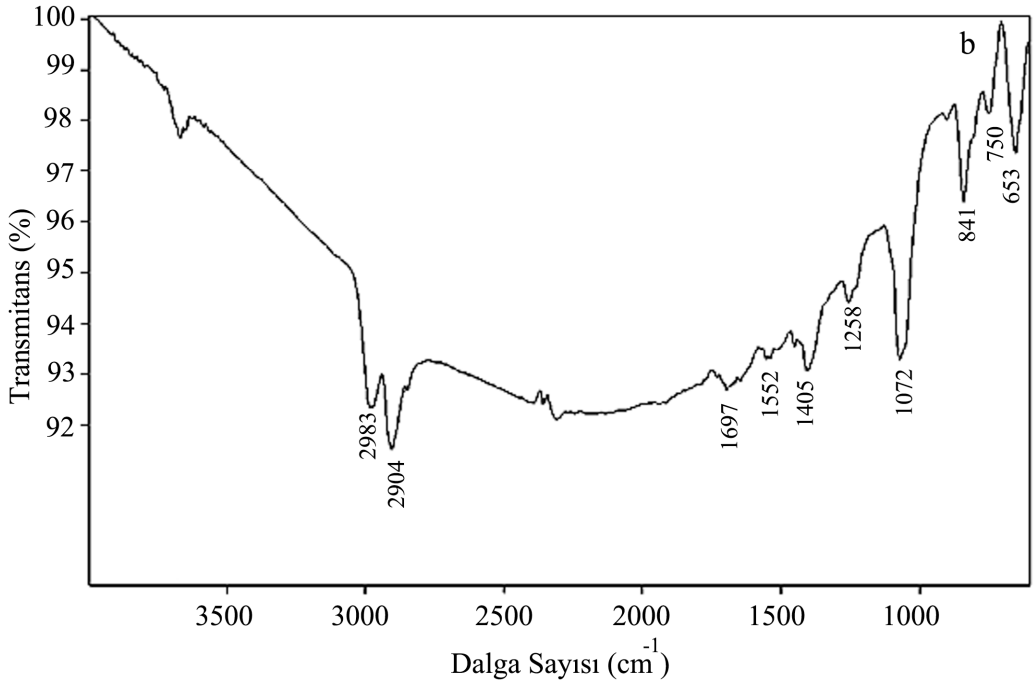
Şekil 5.41'de önerilen 7-GC ve 10-GC yüzeylerinin yapısını desteklemek için bu yüzeylerin RAIRS ile spektrumları alınmıştır. Bu deneyde substrat, yalın GC olduğu için önce bu yüzeyin IR'si alınmış ve tanık numune olarak kullanılmıştır. Yani yüzeydeki filmlerinin IR'sini bulmak için modifiye yüzeylerin IR'leri alındıktan sonra bu yüzeylerin pik şiddetlerinden GC'nin pik şiddetleri çıkarılmak suretiyle filmlerin RAIRS spektrumları elde edilmiştir.

EK-1'de 7 katısının ve Şekil 5.45'de ise 7-GC yüzeyinin ve EK-1'de 12 katısının ve Şekil 5.46'da ise 12-GC yüzeyinin RAIRS spektrumu görülmektedir. Spektrumlar benzer olmakla birlikte, beklenildiği üzere, katı ve yüzey spektrumları kıyaslandığında, band şiddetlerinde azalma ve band dalgasayısı değerlerinde kayma söz konusudur.



Şekil 5.45. 7-GC yüzeyinin RAIRS spektrumu

7-GC modifiye yüzeyin RAIRS spektrumunda (Şekil 5.45) 1587 cm^{-1} 'de gözlenen pik aromatik –C=C– gerilmelerine aittir. Bileşikdeki, –C–O–C– bağlarına ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırası ile 1047 ve 870 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca bileşikdeki, aromatik –CH– gerilmelerine ve alifatik –CH– gerilmelerine ait olan pikler sırasıyla 3170, ve 2968-2902 cm^{-1}'de gözlenmektedir.



Şekil 5.46. 12-GC yüzeyinin RAIRS spektrumu

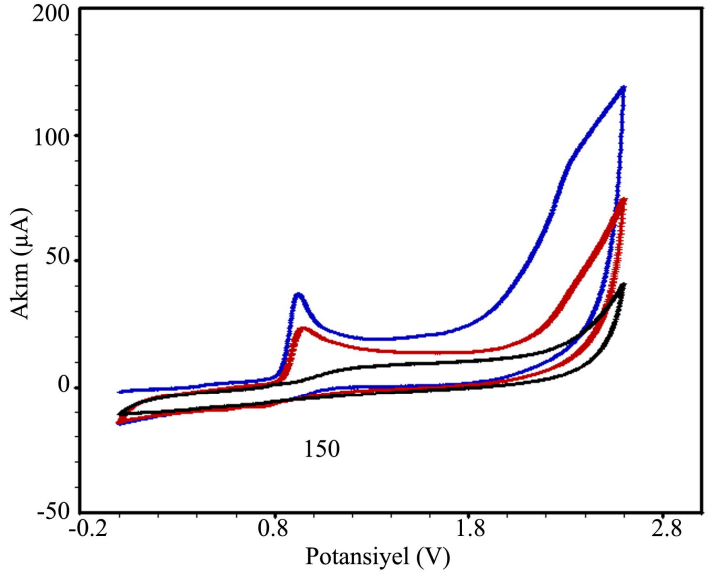
12-GC modifiye yüzeyin RAIRS spektrumunda (Şekil 5.46) 1552 cm^{-1}'de gözlenen pik aromatik –C=C– gerilmelerine aittir. Bileşikdeki, –C–O–C– bağlarına ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırası ile 1072 ve 841 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca bileşikdeki, aromatik –CH– gerilmelerine ve alifatik –CH– gerilmelerine ait olan pikler sırasıyla 2983 ve 2904 cm^{-1}'de gözlenmektedir.

5.3.1.3. Elipsometri tekniği ile yüzey kalınlığının belirlenmesi

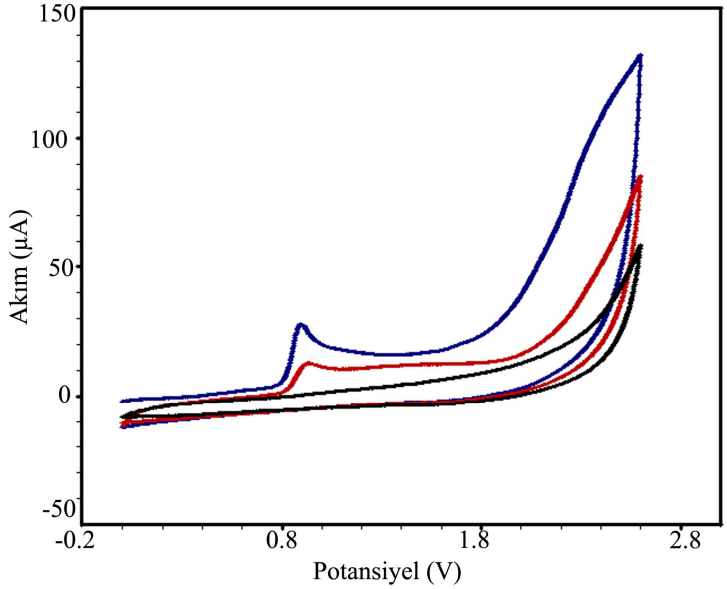
On CV çevrimi ile hazırlanan ve üç dakika sonikasyon işlemine tabi tutulan 7-GC modifiye yüzeyinin kalınlığı; 11,44±0,5 nm, 12-GC modifiye yüzeyinin kalınlığı; 12,79±1,3 nm olarak bulunmuştur.

5.3.2. N-fenilaza-15-crown-5-camsı karbon (8-GC) ve N-fenilaza-18-crown-6-camsı karbon (13-GC) yüzeyleri

Bölüm 4.7.1.2 ve 4.7.1.5 'de anlatıldığı şekilde elde edilen N-fenilaza-15-crown-5 ve N-fenilaza-18-crown-6 bileşiklerinin GC elektrod yüzeyine modifikasyonuna ilişkin voltamoğramlar Şekil 5.47 ve Şekil 5.48'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi on döngü ile yapılan dönüşümlü voltametrik modifikasyonda ilk döngüde gözlenen yükseltgenme akımı, sonraki döngülerde azalmış ve onuncu döngüde hemen hemen sıfırlanmıştır. Bunun sebebi ise yüzeye bağlanmış organik moleküller nedeniyle oluşan filmin, çözeltideki elektron transferine izin vermemesidir.

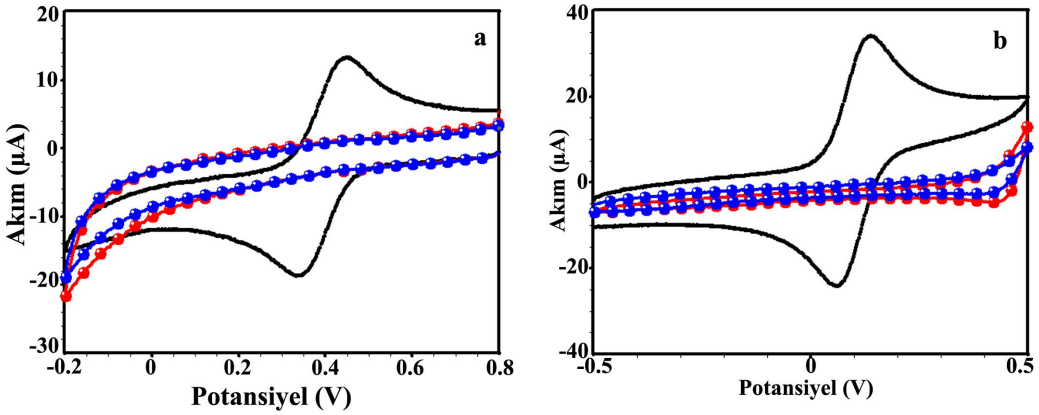


Şekil 5.47. $1{,}0\times10^{-3}$ M N-fenilaza-15-crown-5 'ın 0,1 M tetrabütilamonyum tetrafloroborat destek elektroliti içeren asetonitril ortamında camsı karbon yüzeyine on döngülü dönüşümlü voltametri ile modifikasyon voltamogramı. Tarama hızı: 100 mV/s, $Ag/AgNO_3$ (0,01 M)'e karşı.



Şekil 5.48. $1{,}0\times10^{-3}$ M N-fenilaza-18-crown-6 'ın 0,1 M tetrabütilamonyum tetrafloroborat destek elektroliti içeren asetonitril ortamında camsı karbon yüzeyine on döngülü dönüşümlü voltametri ile modifikasyon voltamogramı. Tarama hızı: 100 mV/s, $Ag/AgNO_3$ (0,01 M)'e karşı

GC, 8-GC ve 13-GC elektrot kullanılarak, ferrisiyanür ve ferrosen redoks problarıyla gerçekleştirilmiş olan elektrokimyasal karakterizasyon voltamoğramları Şekil 5.49'da görüldüğü gibidir. 8-GC (kırmızı renkli) ve 13-GC (mavi renkli) yüzey, ferrosen ve ferrisiyanür redoks probların elektron transferlerini GC elektrottan farklı olarak tamamen engellemiştir. Bu durum da yalın GC yüzeyinin farklandığının bir göstergesidir.



Şekil 5.49. 8-GC ve 13-GC yüzeylerinin çeşitli redoks probları kullanılarak karakterizasyonu ((a) Ferrisiyanür testi ;(b) Ferrosen testi (0,1 M TBATFB içeren MeCN); Tarama hızı: 100 mV/s, Sulu ortamlarda $Ag/AgCl/KCl_{doy}$'e karşı, susuz ortamlarda $Ag/AgNO_3$ (0,01 M)'e karşı)

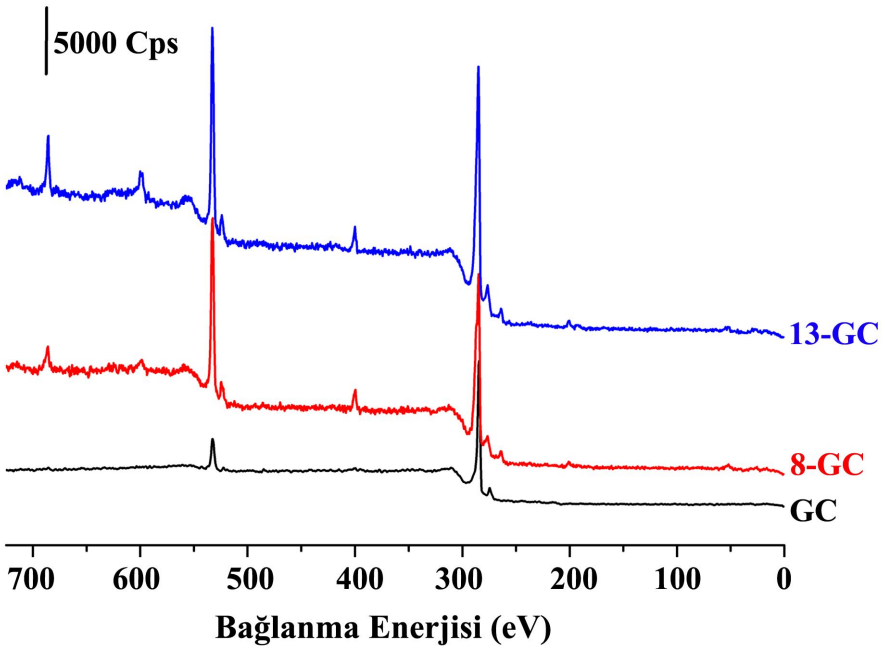


Şekil 5.50. 8-GC ve 13-GC modifiye yüzeylerinin yapısı

5.3.2.1. Yüzeylerin XPS ile karakterizasyonu

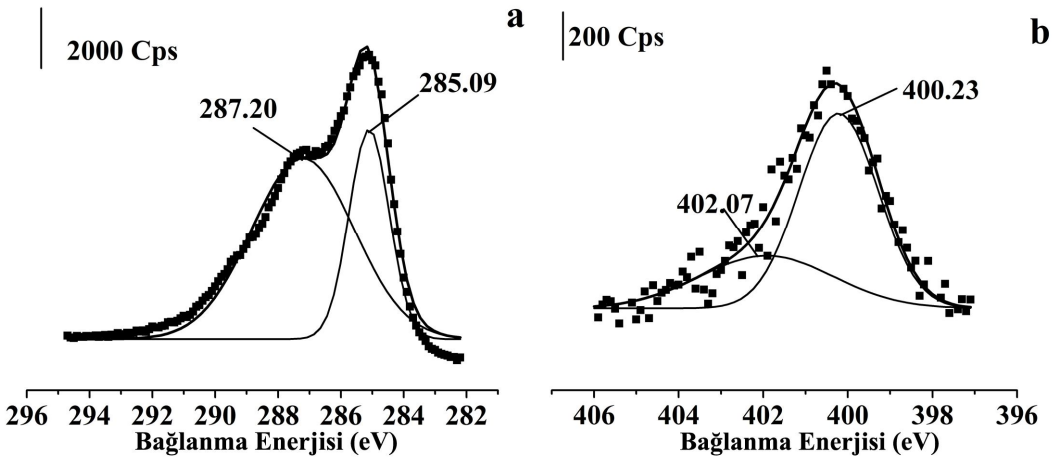
8-GC ve 13-GC yüzeylerinin XPS ile karakterizasyonu için yalın GC, 8-GC ve 13-GC elektrot yüzeylerinin XPS genel tarama spektrumları ve yüzeyde bulunması muhtemel C_{1s}, N_{1s} ve O_{1s} pikleri için XPS dar bölge spektrumları alınmış ve birbirleri ile karşılaştırılmıştır.

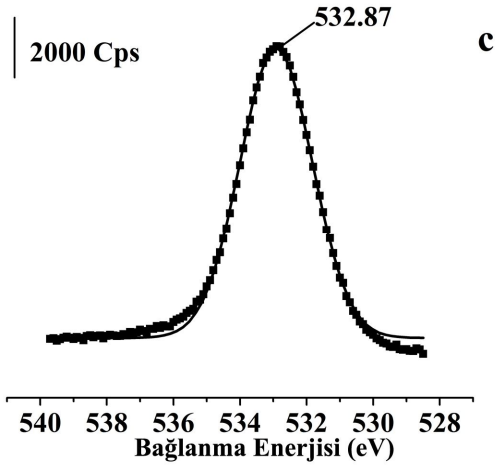
Şekil 5.51'de yalın GC, 8-GC ve 13-GC elektrot yüzeylerinin XPS genel tarama spektrumları verilmiştir. Yalın GC elektrot yüzeyinde sadece C atomu bulunması beklenirken O atomunun da olduğu görülmüştür. Yalın GC yüzeyinde beklenmeyen O_{1s} pikinin, yüzey oksidasyonu (Jaramillo ve ark., 1999; Ray III ve McCreery, 1999) veya imalat esnasında GC yapısında bulunan oksijenden kaynaklandığı düşünülmektedir ve bu pik için gözlenen bağlanma enerjisi literatürlerle uyum içindedir (Montagne ve ark., 2009; Wagnera ve ark., 2003). Şekil 5.51'de veilen XPS genel tarama spektrumları karşılaştırıldığında, GC yüzeyine 8 ve 13 numaralı organik moleküllerinin bağlanması ile yüzeyde oksijen atomuna ait pik şiddetinin arttığı ve azot atomuna ait N_{1s} pikinin ortaya çıktığı görülmüştür. Bu sonuçlar da yalın GC elektrot yüzeyine oksijen ve azot atomları içeren moleküllerin bağlanmış olabileceğini göstermektedir.



Şekil 5.51. 8-GC ve 13-GC yüzeylerinin X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) spektrumları

Yüzeye modifiye olmuş organik moleküller hakkında daha geniş bilgi sahibi olmak için spektrumdaki O_{1s}, N_{1s} ve C_{1s} piklerinin kısmi bölge spektrumları alınmıştır. Bu pikler fit programı ile fit edildiğinde 8-GC elektrot yüzeyinde iki farklı kimyasal çevreye sahip karbon (Şekil 5.52.a), azot (Şekil 5.52.b) ve tek çeşit oksijen (Şekil 5.52.c) atomlarının olduğu gözlenmiştir.

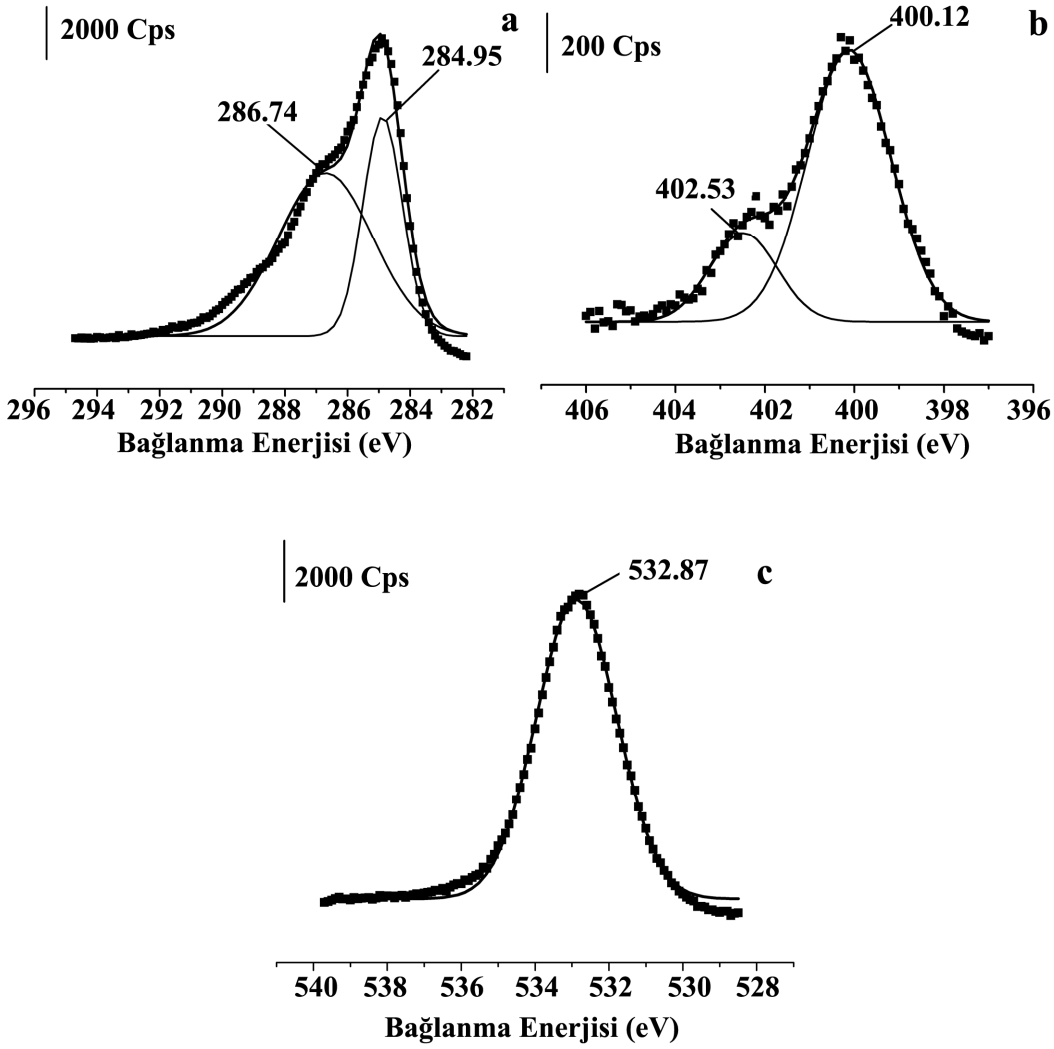




Şekil 5.52. 8-GC yüzeyindeki C_{1s} , N_{1s} ve O_{1s} dar bölge spektrumları

8-GC modifiye yüzeyde; 285,09 eV ve 287,20 eV bağlanma enerjisi değerlerinde sırasıyla –C–C–, –C–H ve –C–O–, –C–N– bağ yapılarından kaynaklanan C_{1s} bandları (Şekil 5.52.a) (Rahman ve ark., 2003) ve 400,23 eV ve 402,07 eV bağlanma enerjisi değerlerinde sırasıyla azacrown eter yapısındaki azot atomu (CH_2–N–CH_2)'na (Montagne ve ark., 2009; Wang ve ark., 2007), ve modifikasyon işlemi sırasında, destek elektrolit olarak kullanılan ve yüzeydeki oganik moleküller tarafından hapsedilen TBATFB yapısındaki kuvarterner azot atomundan kaynaklanan N_{1s} bandları görülmüştür. 8-GC elektrot yüzeyinde 689,12 eV'ta gözlenen F_{1s} piki de bu öneriyi doğrulamaktadır (Matrab ve ark., 2006; Adenier ve ark., 2001). Yüzeydeki oksijen atomlarına ait O_{1s} dar bölge spektrumu incelendiğinde bağlanma enerjisi 532,87 eV olan tek çeşit bir pik gözlenmektedir. Bu pik molekülün yapısındaki "C–O–C" grubundaki oksijen atomlarına aittir (Pang ve Bai ,2007). Bu sonuçlarda molekülün yapısı ve önerilen bağlanma şekli ile uyumludur.

Şekil 5.53'de 13-GC yüzeyinin C_{1s}, N_{1s} ve O_{1s} kısmi tarama bölgelerindeki XPS spektrumları görülmektedir.

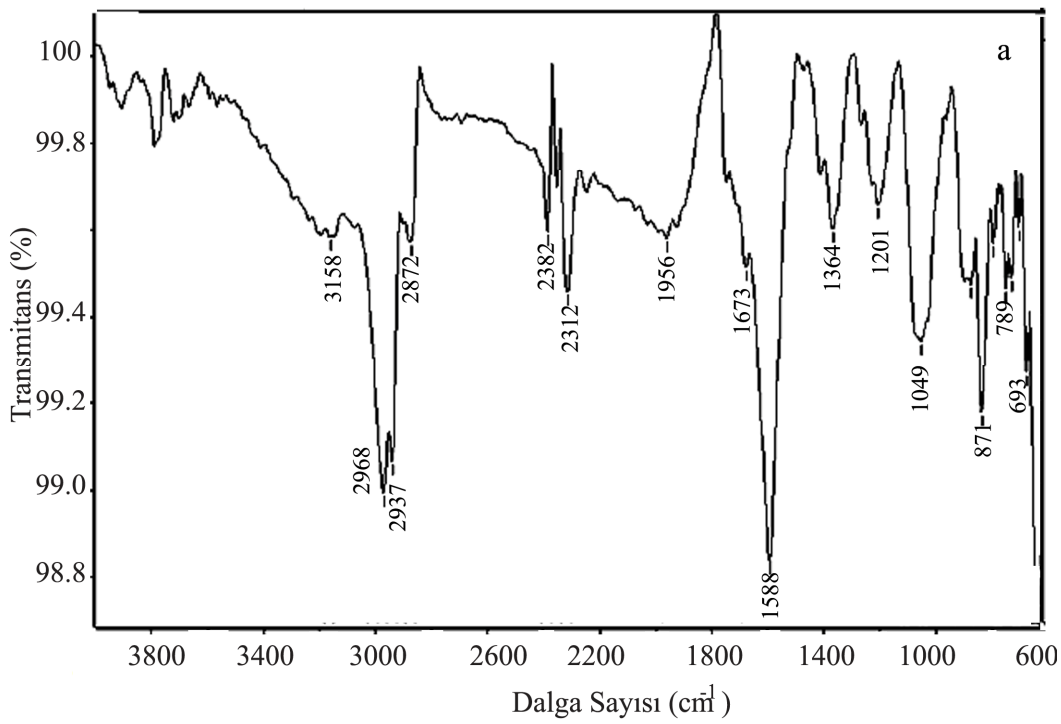


Şekil 5.53. 13-GC yüzeyindeki C1s , N1s ve O1s dar bölge spektrumları

C_{1s} ve O_{1s} bağlanma enerji bölgelerinde daha önce de bahsedildigi gibi GC yüzeyin karbon yapısından ve –C–C– ve –C–H, –C–O ve –C–N– gruplarından kaynaklanan karbon bandları ve yüzeyin oksit tabakasından ve yapıdaki –C–O–C– bağlarından kaynaklı oksijen bandları görülmüstür. Bu bandların yanısıra N_{1s} bölgesinde, azacrown eter yapısındaki azot atomuna ait (CH_2–N–CH_2) (Montagne ve ark., 2009; Wang ve ark., 2007), bağlanma enerjisi 402,53 eV olan, ve modifikasyon işlemi sırasında, destek elektrolit olarak kullanılan ve yüzeydeki oganik moleküller tarafından hapsedilen TBATFB yapısındaki kuvarterner azot atomuna ait ve bağlanma enerjisi 402,53 eV olan bandlar gözlenmiştir. Bu sonuçlarda molekülün yapısı ve önerilen bağlanma şekli ile uyumludur.

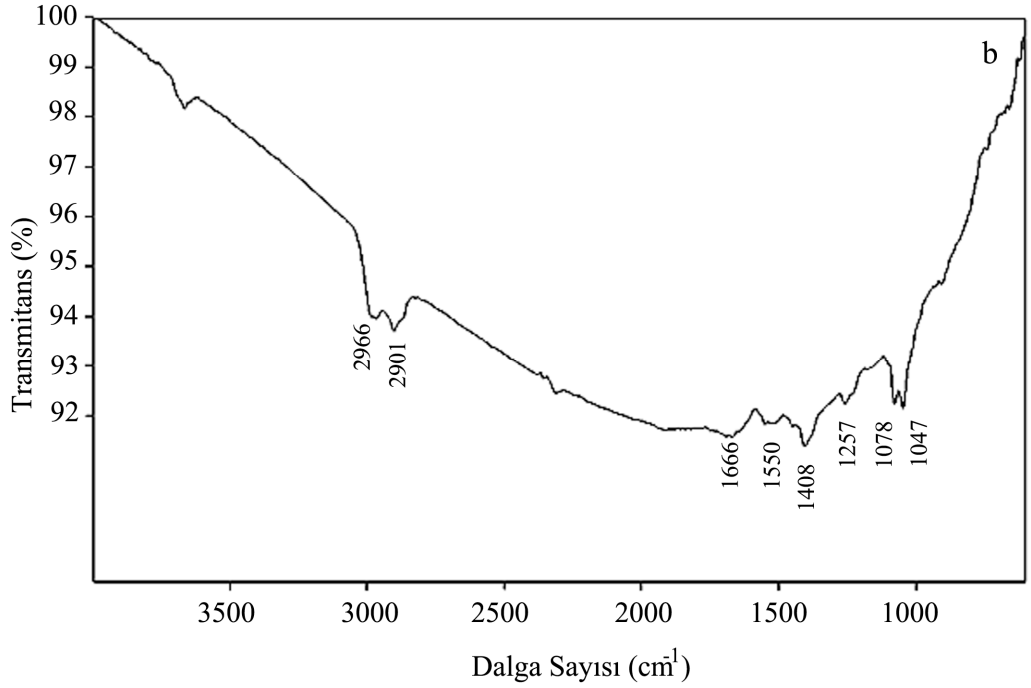
5.3.2.2. Yüzeylerin RAIRS ile karakterizasyonu

8 ve 13 organik moleküllerinin GC yüzeyine bağlanma şekli için önerilen yapıyı (Şekil 5.54 ve 5.55) desteklemek amacıyla modifiye yüzeylerin RAIRS spektrumları alınmıştır.



Şekil 5.54. 8-GC yüzeyinin RAIRS spektrumu

8-GC modifiye yüzeyin RAIRS spektrumunda (Şekil 5.54) 1588 cm^{-1}'de gözlenen pik aromatik –C=C– gerilmelerine aittir. Bileşikdeki, –C–O–C- bağlarına ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırası ile 1049 ve 871 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca bileşikdeki, aromatik –CH gerilmelerine ve alifatik –CH gerilmelerine ait olan pikler sırasıyla 3158 ve 2968-2872 cm^{-1}'de gözlenmektedir.



Şekil 5.55. 13-GC yüzeyinin RAIRS spektrumu

13-GC modifiye yüzeyin RAIRS spektrumunda (Şekil 5.55) 1550 cm^{-1}'de gözlenen pik aromatik –C=C– gerilmelerine aittir. Bileşikdeki, –C–O–C– bağlarına ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırası ile 1047 ve 870 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca bileşikdeki, aromatik –CH gerilmelerine ve alifatik –CH gerilmelerine ait olan pikler sırasıyla 2966 ve 2901 cm^{-1}'de gözlenmektedir.

5.3.2.3. Elipsometri tekniği ile yüzey kalınlığının belirlenmesi

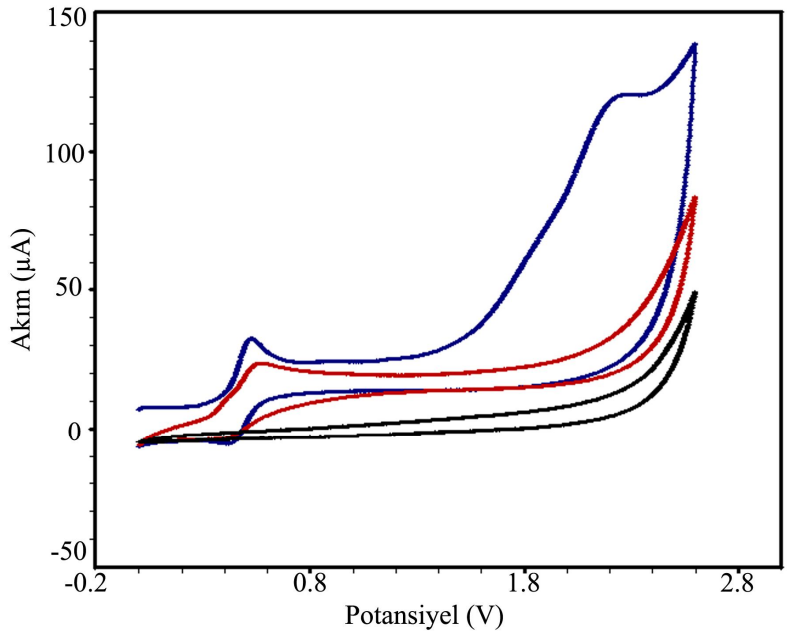
On CV çevrimi ile hazırlanan ve üç dakika sonikasyon islemine tabi tutulan 8-GC modifiye yüzeyinin kalınlığı; 9,28±0,4 nm, 13-GC modifiye yüzeyinin kalınlığı; 9,32±0,8 nm olarak bulunmuştur.

5.3.3. N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5-camsı karbon (10-GC) ve N-(4 aminofenil) aza-18-crown-6-camsı karbon (15-GC) yüzeyleri

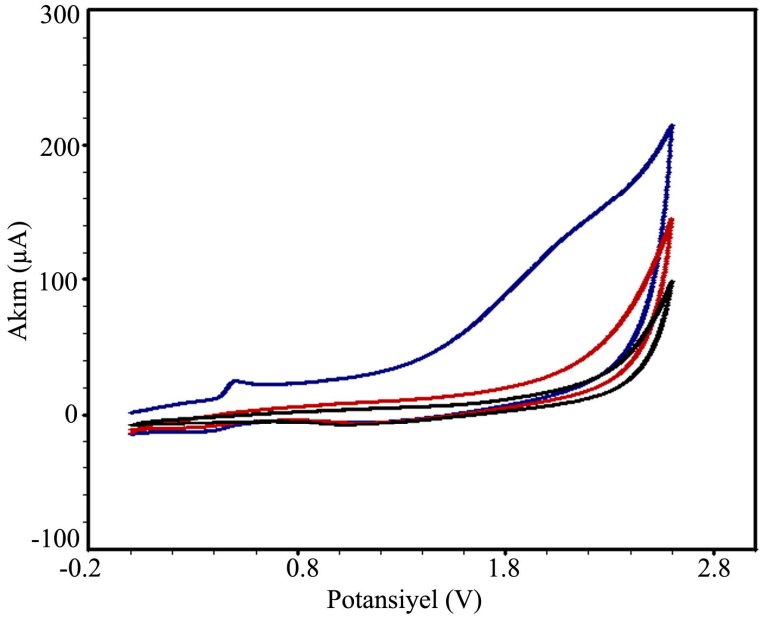
Bölüm 4.7.1.3 ve 4.7.1.6'de anlatıldığı şekilde elde edilen N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 ve N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 bileşiklerinin GC elektrod yüzeyine modifikasyonuna ilişkin voltamoğramlar Şekil 5.56 ve Şekil 5.57'de verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi ilk döngüde gözlenen yaklaşık 120 μA büyüklüğündeki

keskin yükseltgenme akımının sonraki döngülerde azalarak yaklaşık onuncu döngüde hemen hemen sıfırlanması GC yüzeyin 10 ve 15 molekülleri ile modifiye olduğunu göstermektedir.

CV voltamoğramlarında, 10-GC ve 15-GC elektrot yüzeylerinde ilk döngüde 0.52 V'da gözlenen pik aza taç eter halkasındaki elektroaktif azot atomunun yükseltgenmesine (Mortimer ve Weightman, 1996; Beer ve ark., 1996; Beer ve ark., 1990) 2.01 V'da gözlenen pik ise amin grubunun yükseltgenmesine aittir (Li ve ark., 2004; Liu ve Dong, 2000 ; Schlapak ve ark., 2006).

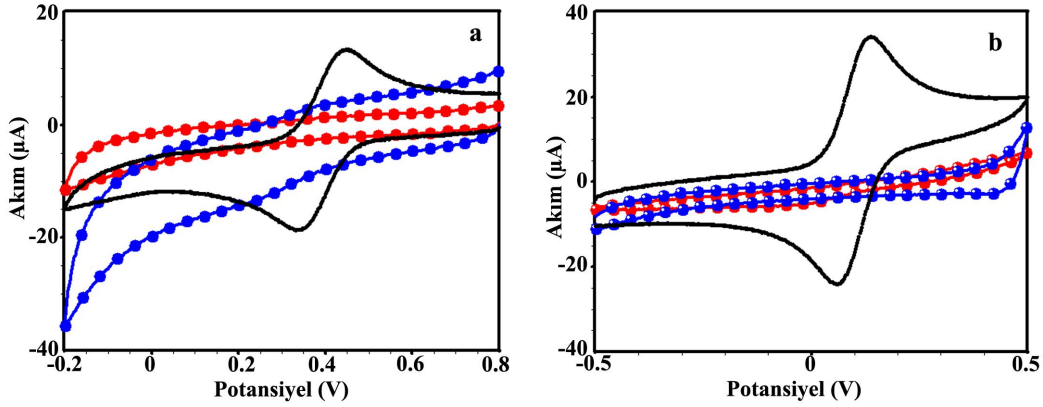


Şekil 5.56. 1,0.10^{-3} M N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 'ın 0,1 M tetrabütilamonyum tetrafloroborat destek elektroliti içeren asetonitril ortamında camsı karbon yüzeyine on döngülü dönüşümlü voltametri ile modifikasyon voltamogramı. Tarama hızı: 100 mV/s, Ag/$AgNO_3$ (0,01 M)'e karşı.



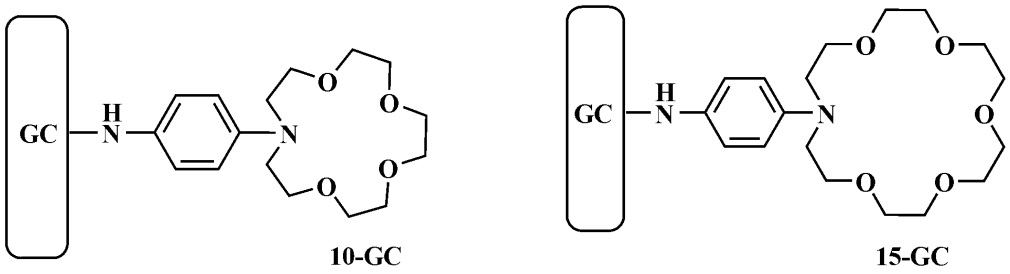
Şekil 5.57. 1,0.10^{-3} M N-(4-aminofenil)aza-18-crown-6 'ın 0,1 M tetrabütilamonyum tetrafloroborat destek elektroliti içeren asetonitril ortamında camsı karbon yüzeyine on döngülü dönüşümlü voltametri ile modifikasyon voltamogramı. Tarama hızı: 100 mV/s, Ag/$AgNO_3$ (0,01 M)'e karşı.

GC elektrod yüzeyine organik moleküllerin modifiye olduğu ferrisiyanür ve ferrosen redoks problar ile yapılan yüzey testleriyle de desteklenmiştir. Yalın GC elektrot (siyah renk), 10-GC (kırmızı renk) ve 15-GC (mavi renk) elektrot kullanılarak ferrisiyanür ve ferrosen redoks problarıyla gerçekleştirilmiş olan elektrokimyasal karakterizasyon voltamoğramları Sekil 5.58'de görüldüğü gibidir.



Şekil 5.58. 10-GC ve 15-GC yüzeylerinin çeşitli redoks probları kullanılarak karakterizasyonu (a) Ferrisiyanür testi ;(b) Ferrosen testi (0,1 M TBATFB içeren MeCN); Tarama hızı: 100 mV/s, Sulu ortamlarda Ag/AgCl/KCl_{doy}'e karşı, susuz ortamlarda Ag/$AgNO_3$ (0,01 M)'e karşı)

Voltamoğramlardan da görüldüğü üzere 10-GC ve 15-GC elektrot yüzeyi, ferrosen ve ferrisiyanür redoks probların elektron transferlerini GC elektrottan farklı olarak tamamen engellemiştir. Bu durum da yalın GC yüzeyin organik moleküller ile modifiye olduğunun bir göstergesidir. 10 ve 15 bileşiklerinin yalın GC elektrotta amin oksidasyon mekanizmasına göre verilen modifiye yüzey şekilleri Şekil 5.59'da verilmiştir.



Şekil 5.59. 10-GC ve 15-GC modifiye yüzeylerinin yapısı

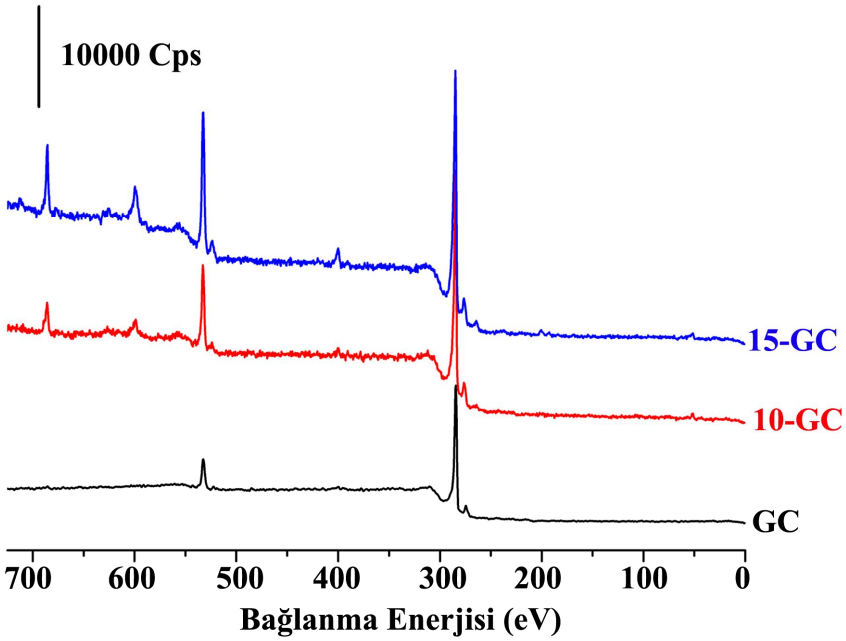
5.3.3.1Yüzeylerin XPS Yöntemi ile karakterizasyonu

10 ve **15** numaralı bileşiklerin GC elektrod yüzeyine ne şekilde bağlandığını anlayabilmek amacıyla yalın GC, 10-GC ve 15-GC elektrod yüzeylerinin XPS yöntemi ile karakterizasyonu yapılmıştır. Şekil 5.60'de yalın GC, 10-GC ve 15-GC elektrod yüzeylerinin XPS genel tarama spektrumları verilmiştir. Şekil 5.60'dan görüldügü üzere yalın GC, 10-GC ve 15-GC elektot yüzeylerinde 533,14 eV'da O_{1s} ve 285,29 eV'da C_{1s} pikleri gözlenmiştir. C_{1s} pikinin bütün yüzeylerde gözlenmesi beklenen bir durumdur ve bu pik için gözlenen bağlanma enerjisi literatürlerle uyum içindedir. (Nowak ve McCreery, 2004; Bekyarova ve ark., 2009). Yalın GC yüzeyinde beklenmeyen O_{1s} pikinin yüzey oksidasyonu (Jaramillo ve ark., 1999; Ray III ve McCreery, 1999) veya imalat esnasında GC yapısında bulunan oksijenden kaynaklandığı düşünülmektedir ve bu pik için gözlenen bağlanma enerjisi literatürlerle uyum içindedir (Montagne ve ark., 2009; Wagnera ve ark., 2003).

Modifiye edilen molekülün yapısı göz önüne alındığında 10-GC ve 15-GC elektrot yüzeylerinde O_{1s} pikinin gözlenmesi beklenen durumdur. **15** numaralı bileşikte oksijen sayısı **10** numaralı bileşiğe nazaran daha fazla olduğu için O_{1s} pikinin şiddetinde de bir artış gözlenmesi de beklentilerle uyumludur.

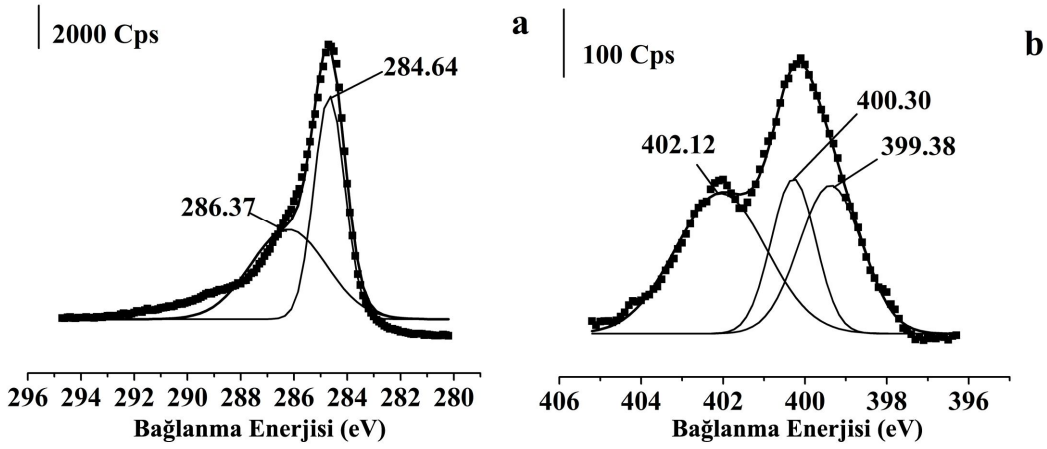
Elde edilen yüzeylerin XPS ile karakterizasyonunda en önemli piklerden biri de N_{1s} pikleridir. Şekil 5.60'da görülebileceği gibi sadece 10-GC ve 15-GC yüzeylerinde

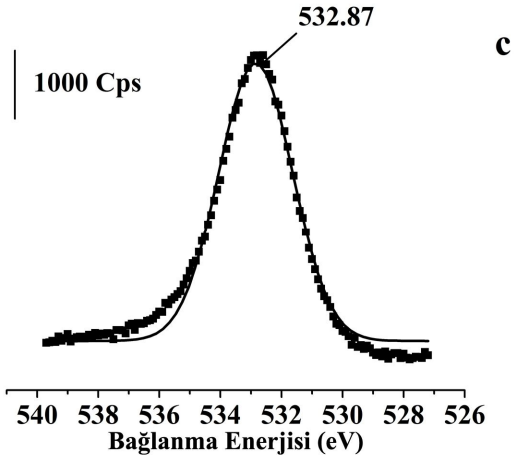
401,34 eV'ta N_{1s} piki gözlenmiştir. Bu sonuç da yalın GC elektrot yüzeyine azot atomu içeren **10** ve **15** numaralı bileşiklerin modifiye olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 5.60 10-GC ve 15-GC yüzeylerinin X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) spektrumları

Yüzeye modifiye olmuş organik moleküller hakkında daha geniş bilgi sahibi olmak için spektrumdaki O_{1s}, N_{1s} ve C_{1s} piklerinin kısmi bölge spektrumları alınmıştır. Bu pikler fit programı ile fit edildiğinde 10-GC elektrot yüzeyinde iki farklı kimyasal çevreye sahip karbon (Şekil 5.61.a), üç farklı kimyasal çevreye sahip azot (Şekil 5.61.b) ve tek çeşit oksijen (Şekil 5.61.c) atomlarının olduğu gözlenmiştir.



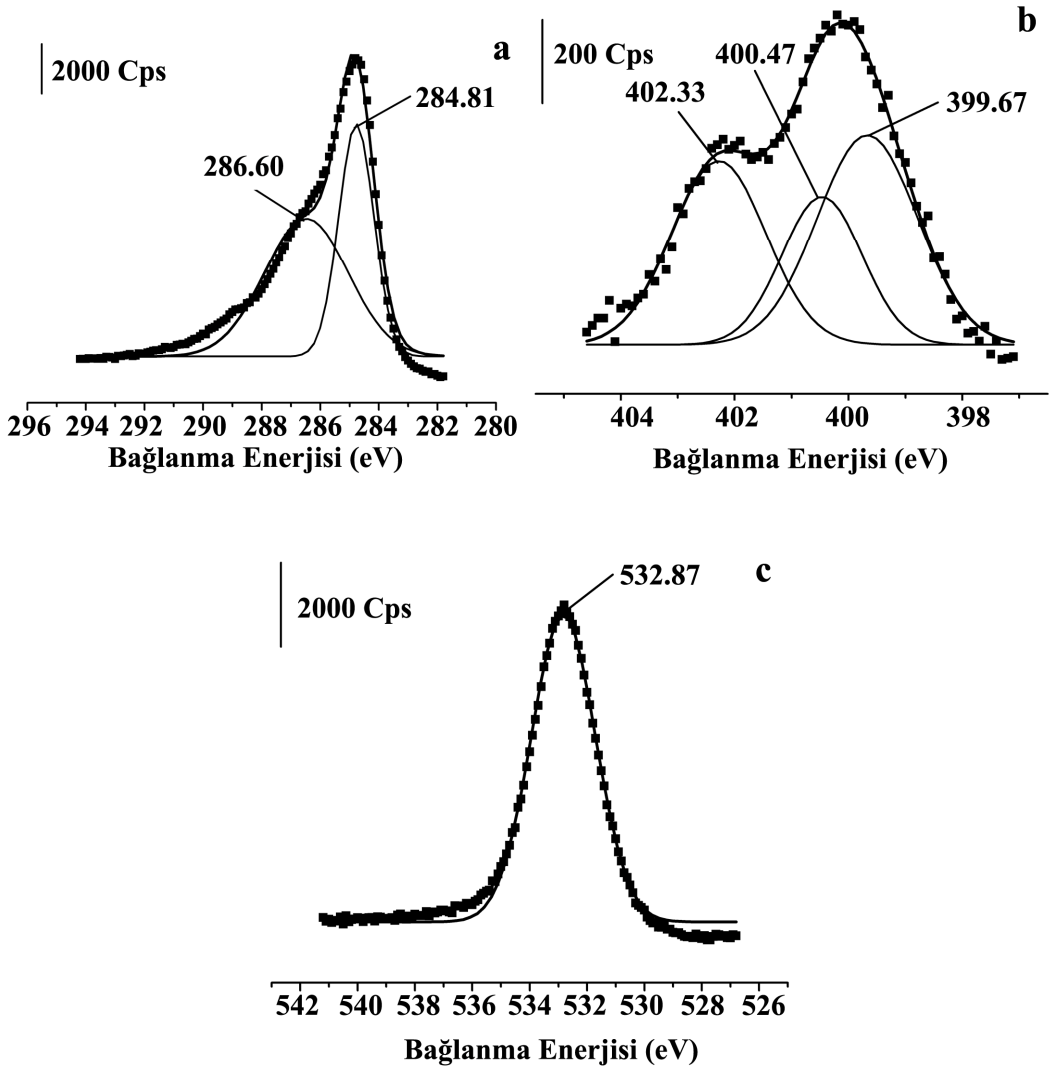


Şekil 5.61. 10-GC yüzeyindeki C1s , N1s ve O1s dar bölge spektrumları

Yüzeydeki karbon atomlarının bağlanma enerjileri 284,64 eV (–C–C– ve –C–H), 286,37 eV (–C–O– ve –C–N–) (Montagne ve ark., 2009) (Şekil 5.78.a) olarak belirlenmiştir. 10-GC elektrot yüzeyindeki azot atomlarının bağlanma enerjileri 399,38 eV, 400,30 eV; 402,12 eV olarak belirlenmiştir. Bağlanma enerjisi 399,38 eV olan pik azacrown eter yapısındaki azot atoma (CH_2–N–CH_2)'na (Montagne ve ark., 2009;Wang ve ark., 2007), bağlanma enerjisi 400,30 eV olan pik yalın GC elektrot yüzeyine kovalent bağla bağlanan azot atomuna (Yang ve ark., 2005; Uchiyama ve ark., 2007), bağlanma enerjisi 402,12 eV olan pik ise modifikasyon işlemi sırasında, destek elektrolit olarak kullanılan ve yüzeydeki oganik moleküller tarafından hapsedilen TBATFB yapısındaki kuvarterner azot atomuna aittir. 10-GC elektrot yüzeyinde 688 eV'ta gözlenen F_{1s} piki de bu öneriyi doğrulamaktadır (Matrab ve ark., 2006, Adenier ve ark., 2001).

Yüzeydeki oksijen atomlarına ait O_{1s} dar bölge spektrumu incelendiğinde bağlanma enerjisi 532,84 eV olan tek çeşit bir pik gözlenmektedir. Bu pik molekülün yapısındaki C–O–C grubundaki oksijen atomlarına aittir (Pang ve Bai, 2007). Bu sonuçta molekülün yapısı ve önerilen bağlanma şekli ile uyumludur.

15-GC yüzeyinin XPS dar bölge spektrumu alındığında ise 10-GC elektrot yüzeyindeki sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. 15-GC yüzeyininde de iki farklı kimyasal çevreye sahip karbon (Şekil 5.62.a) ve üç farklı kimyasal çevreye sahip azot (Şekil 5.62.b) ile tek çeşit oksijen (Şekil 5.62.c) atomlarının olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.62. 15-GC yüzeyindeki C_{1s} , N_{1s} ve O_{1s} dar bölge spektrumları

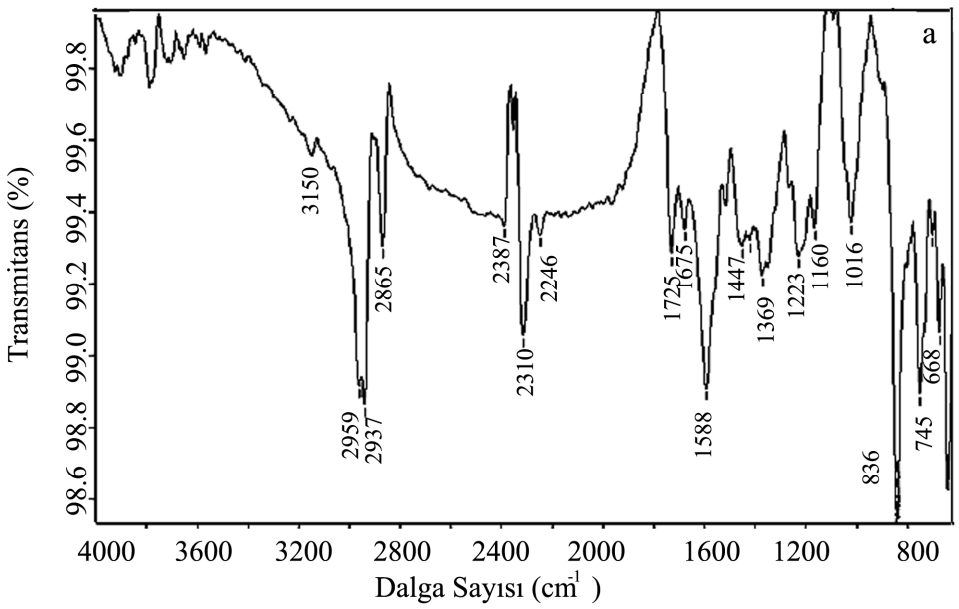
Yüzeydeki karbon atomlarının bağlanma enerjileri 284,81 eV (–C–C– ve –C–H), 286.60 eV (–C–O– ve –C–N–) (Şekil 5.62.a) olarak (Rodríguez Nieto ve ark., 2009). azot atomlarının bağlanma enerjileri ise 399,67 eV, 400,47 eV ve 402,33 eV olarak belirlenmiştir. Bağlanma enerjisi 399,67 eV olan pik azacrown eter yapısındaki azot atomuna (CH_2–N–CH_2) (George ve ark., 1996; Wang ve ark., 2007), bağlanma enerjisi 400,47 olan pik amin grubundaki azot atomuna (Liu ve ark., 2000) bağlanma enerjisi 402,33 eV olan pik ise modifikasyon işlemi sırasında, destek elektrolit olarak kullanılan ve yüzeydeki oganik moleküller tarafından hapsedilen TBATFB yapısındaki kuvarterner azot atomuna aittir. 15-GC elektrot yüzeyinde 688 eV'ta gözlenen F_{1s} piki de bu öneriyi doğrulamaktadır (Matrab ve ark., 2006; Adenier ve ark., 2001)

Yüzeydeki oksijen atomlarına ait O_{1s} dar bölge spektrumu incelendiğinde bağlanma enerjisi 532,87 eV olan tek çeşit bir pik gözlenmektedir. Bu pik molekülün

yapısındaki C–O–C grubundaki oksijen atomlarına aittir (Pang ve Bai ,2007). Bu sonuçta molekülün yapısı ve önerilen bağlanma şekli ile uyumludur.

5.3.3.2 Yüzeylerin RAIRS yöntemi ile karakterizasyonu

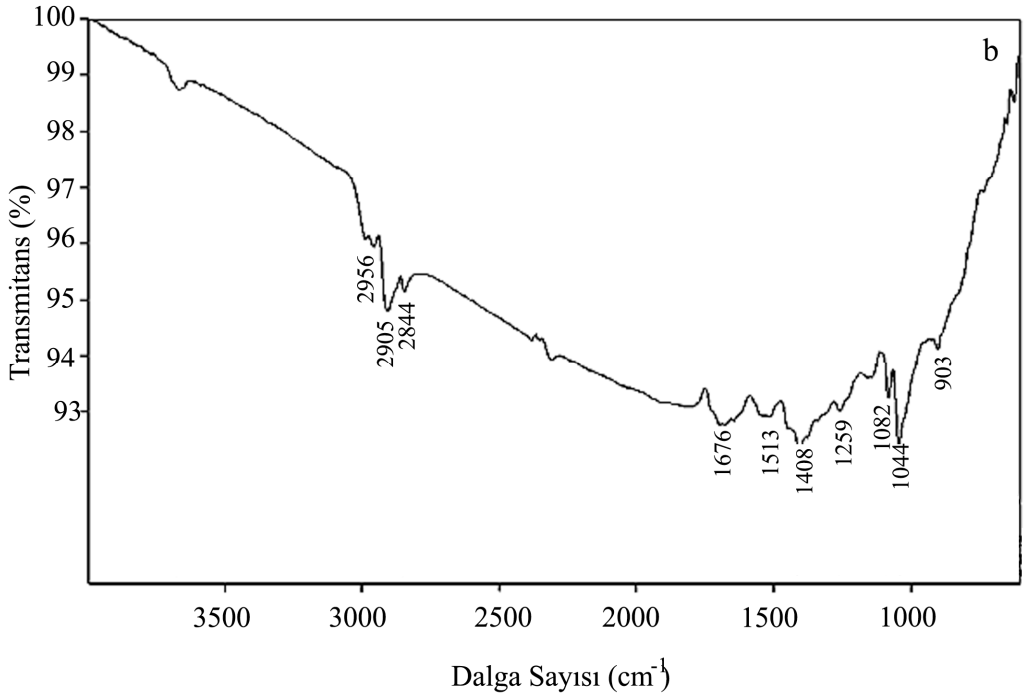
10-GC ve 15-GC modifiye yüzeylerin RAIRS spektrumları incelendiğinde (Şekil 5.63 ve 5.64) –NH grubuna ait 3400 cm^{-1}'de beklenen gerilme titreşim piki gözlenememiştir (Silverstein ve ark., 1998) fakat elde edilen spektrumlarda, yüzeylerdeki –NH grubunun varlığı 1675 cm^{-1} civarındaki N-H düzlem içi eğilme (Erdik 2007; Uchiyama ve ark., 2007) ve 1223 cm^{-1} (10-GC), 1259 cm^{-1} (15-GC'deki –NH grubuna ait –C–N– gerilme titreşimleri ile anlaşılmıştır. 3400 cm^{-1}'de olması gereken –N–H titresimlerine ait pikin gözlenememesinin sebebinin –N–H moleküllerinin yüzeyle yaptığı açı olduğu düşünülmüştür. Çünkü RAIRS, yüzeydeki gruplardan yüzeyle dik pozisyonda bulunanların yaptığı titreşimleri algılayabilir (Attard ve Barnes, 1998).



Şekil 5.63. 10-GC yüzeyinin RAIRS spektrumu

10-GC modifiye yüzeyin RAIRS spektrumunda (Şekil 5.63) 1588 cm^{-1}'de gözlenen pik aromatik –C=C– gerilmelerine aittir. Bileşikdeki, –C–O–C– bağlarına ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırası ile 1016 ve 836 cm^{-1}'de gözlenmektedir.

Ayrıca bileşikdeki, aromatik –CH– gerilmelerine ve alifatik –CH– gerilmelerine ait olan pikler sırasıyla 3150 ve 2959-2865 cm^{-1}'de gözlenmektedir.



Şekil 5.64. 15-GC yüzeyinin RAIRS spektrumu

15-GC modifiye yüzeyin RAIRS spektrumunda ise (Şekil 5.64) 1513 cm^{-1}'de gözlenen pik aromatik –C=C– gerilmelerine aittir. Bileşikdeki, –C–O–C– bağlarına ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırası ile 1044 ve 903 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca bileşikdeki, aromatik –CH– gerilmelerine ve alifatik –CH– gerilmelerine ait olan pikler sırasıyla 2956 ve 2905-2844 cm^{-1}'de gözlenmektedir.

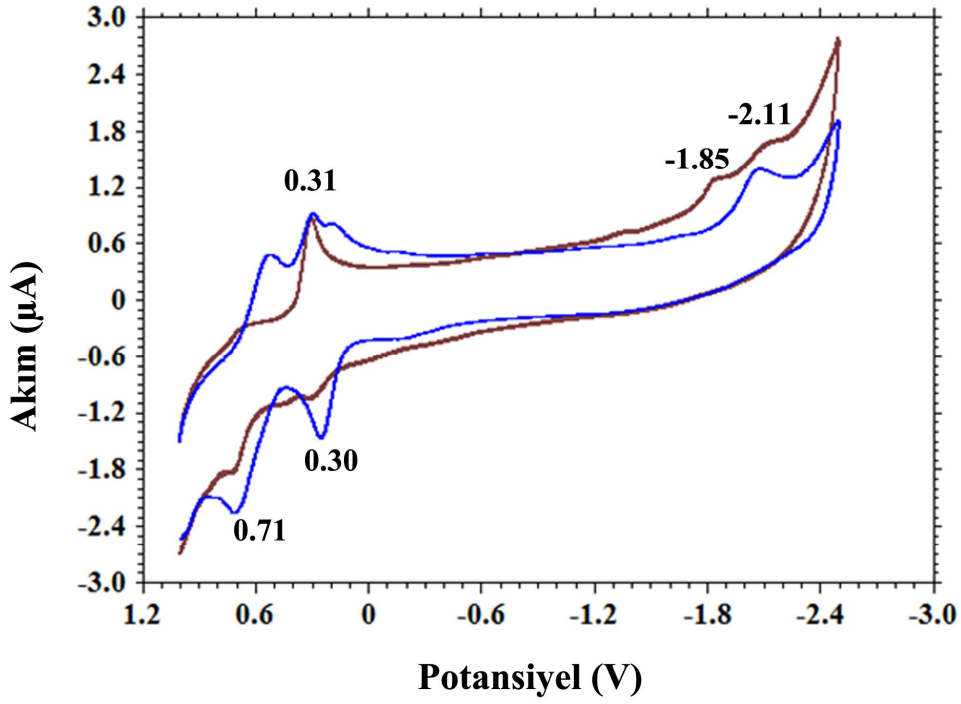
5.3.3.3. Elipsometri tekniği ile yüzey kalınlığının belirlenmesi

On CV çevrimi ile hazırlanan ve üç dakika sonikasyon islemine tabi tutulan 10-GC modifiye yüzeyinin kalınlığı; 10,5±1,1 nm, 15-GC modifiye yüzeyinin kalınlığı; 11,5±1,1 nm olarak bulunmuştur.

5.4. *vic*-Dioksim Ligandları ve Komplekslerinin Elektrokimyasal Çalışmaları

5.4.1. N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim ligandı ve Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) kompleksleri

Bu çalışmada N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim ligandının ve Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri CV tekniği ile destek elektrolit olarak 0,1 M TBATFB içeren DMSO çözeltisinde incelenmiştir. Bütün ölçümler oda koşullarında 10^{-3} M'lık çözeltiler ile 1 ile -2,5 V potansiyel aralığında ve 200 mVs^{-1} tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Liganda ait CV voltamoğramı Şekil 5.65'de verilmiştir.

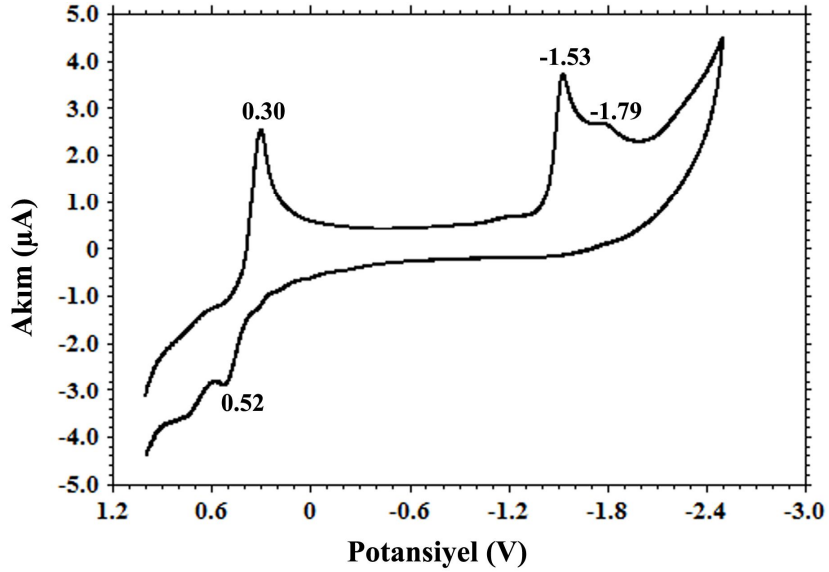


Şekil 5.65. 1,0.10^{-3} M N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 (mavi renk) ve *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim (siyah renk) bileşiklerinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camsı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı: 200 mV/s, $Ag/AgNO_3$ (0,01 M)'e karşı.

Şekil 5.65'de ki voltamoğramda siyah renkli voltamoğram *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim bileşiğine, mavi renkli voltamoğram N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 bileşiğine aittir. Ligandın voltamoğramında katodik yönde yapılan taramada üç adet indirgenme piki, iki adet de yükseltgenme piki gözlenmektedir. 0,31, 0,30 ve 0,71 V'ta gözlenen piklerin N-(4-aminofenil)aza-15-

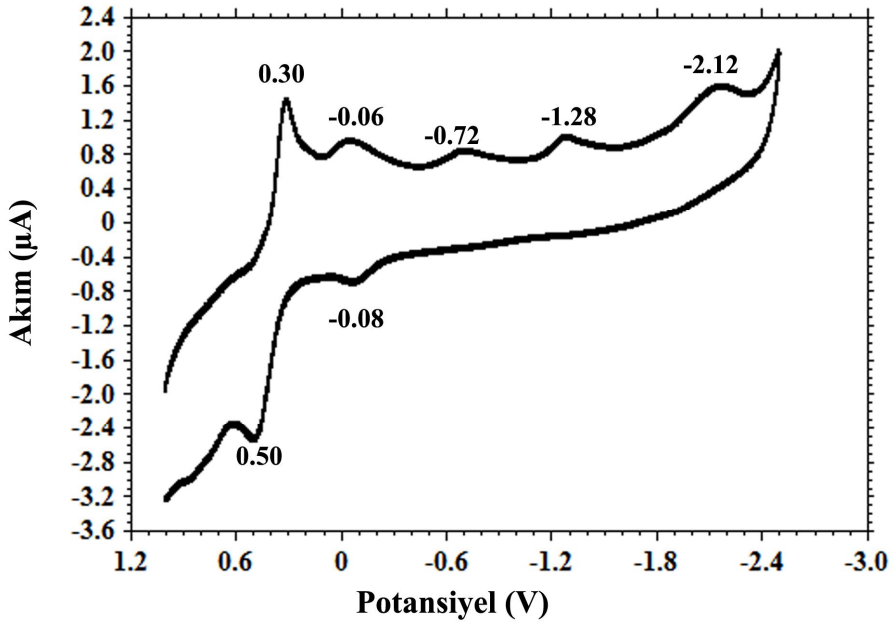
crown-5 yapısından ileri geldiği çakıştırılmış voltamoğramdan görülmektedir. 1,85 ve -2,11 V 'daki tersinmez katodik piklerin ligandın yapısındaki –C=N– bağlarının indirgenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Oksimlerin indirgenmesinde ilk basamakta ketimin oluştuğu daha sonra amine dönüştüğü yönünde literatürler mevcuttur (Lund 1964; Chattopadhyay ve ark., 1997). Oksim yapısındaki –C=N– bağlarının indirgenme potansiyelinin bu kadar negatif bölgede olması literatürlerde çözücü etkisi ve elektron verici grupların polarizasyon etkisi ile açıklanmaktadır. DMSO, DMF gibi polaritesi yüksek olan çözücüler oksim yapısındaki hidroksil grubunun polarizasyonuna neden olarak, ligandtaki negatif yük yoğunluğunu arttırırlar, bu durumda oksim yapısındaki –C=N– bağının daha negatif bölgede indirgenmesine neden olur. Fakat polar ve zayıf hidrojen bağı yapan CH_3CN gibi yada polar ve hiç hidrojen bağı yapmayan CH_2Cl_2 gibi çözücülerde oksim yapısındaki hidroksil grubunun polarizasyonu önemli değildir, dolayısıyla oksim grubu iyonlaşmadan kalır. İyonize olmamış/polarlanmamış bu ligandtaki elekton çekme gücündeki artış oksim grubunun indirgenme potansiyelini daha pozitif değerlere kaydırır (Bakır 1999).

Şekil 5.66'da **NiL_1** bileşiğinin CV voltamoğramı verilmiştir. -1,53 V'daki tersinmez katodik pikin Ni(II)/Ni(I) indirgenmesine ait olduğu (Kılıç ve ark., 2009; Yari ve Bagheri, 2009), -1,79 V'daki pikin ise oksim yapısındaki –C=N– bağının indirgenmesine ait olduğu belirlenmiştir. –C=N– bağının tek basamakta da indirgenebileceği ile ilgili literatürler mevcuttur (Kılıç ve ark., 2008; Özer ve ark., 2008).



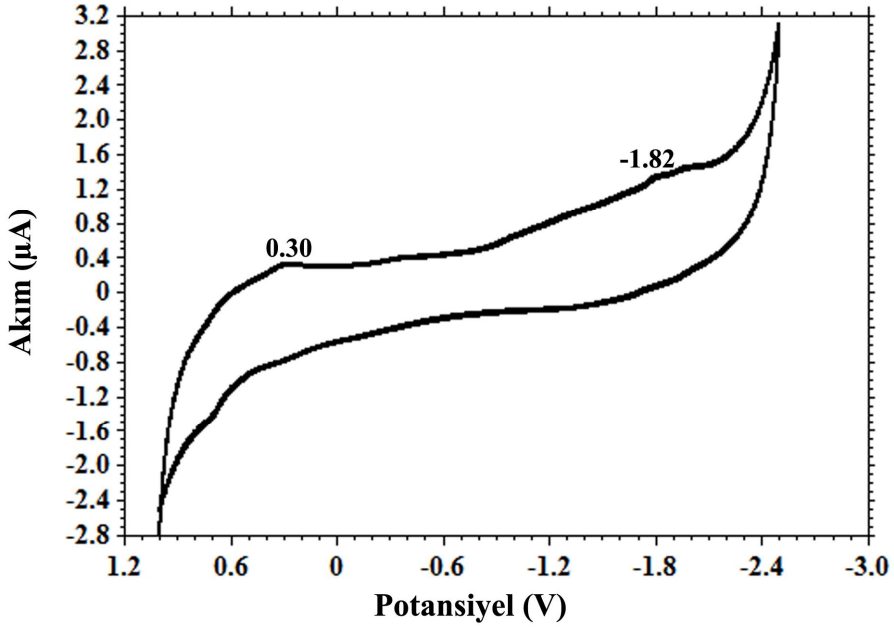
Şekil 5.66. 1,0.10^{-3} M *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Ni(II) kompleksinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camsı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı: 200 mV/s, $Ag/AgNO_3$ (0,01 M)'e karşı.

Şekil 5.67'de **CuL_1** bileşiğinin CV voltamoğramı verilmiştir. -0.06 V'da gözlenen pikin Cu(II)/Cu(I), -0.72 V'da gözlenen pikin Cu(I)/Cu(0), -0.08 V'da gözlenen pikin Cu(0)/Cu(I)yükseltgenmesine (Chandra ve ark., 2005; Kasumov ve ark., 2005) ve -1,28 V ile -2,12 V'da gözlenen tersinmez piklerin –C=N– grubunun indirgenmesine ait olduğu belirlenmiştir (Lund 1964; Chattopadhyay ve ark., 1997).



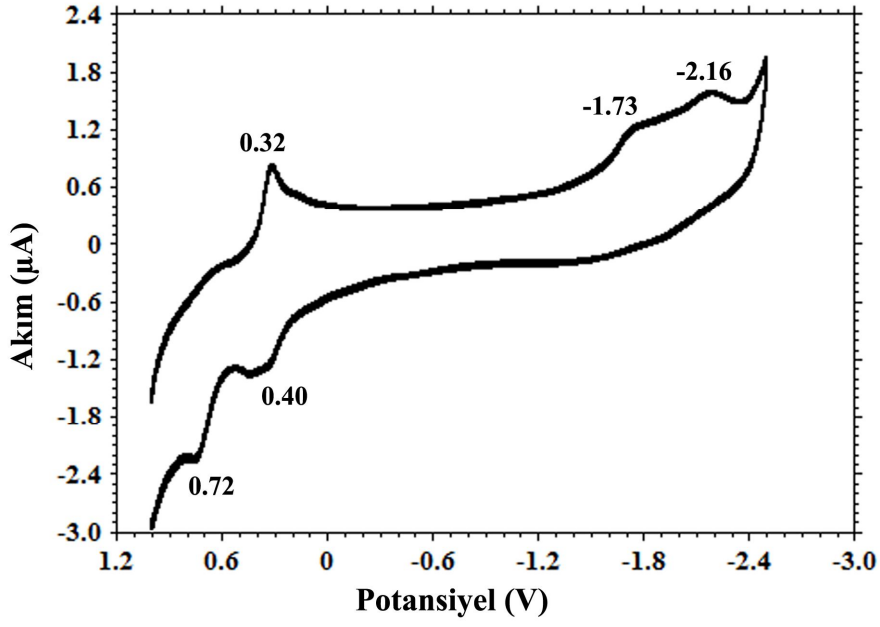
Şekil 5.67. $1{,}0\times10^{-3}$ M *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Cu(II) kompleksinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camsı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı: 200 mV/s, $Ag/AgNO_3$ (0,01 M)'e karşı.

Şekil 5.68'de **CuL_1** bileşiğinin CV voltamogramı verilmiştir. Voltamogramda -1.85 V'da gözlenen pik Co(II)/Co(I) indirgenmesine aittir (Franco ve ark., 2000). Çünkü *vic*-dioksim komplekslerinde metal merkezli indirgenmeler genellikle –C=N– bağının indirgenmesine nazaran daha pozitif potansiyellerde meydana gelir (Taş ve ark., 2004; Kandaz ve ark., 2002). Kobalt kompleksinin CV voltamoğramında oksim gruplarının indirgenmesine ait herhangi bir pik gözlenememiştir. Bu durum ise azacrown eter gruplarının ve çözücü olarak şeçilen DMSO'in –C=N– bağını polarizleyerek indirgenmesini zorlaştırması dolayısıyla indirgenmesinin çalışılan aralık dışında meydana gelmesiyle açıklanabilir. Ftalosiyanin grubu içeren metal komplekslerinde de benzer durumlar gözlenmiştir (Arslan ve Yılmaz, 2007).



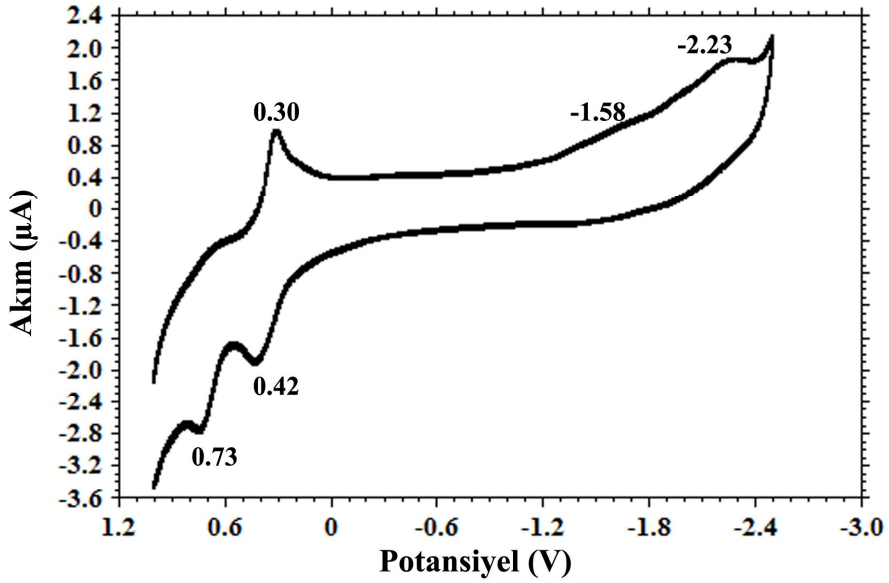
Şekil 5.68. $1{,}0\times10^{-3}$ M *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Co(II) kompleksinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camsı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı: 200 mV/s, $Ag/AgNO_3$ (0,01 M)'e karşı.

Şekil 5.69'da **CdL_1**bileşiğinin CV voltamogramı verilmiştir. Voltamoğramda -1.73 V'da gözlenen pik Cd(II)/Cd(I) indirgenmesine (Mamun ve ark., 2010), -2,16 V'da ki pik ise oksim yapısındaki –C=N– gruplarının indirgenmesine aittir (Kılıç ve ark. 2006).



Şekil 5.69. $1{,}0\times10^{-3}$ M *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Cd(II) kompleksinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camsı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı: 200 mV/s, $Ag/AgNO_3$ (0,01 M)'e karşı.

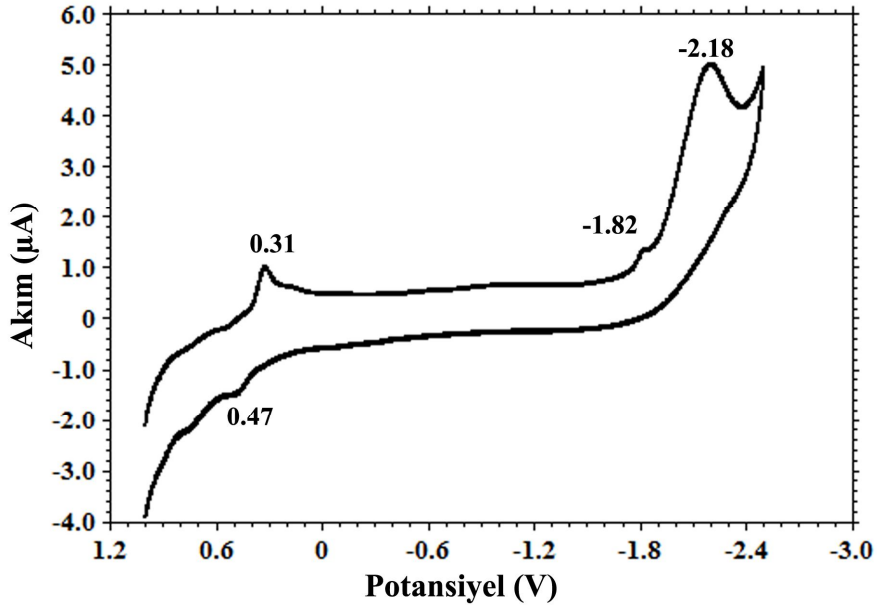
Şekil 5.70'de **ZnL_1** bileşiğinin CV voltamoğramı verilmiştir. Voltamoğramda -1.58 V'da gözlenen pik, Zn(II)/Zn(I) indirgenmesine (Palacio ve ark., 2002), -2,23 V'da ki pik ise oksim yapısındaki –C=N– gruplarının indirgenmesine aittir (Kandaz ve ark., 2002).



Şekil 5.70. $1{,}0\times10^{-3}$ M *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 glioksim Zn(II) kompleksinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camsı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı: 200 mV/s, $Ag/AgNO_3$ (0,01 M)'e karşı.

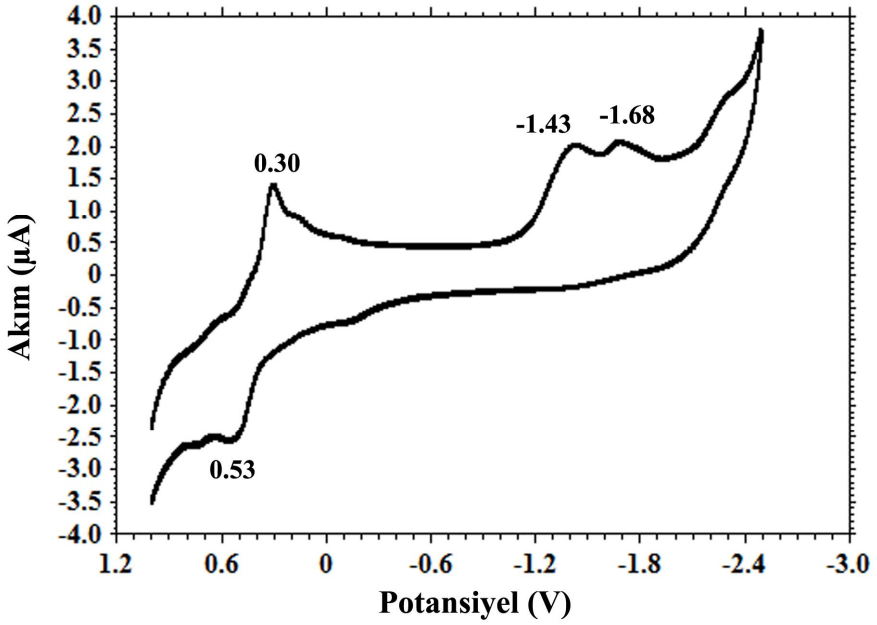
5.4.2. *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenil glioksim ligandı ve Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) kompleksleri

Bu çalışmada *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenil glioksim Ligandı ve Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile destek elektrolit olarak 0,1 M TBATFB içeren DMSO çözeltisinde incelenmiştir. Bütün ölçümler oda koşullarında 10^{-3} M'lık çözeltiler ile 1 ile -2,5 V potansiyel aralığında ve 200 mVs^{-1} tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Liganda ait CV voltamogramı Şekil 5.71'de verilmiştir. Voltamogramda 1,82 ve -2,18 V 'taki tersinmez katodik piklerin ligandın yapısındaki oksim gruplarının indirgenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Oksimlerin indirgenmesinde ilk basamakta ketimin oluşumu, ikinci basamakta amin oluşumu gözlenmektedir (Lund 1964). 0,31 V 'daki katodik pikin ve 0,47'deki anodik piklerin ise bölüm 5.4.1'de açıklanan nedenlerden dolayı "N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5" bileşiğine ait olduğu belirlenmiştir.



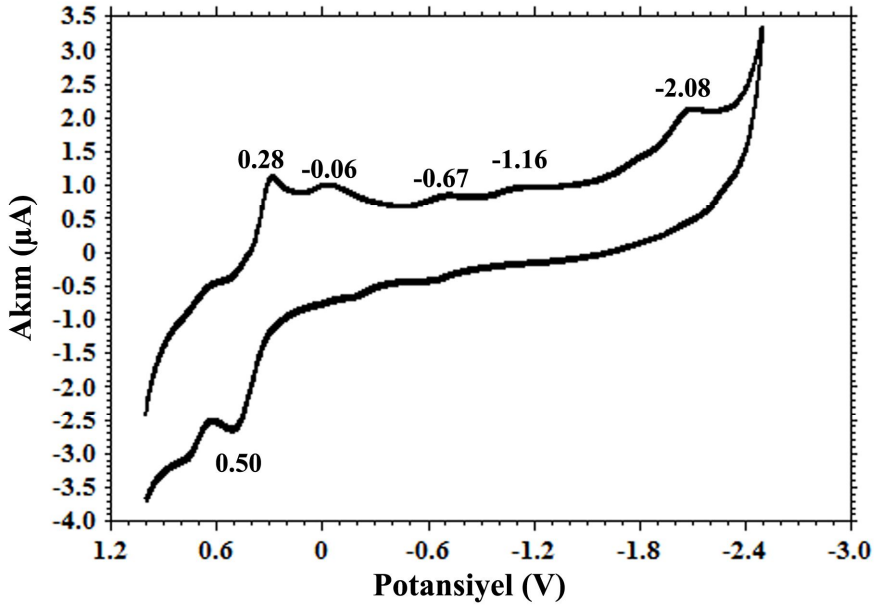
Şekil 5.71. $1{,}0\times10^{-3}$ M *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5fenilglioksim bileşiğinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camsı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı: 200 mV/s, $Ag/AgNO_3$ (0,01 M)'e karşı.

Şekil 5.72'de **NiL_2** bileşiğinin CV voltamogramı verilmiştir. -1,43 V'daki tersinmez katodik pikin Ni(II)/Ni(I) indirgenmesine ait olduğu (Jee ve ark., 2004; Pandiyan ve ark., 2003) -1,68 V'da ki pikin ise oksim yapısındaki –C=N– bağının indirgenmesine ait olduğu belirlenmiştir (Çamur ve ark., 2007).



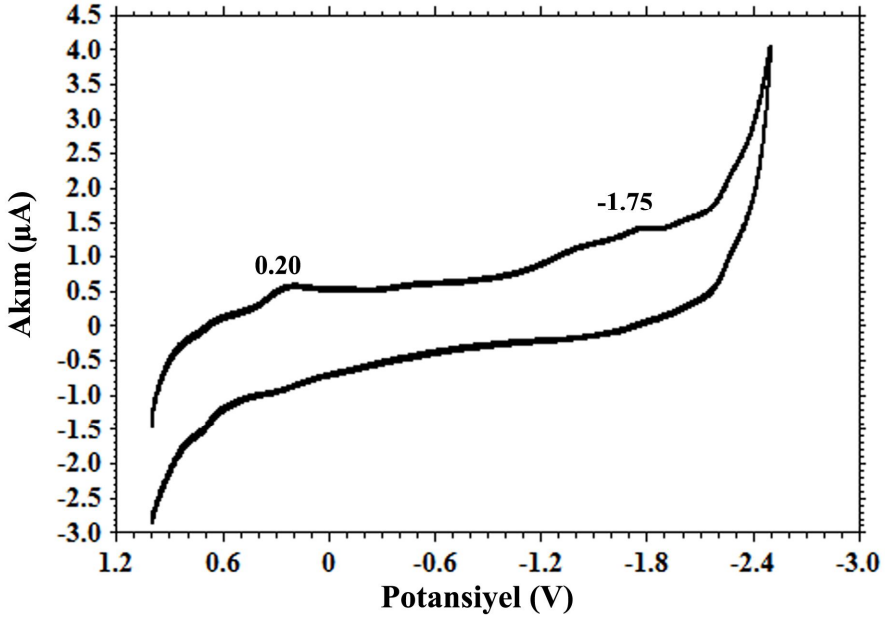
Şekil 5.72. $1{,}0\times10^{-3}$ M *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Ni(II) kompleksinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camsı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı: 200 mV/s, $Ag/AgNO_3$ (0,01 M)'e karşı.

Şekil 5.73'de **CuL_2** bileşiğinin CV voltamoğramı verilmiştir. -0,06 V'da gözlenen pikin Cu(II)/Cu(I), -0,67 V'da gözlenen pikin Cu(I)/Cu(0), (Chikate ve ark., 2005) ve -1,16 V ile -2,08 V'da gözlenen tersinmez piklerin –C=N– grubunun indirgenmesine ait olduğu belirlenmiştir (Lund 1964; Chattopadhyay ve ark., 1997).



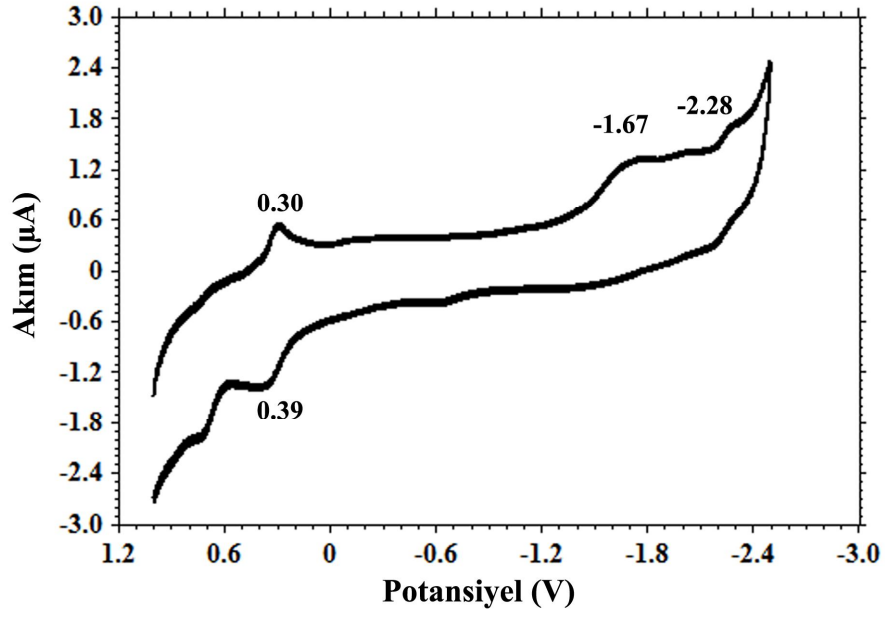
Şekil 5.73. $1,0\times10^{-3}$ M *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Cu(II) kompleksinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camsı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı: 200 mV/s, $Ag/AgNO_3$ (0,01 M)'e karşı.

Şekil 5.74'de **CoL_2** bileşiğinin CV voltamoğramı verilmiştir. Voltamoğramda -1.75 V'da gözlenen pik Co(II)/Co(I) indirgenmesine aittir (Lance ve ark., 1990). Kobalt kompleksinin CV voltamoğramında oksim gruplarının indirgenmesine ait herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bu durum ise azacrown eter gruplarının ve çözücü olarak şeçilen DMSO'in –C=N– bağını polarizleyerek indirgenmesini zorlaştırması, indirgenmesinin çalışılan aralık dışında meydana gelmesiyle açıklanabilir (Bakır 1999).



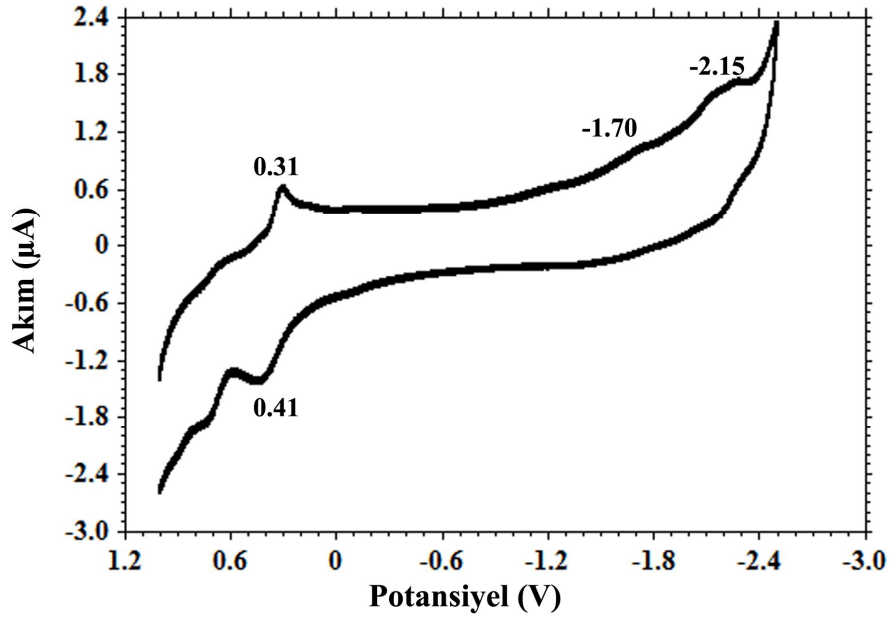
Şekil 5.74. $1{,}0\times10^{-3}$ M *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Co(II) kompleksinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camsı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı: 200 mV/s, $Ag/AgNO_3$ (0,01 M)'e karşı.

Şekil 5.75'de **CdL_2** bileşiğinin CV voltamoğramı verilmiştir. Voltamoğramda Cd(II)/Cd(I) indirgenmesine ait -1,67 V'da (Mamun ve ark., 2010), oksim yapısındaki –C=N– gruplarınının indirgenmesine ait-2,28 V'da pik gözlenmiştir (Kandaz ve ark., 2002).



Şekil 5.75. $1{,}0\times10^{-3}$ M *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Cd(II) kompleksinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camsı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı: 200 mV/s, $Ag/AgNO_3$ (0,01 M)'e karşı.

Şekil 5.76'da **ZnL_2** bileşiğinin CV voltamoğramı verilmiştir. Voltamoğramda Zn(II)/Zn(I) indirgenmesine ait olan pik -1.70 V'da gözlenirken (Palacio ve ark., 2002), –C=N– gruplarının indirgenmesine ait olan pik ise -2,15 V'da gözlenmiştir (Çamur ve ark., 2007).



Şekil 5.76. $1{,}0\times10^{-3}$ M *anti*-N-(4-aminofenil)aza-15-crown-5 fenilglioksim Zn(II) kompleksinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camsı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı: 200 mV/s, $Ag/AgNO_3$ (0,01 M)'e karşı.

KAYNAKLAR

Adenier, A., Bernard, M.C., Chehimi, M.M., Deliry,E.C., Desbat, B., Fagebaume, O., Pinson, J., Podvorica, F., 2001, Covalent modification of iron surfaces by electrochemical reduction of aryldiazonium salts, *Journal of the American Chemical Society*, 123, 4541-4549.

Adenier, A., Chehimi, M.M., Gallardo, I., Pinson, J., Vila, N., 2004, Electrochemical oxidation of aliphatic amines and their attachment to carbon and metal surfaces, Langmuir, 20, 8243-8253.

Akiba, K., Freisher, H., 1982, The role of the solvent in equilibrum and kinetic aspect of metal chelate extractions, *Analytica Chimica Acta*, 136, 329-337.

Allongue, P., Delamar, M., Desbat, B., Fagebaume, O., Hitmi, R., Pinson, J Savéant, J.M., 1997, Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts, *Journal of American Chemical Society*, 119, 201-207.

Amatore, C., Saveant, J.M., Tessier, D., 1983, Charge transfer at partially blocked surfaces: A model for the case of microscopic active and inactive sites, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 147, 39-51.

Arslan, S., Yilmaz, İ., 2007, A new water-soluble metal-free phthalocyanine substituted with naphthoxy-4-sulfonic acid sodium salt. Synthesis, aggregation, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry, *Polyhedron* 26, 2387–2394.

Attard, G., Barnes, C., 1998, Surfaces, *Oxford Chemistry Primers*, Oxford Science Publications.

Bakır, M., 1999, Electrochemical properties of the first Re(I)–carbonyl compound of di-2-pyridyl ketone.oxime (dpk.oxime), fac-Re(CO)$_3$(dpk.oxime)Cl, in non-aqueous media, *Journal of Electroanalytical Chemistry*,466, 60-66.

Bard A. J., 1994, Integrated chemical systems: A chemical approach to nanotechnology, *Wiley-Interscience*, New York.

Beer, P.D., Blackburn, T.C., McAleer, J.F., Sikanyikat, H.,1990, Redox-responsive crown ethers containing a conjugated link between the ferrocene moiety and a benzo crown ether, *Inorganic Chemistry*, 29, 378-381.

Beer, P.D., Kocian, O., Mortimer, R.J., Ridgway, C., Stradiotto, N.R., 1996, Electrochemical polymerisation studies of aza-15-crown-5 vinyl-2,2'-bipyridine ruthenium(II) complexes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 408, 61-66.

Bekyarova, E., Itkis, M.E., Ramesh, P., Berger, C., Sprinkle, M., Heer, W.A., Haddon, R.C., 2009, Chemical modification of epitaxial graphene: spontaneous grafting of aryl groups, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 1336-1337.

Bıyıklıoğlu, Z., Ertem, B., Karslıoğlu, S., 2007, Synthesis and characterization of novel (E,E)-dioxime and its mono- and polynuclear metal complexes containing azacrown moieties, *Transition Metal Chemistry*, 32, 591-596.

Bilgin A., Ertem B., Dinç, F.A., Gök, Y., Karslıoğlu,S., 2006, Synthesis, characterization and extraction studies of a new *vic*-dioxime and its complexes containing bis(diazacrown ether) moieties, *Polyhedron*, 25, 3165–3172.

Bordwell, F.G., Ji, G.Z., 1992, Equilibrium acidities and homolytic bonds dissociation energies of the H-O bonds in oximes and amidoximes, *Journal of Organic Chemistry*, 57, 3019-3034.

Boukerma, K., Chehimi, M.M., Pinson, J., Blomfield, C., 2003, X-ray photoelectron spectroscopy evidence for the covalent bond between an iron surface and aryl groups attached by the electrochemical reduction of diazonium salts, *Langmuir*, 19 (15), 6333-6335.

Bradshaw, J.S., Krakowiak, K.E., Lindh, G.C., Izatt, R.M., 1987 Synthesis of macrocyclic acetals containing lipophilic substituents, *Tetrahedron*, 43, 19, 4271-4276.

Britzinger, H., Titzmann, R., 1952, Notiz über einige halogenierte aliphatische oxime ,*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 85, 345-349.

Calligaro, M., 1983, Solvent extraction of copper(II), nickel(II), cobalt(II), zinc(II) and iron(III) by high molecular weight hydroxyoximes, *Polyhedron*, 2 (11), 1189-1193.

Canpolat, E., Kaya, M., 2002, Synthesis and characterization of Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes of a new *vic*-dioxime ligand, *Journal of Coordination Chemistry*, 55, 1419-1426.

Chakravorty, A. 1974. *Coordination Chemistry Reviews*. 13, 1.

Chandra, S., Gupta, L.K., Sangeetika, 2005, Spectroscopic, cyclic voltammetric and biological studies of transition metal complexes with mixed nitrogen–sulphur (NS) donor macrocyclic ligand derived from thiosemicarbazide, *Spectrochimica Acta Part A*, 62, 453–460.

Chattopadhyay, S.K., Chattopadhyay, D., Banerjee,T., Reiko Kuroda, R., Ghosh, S., 1997, Studies of nickel(II) complexes of 3-hydroxyiminobutanone thiosemicarbazone and 3-hydroxyiminobutanone (4-phenylthiosemicarbazone) crystal structure of bis(3-hydroxyiminobutanone (4-phenyl thiosemicarbazone) nickel(II) nitrate, monohydrate, $[Ni(C_{II}H_{14}N_4OS)_2]$ $(NO_3)_2{\cdot}H_2O$, *Polyhedron*, 16, 1925-1930.

Chebun'kova, A.V., Gromov, S.P., Strokach, Y.P., Valova, T.M., Alfimov, M.V., 2005, Investigation of the azacrown-ether substituted naphtopyranes, Molecular Crystals and Liquit Crystals, 430, 67–73.

Chen, C.T., Huang, W.P., 2002, A highly selective fluorescent chemosensor for lead ions, *Journal of American Chemical Society*, 124, 6246-6247.

Chikate, R.C., Belapure, A.R., Padhye, S.B., West, D.X., 2005, Transition metal quinone–thiosemicarbazone complexes 1: Evaluation of EPR covalency parameters and redox properties of pseudo-square-planar copper(II)–naphthoquinone thiosemicarbazones, *Polyhedron*, 24, 889-899.

Costero, A.M., Sanchis, J., Peransi, S., Gil, S., Sanza, V., Domenechb, A., 2004, Bis(crown ethers) derived from biphenyl: extraction and electrochemical properties, *Tetrahedron* 60, 4683–4691.

Cragg, P.J., 2005, A practical guide to supramolecular chemistry, *John Wiley and Sons,* , New York, 9-34.

Cruickshank, A.C., Tan, E.S.Q., Brooksby, P.A., Downard, A.J., 2007, Are redox probes a useful indicator of film stability? An electrochemical, AFM and XPS study of electrografted amine films on carbon, *Electrochemistry Communications*, 9, 1456–1462.

Çamur, M., Bulut, M., Özkaya, A.R., Kandaz, M., Yaylı, N., 2007, Coumarin-derivatized fluorescent *vic*-dioxime-type ligand and its complexes; the preparation, spectroscopy, and electrochemistry, *Transition Metal Chemistry*, 32, 642–648.

Delavaux-Nicot, B., Maynadié, J., Lavabre, D., Fery-Forgues, S., 2007, Ca^{2+} vs. Ba^{2+} electrochemical detection by two disubstituted ferrocenyl chalcone chemosensors. Study of the ligand–metal interactions in CH_3CN, *Journal of Organometallic Chemistry*, 692, 874–886.

Demetgül, C., Serin, S., 2008, Synthesis and characterization of a new *vic*-dioxime derivative of chitosan and its transition metal complexes, *Carbohydrate Polymers* 72, 506-512.

Dix, J.P., Vögtle, F., 1978, Ion-selective crown ether dyes, *Angewandte Chemie International Edition*, 17 (11), 857-859.

Dix, J.P., Vögtle, F., 1980, Ionenselektive farbstoffkronenether, *Chemische. Berichte* 113, 457-470.

Downard, A.J, 2000, Electrochemically assisted covalent modification of carbon electrodes, *Electroanalysis*, 12(14), 1085-1096.

Downard, A.J., Prince, M.J., 2001, Barrier properties of organic monolayers on glassy carbon electrodes, *Langmuir*, 17, 5581-5586.

Downard, A.J., Tan, E.S.Q., Yu, S.S.C., 2006, Controlled assembly of gold nanoparticles on carbon surfaces, *New Journal of Chemistry*, 30, 1283–1288.

Dutta, G., Kumar, K., Gupta, B.D., 2009, Cobaloximes with bis(thiophenyl)glyoxime: synthesis and structure-property selationship study, *Organometallics,* 28, 3485–3491.

Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T., İhsanoğlu, E., 1987, Denel Organik Kimya, *Ankara Üniversitesi Yayınları*, Ankara.

Erdik, E. 2007, Organik kimyada spekroskopik yöntemler, *Gazi Kitapevi*, 530, Ankara.

Ertaş, M., Koray, R., Bekaroğlu, Ö., 1987, A novel dithioferrocenophone with a *vic* dioxime moiethy in the Bridging Chain *Journal of Organometallic Chemistry*, 319, 197-199.

Farias, P.A.M., Bastos, M.B.R., 2009, Electrochemical behavior of copper(II) salen in aqueous phosphate buffer at the mercury electrode, *International Journal of Electrochemical Science*, 4, 458 – 470.

Franco, E., López-Torres, E., Mendiola, M.A., Sevilla, M.T., 2000, Synthesis, spectroscopic and cyclic voltammetry studies of copper(II) complexes with open chain, cyclic and a new macrocyclic thiosemicarbazones, *Polyhedron*, 19, 441-451.

Ganjali, M.R., Norouzi, P., Rezapour, M., Faridbod, F., Pourjavid, M.R., Sensors, 2006, *Supramolecular Based Membrane Sensors*,6, 1018-1086.

Geneste, F., Moinet, C., 2006, Electrocatalytic oxidation of alcohols by a $[Ru(tpy)(phen)(OH_2)]^{2+}$-modified electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry,* 594, 105-110.

George, I., Viel, P., Bureau, C., Suski, J., Lecayon, G., 1996, Study of the silicon/γ-APS/pyralin assembly interfaces by X-ray photoelectron spectroscopy, *Surface and Interface analysis*, 24, 774-780.

Gierczyka, B., Leskaa, B., Nowak-Wydraa, B., Schroedera, G., Wojciechowskia, G., Bartlb, F., Brzezinski, B., 2000, ^{15}N NMR and FTIR studies of 2,4-dinitroanilines and their salt, *Journal of Molecular Structure*, 524, 217-225.

Gök, Y., 1981. Yeni α-Dioksimlerin sentezleri, geometrik izomerleri ve bazı metallerle kompleks formasyonlarının incelenmesi, Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi*, Trabzon.

Gök, Y., Bekaroğlu, Ö., 1981, The synthesis and complex formation of stereoisomers of some new α-Dioximes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal–Organic and Nano Metal Chemistry*, 11, 621-631.

Gökmeşe, E., Gökmeşe, F., Solak, A.O., Bilge, S., Kılıç, Z., 2005, Electrochemical behavior of a crown type polyether: 2,5,8 trioxa-16,20 diazatricyclo[20.4.0.09,14] hexacosa-9,11,13,15,20,22,24,26-octaene, *Electroanalysis*, 17, 2026-2032.

Gromov, S.P., Dmitrieva, S.N., Churakova, M.V., 2005, Phenylaza and benzoazacrown compounds with a nitrogen atom conjugated with a benzene ring, *Russian Chemical Reviews*, 74 (5), 461-488.

Grundmann, C., Minş, V., Dean, J. M., Frommeld, H.D., 1965, Dicyan-di-N-Oxyd. *Annalen der Chemie*, 687, 191.

Gunnlaugssona, T., Nieuwenhuyzenb, M., Richarda, L., Thossa, V., 2001, A novel optically based chemosensor for the detection of blood Na^+, *Tetrahedron Letters* 42(28), 4725-4728.

Gunnlaugsson, T., Nimal Gunaratne, H.Q., Nieuwenhuyzen, M., Leonard, J.P., 2002, Synthesis of functionalised macrocyclic compounds as Na^+ and K^+ receptors: a mild and high yielding nitration in water of mono and bis 2-methoxyaniline functionalised crown ethers, *Journal of Chemical Society Perkin Transaction,* 1, 1954-1962.

Gupta, B.D., Yamuna, R., Mandal, D., 2006, Cobaloximes with mixed dioximes of glyoxime and diphenylglyoxime: synthesis, characterization, CV, X-ray studies, and crystal packing, *Organometallics*, 25, 706-714.

Gürsoy, S., Koçak, M., Cihan, A., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., 2000, Synthesis and complexation of a novel soluble *vic*-dioxime with hydroxyethyl pendant arms, *Transition Metal Chemistry*, 25, 474-477.

Hüseyinzade, A., İrez, G., 1990, Bazı aminoglioksimlerin K_a Sabitlerinin Tayini, *Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, Konya, 10, 16.

Huarui H, H., Mortellaro, M.A., Leiner, M.J.P., Young, S.T., Fraatz, R.J., Tusa, J.K., 2003, A fluorescent chemosensor for sodium based on photoinduced electron transfer, *Anal*ytical *Chem*istry,75 (3), 549–555.

Ijeri, V.S., Srivastava, A.K., 2001, Voltammetric determination of lead at chemically modified electrodes based on crown ethers, *Analytical. Science,* 17, 605-608.

İrez, G., Bekaroğlu, Ö., 1983, The synthesis and complex formation of some new substituted amino and diaminoglyoxime, *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano Metal Chemistry*, 13(6), 781.

İsbir, A.A., Solak, A.O., Üstündağ, Z., Bilge, S., Natsagdorj, A., Kılıç, E., Kılıç,Z., 2005, The electrochemical behavior of some podands at a benzo[c]cinnoline modified glassy carbon electrode, *Analytica Chimica Acta*, 547, 59–63.

İsbir, Turan, A.A, Üstündağ, Z., Solak, A.O., Kılıç, E., Avseven, A., 2009, Electrochemical and spectroscopic characterization of a benzo[c]cinnoline electrografted platinum surface, *Thin Solid Films*, 517, 2871-2877.

Jaramillo, A., Spurlock, L.D., Young, V. and Brajter-Toth, A., 1999, XPS characterization of nanosized overoxidized polypyrrole films on graphite electrodes**,** *Analyst*, 124, 1215-1221.

Jee, J.E., Chang, M.C., Kwak, C.H., 2004, Binding property and redox behaviour of nickel(II) macrocyclic complex containing crown ether toward alkaline earth metal ions, *Inorganic Chemistry Communications,* 7, 614–617.

Jin, G.P., Lin, X.Q., Ding, Y.F., 2006, Glassy carbon electrodes modified with mixed covalent monolayers of choline, glycine, and glutamic acid for the determination of phenolic compounds, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10, 987-994.

Kandaz, M., Çoruhlu, S.Z., Yılmaz, İ., Özkaya, A.R., 2002, A novel (E,E)-dioxime and its mono-, di- and trinuclear complexes bearing tetradentate octyl sulfanyl phenylamino substituents. Synthesis, characterization and electrochemical properties of its transition metal complexes, *Transition Metal Chemistry*, 27, 873-888.

Kandaz, M., Koca, A., Özkaya, A.R., 2004, A new redox-active multisite ligand: synthesis, spectroscopy and electrochemistry of its mono and dinuclear complexes, and the interaction of (E,E)M (M=Ni) complex with Pd^{II} and Ag^{I}, *Polyhedron*, 23, 1987-1996.

Kantekin, H., Hasançebi, Ö., Abbasoğlu, R., Gök, Y., 2001, Synthesis and characterization of a novel (E,E)-dioxime and its monoand heterotrinuclear complexes containing a 21-membered trioxadithiadiaza macrocycle, *New Journal of Chemistry*, 25, 879-886.

Kantekin, H., Ocak, Ü., Gök, Y., Alp, H., 2002, Synthesis and characterization of new (E,E)-dioxime and its homo and heterotrinuclear complexes containing dioxadithiadiazamacrobicycle moiety, *Polyhedron*, 21, 1865-1870.

Kantekin, H., Bakaray, A., Bıyıklıoğlu, Z., Kılıçaslan, M.B., 2008, The synthesis and characterization of a new (E,E)-dioxime containing 18-membered dithiadiazadioxamacrocyclic moieties and its mononuclear complexes, *Transition Metal Chemistry*, 33, 161-165.

Karakurt, A., 1997, (Arilalkil)İmidazol yapısında oksim ve oksim eter türevleri üzerine çalışmlar, Bilim Uzmanlığı tezi, *Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Karapınar, E, Özcan, E., 2003, Synthesis of N'-[4'-benzo(15-crown-5)]-4-tolylaminoglyoxime and N'-[4'-benzo(15-crown-5)]-4-chlorophenylaminoglyoxime and their complexes with copper (II), nickel (II) and cobalt (II), *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry,* 47, 59-63.

Karapınar, E., 2005, Synthesis and characterization of a new (E,E)-dioxime and its homonuclear complexes, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 53, 171-175.

Karapınar, E., Karapınar, N., Özcan, E., 2006, Synthesis and characterization of substituted aminobiphenylglyoximes and their complexes with some transition metals, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 32(12), 885–890.

Karapınar, E., Kabay, N., 2007, Synthesis, characterization and liquid–liquid extraction properties of new methoxyaminobiphenylglyoxime derivatives and their complexes with some transition metals, *Transition Metal Chemistry*, 32, 784-790.

Karataş, İ., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H.İ., Bedük, A.D., 1991, The Synthesis of some new bis(1,2-dioximes) and their polymeric metal complexes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal–Organic and Nano Metal Chemistry*, 21, 1031.

Kasumov, V.T., Fevzi Köksal, F., Sezer,A., 2005, Synthesis, spectroscopic and redox properties of a novel series of copper(II) complexes of N-alkyl-3,5-But 2 salicylaldimines. Generation of the directly coordinated Cu(II)-phenoxyl radical complexes, *Polyhedron*, 24, 1203-1211.

Keeney, M.E., Asare, K.O., 1984, Transition metal hydroxyoxime complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 59, 141.

Kesimli, B., Topaçlı, A., Topaçlı, C., Gümüş, G., Gürol, İ., Ahsen, V., 2005, Langmuir monolayers with some *vic*-dioxime ligands and their complexation behaviour, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 256, 137-143.

Kılıç, Z., 1983, Bazı yeni makrosiklik ligandların ve komplekslerinin sentezi ve yapılarının incelenmesi, Doktora tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Anorganik Kimya Anabilim Dalı*, Ankara.

Kılıç, A., Taş E., Gümgüm, B., Yılmaz İ., 2006, Coordination chemistry of nickel(II), copper(II), and cobalt(II) with MN_4core-containing two novel *vic*-dioximes

ligands. Synthesis, spectroscopy and redox properties, *Polish Journal of Chemistry*, 80, 1967-1980.

Kılıç, A., Durgun M., Taş, E., Yılmaz, İ., 2008, Novel *vic*-dioxime ligands and their poly-metal complexes bearing 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane: synthesis, characterization, spectroscopy and electrochemistry, *Transition Metal Chemistry*, 33, 29-37.

Kılıç, A., Taş, E., Yılmaz, İ., 2009, Synthesis, spectroscopic and redox properties of the mononuclear Ni^{II}, $Ni^{II}(BPh_2)_2$ containing (B–C) bond and trinuclear Cu^{II}–Ni^{II}–Cu^{II} type-metal complexes of N,N′-(4-amino-1-benzyl piperidine)-glyoxime, *Journal of Chemical Sciences*, 121(1), 43-56.

Kirkovits, G.J., Zimmerman, R.S., Huggins, M.T., Lynch, V.M., Sessler, J.L., 2002, Synthesis, structural characterization and complexation properties of the first ‘‘crowned’’ dipyrrolylquinoxalines, *European Journal of Orgaic Chemistry*, 3768-3778.

Koçak, M., Bekaroğlu, Ö., 1984, Synthesis of ethane-1,2-bis(thioglyoxime) and its complexes with nickel(II), copper(II), cobalt(III), cadmium(II), and uranyl(VI). *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal–Organic and Nano Metal Chemistry*, 14(5), 689.

Koike, T., Gotoh, T., Aoki, S, Kimuraa, E., Shirob, M., 1998, A new macrocyclic tetraamine, 2,4-dinitrophenylcyclen (=1-(2,4-dinitrophenyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane):synthesis, cation reporter properties, and recognition of 1-methylthymine by its zinc(II) complex, *Inorganica Chimica Acta,* 270, 424-432.

Kondo,T., Kanai, T., Uosaki, K., 2001, Control of the charge-transfer rate at a gold electrode modified with a self-assembled monolayer containing ferrocene and azobenzene by electro- and photochemical structural conversion of cis and trans forms of the azobenzene moiety, *Langmuir*, 17, 6317-6324.

Köysal, Y., Işık, Ş., Sarıkavaklı, N., Erduran, F., 2004, *anti*-1-(Benzylamino) glyoxime, *Acta Crystallographica*, E60**,** 515-516.

Krishnamohan Sharma, C.V., Clearfield, A., 2000, Macrocyclic Leaflets, *Journal of the American Chemical Society,* 122, 1558-1559.

Kurtoğlu, M., Serin, S., 2002, Synthesis and characterization of 4-(11-chloro-3,6,9-trioxaundecyloxy)phenylaminoglyoxime and its complexes with copper(II), nickel(II), and cobalt (II), *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 32(3), 629-637.

Kuse, S., Motomizu, S., Töe, K., 1974, O-Diketonedioxime compounds as analytical reagents for the spectrophotometric determination of nickel, *Analytica Chimica Acta*, 70, 65-76.

Lance, K.A., Goldsby, K.A., Busch, D.H., 1990, Effective new cobalt (II) dioxygen carriers derived from dimethylglyoxime by the replacement of the linking protons with BF_2^+, *Inorganic Chemistry*, 29, 4531-4544.

Li, X., Wan, Y., Sun, C., 2004, Covalent modification of a glassy carbon surface by electrochemical oxidation of r-aminobenzene sulfonic acid in aqueous solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 569, 79-87.

Liu, R.C.W., Fung, P.S., Xue, F., Mak, T.C.W., Ng, D.K.P., ,1998, Synthesis of mixed aza, oxa and thia crown ethers, *Journal of Chemical Research*, 1744, 414-415.

Liu, J., Dong, S., 2000, Grafting of diaminoalkane on glassy carbon surface and its functionalization, *Electrochemistry Communications*, 2, 707-712.

Liu, J., Cheng, L., Liu, B., Dong, S., 2000, Covalent modification of a glassy carbon surface by 4-aminobenzoic acid and its application in fabrication of a

polyoxometalates-consisting monolayer and multilayer films, *Langmuir*, 16, 7471-7476.

Lu, X.X., Qin, S.Y., Zhou, Z.Y., Yam, V.W.W., 2003, Synthesis, structure, and ion-binding studies of cobalt(II) complexes with aza-crown substituted salicylaldimine schiff base ligand, *Inorganic Chimica Acta*, *346*, 49-56.

Lund, H., 1964, Electroörganic preparations XV reduction of some oximes to ketimines, *Acta Chemica Scandinavica*, 18, 563-565.

Mamun, M.A., Ahmed, O., Bakshi, P.K., Ehsan, M.Q., 2010, Synthesis and spectroscopic, magnetic and cyclic voltammetric characterization of some metal complexes of methionine: $[(C_5H_{10}NO_2S)_2M^{II}]$; M^{II}=Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II), *Journal of Saudi Chemical Society*,14, 23–31.

Matrab, T., Chehimi, M.M., Boudou, J.P., Benedic, F., Wang, J., Naguib, N.N., Carlisle, J.A., 2006, Surface functionalization of ultrananocrystalline diamond using atom transfer radical polymerization (ATRP) initiated by electro-grafted aryldiazonium salts, *Diamond & Related Materials*, 15, 639-644.

Mazzotta, E., Picca, R.A., Malitesta, C., Piletsky, S. A., Piletska, E. V., 2008, Development of a sensor prepared by entrapment of MIP particles in electrosynthesised polymer films for electrochemical detection of ephedrine, *Biosensors and Bioelectronics*, 23, 1152-1156.

Meyer, R.J., Erich Pietsch, E.H., Kotowski, A., 1969, Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie, Nickel. *Teil C Lieferung*, 2, 57.

Mokhir, A., Krämer, R., Voloshinb, Y.Z., Varzatskiib, O.A., 2004, Synthesis and DNA binding properties of dioxime-peptide nucleic acids, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 14, 2927-2930.

Montagne, F., Polesel-Maris, J., Pugin,R., Heinzelmann, H., 2009, Poly(N-isopropylacrylamide) thin films densely grafted onto gold surface: preparation, characterization, and dynamic AFM study of temperature-induced chain conformational changes, *Langmuir*, 25, 983-991.

Morita, K., Yamaguchi, A., Teramae, N., 2004, Electrochemical modification of benzo-15-crown-5 ether on a glassy carbon electrode for alkali metal cation recognition, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 563, 249-255.

Mortimer, R.J., Weightman, J.S., 1996, Electrochemical studies of N-phenylaza- 15-crown-5, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 418, 1-7.

Musilova, L., Kuca, K., J., Y.S., Jun, D., 2009, In vitro oxime-assisted reactivation of paraoxon-inhibited human acetylcholinesterase and butyrylcholinesterase, *Clinical Toxicology,* 47, 545-550.

Nowak, A.M., McCreery, R.L., 2004, Characterization of carbon/ nitroazobenzene/titanium molecular electronic junctions with photoelectron and raman spectroscopy, *Analytical Chemistry*, 76, 1089-1097.

Ocak, Ü., Yaşar Gök, Y., Şentürk, H.B., 2009, Evaluation of mononuclear Ni(II) complex of a tetra-cryptanded vic-dioxime and its model compound 14-membered $N_2O_2S_2$-macrobicyclic ligand as Pb^{2+}, Cd^{2+} and Hg^{2+} extractants, *Separation Science and Technology*, 44, 1240-1249.

Özer, M., Kandaz, M., Özkaya, A.R., Bulut, M., Güney, O., 2008, Fluorescent *vic*-dioxime-type ligand and its mono- and dinuclear complexes: The preparation, spectroscopy, and electrochemistry of its various complexes, *Dyes and Pigments*, 76, 125-132.

Özkan, E., Canpolat, E., Kaya, M., 2005, Synthesis of new glyoxime derivatives, characterization and investigation of their complexes with Co(II), Ni(II), and

Cu(II) metals and thermal studies, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 31(7), 506-510.

Palacio, M., Juillard, A., Leduc, P., Battioni, P., Mansuy, D., 2002, One-pot dodecanitration of Zn(II) and Ni(II) meso-tetrakis-(2,6-dichlorophenyl) porphyrin, and extreme redox properties of the obtained complexes, *Journal of Organometallic Chemistry,* 643, 522-524.

Pandiyan, T., Consuelo-Estrada, V.M., Moreno-Esparza, R., Ruiz-Ramirez, L., 2003, Mercaptoethanesulfonic acid studies with nickel(II) complexes of tetra-and hexadentate ligands containing pyridyl groups: synthesis, structure, spectra and redox behavior, *Inorganica Chimica Acta*, 343, 79-89

Pang, C., Bai, M., 2007, Thickness determination of molecularly thin lubricant films by angle-dependent X-ray photoelectron spectroscopy, *Applied Surface Science,* 253, 4688-4693.

Pearson, A.J., Hwang, J.J., 2001, Crown-annelated *p*-phenylenediamine derivatives as electrochemical and fluorescence responsive chemosensors: synthesis via arene–ruthenium chemistry, *Tetrahedron Letters*, 42, 3533-3536.

Pedersen, C.J., 1967, Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *Journal of American Chemical Society*, 89(26), 7017-7036.

Rahman, M.A., Won, M.S., Shim, Y.B., 2003, Characterization of an EDTA bonded conducting polymer modified electrode: its application for the simultaneous determination of heavy metal ions, *Analytical Chemistry*, 75, 1123-1129.

Ray III, K.G., McCreery, R.L., 1999, Characterization of the surface carbonyl and hydroxyl coverage on glassy carbon electrodes using raman spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 469, 150-158.

Rodríguez Nieto, F.J., E., Fachini, Cabrera, C.R., Arvia, A.J., 2009, X-ray photoelectron spectroscopy of oxygen-containing layers formed by a linear potential scan on stepped gold (111) films in aqueous 1 M sulphuric acid, *Thin Solid Films,* 517, 1534-1540.

Sarapuu, A., Vaik, K., Schiffrin, D.J.,Tammeveski, K., 2003, Electrochemical reduction of oxygen on anthraquinone-modified glassy carbon electrodes in alkaline solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 541, 23-29.

Sarıkavaklı, N., İrez, G., 2005, Synthesis and complex formation of some novel *vic*-dioxime derivatives of hydrazones, *Turkish Journal of Chemistry*, 29, 107-115.

Schlapak, R., Pammer, P., Armitage, D., Zhu, R., Hinterdorfer, P., Vaupel, M., Frhwirth, T., Howorka, S., 2006, Glass surfaces grafted with high-density poly(ethylene glycol) as substrates for DNA oligonucleotide microarrays, *Langmuir,* 22, 277-285.

Schultz, R.A., White, B.D., Dishong, D.M., Arnold, K.A., Gokel, G.W., 1985, 12-, 15-, and 18-membered-ring nitrogen-pivot lariat ethers: syntheses, properties, and sodium and ammonium cation binding properties, *Journal of American Chemical Society*,107 (23), 6659-6668.

Silverstein, R.M., Webster, F.X., 1998, Spectroscopic identification of organic compounds, *John Wiley & Sons*, Newyork.

Smith, P.A.S. 1966., The chemistry of open-chain organic nitrogen compounds, *Benjamin*, New York, 29.

Subat, M., König, B., 2001, N-Arylation of 1,4,7,10-tetraazacyclododecanes, *Synthesis*, 12, 1818-1825.

Şekerci, M., 1999, The synthesis and characterisation of a new symmetrical 8,9-bis(hydroxyimino)-4,7,10,13-tetraaza-1,2,15,16-O-dicyclopentylidene hexadecane and its transition metal complexes, *South African Journal of Chemistry,* 52, 79-83.

Tan, N., Bekaroğlu, Ö., 1983, Synthesis of some organometalic compounds of 1, 2-acenphthylenedionedioxime and comparison with B_{12} model compounds *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal–Organic and Nano Metal Chemistry,* 13 (6), 667.

Taş E., Ulusoy, M., Güler, M., Yılmaz, İ., 2004, Synthesis, characterization and redox properties of a new *vic*-dioxime and its transition metal complexes, *Transition Metal Chemistry*, 29, 180-184.

Tüzün, C., 1999, Organik Reaksiyon Mekanizmaları, 331, *Palme Yayıncılık*, Ankara.

Uchiyama, S., Watanabe, H., Yamazaki, H., Kanazawa, A., Hamana, H., Okabe, Y., 2007, Electrochemical introduction of amino group to a glassy carbon surface by the electrolysis of carbamic acid, *Journal of Electrochemical Society*, 154, F31-F35.

Ushakov, E.N., Alfimov, M.V., Gromov, S.P., 2008, Optical molecular sensors and photoresponsive receptors based on crown ethers, *Nanotechnologies in Russia,* 3,. 35–57.

Uçan, H.İ., Mirzaoglu, R., 1990, Synthesis and Complexes Formation of six. New Unsymmetrical *vic*-dioximes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal–Organic and Nano Metal Chemistry,* 20(4), 437.

Uysal, Ş., Coşkun, A., Koç, Z.E., Uçan, M., Uçan, H.İ., 2007, Synthesis and Characterization of Some *vic*-Dioxime and its Mononuclear Complexes, *Russian Journal of Coordination Chemistry,* 33(5), 351–357.

Vladimirova, M.P., Simova, S.D., Stanoeva, E.R., Mitewa, M.I., 2001, Synthesis and spectroscopic properties of new schiff bases containing the N-phenylaza-15-crown-5 moiety*, Dyes and Pigments*, *50*, 157-162.

Yang, G., Liu, B., Dong, S., 2005, Covalent modification of glassy carbon electrode during electrochemical oxidation process of 4-aminobenzylphosphonic acid in aqueous solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585, 301-305.

Yari, A., Bagheri, H., 2009, Voltammetric study of the complexation of (2E,3E)-2H-1,4-benzothiazine-2,3 (4H)-dionedioxime, a newly synthesized oxime derivative, with nickel(II), *Journal of Coordination Chemistry*, 62(8), 3012-3019.

Yüksel, F., Gürek, A.G., Durmuş, M., Gürol, İ., Ahsen, V., Erwann Jeanneau, E., Luneau, D., 2008, New insight in coordination of *vic*-dioximes: Bis- and tris(E,E-dioximato) Ni(II) complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 361, 2225-2235.

Zhang, X.X., Buchwald, S.L., 2000, Efficient synthesis of N-aryl-aza-crown ethers via palladium-catalyzed amination, *Journal of Organic Chemistry*, 65 (23), 8027-8031.

Wagnera, A.J., Wolfea, G.M., Fairbrother, H.D., 2003, Reactivity of vapor-deposited metal atoms with nitrogen-containing polymers and organic surfaces studied by in situ XPS, *Applied Surface Science*, 219, 317-328.

Wang, H., Wang, L.J., Shi, Z.F., Guo, Y., Cao, X.P., Zhang, H.L., 2006, Application of self-assembled molecular wires monolayers for electroanalysis of dopamine, *Electrochemistry Communications*, 8, 1779-1783.

Wang, P., Li, Y., Huang, X., Wang, L., 2007, Fabrication of layer-by-layer modified multilayer films containing choline and gold nanoparticles and its sensing application for electrochemical determination of dopamine and uric acid, *Talanta*, 73, 431–437.

Wang, L., Huang, P., Wang, H., Bai, J., Zhang, L., Zhao, Y., 2007, Covalent modification of glassy carbon electrode wıth aspartic acid for simultaneous determination of hydroquinone and catechol**,** *Annali di Chimica*, 97, 395-404.

Weber, S.G., Tramposch, W.G., 1983, Cation exchange characteristics of silica-based reversed-phase liquid chromatographic stationary phases, *Analytical Chemistry*, 55, 1771-1775.

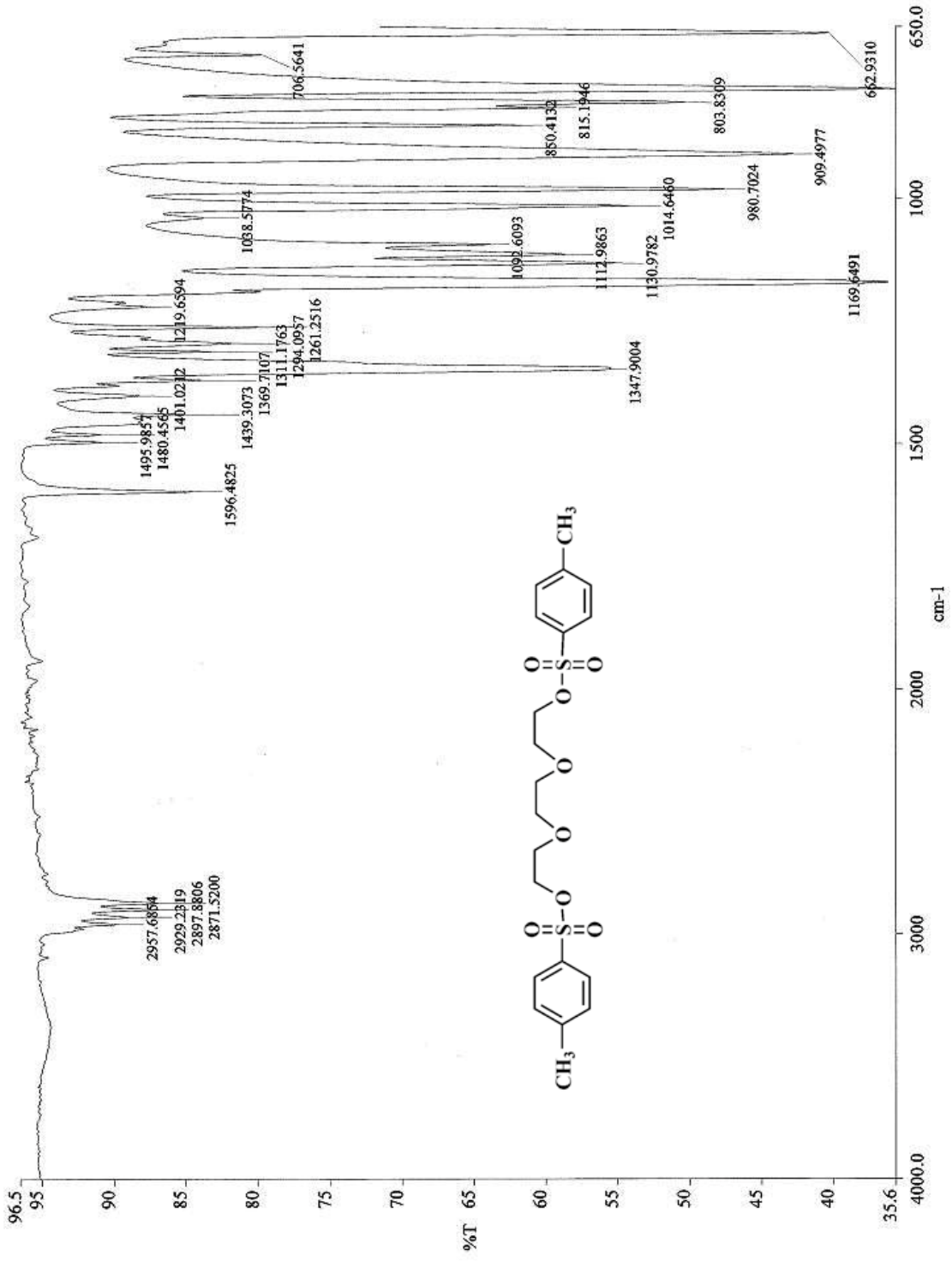
Weber, E.,Vögtl, F., 1985, Host-Guest complex chemistry macrocycles, *Wiley and Son's*, New York, 3.

EKLER

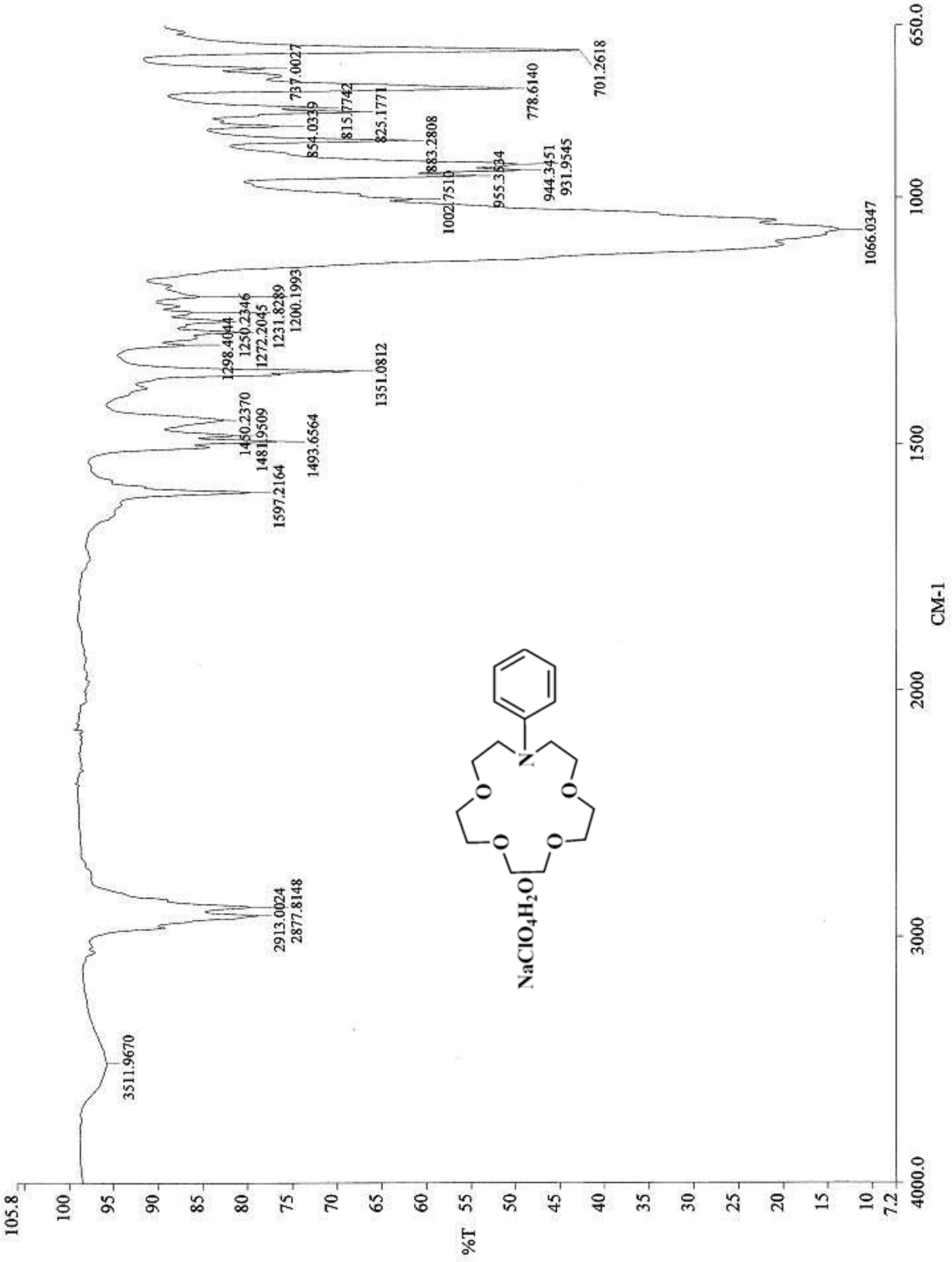
EK-1 IR Spektrumları

Bileşik (**6**)'nın IR spektrumu
Bileşik (**7**)'nin IR spektrumu
Bileşik (**8**)'in IR spektrumu
Bileşik (**9**)'un IR spektrumu
Bileşik (**10**)'nun IR spektrumu
Bileşik (**11**)'in IR spektrumu
Bileşik (**12**)'nin IR spektrumu
Bileşik (**13**)'ün IR spektrumu
Bileşik (**15**)'in IR spektrumu
Bileşik ($\mathbf{L_1}$)'in IR spektrumu
Bileşik ($\mathbf{NiL_1}$)'in IR spektrumu
Bileşik ($\mathbf{CuL_1}$)' in IR spektrumu
Bileşik ($\mathbf{CoL_1}$)' in IR spektrumu
Bileşik ($\mathbf{CdL_1}$)' in IR spektrumu
Bileşik ($\mathbf{ZnL_1}$)' in IR spektrumu
Bileşik ($\mathbf{L_2}$)'nin IR spektrumu
Bileşik ($\mathbf{NiL_2}$)' nin IR spektrumu
Bileşik ($\mathbf{CuL_2}$)' nin IR spektrumu
Bileşik ($\mathbf{CoL_2}$)' nin IR spektrumu
Bileşik ($\mathbf{CdL_2}$)' nin IR spektrumu
Bileşik ($\mathbf{ZnL_2}$)' nin IR spektrumu

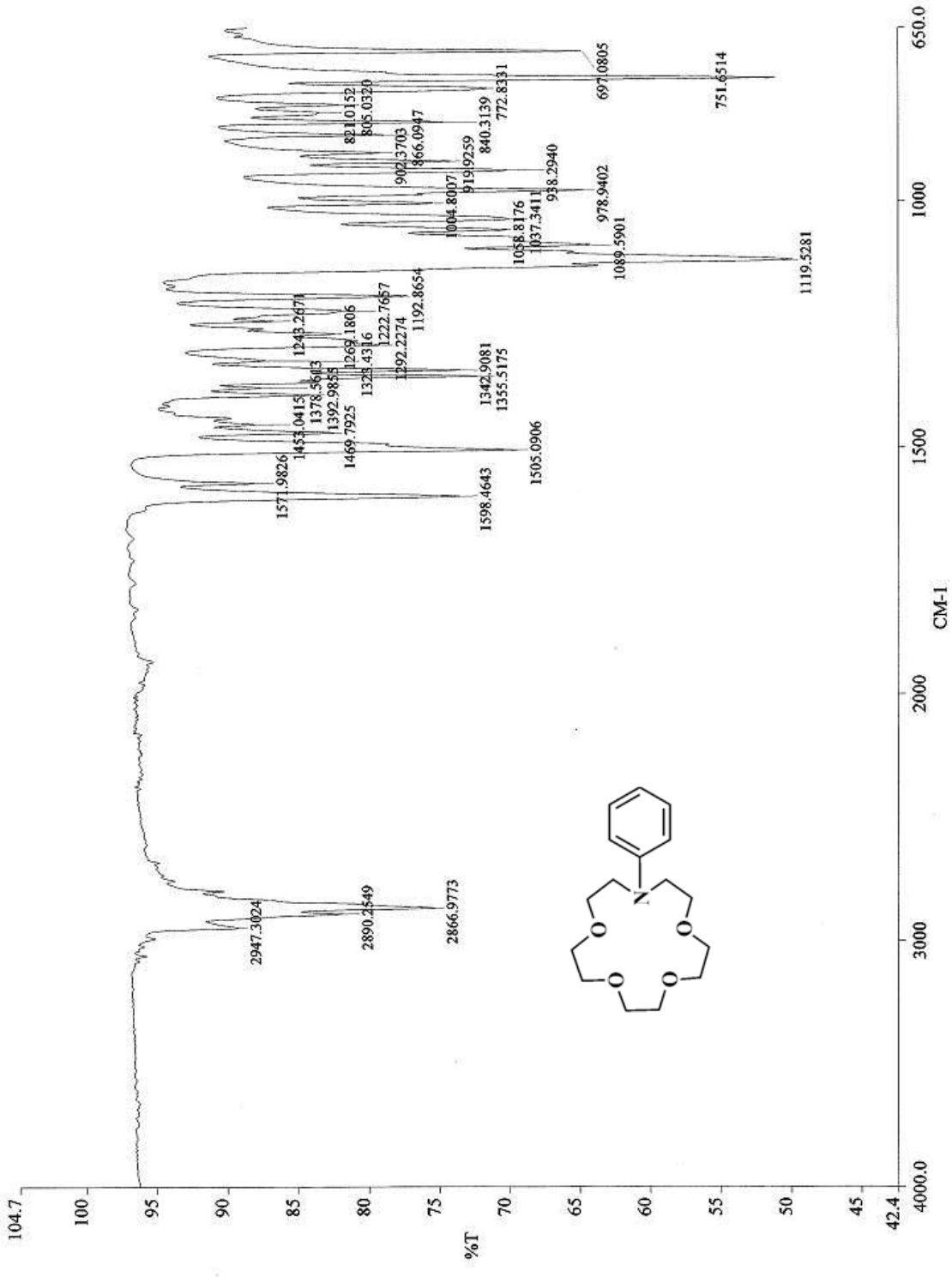
Bileşik (**6**)'nın IR spektrumu



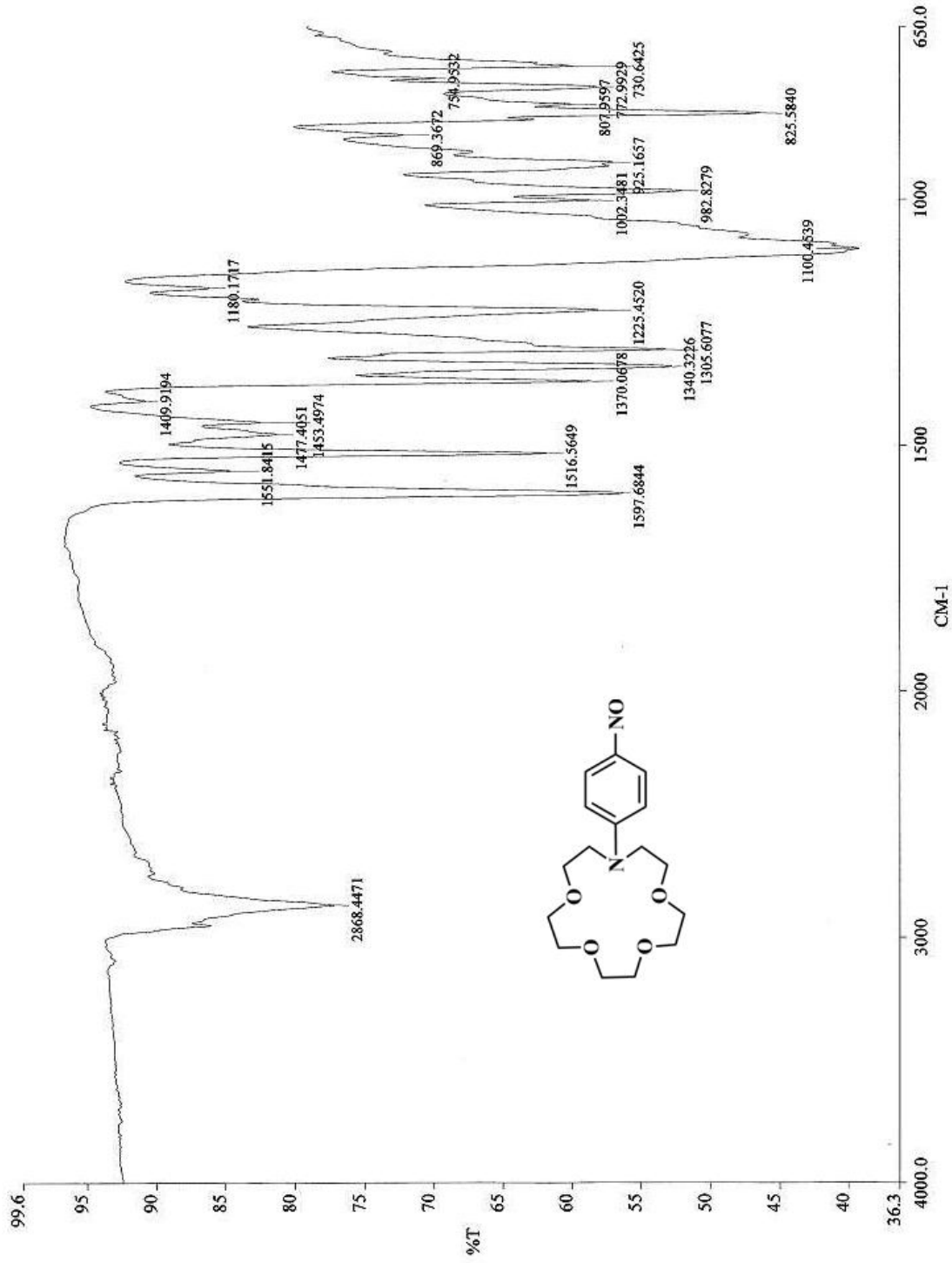
Bileşik (**7**)'nin IR spektrumu



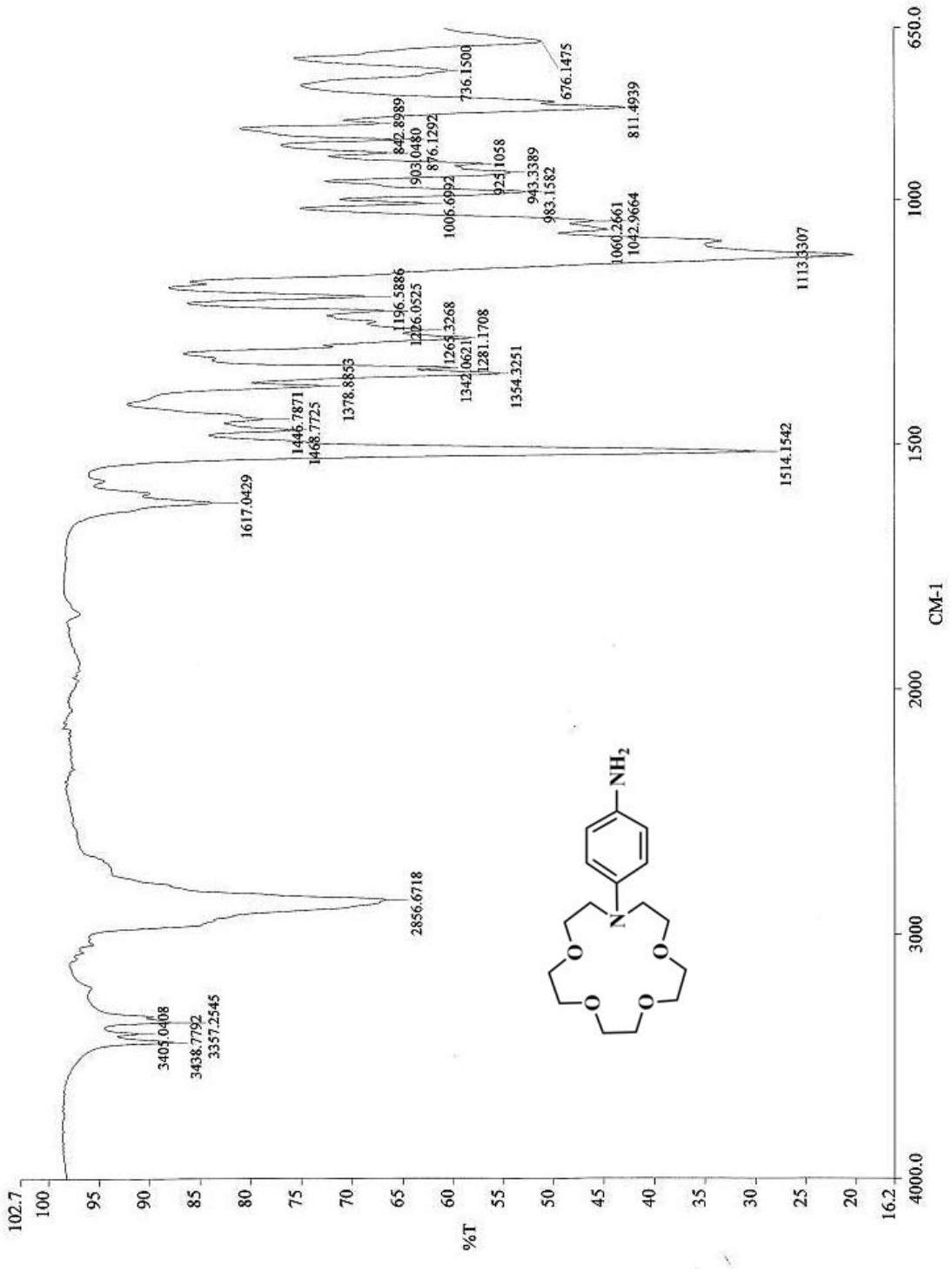
Bileşik (**8**)'in IR spektrumu



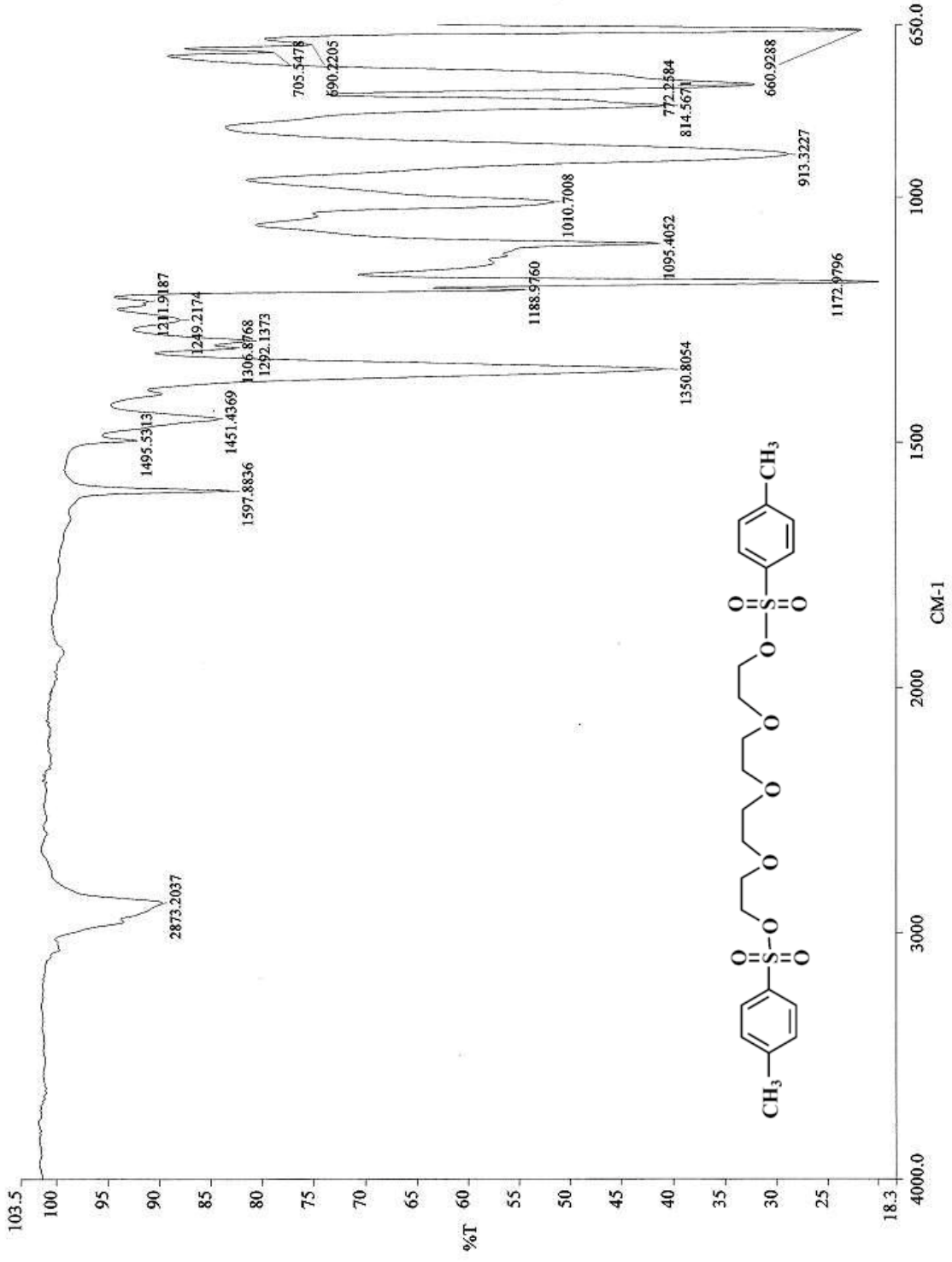
Bileşik (**9**)'un IR spektrumu



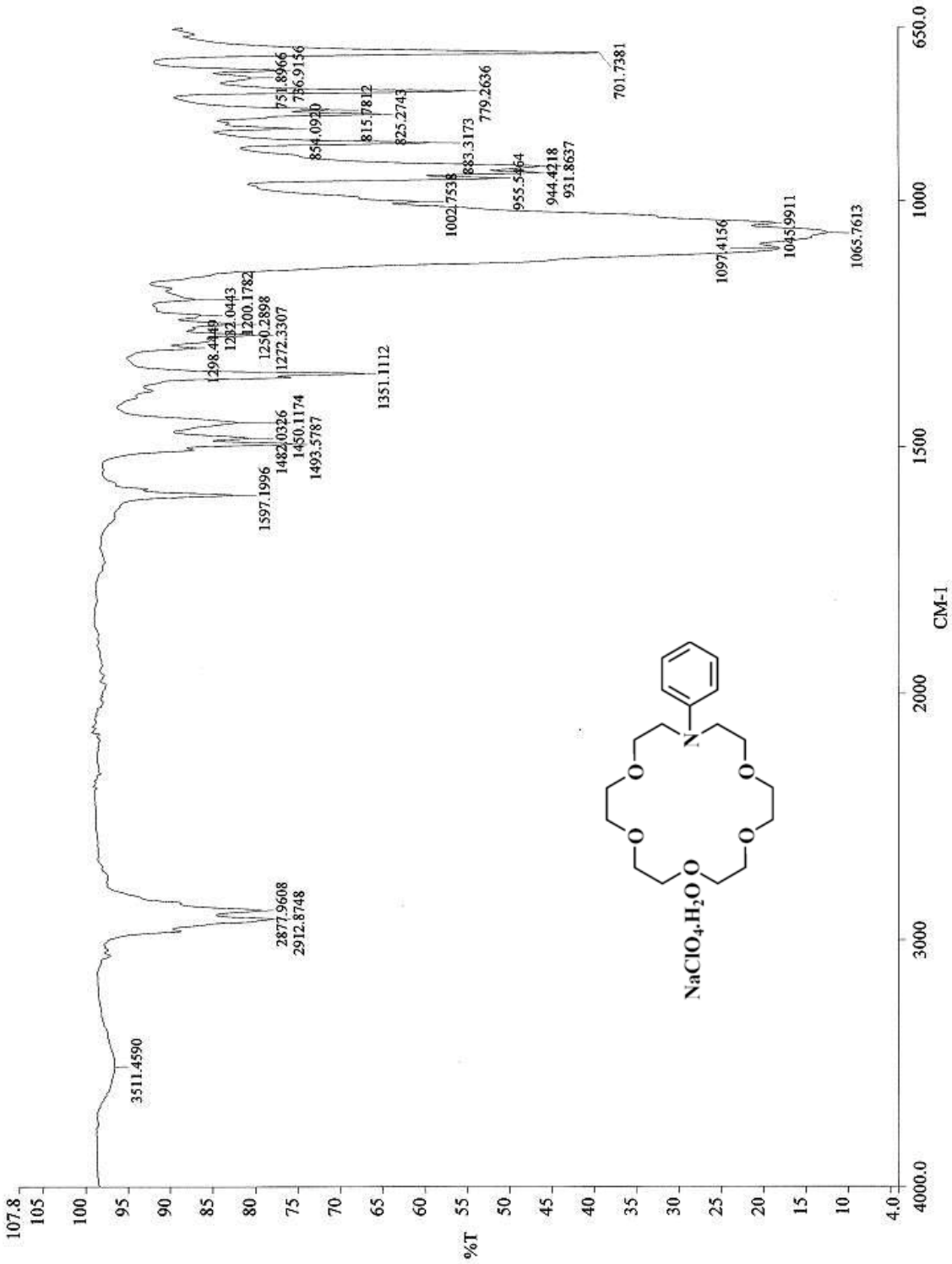
Bileşik (**10**)'nun IR spektrumu



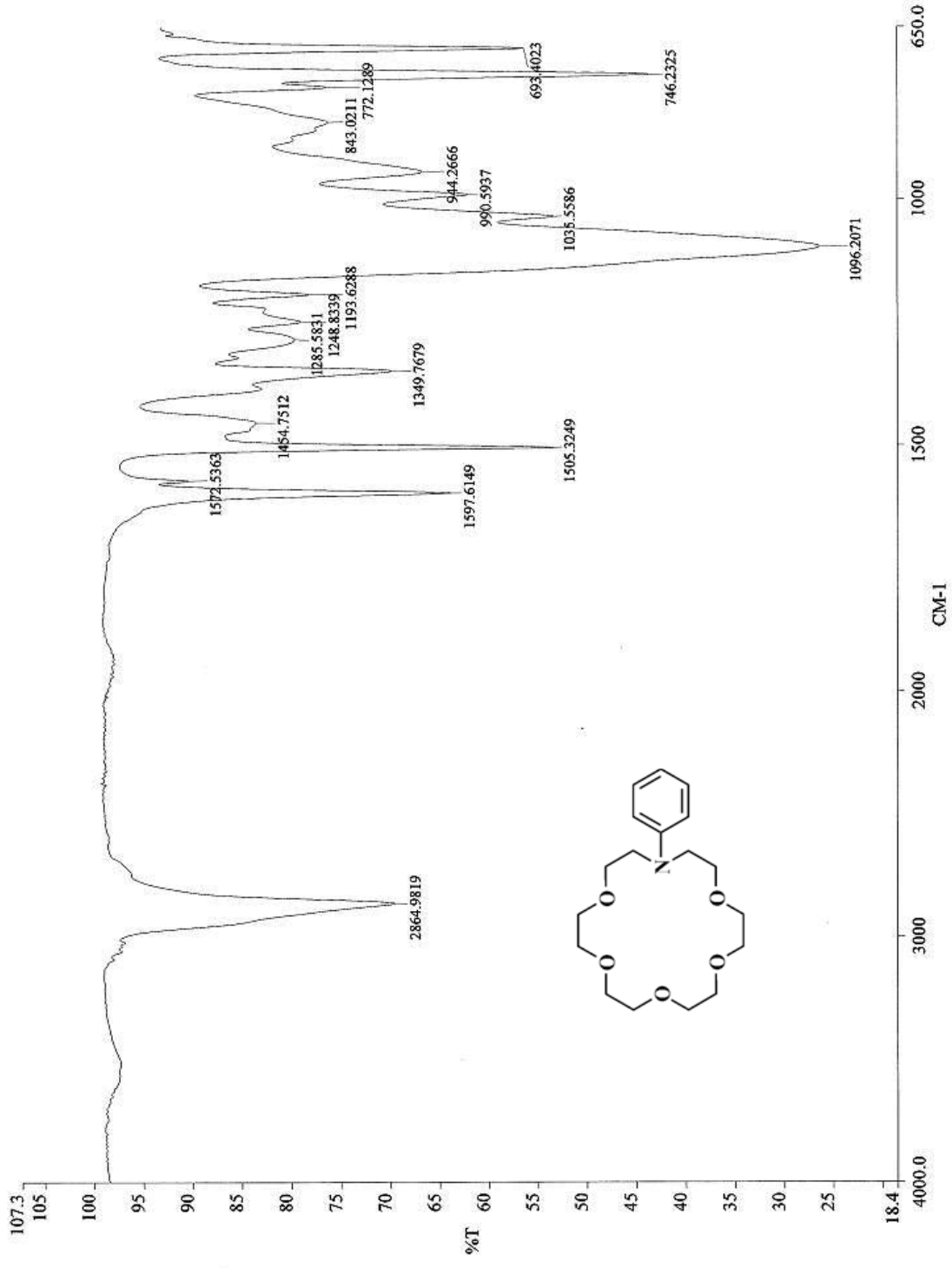
Bileşik (**11**)'in IR spektrumu



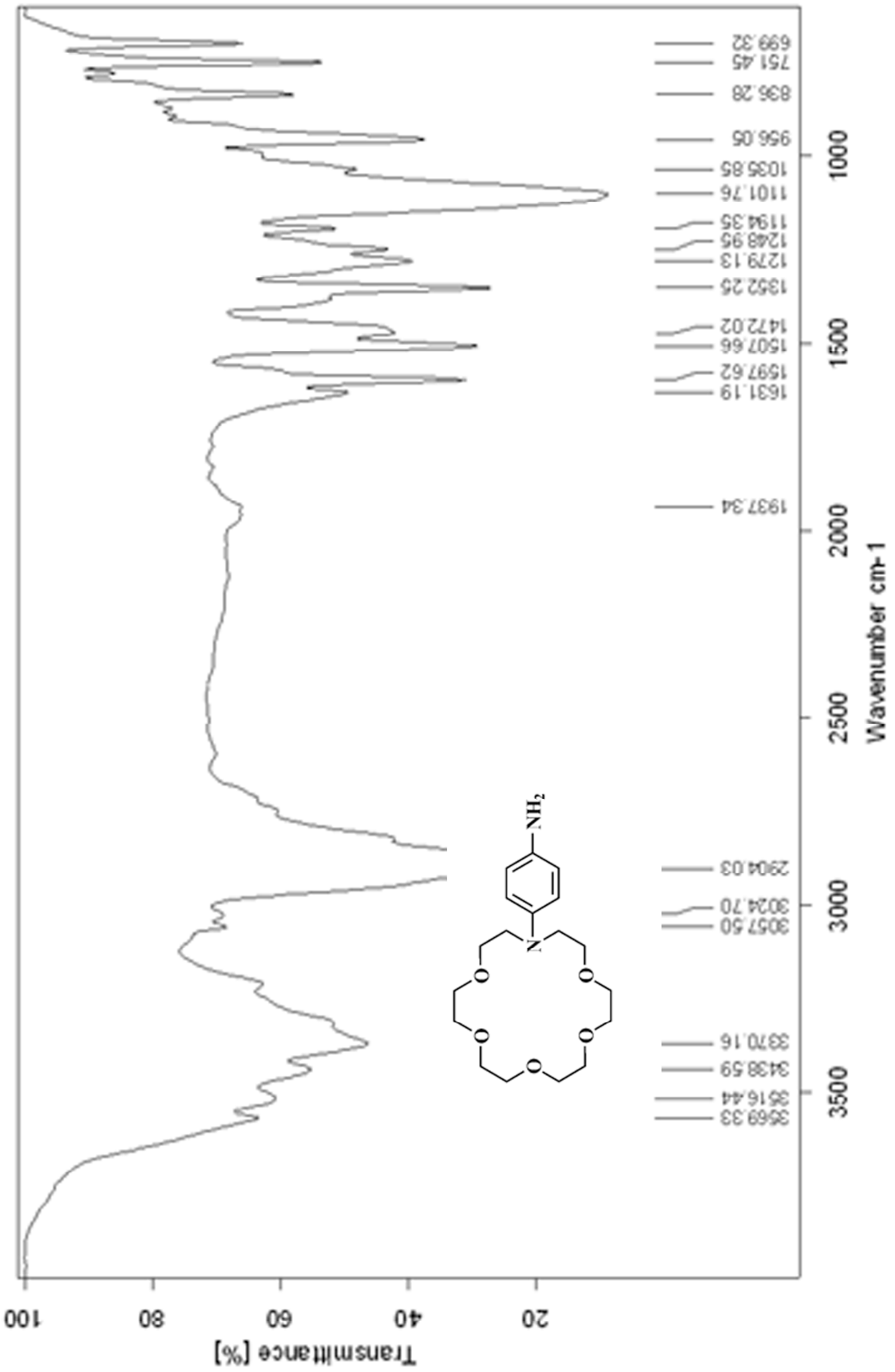
Bileşik (**12**)'nin IR spektrumu



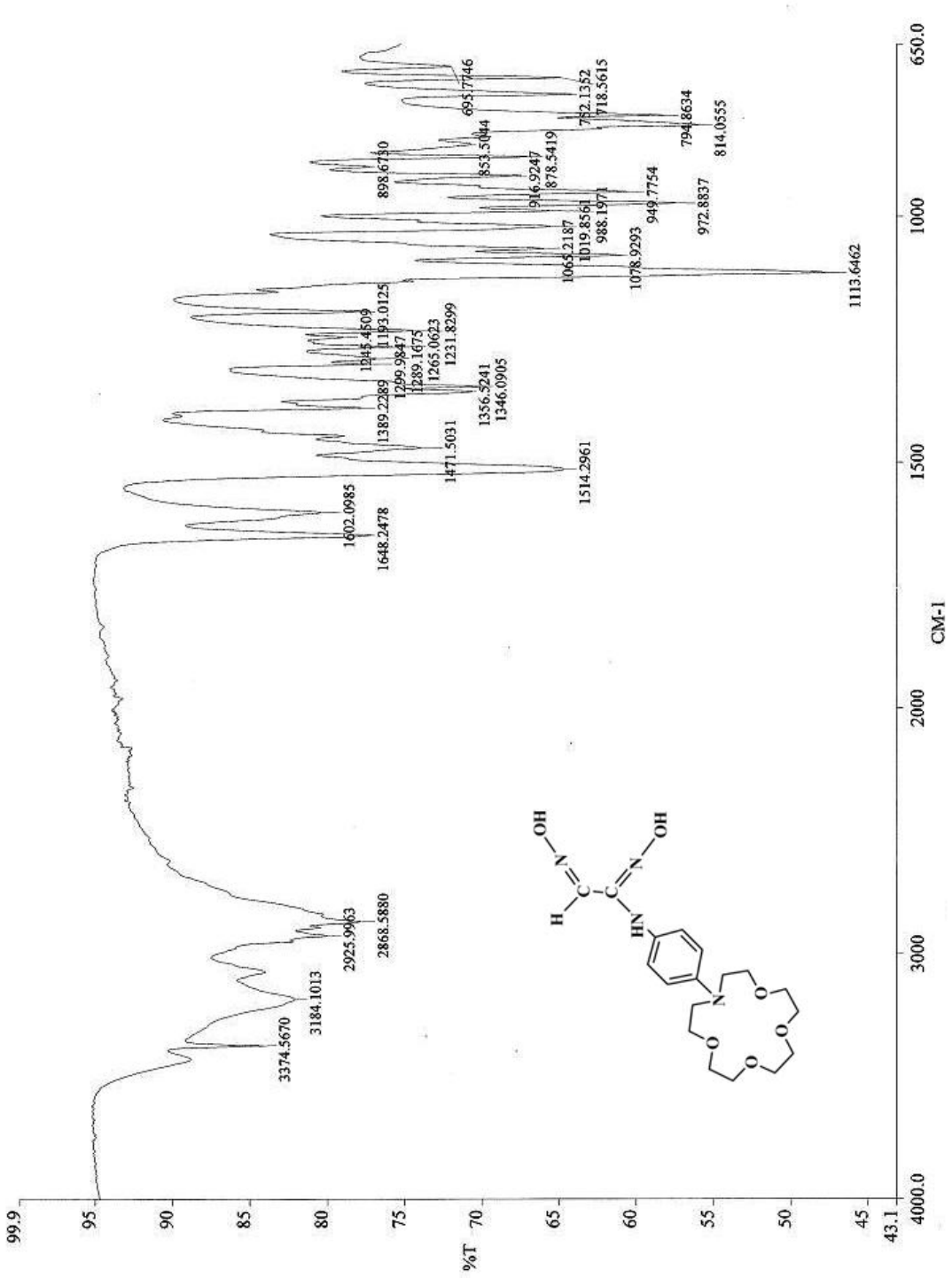
Bileşik (**13**)'ün IR spektrumu



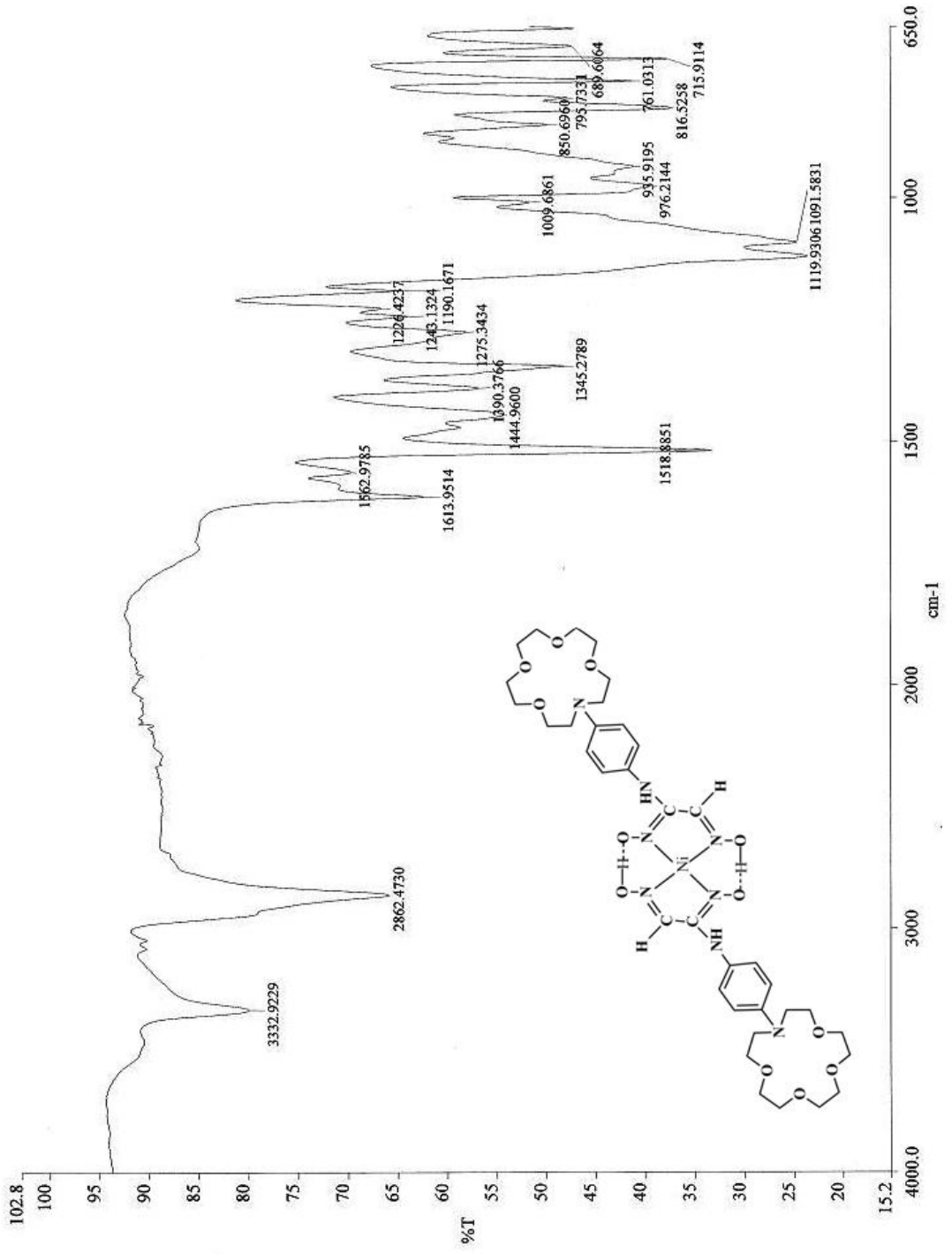
Bileşik (**15**)'in IR spektrumu



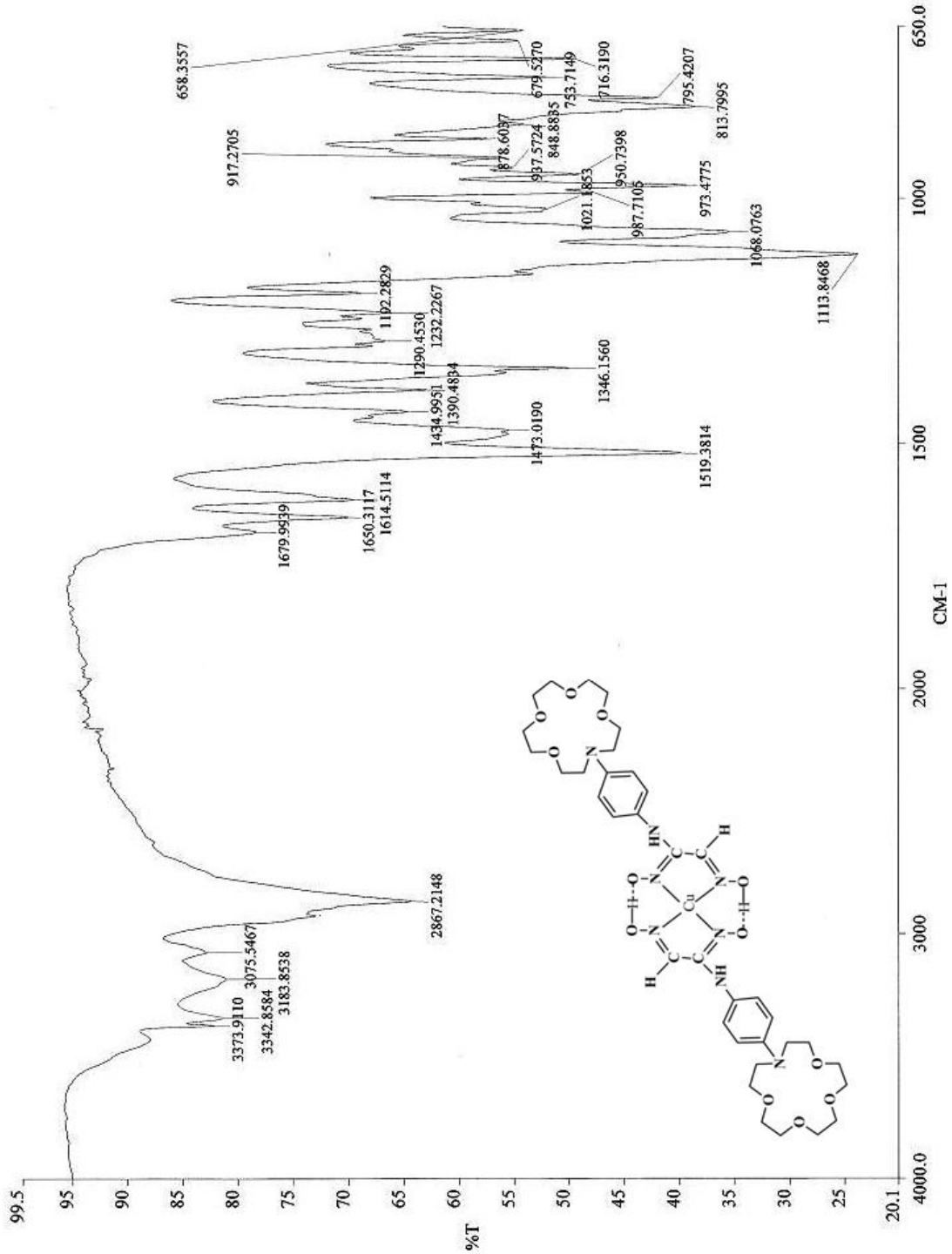
Bileşik ($\mathbf{L_1}$)'in IR spektrumu



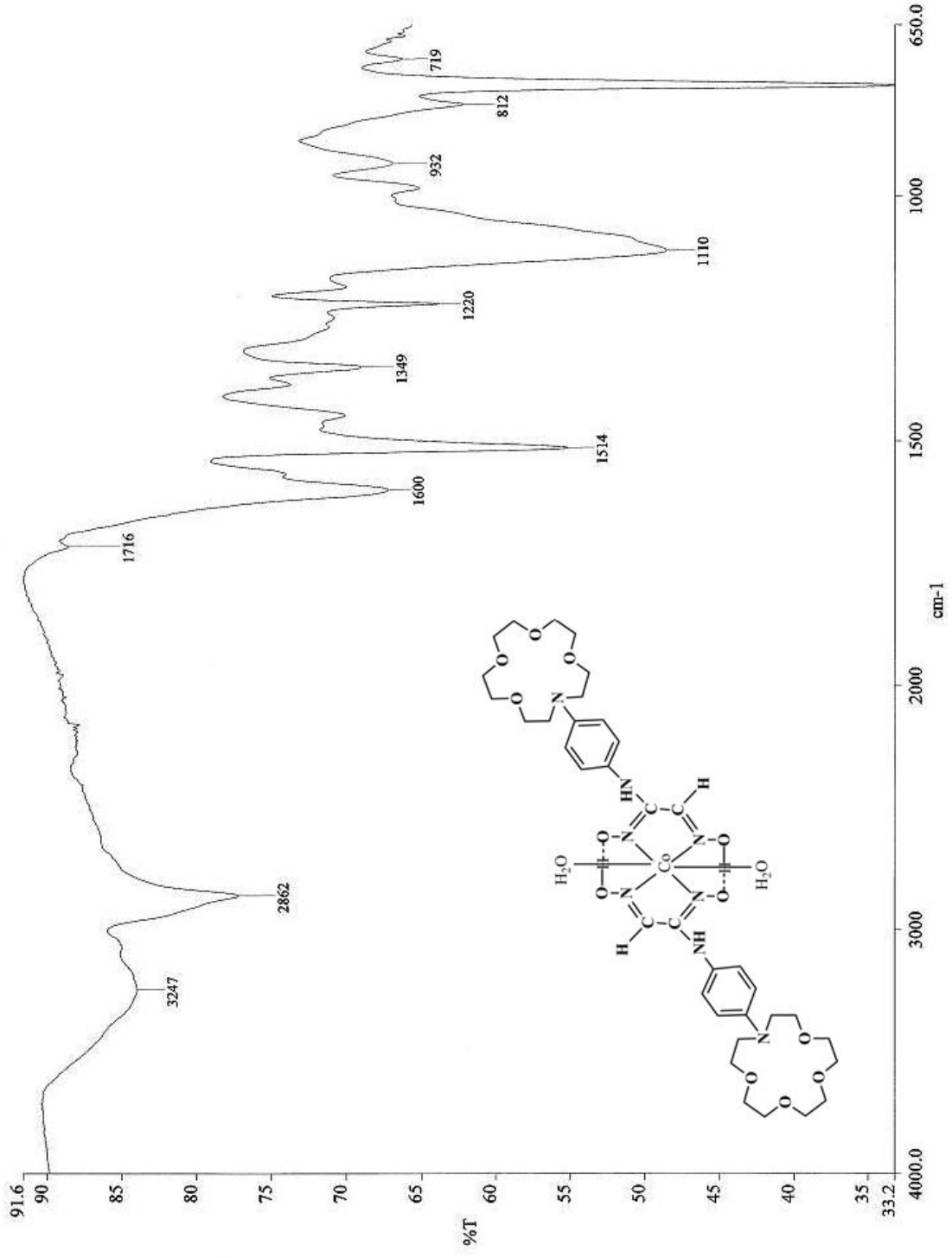
Bileşik (**NiL$_1$**)'in IR spektrumu



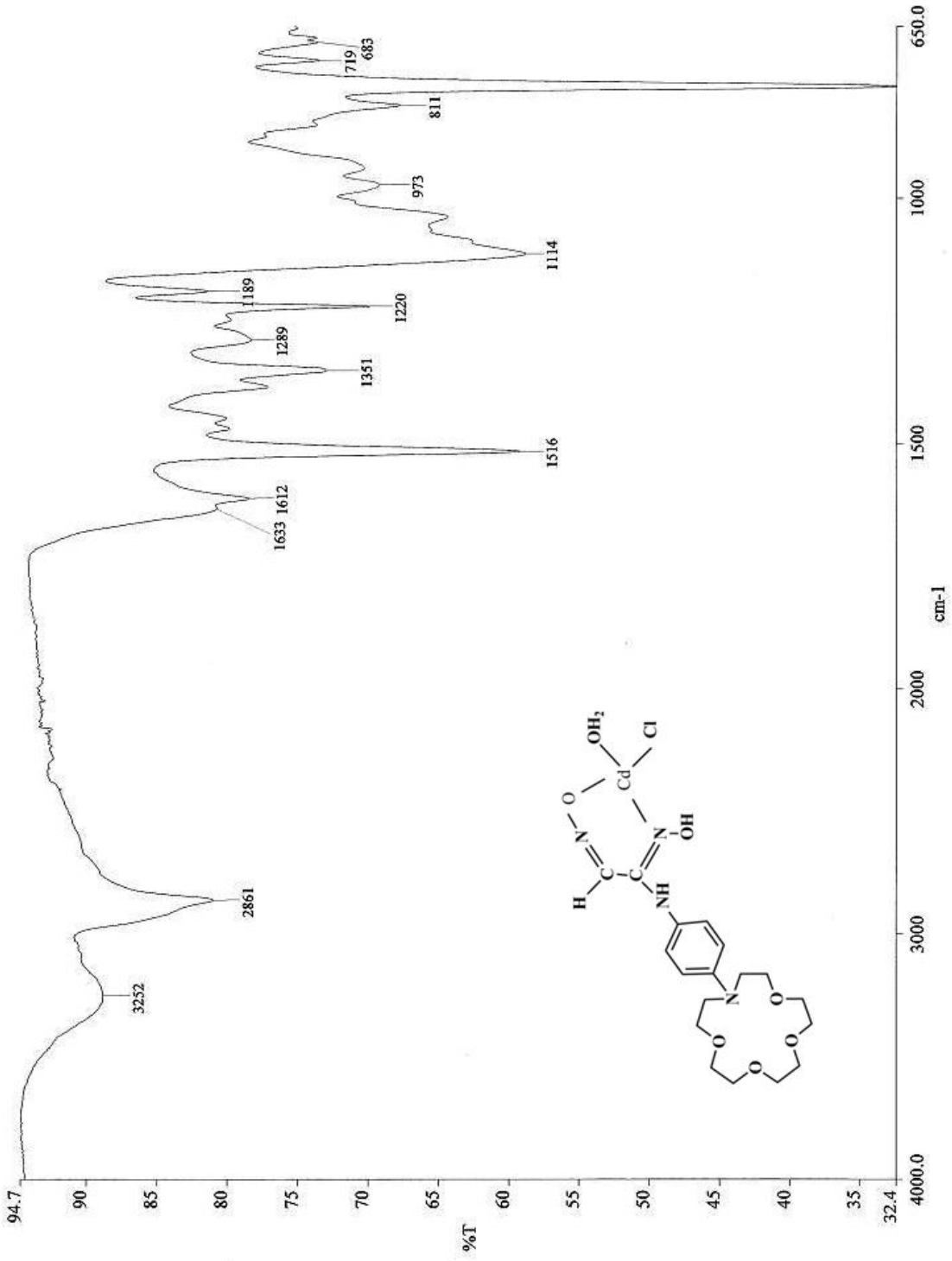
Bileşik (**CuL_1**)' in IR spektrumu



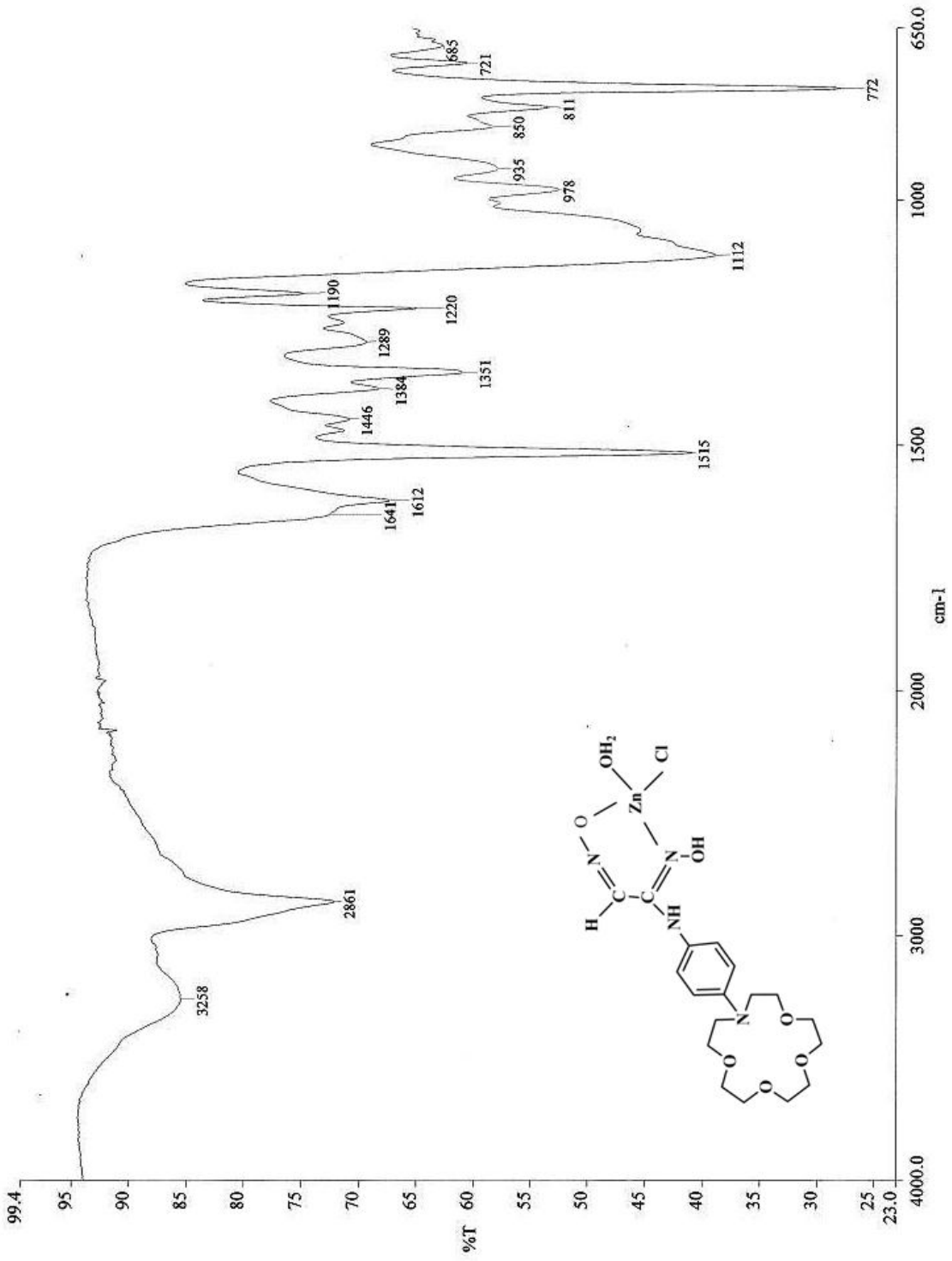
Bileşik (**CoL_1**)' in IR spektrumu



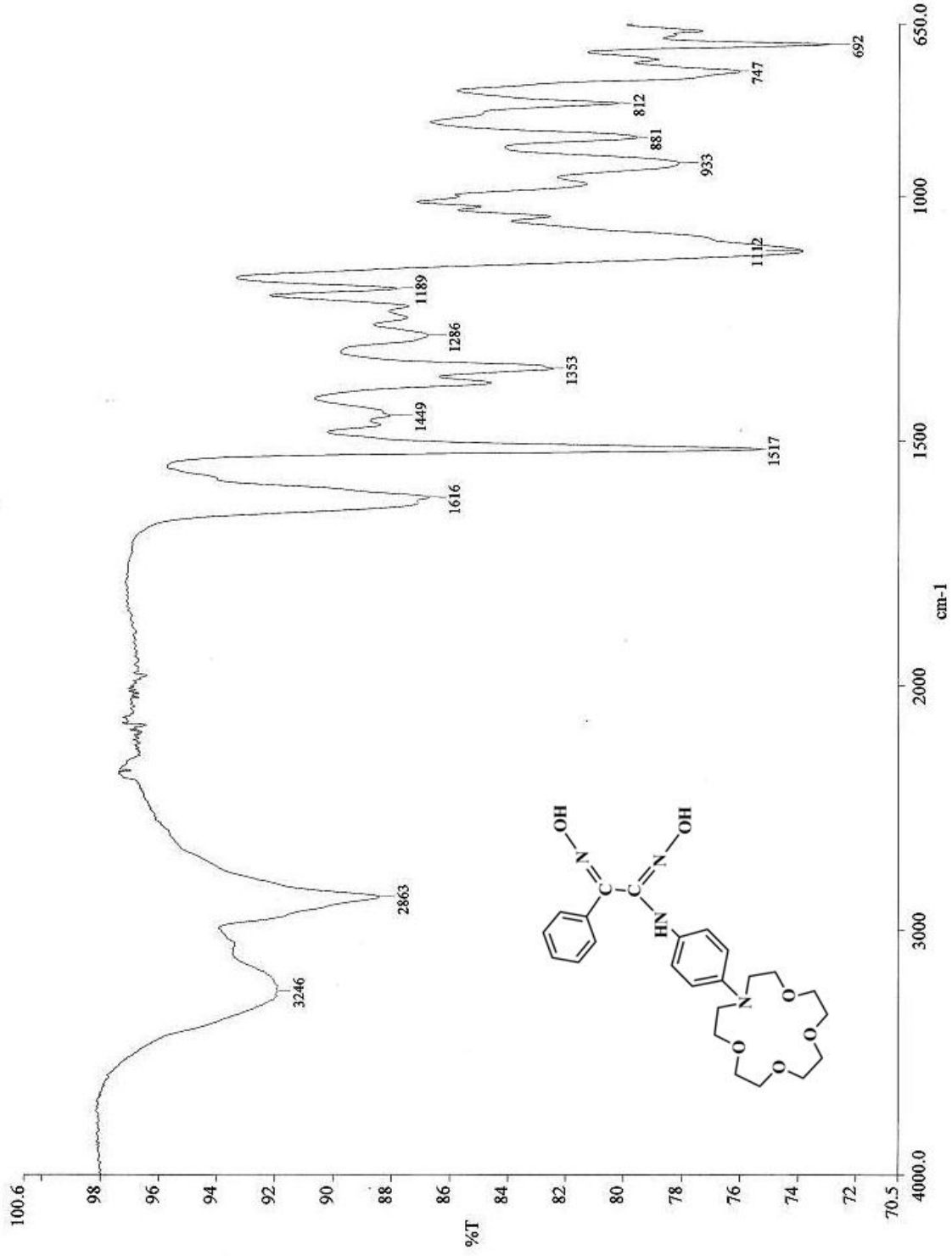
Bileşik (**CdL_1**)' in IR spektrumu



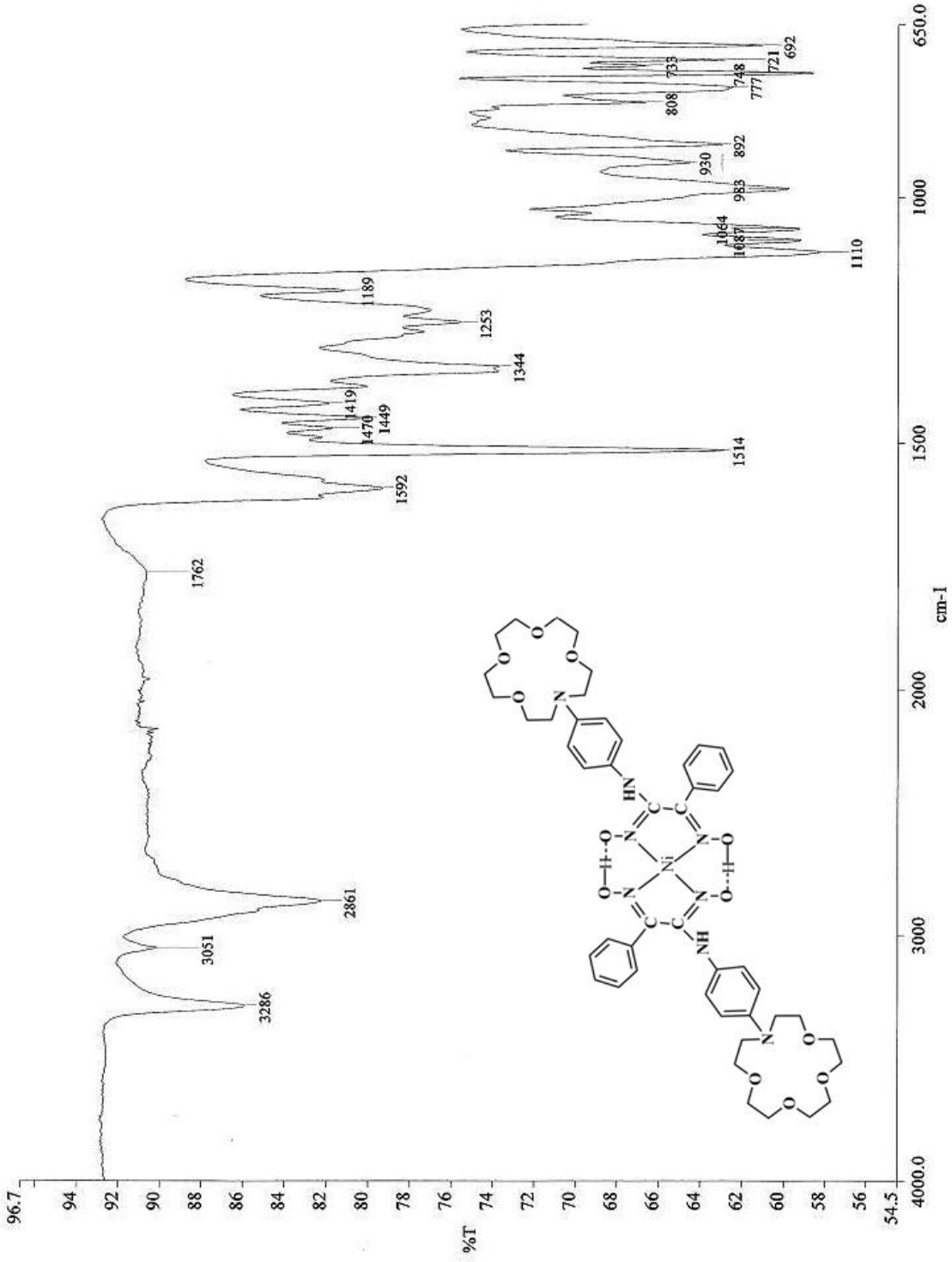
Bileşik (**ZnL_1**)' in IR spektrumu



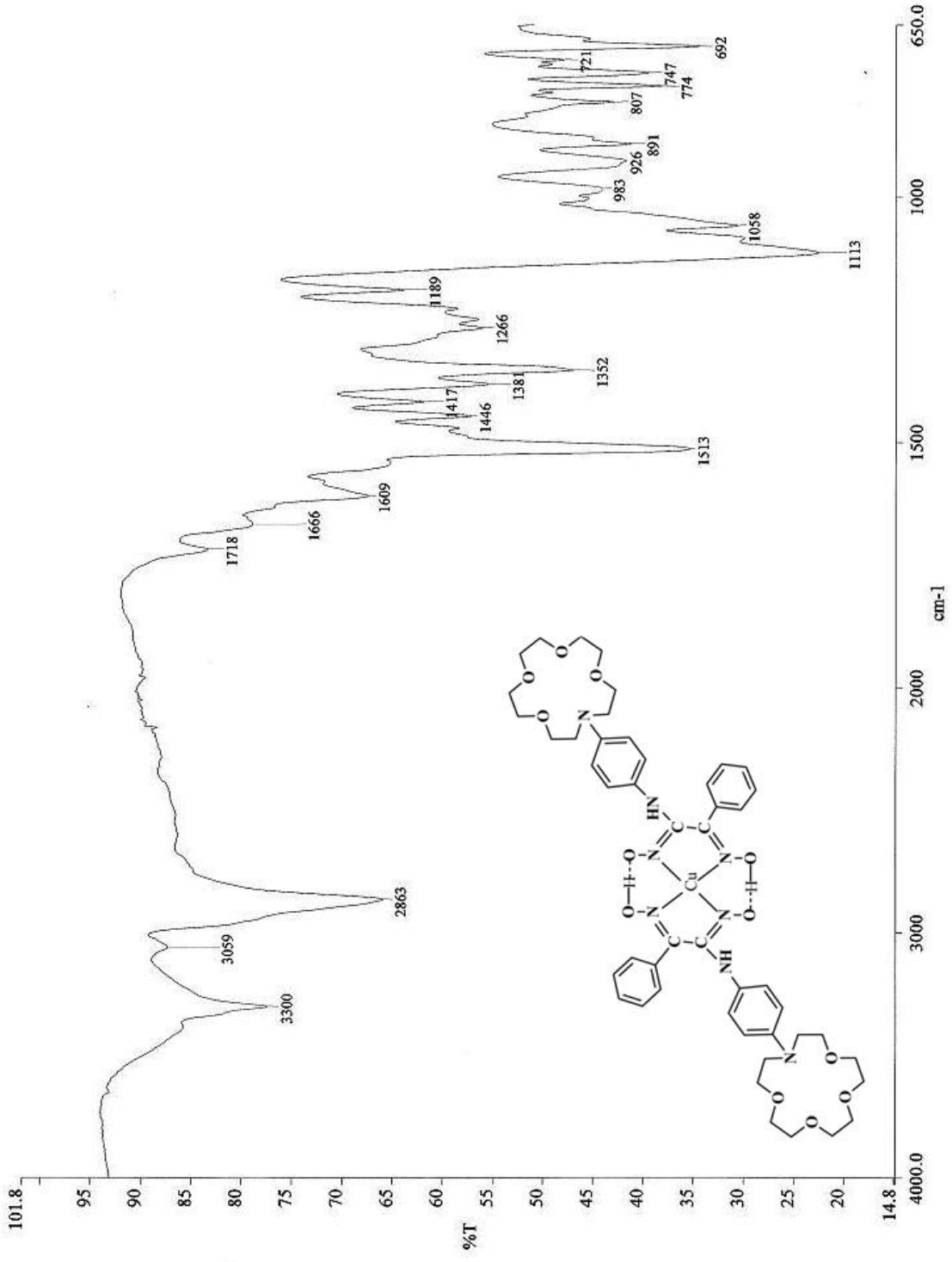
Bileşik (**L_2**)'nin IR spektrumu



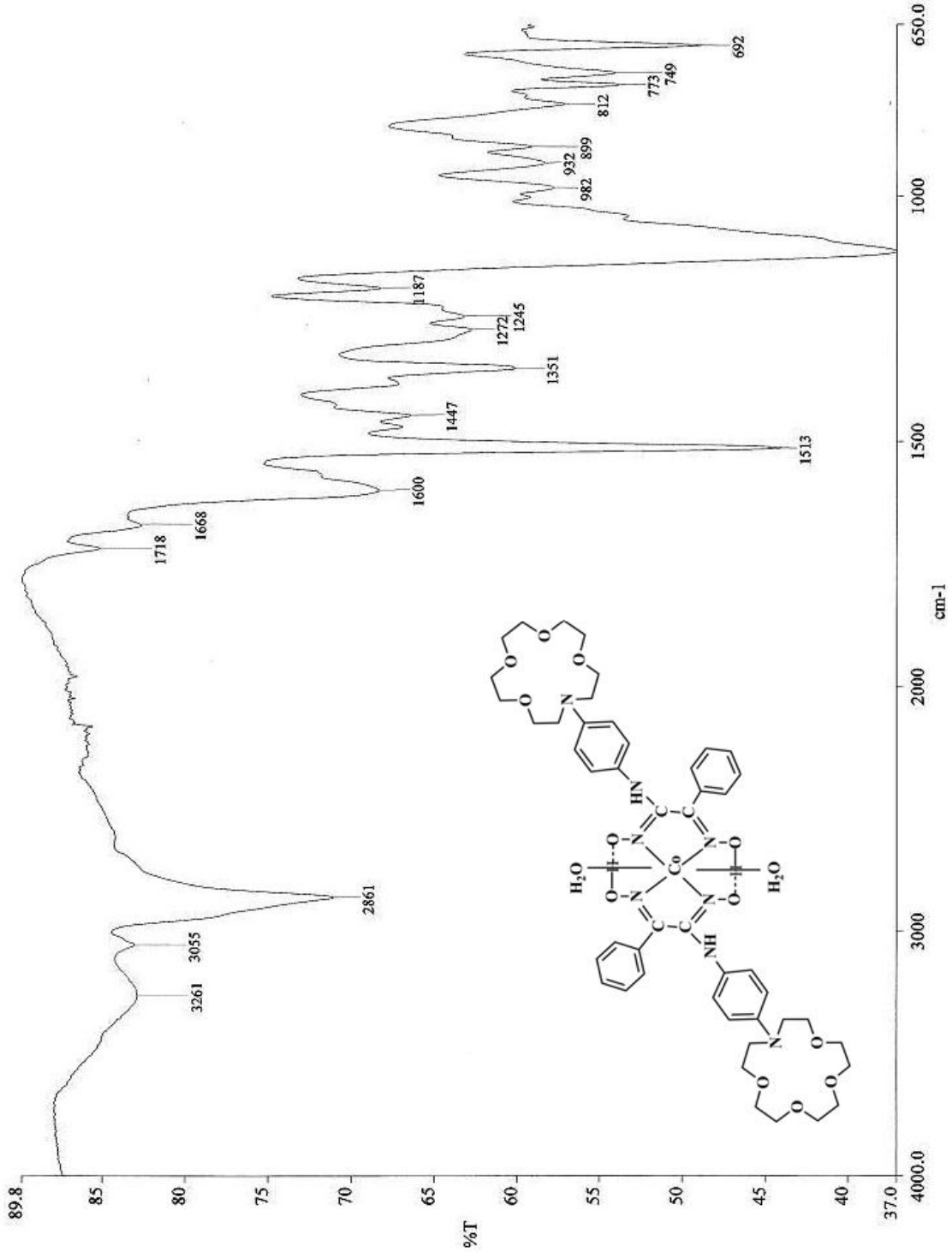
Bileşik (**NiL_2**)' nin IR spektrumu



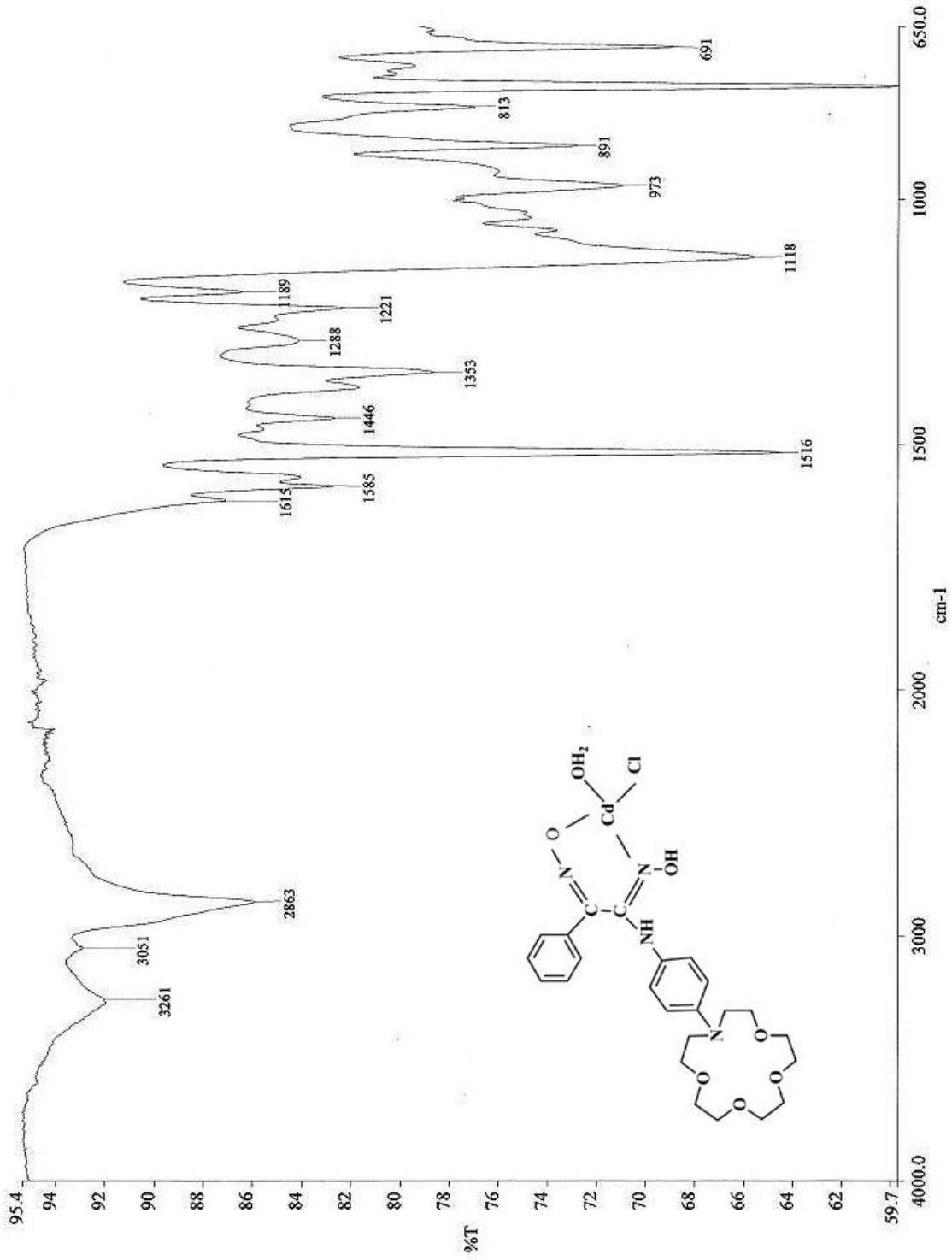
Bileşik (**CuL_2**)' nin IR spektrumu



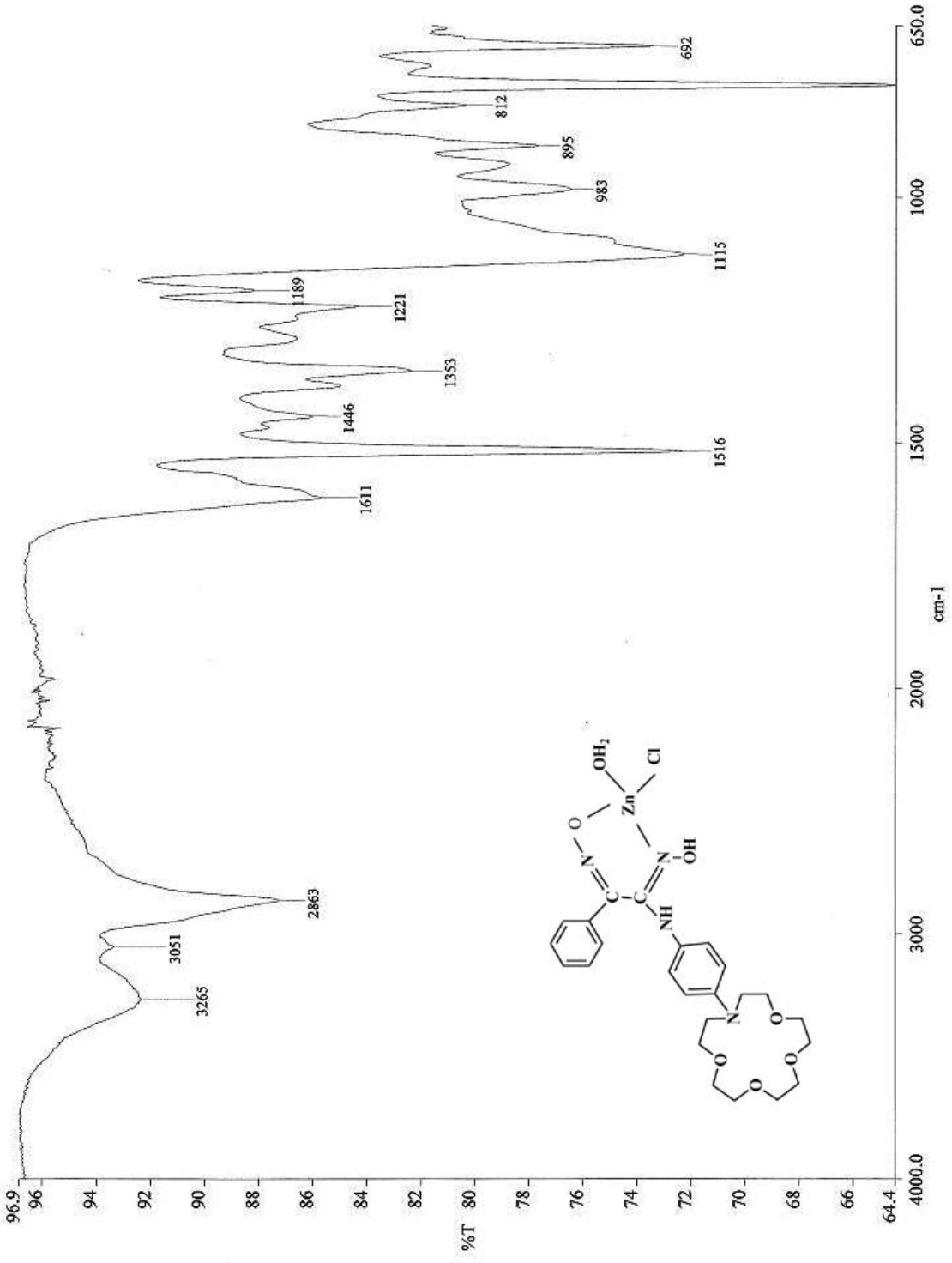
Bileşik (**CoL_2**)' nin IR spektrumu



Bileşik (**CdL_2**)' nin IR spektrumu



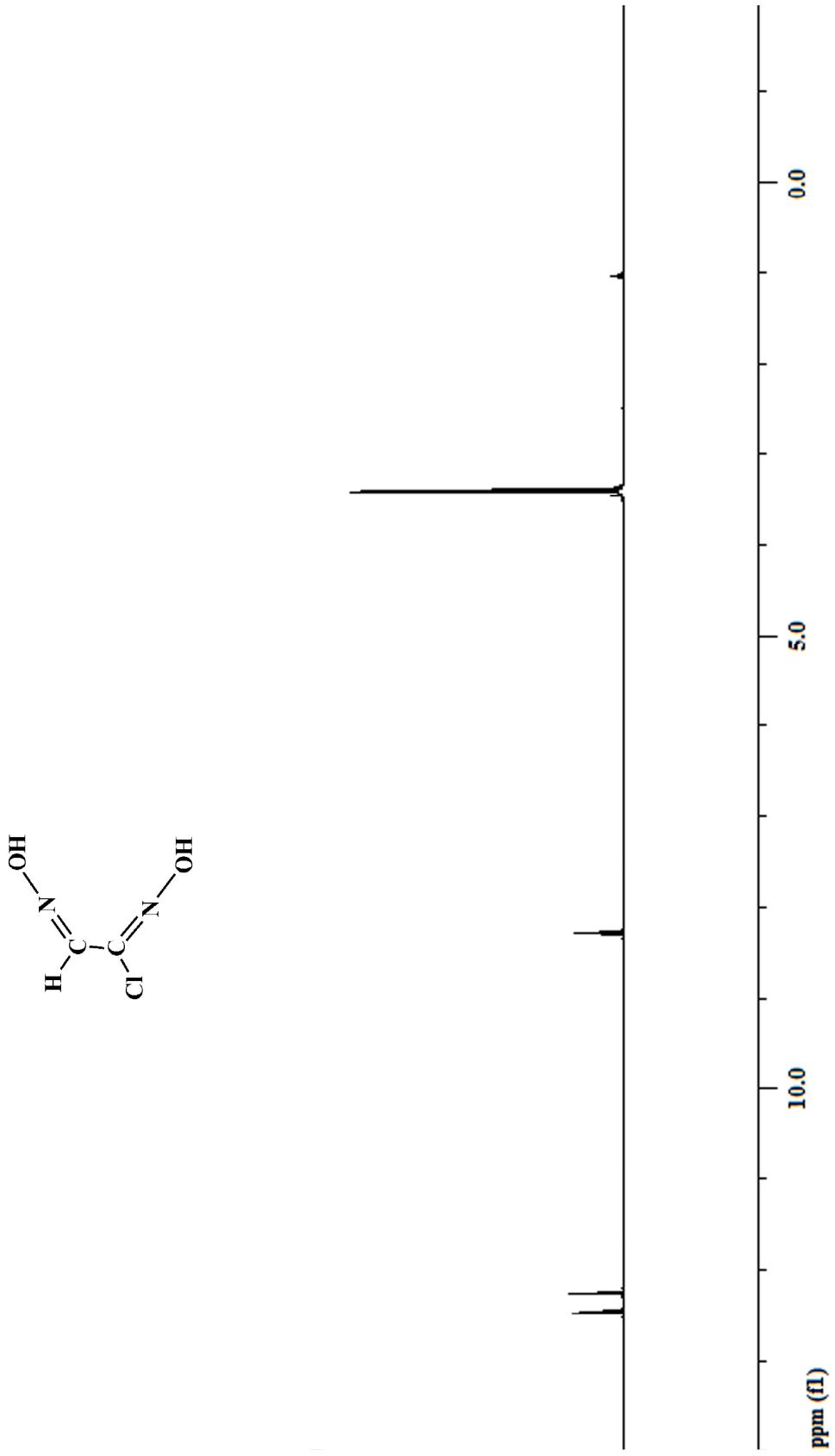
Bileşik (**ZnL_2**)' nin IR spektrumu



EK-2 ^{1}H NMR Spektrumları

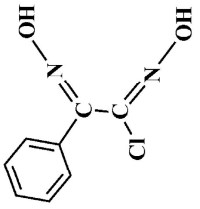
Bileşik (**2**)'nin ^{1}H NMR spektrumu
Bileşik (**5**)'in ^{1}H NMR spektrumu
Bileşik (**6**)'nın ^{1}H NMR spektrumu
Bileşik (**7**)'nin ^{1}H NMR spektrumu
Bileşik (**8**)'in ^{1}H NMR spektrumu
Bileşik (**9**)'un ^{1}H NMR spektrumu
Bileşik (**10**)'nun ^{1}H NMR spektrumu
Bileşik (**11**)'in ^{1}H NMR spektrumu
Bileşik (**12**)'nin ^{1}H NMR spektrumu
Bileşik (**13**)'ün ^{1}H NMR spektrumu
Bileşik (**15**)'in ^{1}H NMR spektrumu
Bileşik (**L_1**)'in ^{1}H NMR spektrumu
Bileşik (**NiL_1**)'in ^{1}H NMR spektrumu
Bileşik (**L_2**)'nin ^{1}H NMR spektrumu
Bileşik (**NiL_2**)'nin ^{1}H NMR spektrumu

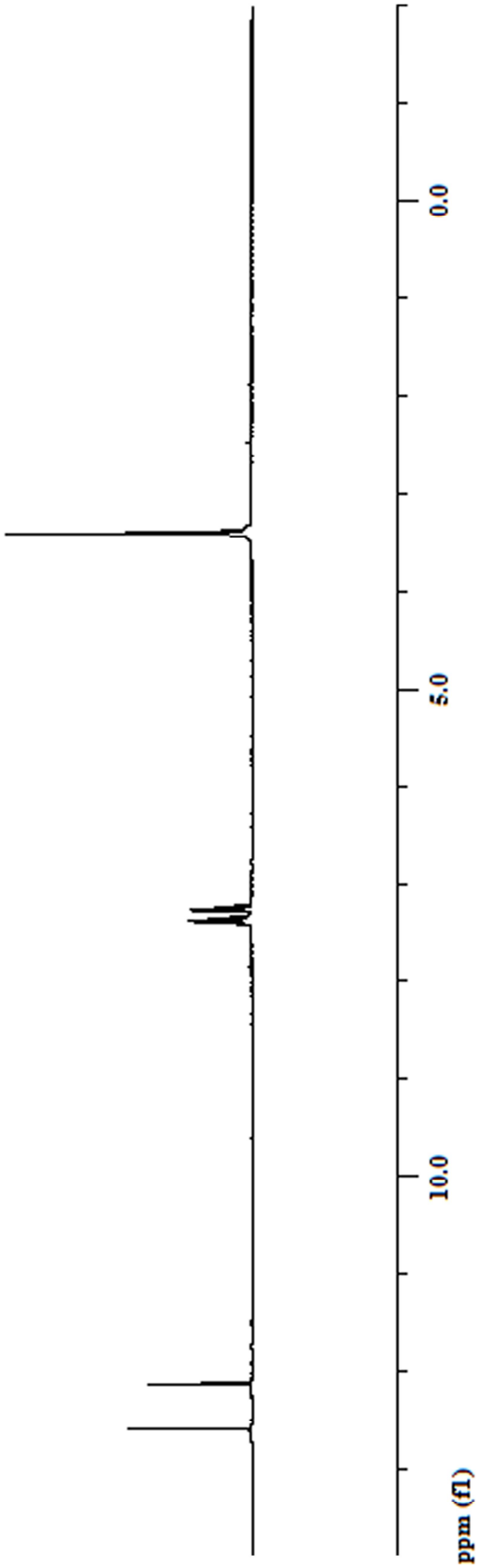
Bileşik (**2**)'nin ^{1}H NMR spektrumu



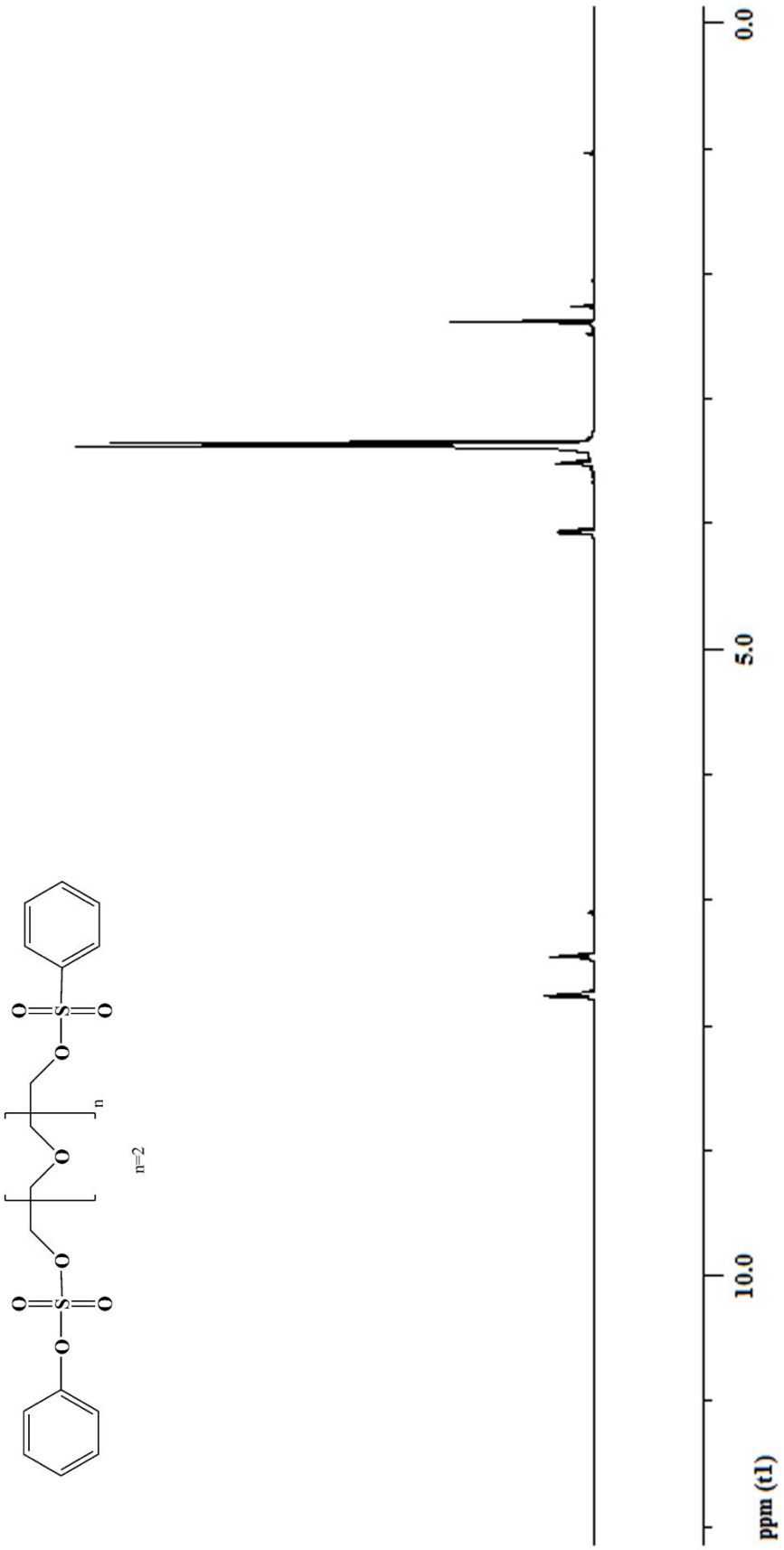
:

Bileşik (**5**)'in ^{1}H NMR spektrumu

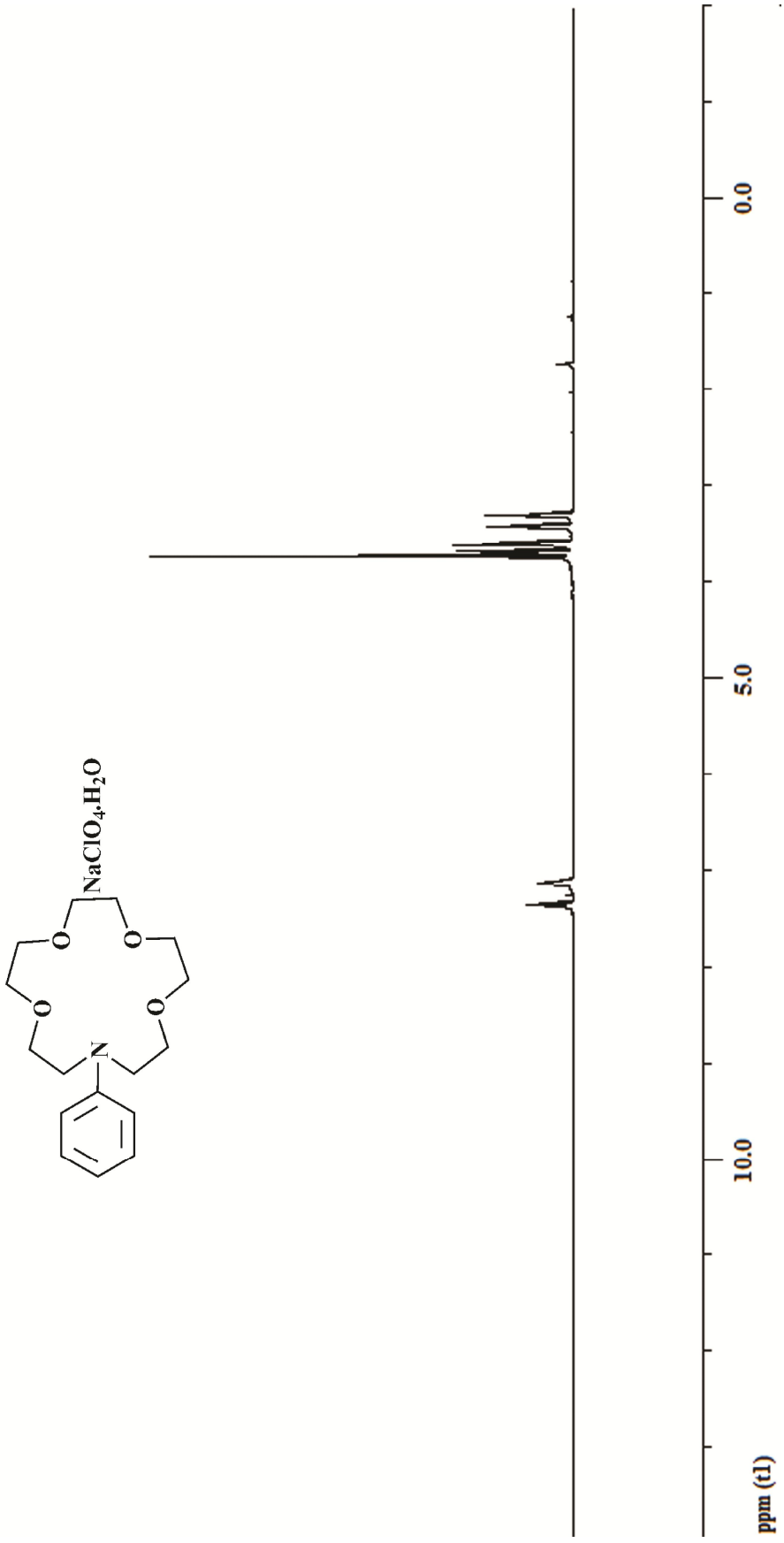




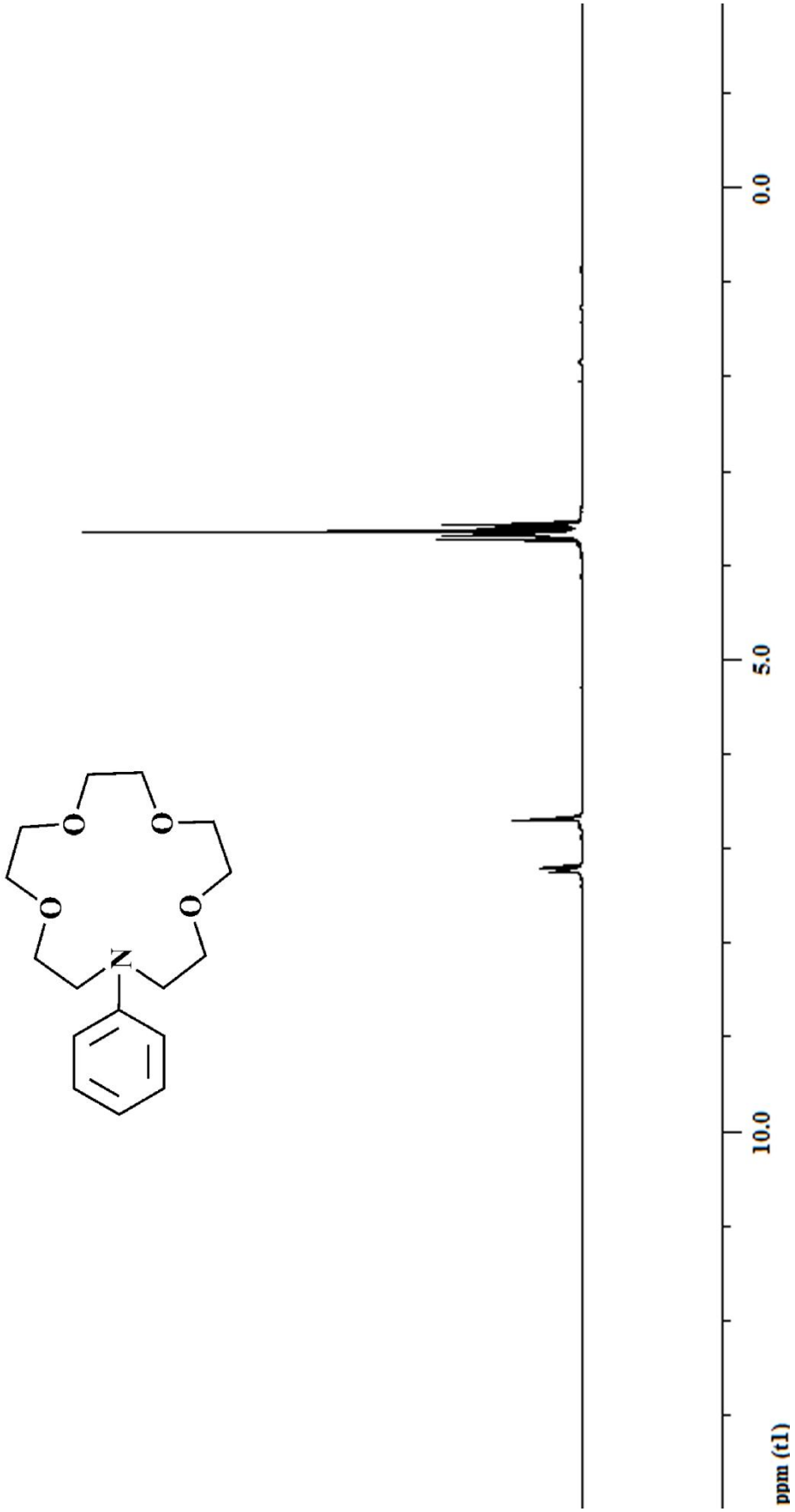
Bileşik (**6**)'nın ^{1}H NMR spektrumu



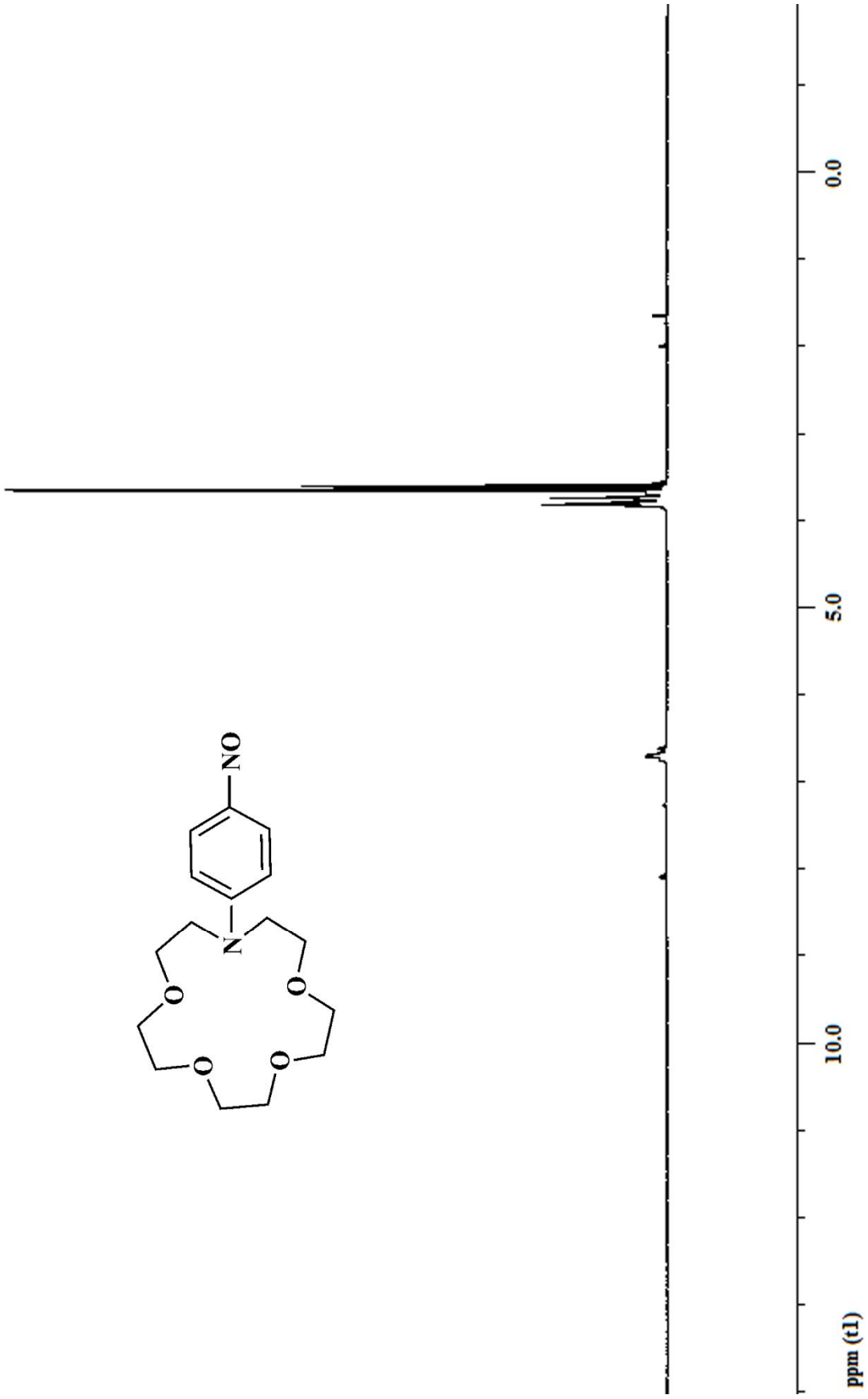
Bileşik (**7**)'nin ^{1}H NMR spektrumu



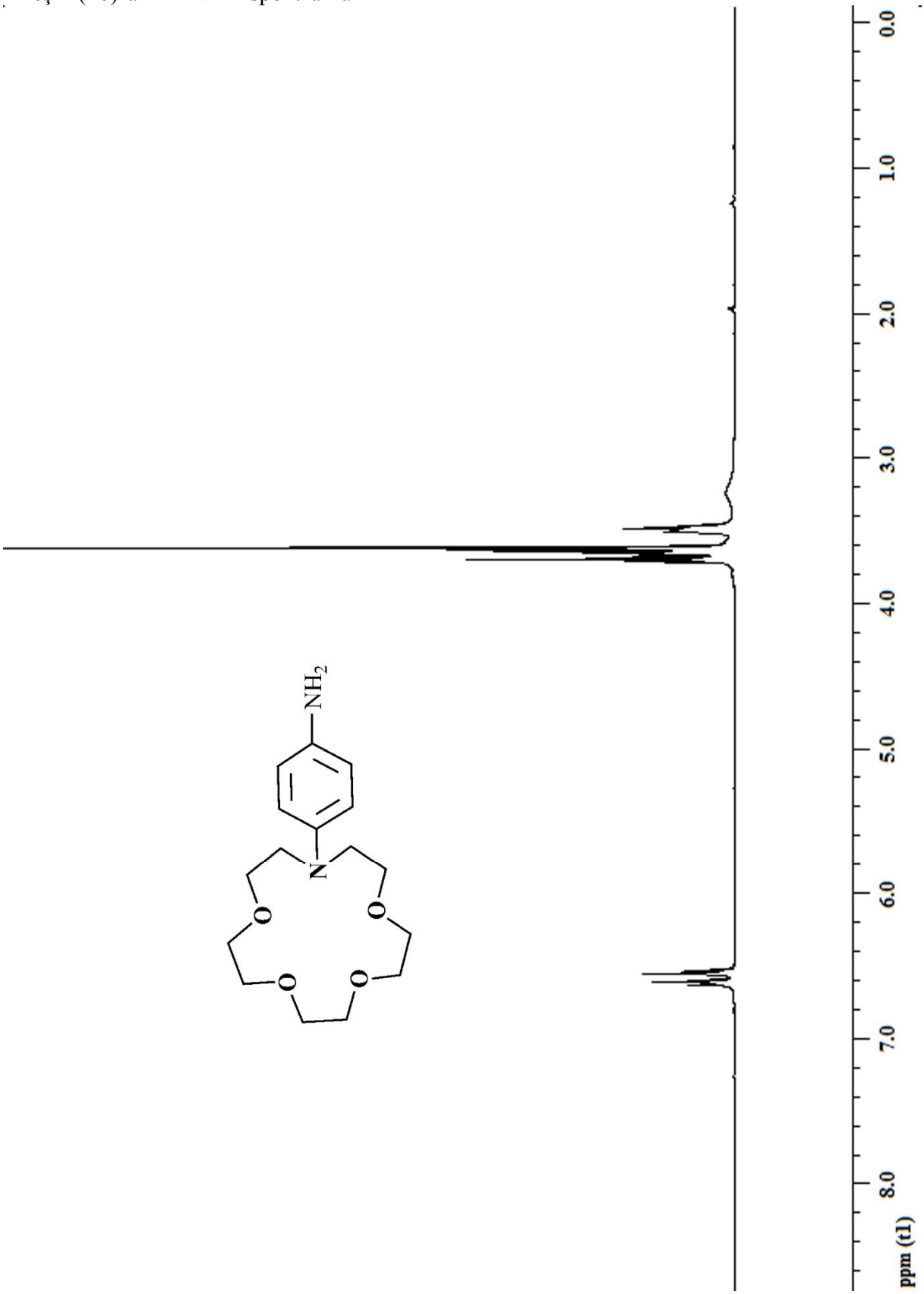
Bileşik (**8**)'in ^{1}H NMR spektrumu



Bileşik (**9**)'un ^{1}H NMR spektrumu

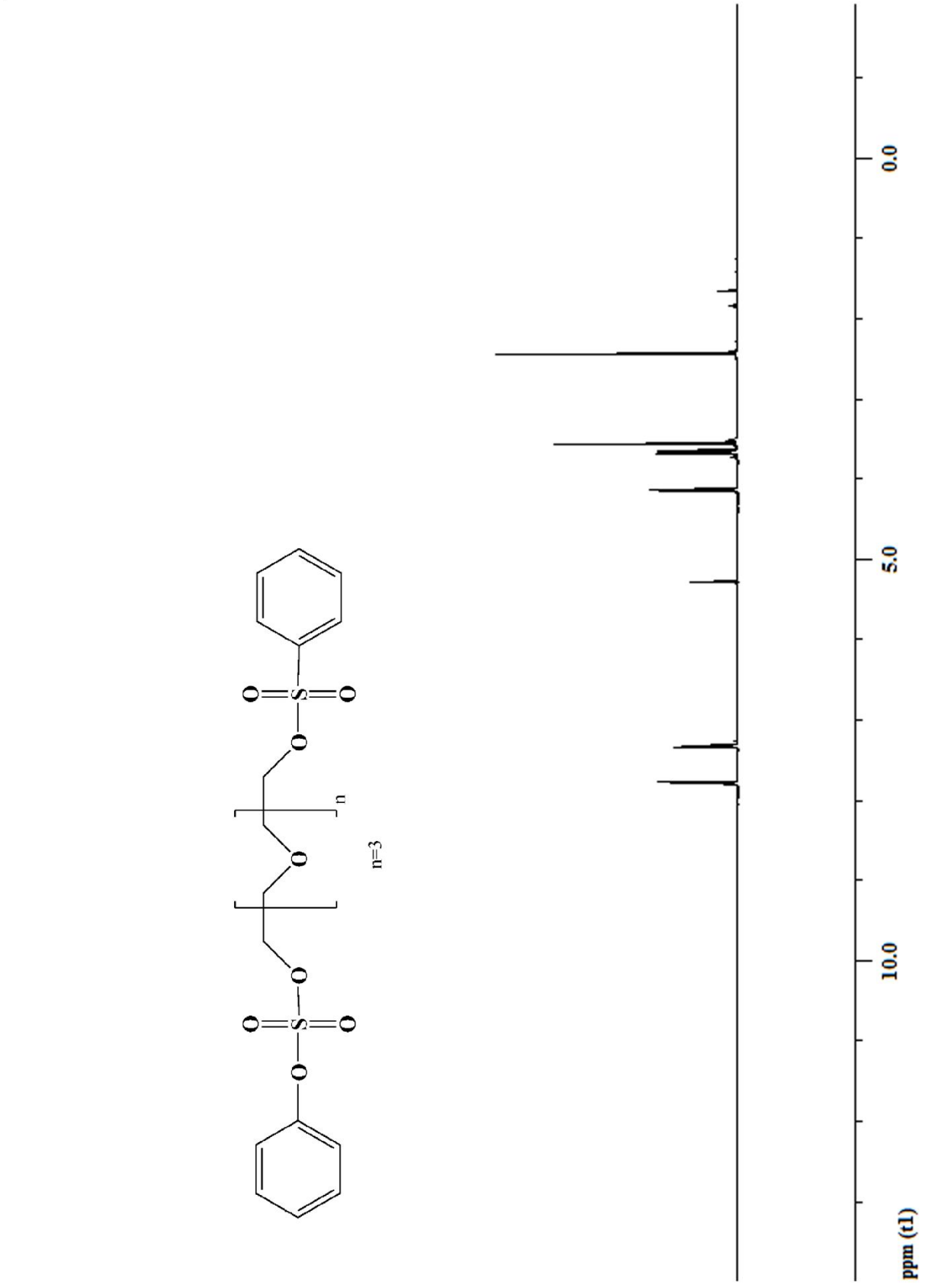


Bileşik (**10**)'un ^{1}H NMR spektrumu

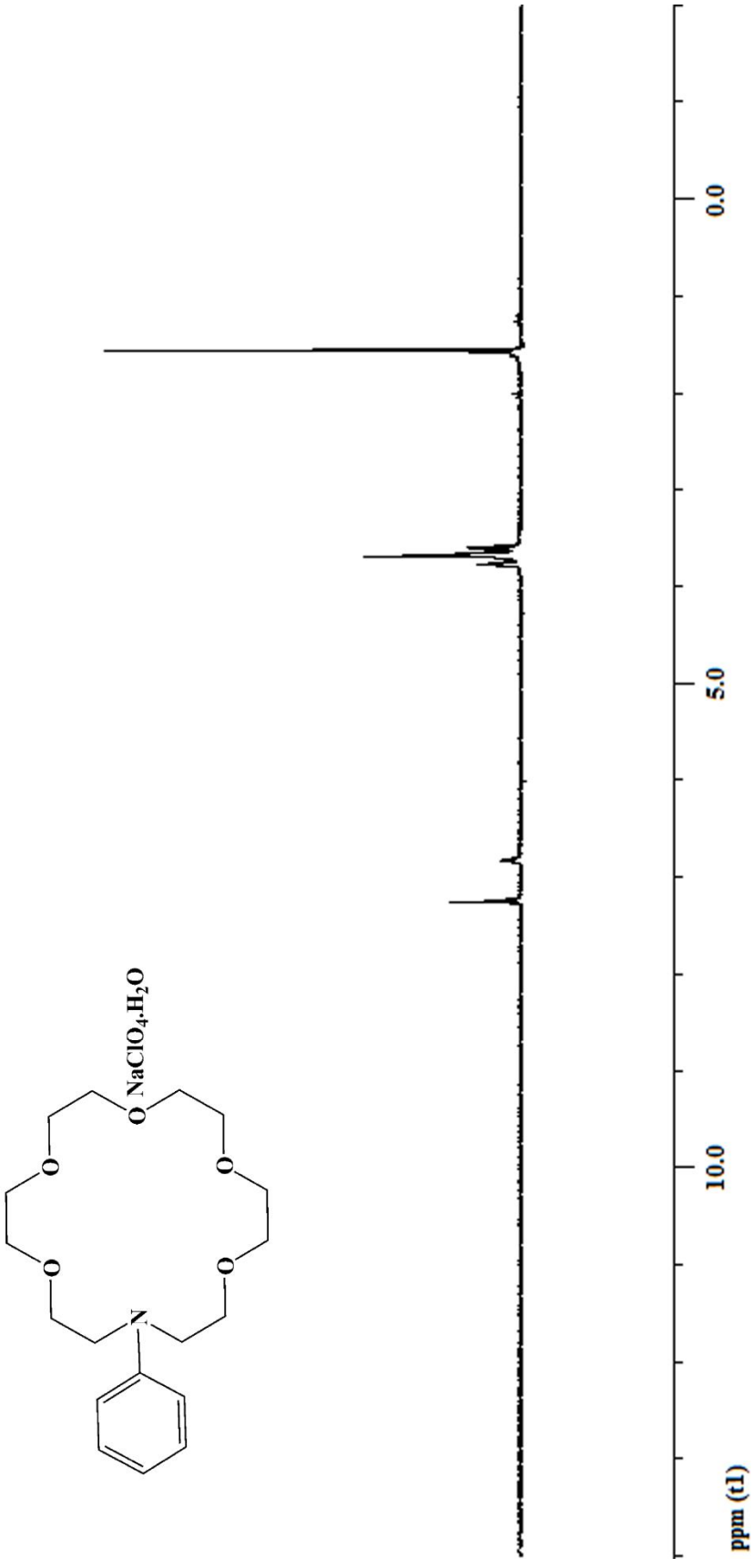


Bileşik (**11**)'in ^{1}H NMR spektrumu

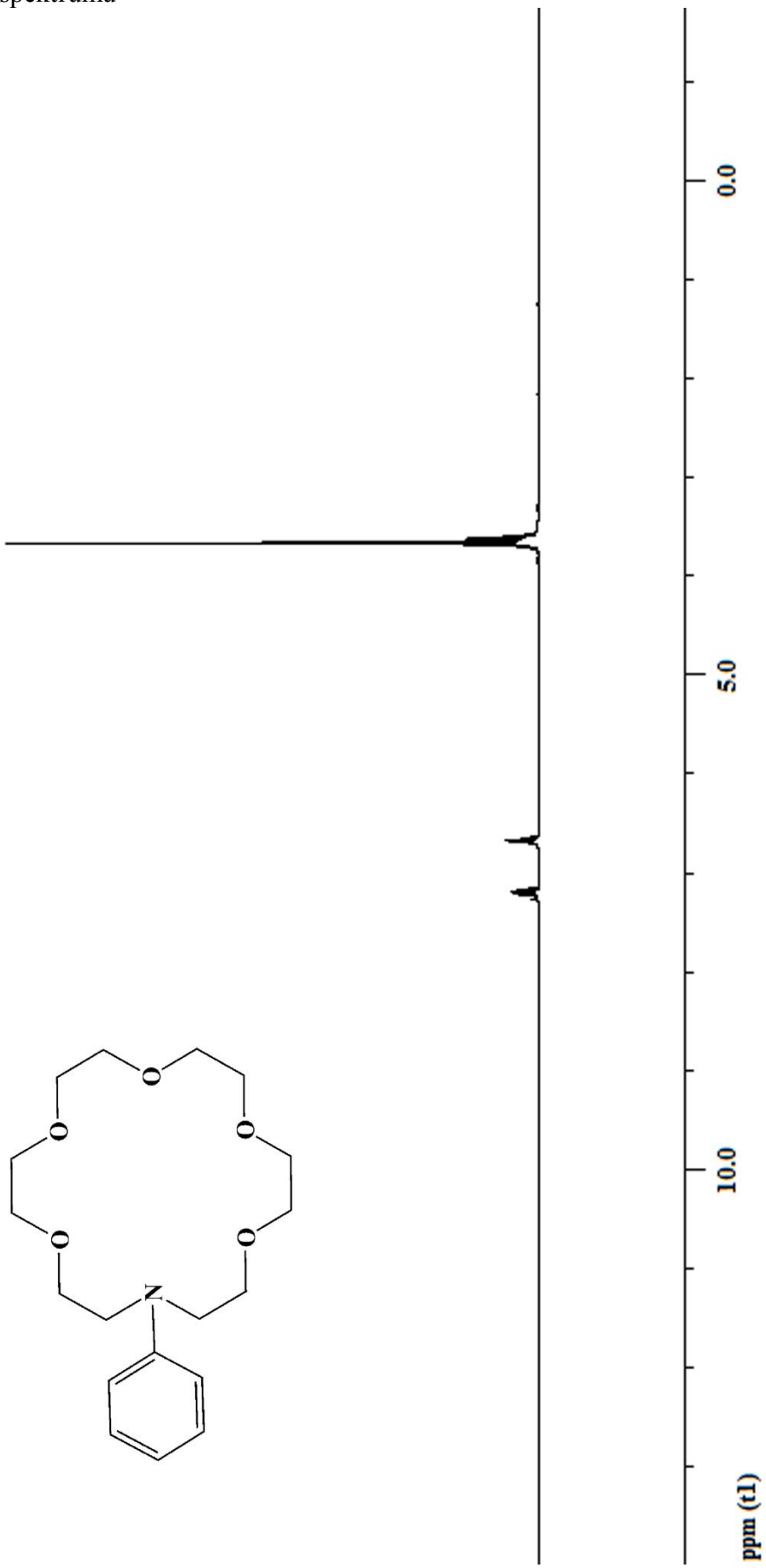
:



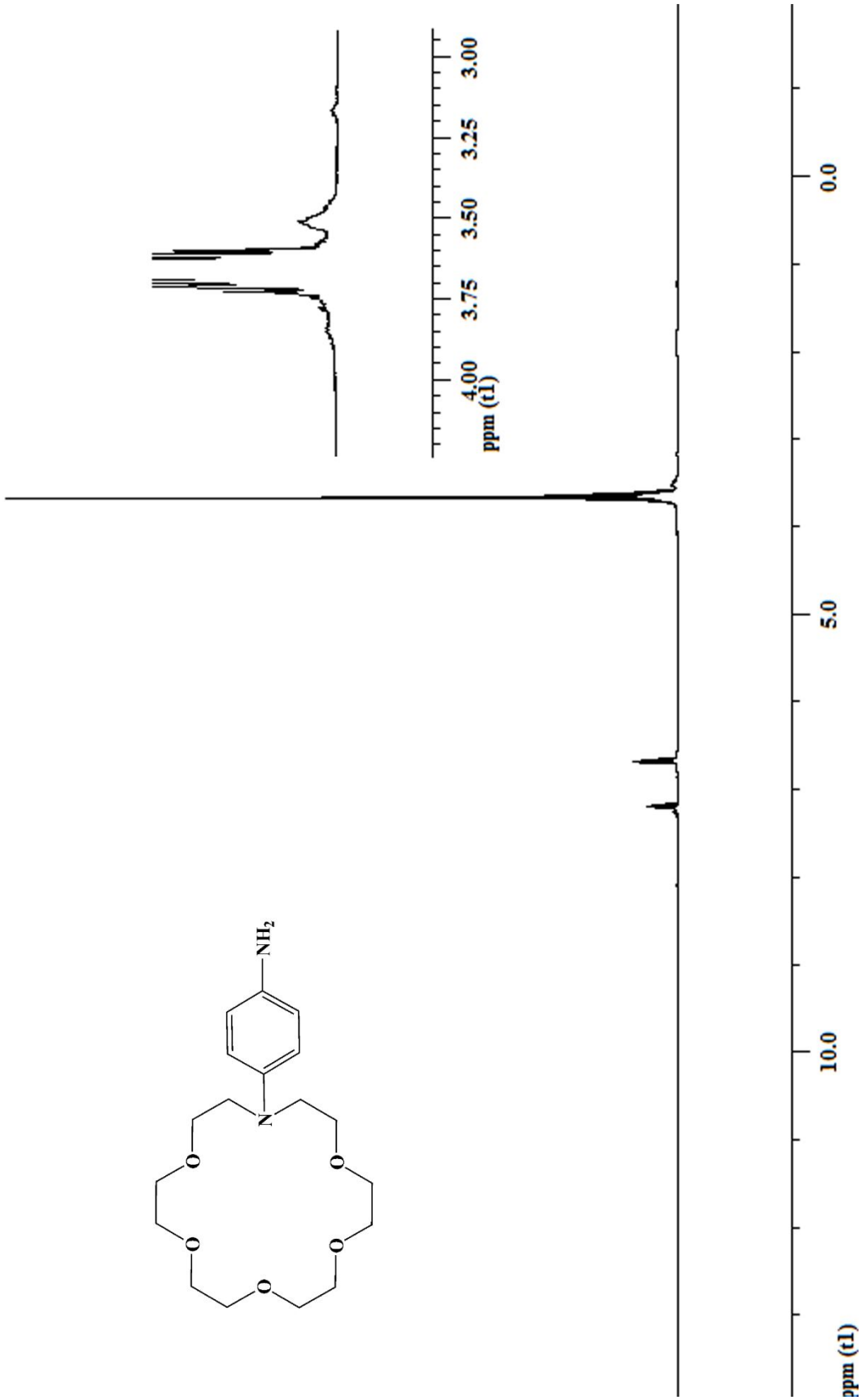
Bileşik (**12**)'nin ^{1}H NMR spektrumu



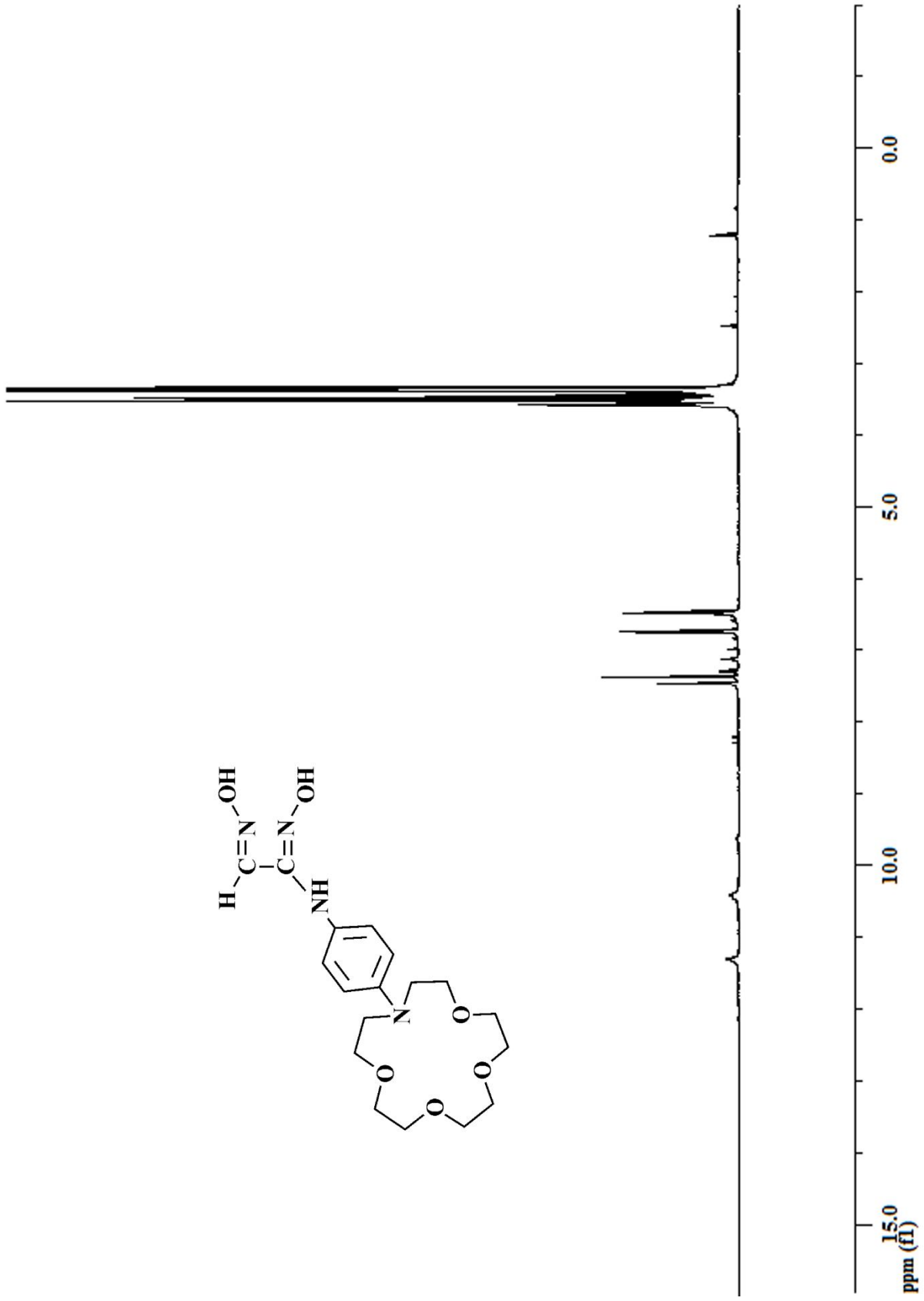
Bileşik (**13**)'ün ^{1}H NMR spektrumu



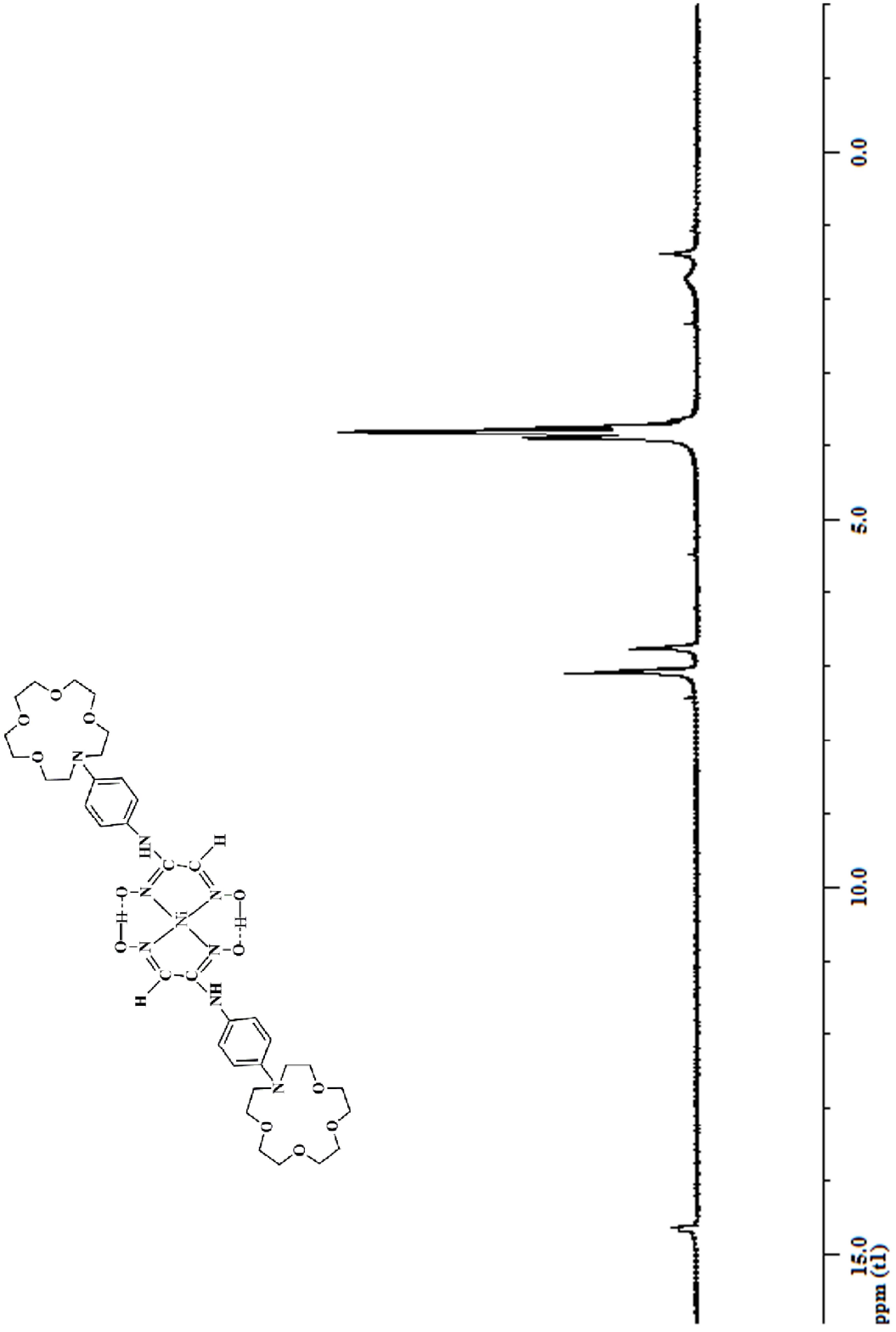
Bileşik (**15**)'in ^{1}H NMR spektrumu



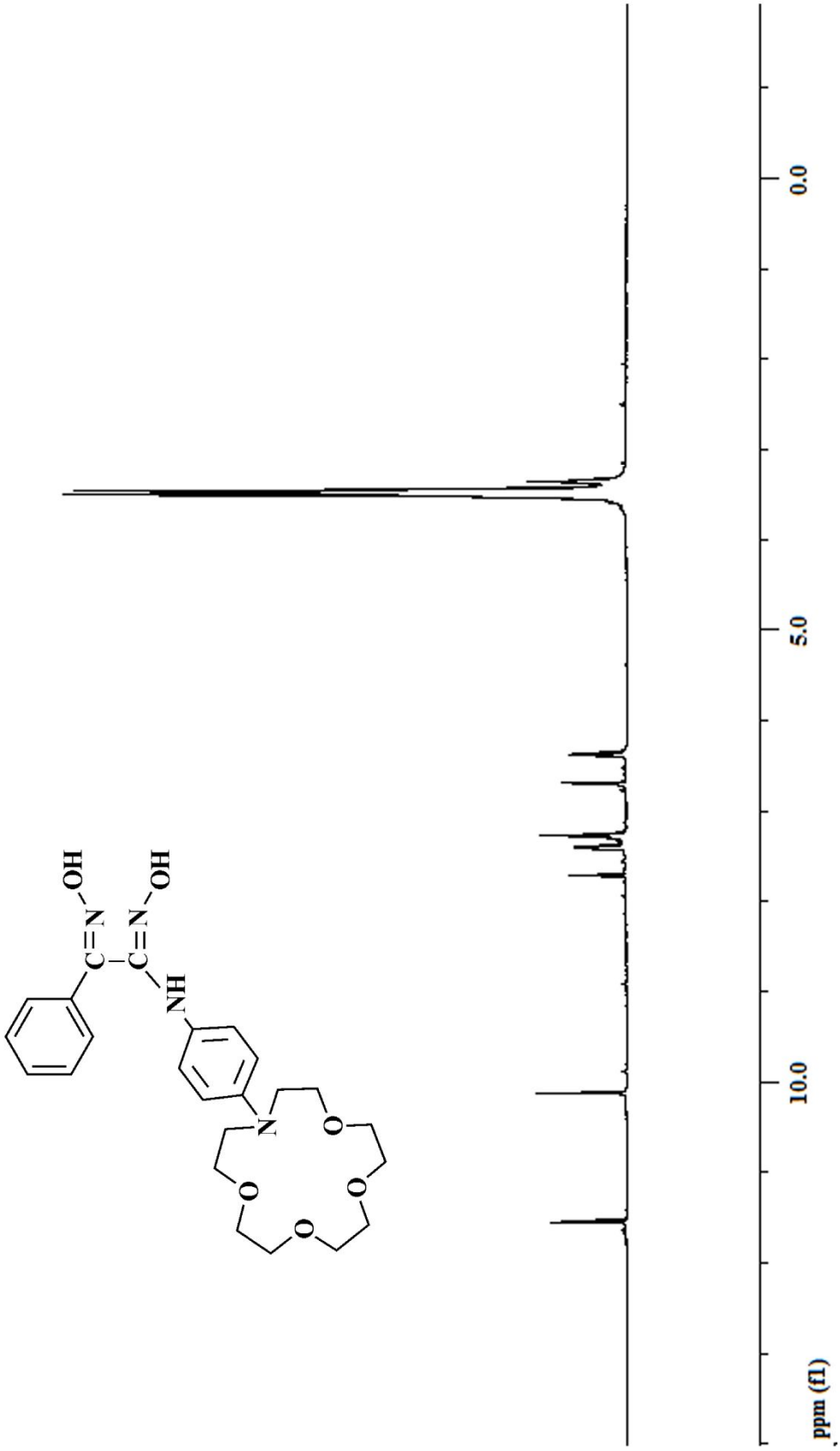
Bileşik ($\mathbf{L_1}$)'in ^{1}H NMR spektrumu



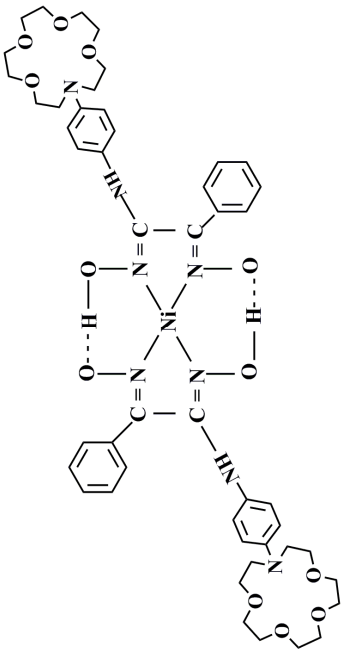
Bileşik (**NiL$_1$**)'in ^{1}H NMR spektrumu

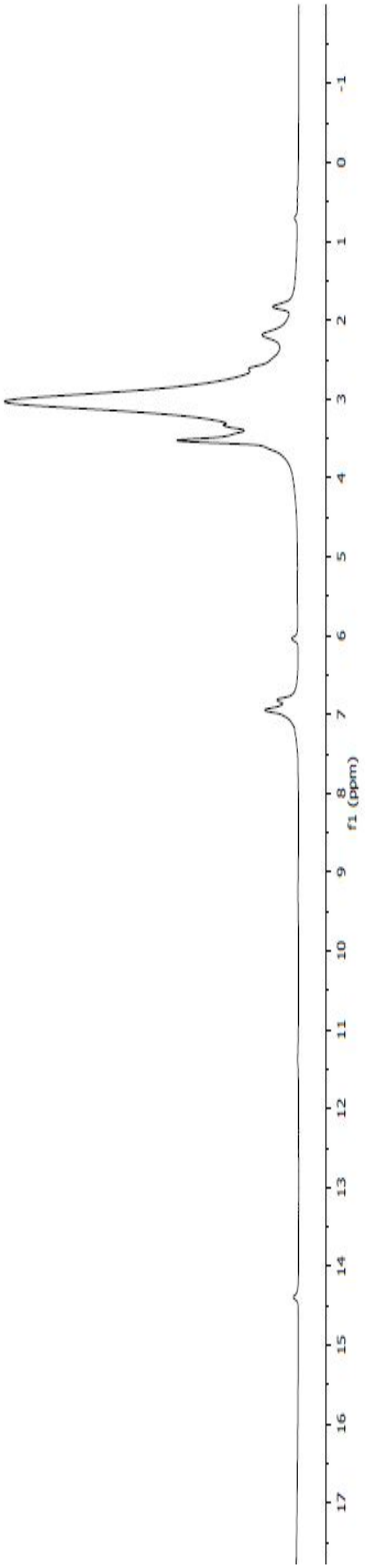


Bileşik (**L_2**)'nin ^{1}H NMR spektrumu



Bileşik (**NiL$_2$**)'nin ^{1}H NMR spektrumu

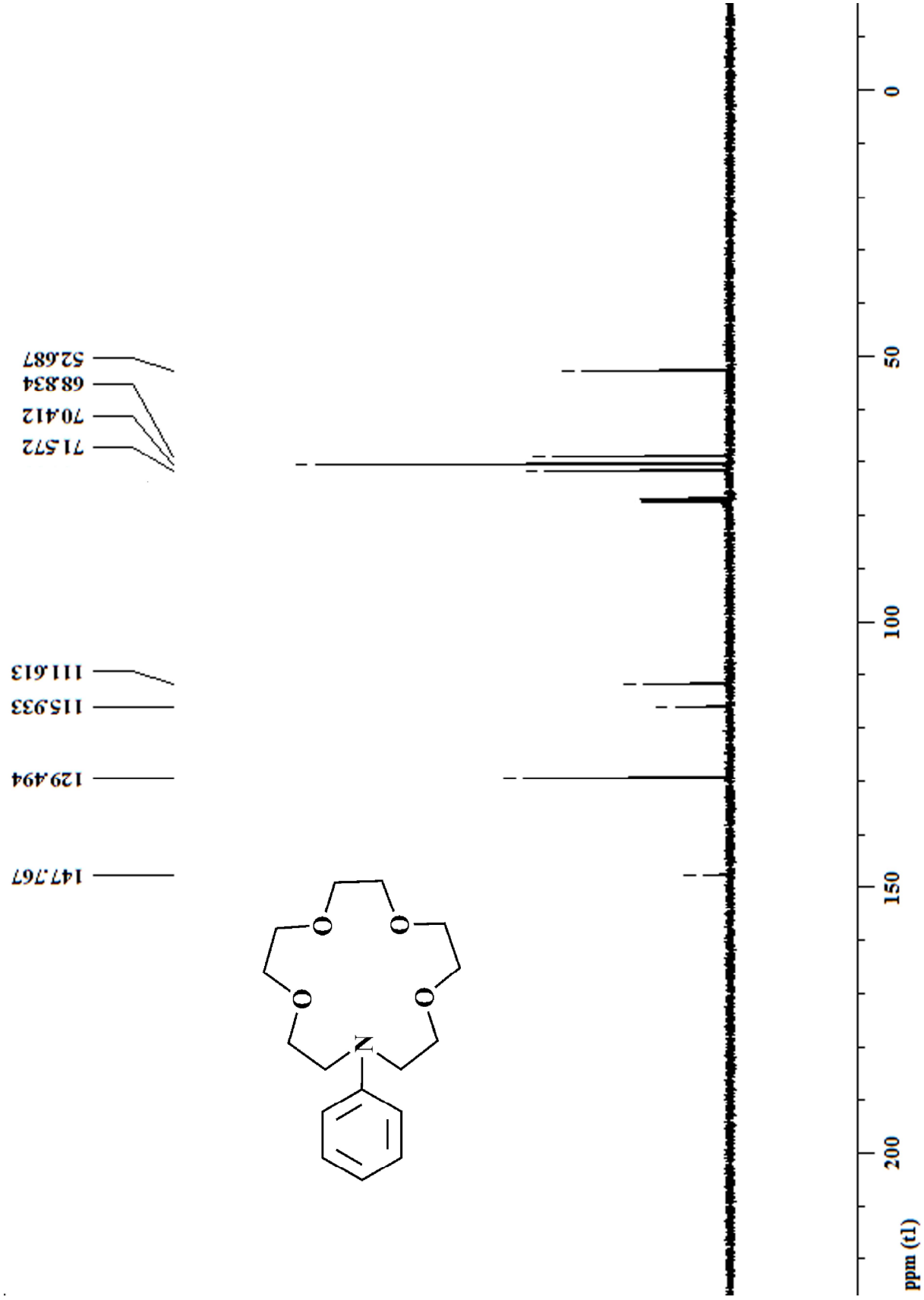




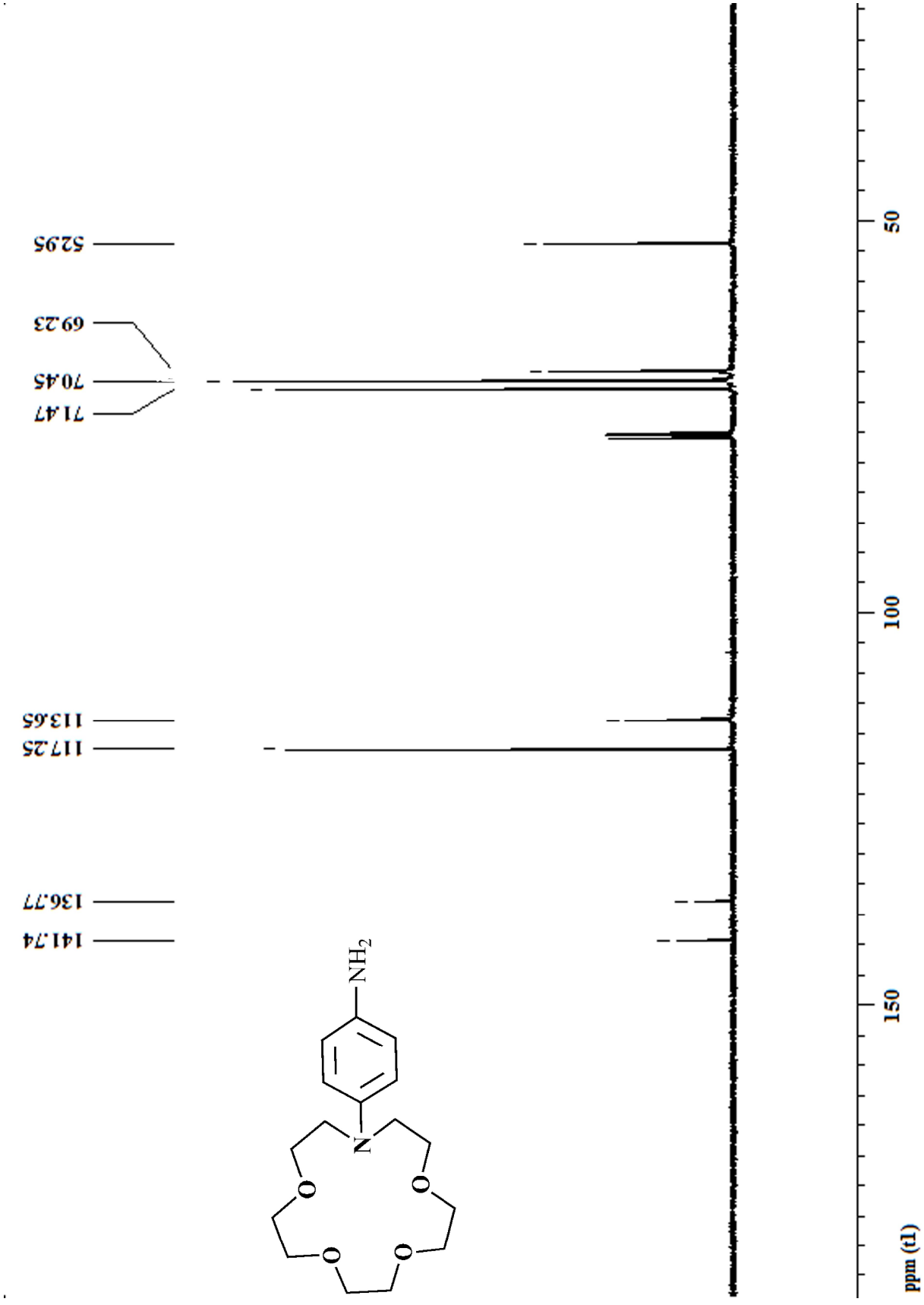
EK-3 ^{13}C NMR Spektrumları

Bileşik (**8**) in ^{13}C NMR spektrumu
Bileşik (**10**)'un ^{13}C NMR spektrumu
Bileşik (**12**)'nin ^{13}C NMR spektrumu
Bileşik (**13**)'ün ^{13}C NMR spektrumu
Bileşik (**15**)'in ^{13}C NMR spektrumu
Bileşik ($\mathbf{L_1}$)'in ^{13}C NMR spektrumu
Bileşik ($\mathbf{L_2}$)'nin ^{13}C NMR spektrumu

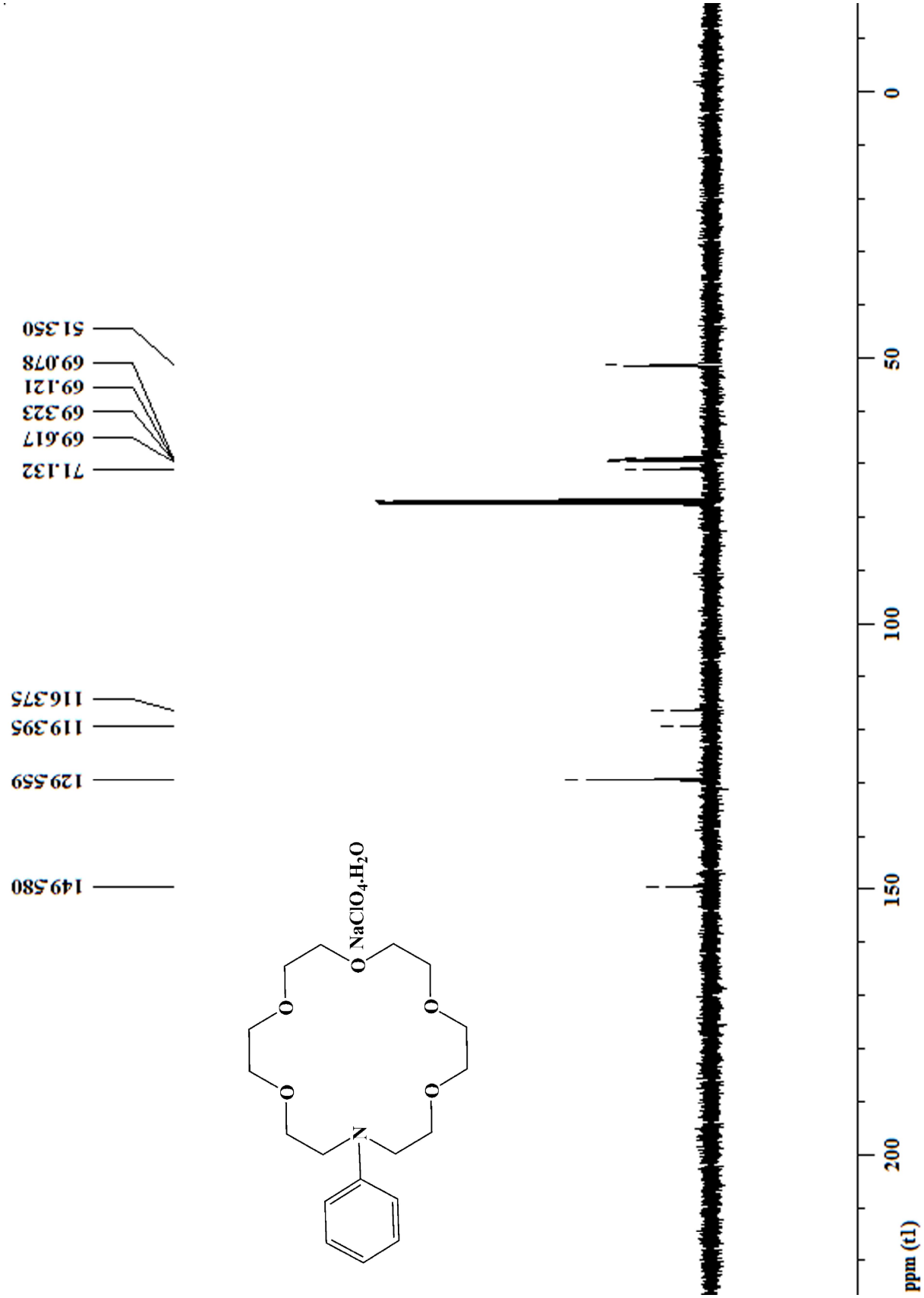
Bileşik (**8**) in ^{13}C NMR spektrumu



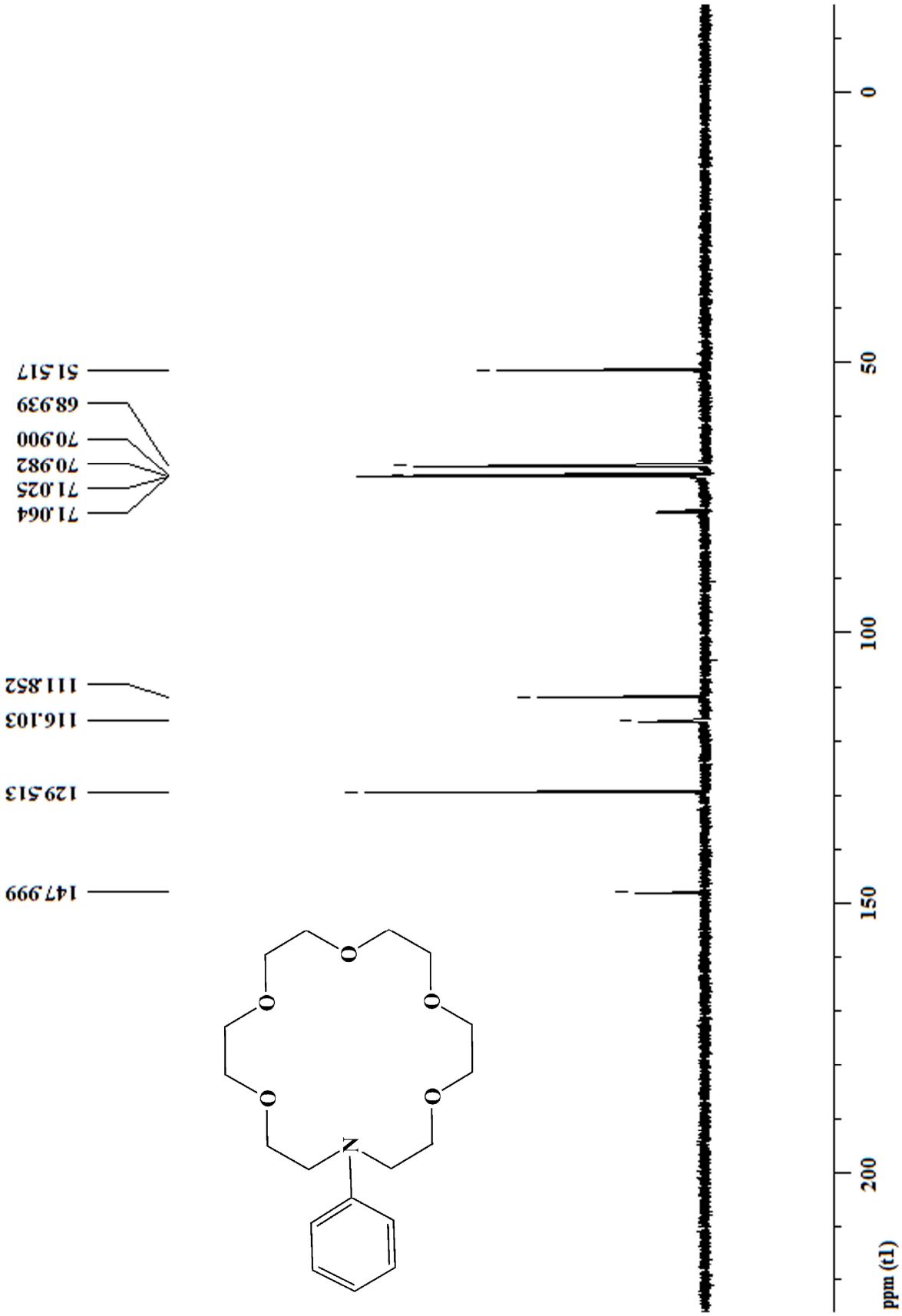
Bileşik (**10**)'un ^{13}C NMR spektrumu



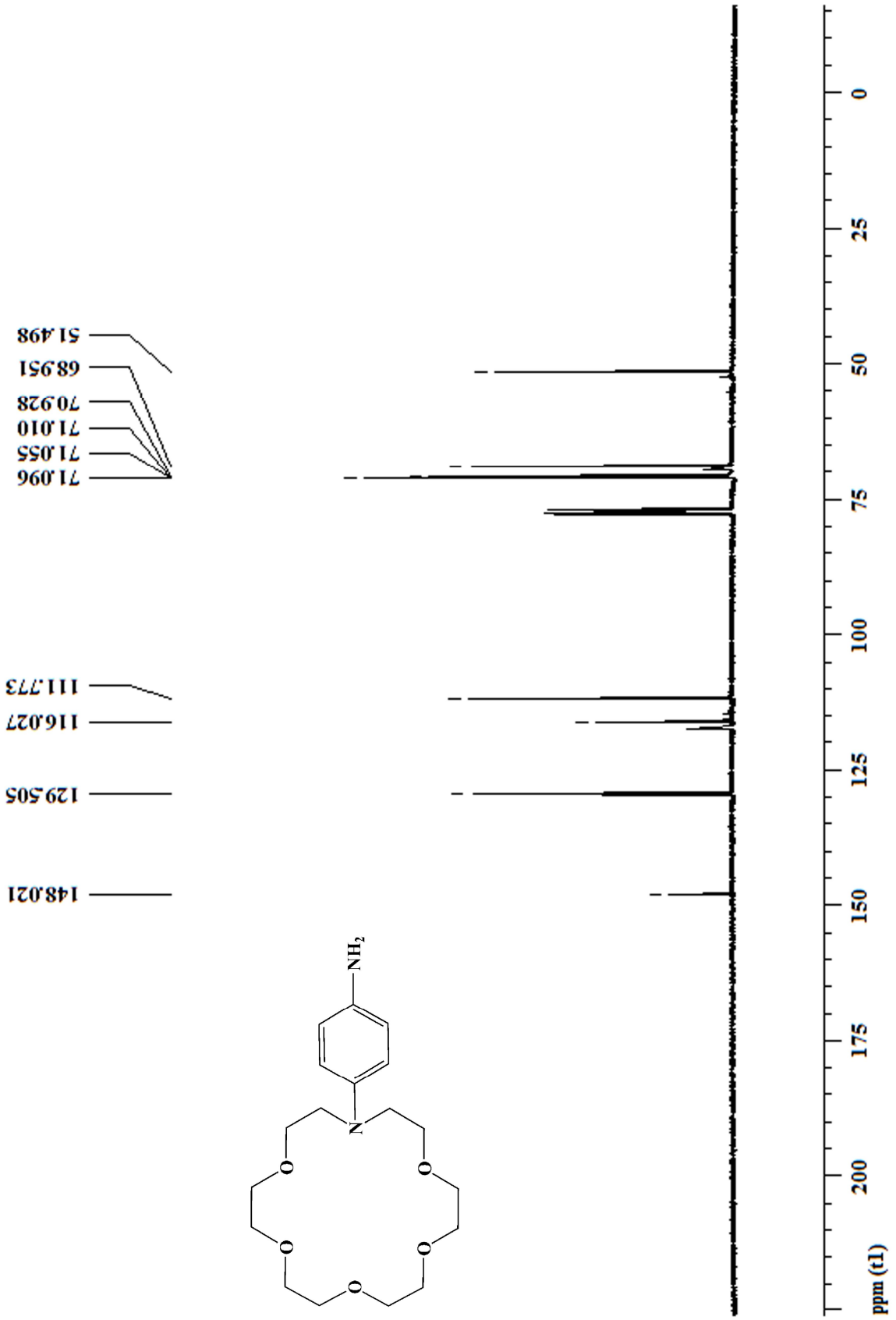
Bileşik (**12**)'nin ^{13}C NMR spektrumu



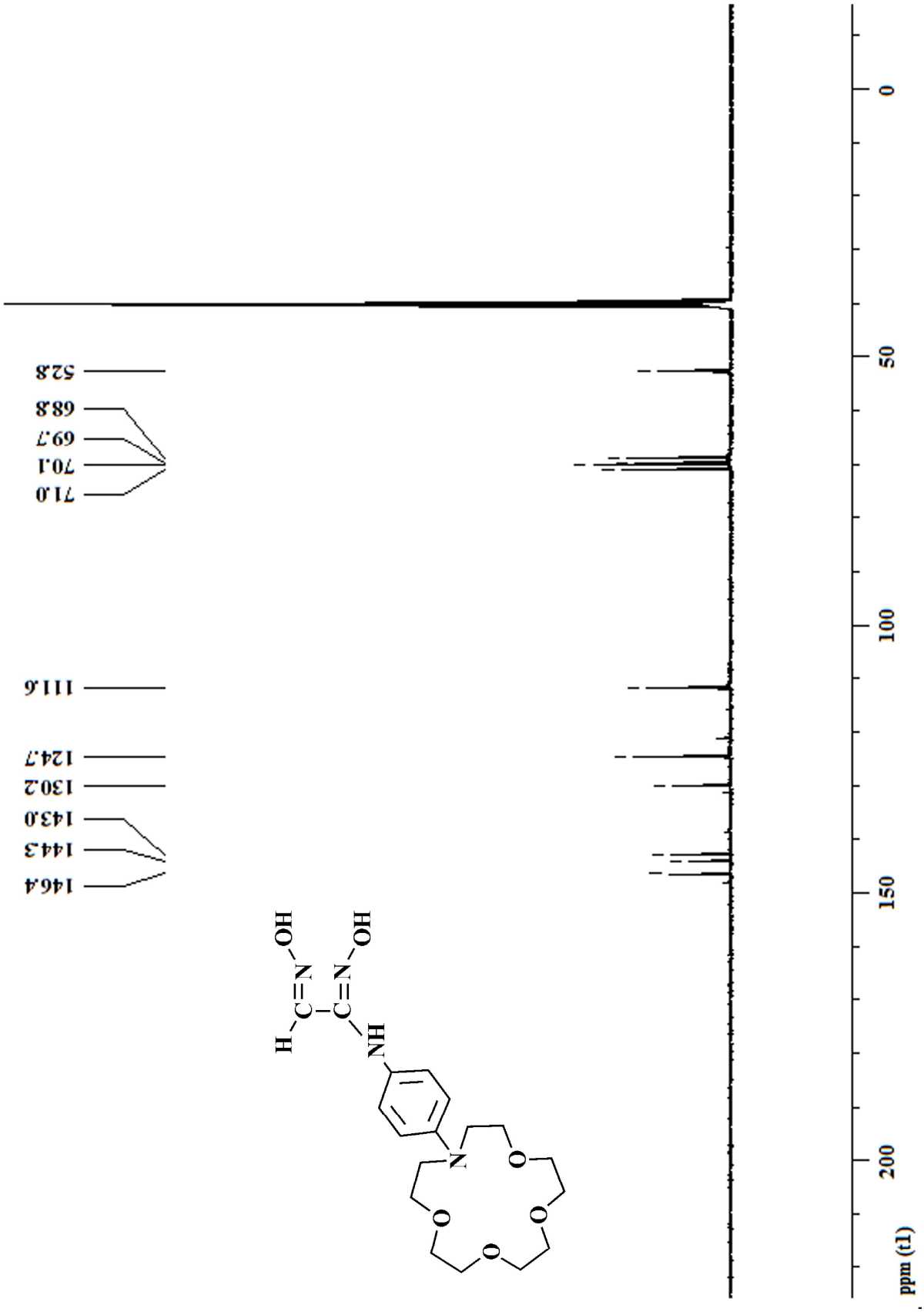
Bileşik (**13**)'ün ^{13}C NMR spektrumu



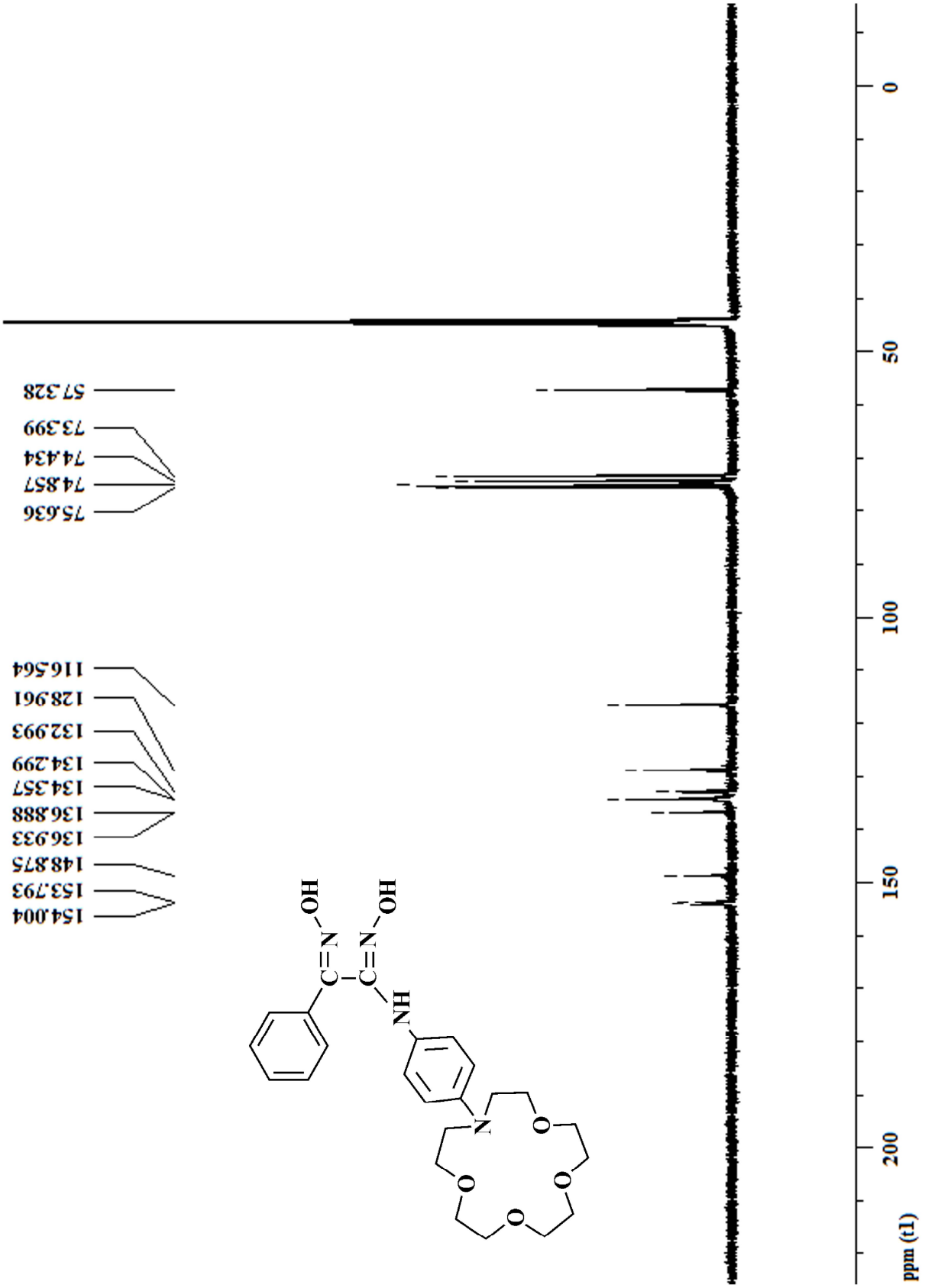
Bileşik (**15**)'in ^{13}C NMR spektrumu



Bileşik ($\mathbf{L_1}$)'in ^{13}C NMR spektrumu



Bileşik ($\mathbf{L_2}$)'nin ^{13}C NMR spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Pervin DEVECİ
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Karaman/15.09.1980
Telefon : 03322233892
Faks :
e-mail : pervindeveci@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Karaman Lisesi, Karaman	1998
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi	2002
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi	2006
Doktora	:	Selçuk Üniversitesi	2011

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2002-Devam ediyor	Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü	Araştırma Görevlisi

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

1. Pervin Deveci, Bilge Taner, Zafer Ustundağ, Emine Ozcan, Ali Osman Solak, Zeynel Kılıc, “Synthesis, enhanced spectroscopic characterization and electrochemical grafting of N-(4-aminophenyl)aza-18-crown-6: Application of DEPT, HETCOR, HMBC-NMR and X-ray photoelectron spectroscopy” Journal of Molecular Structure 982 (2010) 162–168.