



T.C.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALFA-İMİNOOKSİMLER ve BAZI METALLERLE KOMPLEKSLERİNİN ELDE
EDİLMELERİ ve YAPILARININ İNCELENMESİ

Neslihan FINDIKKAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA 2007

T.C
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALFA-İMİNOOKSİMLER ve BAZI METALLERLE KOMPLEKSLERİNİN ELDE
EDİLMELERİ ve YAPILARININ İNCELENMESİ

Neslihan FINDIKKAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Prof. Dr.Gazi İREZ
(Danışman)

Prof. Dr.Necati BEŞİRLİ

Prof. Dr.Sezai TÜRKEL

ÖZET**Alfa-İmino Oksim ve Bazı Metal Komplekslerinin Elde Edilmeleri ve Yapılarının İncelenmesi**

Bu çalışmada, daha önce yapılmamış olan yeni bir ligand ve bu ligandın bazı geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlendi.

Başlangıç maddesi olarak asetofenon kullanıldı. Asetofenon sodyum etoksitli ortamda bütil nitrit ile nitrozolanarak isonitrosoasetofenon elde edildi. İsonitrosoasetofenon asidik ortamda allilamin ile reaksiyon vererek (2E)-3-aza-1-(hidroksiimino)-fenilhekza-2,5-dien sentezlendi.

Alkollü ortamda çözülmüş bu liganta, alkolde çözülmüş olan Co(II) ve Zn(II) klorür tuzları ilave edilerek renkli kompleksler çöktürüldü.

Sonuç olarak, daha önce yapılmayan yeni bir ligand ve iki kompleksi izole edildi. Bunların yapıları, NMR, IR spektroskopisi, elemental analiz ve manyetik duyarlılık teknikleri ile aydınlatıldı.

ANAHTAR KELİMELEER: Oksim, α -İmino Oksim, Co(II) , Zn(II) kompleksleri.

ABSTRACT**The Synthesis of α -Imino Oximes and Metal Complexes of Them with Some Transition Elements and Investigation of Their Structures**

In this work, a new ligand and its transition metal complexes were synthesized, which was not reported previously.

w-isonitrosoacetophenone was isolated through the nitrosation reaction between acetophenone and butyl nitrite in sodium ethoxide medium. (2E)-3-aza-1-(hydroxyimino)-phenylhexa-2,5-dien has been synthesized by the reaction of w-isonitrosoacetophenone and allylamine in acidic medium.

Addition of Co(II) and Zn(II) chloride salts dissolved in water into ethanol solution of ligand have given coloured complexes.

In conclusion, a novel ligand and two complexes were isolated. Their structures were determined by NMR and IR spectroscopy, elemental analytical and magnetic susceptibility techniques.

KEY WORDS: Oxime, α -Imino Oxime, Co(II), Zn(II) complexes.

İÇİNDEKİLER**Sayfa No****BÖLÜM 1 GİRİŞ**

1.1 Çalışmanın Amacı	1
----------------------	---

BÖLÜM 2 KAYNAK ARAŞTIRMASI ve KURAMSAL BİLGİLER

2.1 Schiff Bazları	2
2.2 Oksimler	5
2.2.1 Oksimlerin Genel Özellikleri	6
2.2.2 Oksimlerin Geometrik İzomerleri	8
2.2.3 Oksimlerin Elde Edilmesi	12
2.2.4 Oksimlerin Reaksiyonları	17
2.2.5 Oksimlerin Kompleksleri	25
2.2.6 Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri	26
2.3 Bazı Schiff Bazlarının Elde Edilmeleri	29
2.3.1 Bazı Schiff Baz Komplekslerinin Elde Edilmeleri	38
2.3.2 Schiff Baz Ligand ve Komplekslerinin Spektroskopik Özellikleri	47

BÖLÜM 3 MATERYAL ve METOT

3.1 Materyal	49
3.1.1 Kullanılan Kimyasal Madde ve Çözücüler	49
3.1.2 Kullanılan Cihazlar	49
3.2. Metot	50
3.2.1 Hammaddenin Sentezi	50
3.2.1.1 İzonitrozoasetofenon Sentezi	50
3.2.2 Ligandın Sentezi	51
3.2.2.1 (2E)-3-aza-1-(hidroksiimino)-fenilhekza-2,5-dien (HL) Sentezi	51
3.2.3 Ligandın Geçiş Metali Komplekslerinin Sentezi	53
3.2.3.1. Co(HL) ₄ Sentezi	53
3.2.3.2 [Zn(HL)(OH)(Cl)] Sentezi	55
3.2.4 Poly((2E)-3-aza-1-(hidroksiimino)-fenilhekza-2,5-dien) Sentezi	57

BÖLÜM 4 ARAŞTIRMA SONUÇLARI	58
BÖLÜM 5 TARTIŞMA	61
a. HL Ligandının Yapı Analizi ve Önerilen Yapının Tartışılması	61
b. Ligandın Geçiş Metali Komplekslerinin Yapı Analizleri ve Önerilen Yapıların Tartışılması	67
i. Co(L₄H) Yapısı	67
ii. [Zn(HL)(OH)(Cl)] Yapısı	71
KAYNAKLAR	75
TEŞEKKÜR	92
ÖZGEÇMİŞ	93

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
AA	: Allilamin (C ₃ H ₇ N)
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
BM	: Bohr Manyeton (Manyetik moment birimi)
⁰ C	: Santigrad derece
¹³ C-NMR	: C-13 nükleer manyetik rezonans
der.	: Derişik
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
E.N.	: Erime noktası
EtOH	: Etanol (C ₂ H ₅ OH)
FT-IR	: Fourier transform infrared spektrofotometre
g	: Gram
HL	: (2E)-3-aza-1-(hidroksiimino)-fenilhekza-2,5-dien (C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O)
¹ H-NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans
hν	: Işık fotonu
INAF	: İzonitrosoasetofenon (C ₈ H ₇ NO ₂)
K _a	: Asitlik sabiti
kcal/mol	: kilokalori/mol
M	: Metal
m _A	: Molekül ağırlığı
mL	: Mililitre
OAc	: Asetat
pH	: -log[H ₃ O] ⁺
ppm	: Milyonda birlik birim
α	: Alfa
β	: Beta

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1.1 Aminlerin, karbonil bileşikleriyle verdiği kondensasyon reaksiyonu	2
Şekil 2.1.2 Azometin bileşiklerinin sentezinin pH'a bağımlılığı	3
Şekil 2.1.3 Azometin bileşiklerinde rezonans	4
Şekil 2.2.1 2-Hidroksiimino propiyonik asit	5
Şekil 2.2.2 (a) Asetaldoksim, (b) Benzildioksim	6
Şekil 2.2.1.1 Oksimlerin Denge Hali	6
Şekil 2.2.1.2 Dimetilglioksim hidroklorür Tuzu	7
Şekil 2.2.2.1 (a) <i>syn</i> - Benzaldoksim, (b) <i>anti</i> - Benzaldoksim	9
Şekil 2.2.2.2 (a) <i>syn</i> -Metiletilketoksim (b) <i>anti</i> -Metiletilketoksim (veya <i>anti</i> -Metiletilketoksim) (veya <i>syn</i> -Metiletilketoksim)	9
Şekil 2.2.2.3 (a) (2E,3E)-bütan-2,3-dion dioksim; (b) (2Z,3Z)-bütan-2,3-dion dioksim; (c) (2Z,3E)-bütan-2,3-dion dioksim; (d) (2E,3Z)-bütan-2,3-dion dioksim	10
Şekil 2.2.2.4 Oksimlerin açillenme reaksiyonları	11
Şekil 2.2.3.1 Olefinlere NOCI katılması	12

Şekil 2.2.3.2 Oksimlerin nitrosolanma reaksiyonları	12
Şekil 2.2.3.3 Grignard ayıraçlarına konjuge nitro bileşiklerinin katılma reaksiyonu	13
Şekil 2.2.3.4 Ketonların hidroksilaminlerle reaksiyonundan oksim eldesi	13
Şekil 2.2.3.4.1 Ketiminlerin hidroksilaminlerle reaksiyonundan oksim eldesi	14
Şekil 2.2.3.5 Primer aminlerin yükseltgenme tepkimesi	14
Şekil 2.2.3.6 Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi	14
Şekil 2.2.3.7 Kloral hidrat ile hidroksilamin hidroklorürün reaksiyonu	15
Şekil 2.2.3.8 Aminlere disiyan-di-N-oksit katılma reaksiyonları	15
Şekil 2.2.3.9 Sikloheksanon ile metilnitrit reaksiyonundan dioksim eldesi	16
Şekil 2.2.3.10 Kloroaseton'un izoamilnitrit ile reaksiyonu	16
Şekil 2.2.3.11 Fumarik asit'ten oksim eldesi	16
Şekil 2.2.4.1 Oksimlerin ısı ve ışık etkisiyle bozunması	17
Şekil 2.2.4.2 Oksimlerin indirgenme reaksiyonu	17
Şekil 2.2.4.2.1 Aromatik oksimlerin indirgenme reaksiyonu	18
Şekil 2.2.4.3 HCl etkisiyle <i>syn</i> - izomerin <i>anti</i> -izomere dönüşüm reaksiyonu	18
Şekil 2.2.4.4 Benzaldoksim'in Grignard reaktifleriyle reaksiyonu	19

Şekil 2.2.4.5 Oksimlerin nükleofillerle reaksiyonları	20
Şekil 2.2.4.6 Oksimlerin halojenlenme reaksiyonları	20
Şekil 2.2.4.7 Beckmann Çevrilmesi	21
Şekil 2.2.4.8 Oksimlerin yükseltgenme reaksiyonları	21
Şekil 2.2.4.9 Semmler-Volf aromatzasyonu	23
Şekil 2.2.4.10 Oksimlerin nitrolama reaksiyonları	23
Şekil 2.2.4.11 Ketimin oluşum reaksiyonu	23
Şekil 2.2.4.12 Oksimlerin diazonyum kenetlenme reaksiyonları	24
Şekil 2.2.5.1 Oksimlerin kompleks yapıları	25
Şekil 2.3.1.1 Kaya ve Koyuncu tarafından sentezlenen α -iminooksim ligandları	29
Şekil 2.3.1.2 Güp ve Kırcan tarafından sentezlenen α -iminooksim ligandı	30
Şekil 2.3.1.3 Reddy ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandı	30
Şekil 2.3.1.4 Hassaan tarafından sentezlenen α -iminooksim ligandı	31
Şekil 2.3.1.5 Eltayeb ve Sulfab tarafından sentezlenen α -iminooksim ligandı	31
Şekil 2.3.1.6 Dey ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandı	32
Şekil 2.3.1.7 Tazher ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandı	32

Şekil 2.3.1.8 Abd-Elzaher tarafından sentezlenen α -iminooksim ligandı	33
Şekil 2.3.1.9 Dalman ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandı	33
Şekil 2.3.1.10 Al-Shihri tarafından sentezlenen α -iminooksim ligandı	34
Şekil 2.3.1.11 Güp ve Girizoğlu tarafından sentezlenen α -iminooksim ligandı	34
Şekil 2.3.1.12 Kaminsky ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandı	35
Şekil 2.3.1.13 Leovac ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandı	35
Şekil 2.3.1.14 Abd-Elzaher tarafından sentezlenen α -iminooksim ligandı	36
Şekil 2.3.1.15 Mohamed tarafından sentezlenen α -iminooksim ligandı	36
Şekil 2.3.1.16 Raman ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandı	37
Şekil 2.3.1.17 Bermejo ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandı	37
Şekil 2.4.2.1 Tazher ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim Ligandının kobalt kompleksi	38
Şekil 2.4.2.2 Mohamed tarafından sentezlenen α -iminooksim ligandının metal kompleksleri	39
Şekil 2.4.2.3 Chantarasiri ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandının çinko kompleksi	39
Şekil 2.4.2.4 Abd-Elzaher tarafından sentezlenen α -iminooksim	

ligandının metal kompleksleri	40
Şekil 2.4.2.5 Mukherjee ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim	
ligandının bakır kompleksi	40
Şekil 2.4.2.6 Raman ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim	
ligandının metal kompleksleri	41
Şekil 2.4.2.7 Kaya ve Koyuncu tarafından sentezlenen α -iminooksim	
ligandının metal kompleksleri	41
Şekil 2.4.2.8 Dalman ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim	
ligandının bakır kompleksi	42
Şekil 2.4.2.9 Yu ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim	
ligandının çinko kompleksi	42
Şekil 2.4.2.10 Dey ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim	
ligandının mangan kompleksi	43
Şekil 2.4.2.11 Güp ve Girizoğlu tarafından sentezlenen α -iminooksim	
ligandının bakır kompleksleri	43
Şekil 2.4.2.12 Reddy ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim	
ligandının nikel kompleksi	44
Şekil 2.4.2.13 Uçan ve Mercimek tarafından sentezlenen α -iminooksim	
ligandının metal kompleksleri	44

Şekil 2.4.2.14 Kaminsky ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandı ile nikel arasında oluşan kompleks yapı	45
Şekil 2.4.2.15.1 Al-Shihri tarafından sentezlenen α -iminooksim ligandının civa kompleksi	45
Şekil 2.4.2.15.2 Al-Shihri tarafından sentezlenen α -iminooksim ligandının metal kompleksleri	46
Şekil 2.4.2.16 You ve arkadaşlarınca sentezlenen α -iminooksim ligandı ile çinko arasında oluşan kompleks yapı	46
Şekil 3.2.1 İzonitrozoasetofenon Sentezi	50
Şekil 3.2.2 HL Ligandının Sentez Şeması	52
Şekil 3.2.3 HL Ligandının Karbonları	52
Şekil 3.2.3.1 Co(L ₄ H) kompleksinin yapısı	54
Şekil 3.2.3.2 [Zn(HL)(OH)(Cl)] kompleksinin yapısı	56
Şekil 4.1 HL ligandının İzomerlerinin Yapısı (a) <i>anti</i> - (b) <i>syn</i> -	62
Şekil 4.2 (I) INAF (II) Allilamin (III) HL ligandının açık yapıları	63
Şekil 4.3 HL ligandının (a) Monomer (b) Polimer yapısının gösterimi	65
Şekil 4.4 Co(L ₄ H) kompleksinin yapısı	68
Şekil 4.5 [Zn(HL)(OH)(Cl)] kompleksinin yapısı	72

ÇİZELGELER DİZİNİ	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.4.3.1 Schiff bazları ve Komplekslerinin ^1H -NMR Değerlendirmeleri	47
Çizelge 2.4.3.2 Schiff bazları ve Komplekslerinin ^{13}C -NMR Değerlendirmeleri	47
Çizelge 2.4.3.3 Schiff bazları ve Komplekslerinin FT-IR Değerlendirmeleri	48
Çizelge 4.1 . INAF, AA, HL ve Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri	59
Çizelge 4.2 INAF, AA, HL ve Komplekslerinin FT-IR Spektrum Değerleri (cm^{-1})	59
Çizelge 4.3. INAF, AA, HL ve Komplekslerinin ^1H -NMR Değerleri (ppm)	60
Çizelge 4.4 INAF, AA, HL ve Komplekslerinin ^{13}C -NMR Değerleri (ppm)	60

1 GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Amacı

Schiff bazları ve kompleksleri, tersinir olarak oksijen bağlamaları (Park ve ark. 1998, Lu ve ark. 2003), olefinlerin hidrojenlenmesindeki katalitik aktiviteleri (Olie ve Olive 1984), elektrokimyasal elektron transferi (Rahaman ve ark. 2005), foto kromik özellikleri (Kunkely ve Vogler 2001) ve bazı toksik metallere kompleks oluşturmaları (Mederos ve ark. 1999) gibi önemli pek çok konuda çalışılan bir konudur. Ayrıca Schiff bazları, antikanser (Wang ve ark. 2001), antibakteriyel (Dhumwad ve ark. 1994, Gulerman ve ark. 2001), antiviral (Reddy ve ark. 2000, Tarasconi ve ark. 2000), antifungal (Singh ve ark. 1981, West ve ark. 1994) gibi çok sayıda uygulama alanına sahip olmasından dolayı da büyük ilgi görmektedir.

Ligandların önemli bir sınıfı olan schiff bazları günümüze kadar koordinasyon kimyası içerisinde çok geniş bir çalışma alanına sahip olmuştur (Hökelek ve ark. 1995(Part I), Hökelek ve ark. 1995(Part II), Hayvalı ve ark. 1999). Koordinasyon kimyası alanına 1932 yılında ilk olarak girmiş, daha sonra da bu alanla ilgili literatürde sık sık karşımıza çıkmıştır. Büyük bir hızla gelişen koordinasyon kimyasının, günlük yaşantımıza kadar her alanda kazandığı önem dikkate alındığında bu çalışmanın amacı kendiliğinden anlaşılır.

Bu tez çalışmasında, literatürde kaydı olmayan bir alfa-iminooksim ligandı ile ona ait iki adet kompleks bileşiğin sentezi yapılarak yapıları aydınlatılmıştır. Ayrıca bu ligandın polimeri ve bu polimerin üç adet kompleksi sentezlenmiştir.

2 KURAMSAL BİLGİLER

2.1 Schiff Bazları

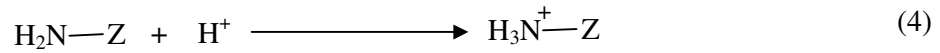
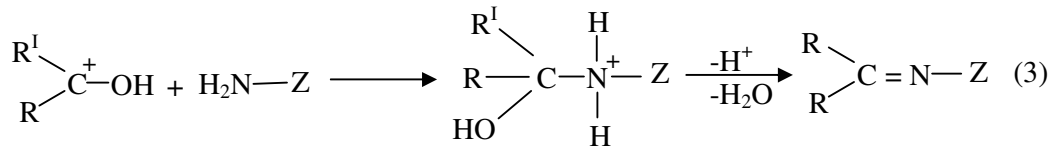
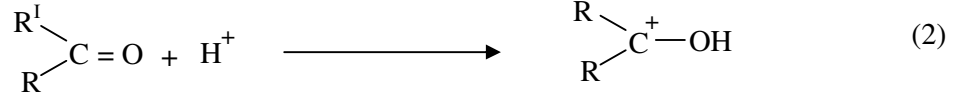
Karbonil bileşikleri primer amin grupları ile kondensasyon reaksiyonları verir ve karbon-azot çifte bağı meydana gelir. Bu bağa imin veya azometin bağı adı verilir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağ azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağa imin veya ketimin adı verilir. Karbon-azot çifte bağıyla (imin bağıyla) tanımlanan bileşikler Schiff bazları olarak adlandırılmaktadır. Kondensasyon reaksiyonlarının genel şeması aşağıda verilmiştir (Brown 1995)(Şekil 2.1.1):



Şekil 2.1.1 Aminlerin, karbonil bileşikleriyle verdiği kondensasyon reaksiyonu

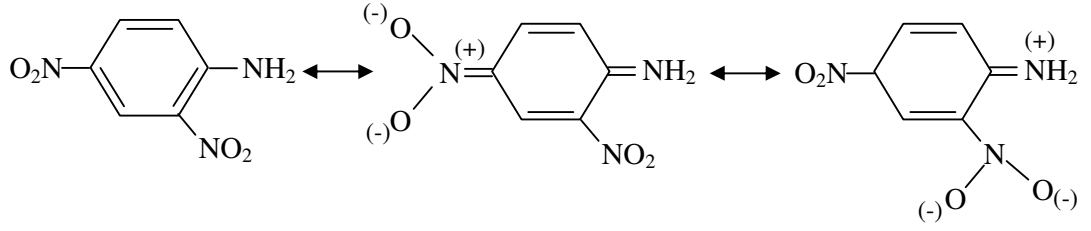
R, R¹ ve Z ne kadar elektron çekici ve rezonansa iştirak edebilen gruplar ise azometin bileşiği o kadar karardır.

Kondensasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayırılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH'ı ile yakından ilgilidir. Reaksiyonun pH'a bağımlılığını gösteren mekanizmayı şu şekilde gösterebiliriz:



Şekil 2.1.2 Azometin bileşiklerinin sentezinin pH'a bağımlılığı

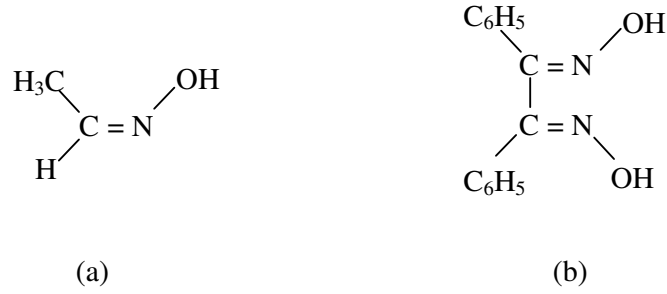
Bu tür reaksiyonlarda H^+ 'nin önemli bir rol oynadığı görülmektedir. Ancak aşırısından da kaçınmak gerektiği (4) numaralı reaksiyondan görülmektedir. Ayrıca asitler ve bazlar amfiprotik ortamlarda azometin bağlarının hidroliz olarak tekrar amin ve karbonil bileşenlerine dönüşmesini de sağlar. Bunun için asidin veya bazın derişiminin yüksek olması gerekir ve reaksiyonun kinetiği oluşum reaksiyonuna göre daha yavaştır. Belirtildiği gibi azometin bileşiklerinin meydana gelmesinde rezonans önemli rol oynamaktadır. Buna bir örnek vermek gerekirse;



Şekil 2.1.3 Azometin bileşiklerinde rezonans

Asidik ortamda bu bileşik büyük ölçüde amino formundadır ve bileşiğin kondensasyon ürünleri daha kolay meydana gelmektedir. 2,4-dinitroanilin asidik karakterli bir amindir, çok derişik 2-3 M sulu HCl gibi kuvvetli asit ortamında yukarıdaki reaksiyon gereği amino formu daha fazladır, ortamda daha çok bulunur. Oysa daha az asidik karakteri olan anilin gibi bir primer amin böyle bir ortamda tamamen amonyum formundadır. Yani, her Schiff bazının kendini meydana getiren amin ve karbonil bileşenin karakterine bağlı olarak oluştuğu bir optimum pH vardır. Bu optimum alandan uzaklaştıkça schiff bazının yukarıda belirtildiği gibi hidroliz olup tekrar kendini meydana getiren bileşenlere ayrışma olasılığı da artar. Ayrıca kondensasyon reaksiyonu ortamında suyun bulunması (1) de görüldüğü gibi reaksiyonu sola kaydırır. Bu da arzu edilen bir şey değildir. Bundan dolayı susuz veya suyu kolaylıkla tutabilen ortamlarda çalışılması uygun olur. Yukarıda açıklanan karbonil kondensasyon ürünlerinin bir grubu olan Schiff bazları ilk defa 1860 yılında alman kimyacı H. Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff 1869). Çok zayıf bazik özellik gösteren bu bileşikler ilk defa 1930'larda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır (Pfeiffer 1933, Mortell 1958). Schiff bazlarının koordinasyon bileşiklerinin incelenmesine Pfeiffer'den sonra da devam edilmiş ve bu devamlılık günümüze kadar gelmiştir (Kale 2004).

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılır ve merkez atomuna yapısında bulunan donör atomları ile bağlanır. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilir.



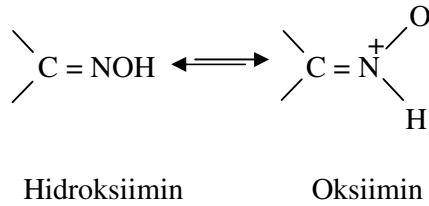
Şekil 2.2.2 (a) Asetaldoksim (b) Benzildioksim

Oksim bileşikleri şelat oluşturma, biyolojik olarak parçalanabilme, oksijen tutma özelliklerinin yanı sıra biyolojik ve fotokimyasal reaksiyonlardaki farklı etkinlikleriyle tanınmaktadır. Son yıllarda oksimler, eczacılıkta anti-oksidadant (Bambenek ve Pelaum 1963); boyar maddeler için ara ürünler, yakıtlarda oktan miktarının arttırılmasında, manyetik teyp bantlarının yapısında, deterjan sanayinde (Kuntschik ve Edwards 1970, Gümüş 1999), değerli metallerin geri kazanılmasında, tatlandırıcılarda, parfümlerde ve kozmetik nemlendiricilerde kullanılmaktadır (Singh ve ark. 1978).

2.2.1 Oksimlerin Genel Özellikleri

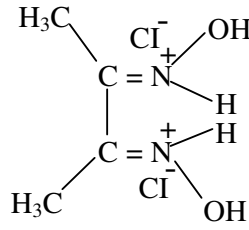
Oksimler genellikle renksiz, orta derece sıcaklıklarda eriyen organik maddelerdir. Sudaki çözünürlükleri çok azdır. Sadece molekül ağırlıkları düşük olan oksimler uçucudur (Singh ve ark. 1978).

Oksimlerde; oksiimin ile hidroksiimin dengesi vardır (Singh ve ark. 1978).



Şekil 2.2.1.1 Oksimlerin denge hali

Oksimler, azometin ($>C=N$) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil grubundan ($-OH$) dolayı da zayıf asidik özellik gösteren amfoter maddelerdir (Smith 1966). Oksimlerin, azometin grubundan gelen zayıf bazik özelliği, hidroksil aminden 10 kat daha azdır. Bu yüzden oksimlerin çoğu konsantre mineral asit çözeltilerinde (HCl gibi) çözünür. Ancak çoğu zaman su ile seyreltilmeleri durumunda çökerler. Böylece kristal halde hidroklorür tuzları izole edilebilir. Şekil 2.2.1.2’de DMG’nin HCl ile oluşturduğu “dimetilglioksim hidroklorür tuzu” görülmektedir (Smith 1966, Singh ve ark. 1978).



Şekil 2.2.1.2 Dimetilglioksim hidroklorür tuzu

Oksimlerin hidroksil protonundan dolayı pK_a ’ları 10-12 arasında değişir (Avram ve Mateescu 1972). *vic*-Dioksimler, monooksimlerden daha kuvvetli asidik özellik gösterir ve pK_a ’ları 7-10 arasında değişir (Guette ve ark. 1967). Çünkü; *vic*-dioksim bileşiklerinde, $>C=N-OH$ grupları, birbirlerine α konumdadır. Yapıda bulunan α -keto grupları asit gücünü artırdığı için *vic*-dioksimler monooksimlere göre daha asidiktir (Patai 1970).

Alifatik oksimlerin asitliği genellikle molekül ağırlığının artması ile azalırken, oksim grubuna komşu karbonil grubunun varlığı asitliği artırmaktadır. Aromatik oksimlerde asitlik derecesi, aromatik halkanın süstitüentlerine bağlı olarak değişir (Migrdichian 1957).

Bağlı konumda olan oksim, serbest oksimden çok daha asidiktir. Örneğin, asetoksim için pK_a değeri 12 iken; *trans*-[Pt(NH₃)₂(asetoksim)₂]Cl₂ için 25 °C’de $pK_{a1} = 5.66$ ve $pK_{a2} = 7.40$ ’dır (Stone ve ark. 1971, Stetsenko ve ark. 1970).

Oksimler katı fazda genellikle intermoleküler hidrojen bağı yapar (Singh ve ark. 1978). Hidrojen bağı genellikle O–H...N arasında olmakla birlikte, N...O–H arasında da mümkündür. Oksimlerin hidrojen bağı yapmaları da asitliklerini ve erime derecelerini etkileyen diğer bir faktördür (Jerslev 1957).

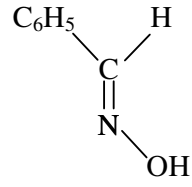
Oksimler, nitrillere karşı protik nükleofiller olarak davranır ve nitrilin $C \equiv N$ bağına oksimin O-H grubu katılır (Kukushkin ve ark. 1996). Ayrıca, oksimler keton, olefin veya arenler gibi doymamış türlere de nükleofil olarak davranır ve nükleofilik katılma N ya da O atomu üzerinden gerçekleşir (Kukushkin ve ark. 1996).

2.2.2 Oksimlerin Geometrik İzomerleri

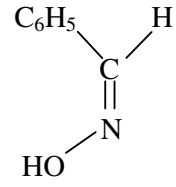
Oksimlerdeki izomeri ilk defa Alfred Werner tarafından tanımlanmıştır. Doktora çalışmasında (1890) $C=N$ kısmına saldıran grupların uzayda farklı dizilişleri (stereokimyası) sonucu izomerinin varlığından söz etmiştir (Singh 1978). Oksimler, çift bağ etrafında dönmenin kısıtlanması ile geometrik izomeri gösterir. Monooksimlerde iki, dioksimlerde üç izomeri vardır (Serin 1983).

Oksim kimyasında *syn*- ve *anti*- terimleri *cis*- ve *trans*- terimlerinin yerine kullanılmaktadır. *syn*- Ön eki, oksimin çift bağ çevresindeki H ve OH gruplarının çift bağ düzlemine göre aynı tarafında, *anti*- ön eki de zıt tarafında olması halinde kullanılır (Chakravorty 1974).

Basit oksimlerin ve türevlerinin geometrik izomerleri *syn*- ve *anti*- ön ekleriyle gösterilir (Smith 1966). Monooksimlerin *cis*- izomerlerine "*syn*-", *trans*- izomerlerine ise "*anti*-" izomerler adı verilir, Şekil 2.2.2.1. a ve b.



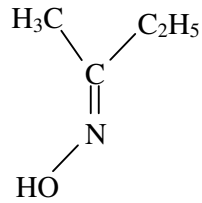
(a)



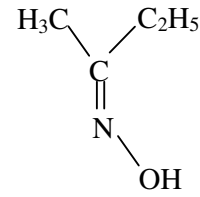
(b)

Şekil 2.2.2.1 (a) *syn*- Benzaldoksim (b) *anti*- Benzaldoksim

Keton türevleriyle ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler referans olarak alınan süstitüentin yerine göre seçilir (Nesmeyanov ve Nesmeyanov 1976). Örneğin, metiletilketoksim'i iki şekilde isimlendirebiliriz:



(a)



(b)

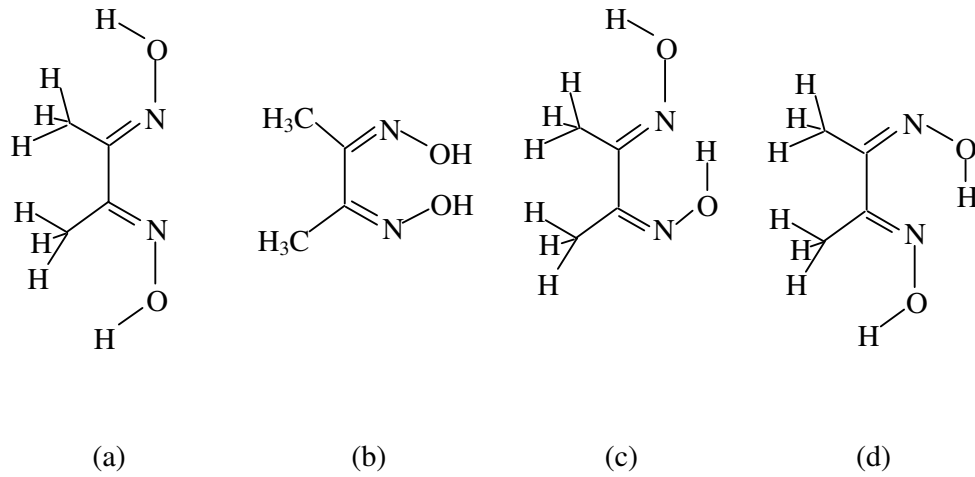
Şekil 2.2.2.2 (a) *syn*-Metiletilketoksim

(b) *anti*-Metiletilketoksim

(veya *anti*-Metiletilketoksim)

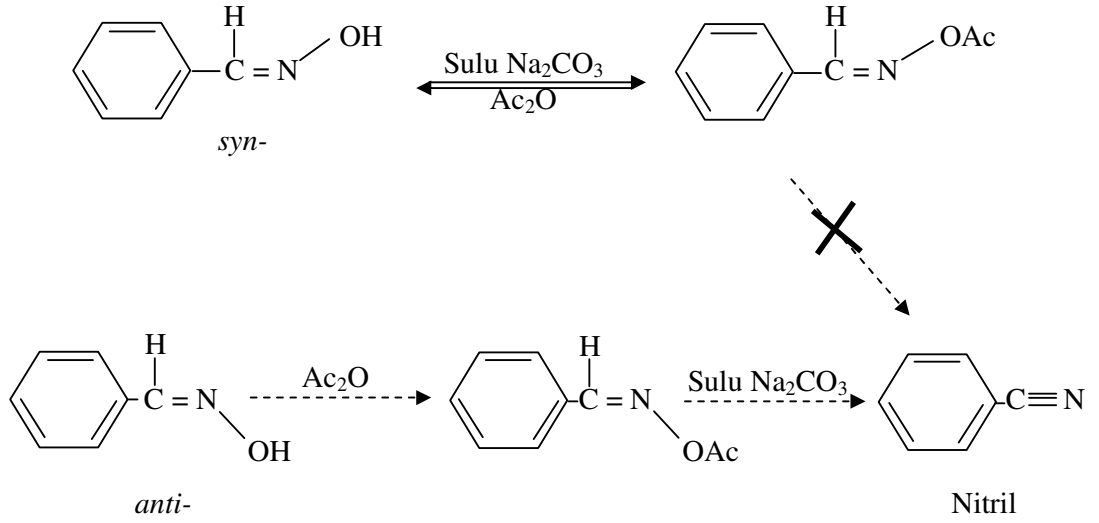
(veya *syn*-Metiletilketoksim)

vic-Dioksimlerde izomeri, oksim grubundaki –OH gruplarının birbirlerine göre pozisyonlarına bağlı olarak dört izomerik yapıda olabilir. Bunlar, (a) *anti*-(β) , (b) *syn*-(δ), (c) *amphi*-(δ) ve (d) *amphi*-(α) yapılarıdır (Nesmeyanov ve Nesmeyanov 1976). Bu formlardan *anti*- izomerlerin erime noktaları genellikle yüksektir (Pedersen ve Larsen 1973). Ancak bunun istisnaları da vardır (Uçan ve Mirzaoğlu 1990, Lignade ve ark. 1958).



Şekil 2.2.2.3 (a) (2E,3E)-bütan-2,3-dion dioksim; (b) (2Z,3Z)-bütan-2,3-dion dioksim;
(c) (2Z,3E)-bütan-2,3-dion dioksim; (d) (2E,3Z)-bütan-2,3-dion dioksim

Oksimlerin *syn*- veya *anti*- formunda bulunmaları fiziksel ve kimyasal özelliklerinde büyük değişiklikler meydana getirir. Örneğin; *syn*- ve *anti*-benzaldoksimin erime noktaları farklı olduğu gibi kimyasal reaksiyonlara karşı olan davranışları da farklıdır. *syn*-Benzaldoksimin açillenmesiyle elde edilen açıl türevi zayıf baz ile tekrar orijinal oksime dönüşmesine rağmen, *anti*- izomerinin açıl türevi nitril oluşturur (Kukushkin ve ark. 1996) (Şekil 2.2.2.4).



Şekil 2.2.2.4 Oksimlerin açillenme reaksiyonları

Basit monooksimlerin *syn*- ve *anti*- izomerlerinin birbirine dönüşüm enerjileri yaklaşık olarak 0.5-5.0 kcal/mol arasında değişmektedir (Singh ve ark. 1978). Bu fark molekül yapısına göre değişiklik gösterir (Pedersen ve Larsen 1973).

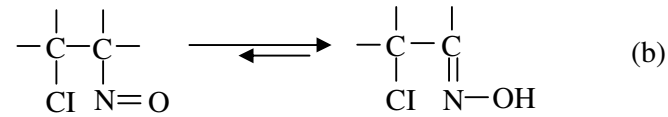
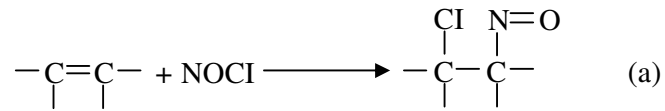
Dioksim izomerlerinin birbirine dönüşüm enerjileri yapıya bağlı olarak genellikle düşüktür. Bu yüzden bunları birbirinden ayırmak güç olmakla beraber günümüzde gelişen ayırma teknikleriyle bir çoğunu ayırmak mümkün olmaktadır (Chakravorty 1974).

Stereoizomerlerinin birbirine dönüşümü ile ilgili literatürlerde rastlanan en önemli husus; farklı geometrik izomerizasyonun tuz oluşumundan sonra meydana geldiğidir. *syn*- ve *amphi*- izomerleri HCl ile reaksiyona girerek *anti*- izomerlerinin hidroklorürlerini oluşturur (Smith 1966).

İzomerler kromatografik veya spektroskopik yöntemlerle belirlenebilir. Toul, Soules ve arkadaşları tarafından benzil- α -monooksim, furilmonooksim, furildioksim ve bunların izomerlerinin DMG içindeki dimetilmonooksimin ayrılmasında ve bu yapıların aydınlatılmasında ince tabaka kromatografisi başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Singh ve ark. 1978).

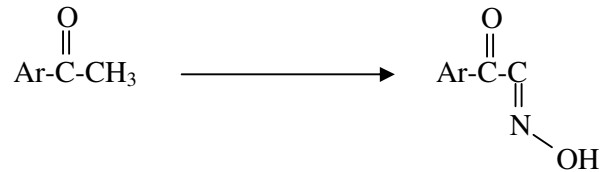
2.2.3 Oksimlerin Elde Edilmesi

1. Olefinlere NOCI katılması ile oksimler sentezlenebilir. Katılma sonucunda ilk ürün her zaman β -halonitrozo bileşiktir; fakat bu yalnızca birbirini izleyen C ve N atomları varlığında ve H atomu yok ise (a) stabildir. Eğer var ise (b) nitrozo bileşiği oksime tautomerize olur (Constantinos ve ark. 2005).



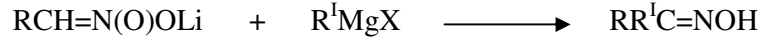
Şekil 2.2.3.1 Olefinlere NOCI katılması

2. Oksimler α - hidrojeni ihtiva etmeyen ketonların nitrozolanmasıyla elde edilebilir (Kurtoğlu 1999, Touster 1953).



Şekil 2.2.3.2 Oksimlerin nitrosolanma reaksiyonları

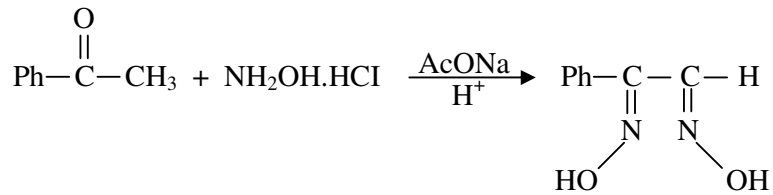
3. Grignard ayıraçlarına konjuge baz nitro bileşikleri (nitro bileşiklerinin BuLi ile muamele edilmesi ile elde edilir) ile $\text{ClCH=NMe}_2^+\text{Cl}^-$ 'ün tepkimeye sokulması sonucu oksim elde edilir (Constantinos ve ark. 2005).



Şekil 2.2.3.3 Grignard ayıraçlarına konjuge nitro bileşiklerinin katılma reaksiyonu

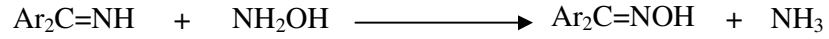
4. Koordinasyon kimyasında aldehit yada ketonlara hidroksilamin katılması yeni oksim ligandı sentezinde çoğunlukla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde oksim oluşumu maksimum pH ve substrat oranına bağlıdır ki bu genelde dörttür ve oran azalırsa aynı anda pH'da azalır (Constantinos ve ark. 2005).

α -Ketooksimlerin (İzonitroso oksimler) karbonil grubunun hidroksilamin ile reaksiyonundan 1,2- (veya α - yada *vic*-) dioksimler elde edilir (Eloy ve Learners 1962).



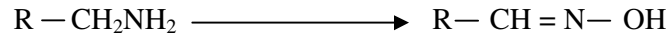
Şekil 2.2.3.4 Ketonların hidroksilaminlerle reaksiyonundan oksim eldesi

Oksimler; ketonlara oranla, ketiminlerden daha kolay elde edilir.



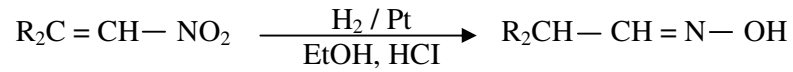
Şekil 2.2.3.4.1 Ketiminlerin hidroksilaminlerle reaksiyonundan oksim eldesi

5. Primer aminler sodyum tungstat katalizörlüğünde hidrojen peroksit (H_2O_2), persülfat asidi gibi yükseltgenler yardımıyla yükseltgendiğinde oksimleri verir (Ponzio ve Baldrocco 1930).



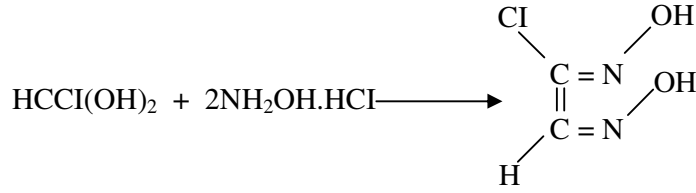
Şekil 2.2.3.5 Primer aminlerin yükseltgenme tepkimesi

6. Oksimler, alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesinden elde edilebilir. İndirgenme işleminde kalay klorür, alüminyum amalgamı, sodyum amalgamı, sodyum, alkol ve çinko indirgeme aracı olarak kullanılır (Kurtoğlu 1999).



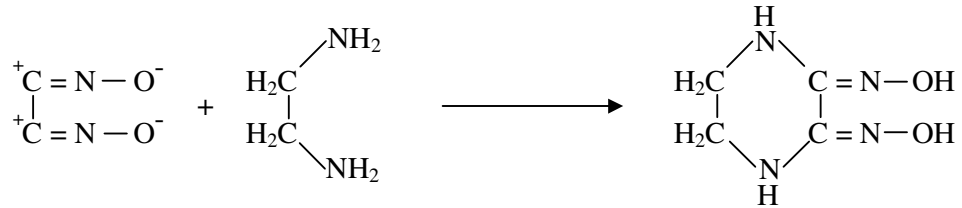
Şekil 2.2.3.6 Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi

7. Kloral hidrat ile hidroksilamin hidroklorürün reaksiyonundan klorogliksim elde edilebilir (Smith 1966).



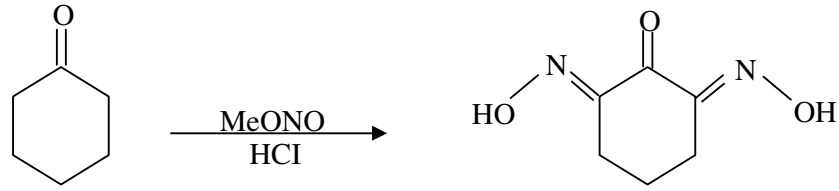
Şekil 2.2.3.7 Kloral hidrat ile hidroksilamin hidroklorürün reaksiyonu

8. Oksimler disiyan-di-N-oksit katılması yoluyla da elde edilebilir. Grundmann ve çalışma arkadaşları (Grundmann ve ark. 1965) aminlere ve 1,2-diaminlere, disiyan-di-N-oksit katılmasından süstitüe amin oksimleri elde etmişlerdir. Diklorgliksimin metilen klorür, kloroform, toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonunun 0 °C'nin altında 1N Na₂CO₃ çözeltilisinden disiyan-di-N-oksit çözeltisi elde edilmiştir. Oksim oluşumu, bu çözeltilinin -10 °C'de aminlere veya 1,2-diaminlere katılması ile gerçekleştirilmektedir (Grundmann ve ark. 1965).



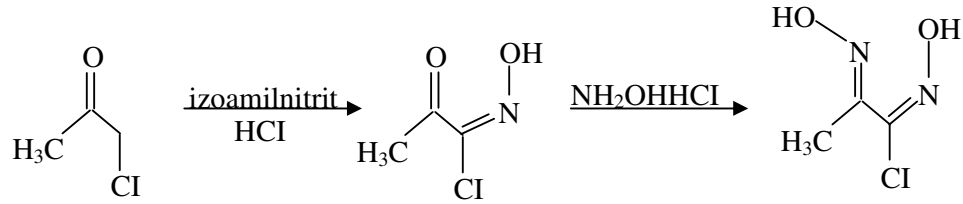
Şekil.2.2.3.8 Aminlere disiyan-di-N-oksit katılma reaksiyonları

9. Alkil nitrit ile ketonların reaksiyonundan oksimler sentezlenebilir. Halkalı ketonlardan sikloheksanon ile metilnitrit'in HCl'li ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan keton grubu korunarak dioksim sentezi mümkündür (Macit 1996).



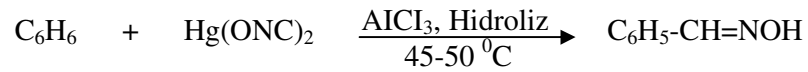
Şekil 2.2.3.9 Sikloheksanon ile metilnitrit reaksiyonundan dioksim eldesi

Yukarıdaki tepkimeye benzer şekilde HCl'li ortamda keton grubuna komşu CH₂ grubu içeren zincirli ketonlar ile alkilnitrit'in tepkimesinden oksimler elde edilebilir (Uçan ve Karataş 1993).



Şekil 2.2.3.9.1 Kloroaseton'un izoamilnitrit ile reaksiyonu

10. Fumarik asit ile Friedel-Crafts tipi reaksiyonlar yoluyla oksimler elde edilebilir. Metot oksim eldesi için kestirme olmasına rağmen ihtiyaç duyulan reaktiflerin çokluğundan dolayı pek kullanılmaz (Gümüş ve Ahsen 2002).



Şekil 2.2.3.10 Fumarik asit'ten oksim eldesi

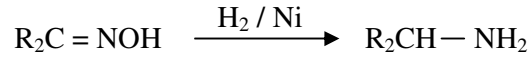
2.2.4. Oksimlerin Reaksiyonları

1. Oksimler oldukça kararlı maddeler olmalarına rağmen uzun süreli ısı ve ışık etkisiyle bozunur. Bu bozunmalar sonucunda, ana karbonil bileşiği ve azotlu organik bileşiklerin karışımına ayrışır (Deveci 1994, Macit 1996).



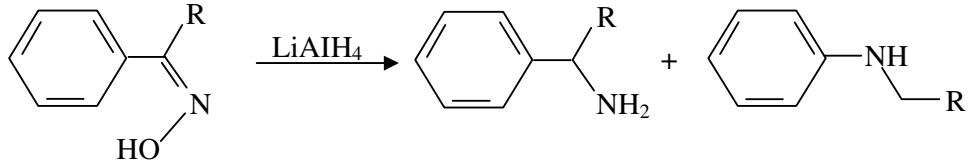
Şekil 2.2.4.1 Oksimlerin ısı ve ışık etkisiyle bozunması

2. Oksimler, H_2 ve LiAlH_4 gibi indirgenme reaktifleri ile kalay klorür ve kuru HCl , Raney-Ni, Pd ve Pt katalizörleri yardımıyla indirgenebilir. İndirgenme sonucunda, genellikle imin basamağından geçilerek primer aminler meydana gelir. Kullanılan indirgeme reaktifinin özelliğine göre, $-\text{NOH}$, $=\text{NH}$ ve $-\text{NH}_2$ gruplarını içeren bileşikler elde edilir (Smith 1966, Macit 1996).



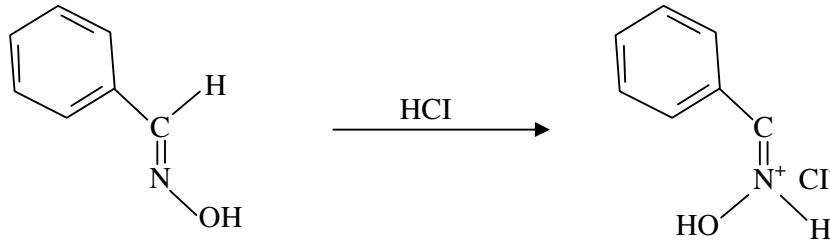
Şekil 2.2.4.2 Oksimlerin indirgenme reaksiyonu

Aromatik oksimlerin indirgenmesi sonucu primer aminlerin yanı sıra sekonder aminler de elde edilir (Hranisavljevic-Jacovljevic ve ark. 1963).



Şekil 2.2.4.2.1 Aromatik oksimlerin indirgenme reaksiyonu

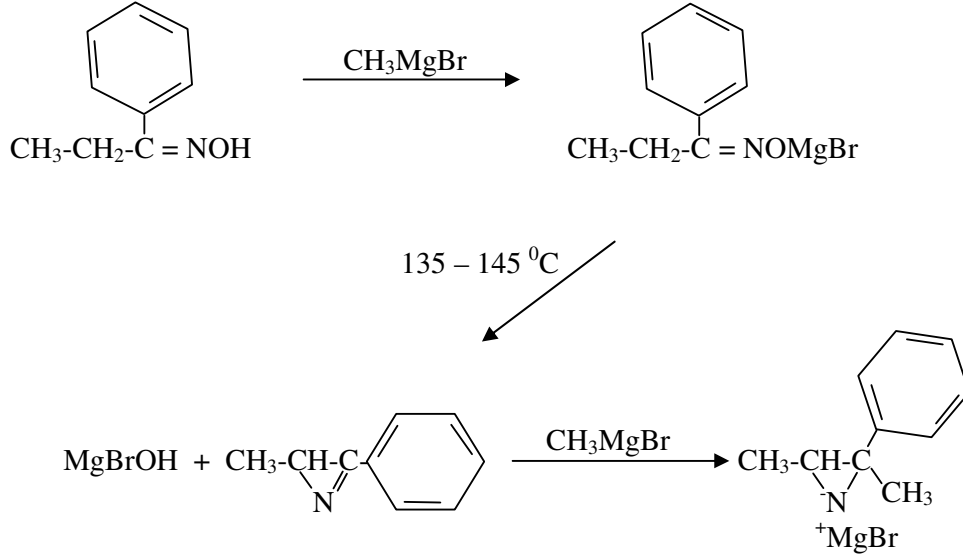
3. Oksimler asitlere karşı dayanıklıdır. Kuvvetli mineral asitler oksimlerin tuzlarını oluşturur. Bu dönüşüm sırasında izomerik dönüşüm de gerçekleşir (Brown 1955). İzomer dönüşümleri için asit etkisinden yararlanılır. *syn*- ve *amphi*- izomerler, HCl ile *anti*- izomerlerine dönüşür (Serin 1980, Gök ve Serin 1988).



Şekil 2.2.4.3 HCl etkisiyle *syn*- izomerin *anti*-izomere dönüşüm reaksiyonu

4. Oksimler çifte bağdan hidroliz olarak uygun aldehit ve ketonları verir. Karbon-azot çifte bağının hidrolizi, su katılımı ile başlar; bunu azot grubunun eliminasyonu takip eder. Bu reaksiyonun kademelerinin sırası ve hangi kademenin hız belirleyici olduğu, ortamın asit yada bazik olması veya diğer şartlara bağlı olarak değişir. Asidik ve bazik katalizörlerin yanı sıra Ta(III)nitrat, $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{TiCl}_3$ çözeltisi, sodyum bisülfid çözeltisi, demir pentakarbonil/bortriflorür, izopropilalkol/alüminyum-izopropoksit, kurşun tetraasetat, seryum (IV) iyonları gibi diğer ajanlar da oksimlerin aldehit ve ketonlara hidrolizinde kullanılır (Kukushkin ve ark. 1996, March 1977).

5. Oksimler, Grignard reaktifleri ve lityum alüminyum hidrürle azidinleri verir. Benzaldoksimler'in Grignard reaktifleriyle reaksiyonu aşağıdaki gibidir: (Smith 1966).

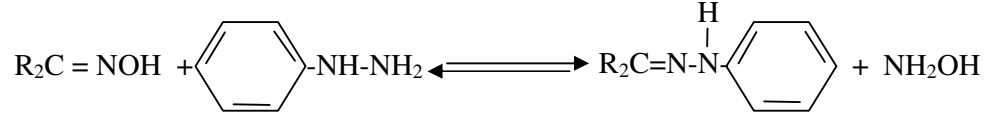


Şekil 2.2.4.4 Benzaldoksim'in Grignard reaktifleriyle reaksiyonu

Grignard katılıma benzer şekilde α -hidrojeni içeren oksimler lityum alüminyum hidrürle tepkimeye girdiklerinde aziridinleri oluşturur (March 1977, Zhu ve Hutchins 1994, Freeman 1973).

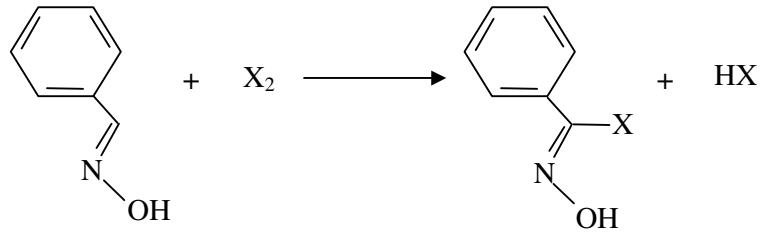
6. Oksimler taşıdıkları $\text{C}=\text{N}$ ve $\text{N}-\text{OH}$ gruplarından ötürü çok aktif bileşiklerdir. Hemen hemen bütün reaksiyonları bu $\text{C}=\text{N}$ ve $\text{N}-\text{OH}$ grupları üzerinden yürür. Oksimler polar ve alkali ortamlarda alkil halojenürler, alkil sülfatlar veya tosilatlarla reaksiyona girerek oksim eterleri meydana getirir (Mixich ve ark. 1975, Baji ve ark. 1995).

7. Oksimler çeşitli tipteki nükleofillerle reaksiyon verir. Reaksiyondaki ilk basamak, reaktifin nükleofilik bir atakla oksim karbonuna katılmasıdır (Bank ve Bekaroğlu 1983, Kukushkin ve ark. 1996).



Şekil 2.2.4.5 Oksimlerin nükleofillerle reaksiyonları

8. Oksimlerle halojenlerin reaksiyonlarında, halojenler direkt olarak oksim karbonuna etki ederek ketoksimlerle halonitrozo, aldoksimlerle klornitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda hidroksamik asit klorürlerini verir. Reaksiyonda aşırı klor kullanılırsa, sararma ile kendini gösteren bir bozulma ortaya çıkar. Bu durumda α,β -tetraklor- α,β -dinitrozoeten tipi maddeler oluşur (Steinkopt ve Jurgens 1911). Hidrosiyanik asit oksimlerdeki karbon-azot çifte bağına kolaylıkla katılabilir; reaksiyon sonunda α -hidroksiamino nitriller oluşur (Migrdichian 1957, March 1977).

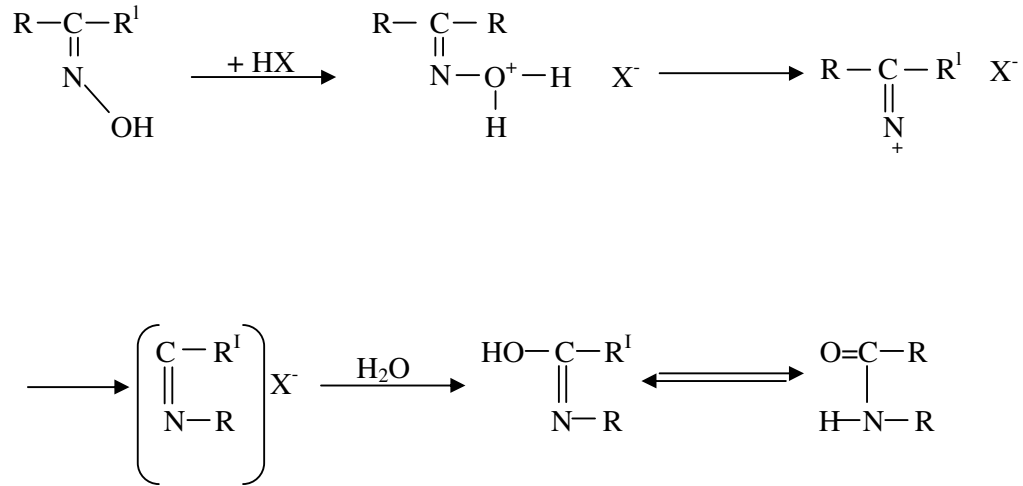


Şekil 2.2.4.6 Oksimlerin halojenlenme reaksiyonları

9. Oksimler, formaldehitle karıştırıldığında formaldoksim oluşumundan dolayı, sulu hidrolizde olduğundan çok daha kolay bir şekilde ketona dönüşür (Smith 1966).

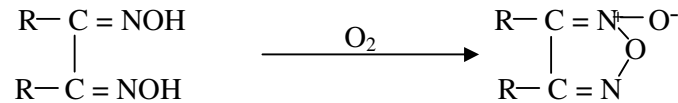
10. Oksimler, fosforpentaklorür, derişik sülfirik asit, asetik asit, asetik anhidrit ve polifosforik asit gibi reaktiflerle muamele edildiğinde süstitüe amidlere çevrilir. Reaksiyon “Beckmann Çevrilmesi” olarak isimlendirilir (March 1977, Kukushkin ve

ark. 1996). Çevirmede oksimler, katalizlenmiş izomerizasyon ile amide dönüşür. Burada ketoksimler kuvvetli asitler ile muamele edildiğinde çevirmeye uğrayarak karşılık gelen amid veya anilide dönüşür. Bu reaksiyonda kuvvetli asit olarak en çok fosfor pentaklorür, sülfürik asit, hidroklorik asit ve polifosforik asit kullanılmaktadır (Chakravorty 1974).



Şekil 2.2.4.7 Beckmann Çevirmesi

11. Oksimler yükseltgendiğinde C-H bağının kararsızlığından dolayı değişik ürünler meydana gelir. Örneğin, aldoksimler -78°C 'de oksitlendirildiğinde nitril oksitler meydana gelir (Smith 1966).



Şekil 2.2.4.8 Oksimlerin yükseltgenme reaksiyonları

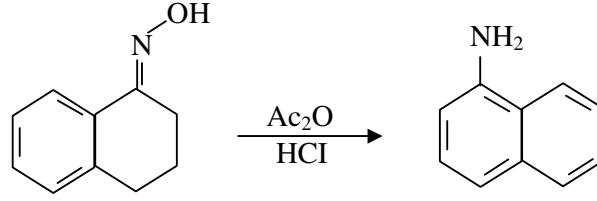
12. Oksimlerin izosiyanatlarla reaksiyonu karbamik asit türevlerini verir. İzotiyosiyanatlarla elde edilen tiyokarbamik asit türevleri genellikle kararlı değildir; bunlar kendiliğinden karbamik asit türevine okside olabilir ve nitrile parçalanabilir (Migrdichian 1957, Gheorghiu ve Rucinshi 1957).

13. Oksimlerin yapısında bulunan karbon-azot çifte bağının çeşitli indirgen maddelerle indirgenmeleri sonucunda genellikle aminler, bazı durumlarda da hidroksil aminler veya hidrazinler oluşur. Bu amaçla kullanılan metal hidrürleri lityum alüminyum hidrür ve sodyum borhidrür'dür. Oksimlerin primer aminlere indirgenmesinde, lityum alüminyum hidrür en yaygın kullanılan maddelerden birisidir. Reaksiyon, ketonların indirgenmesinden daha yavaştır ve lityum alüminyum hidrür ile tetrahidrofuran veya benzeri bir çözücü içinde yapılır. Reaksiyon süresi ısıya ve oksimin yapısına bağlıdır (March 1977). Aromatik aminlerin indirgenmesi nedeniyle primer aminlerin yanı sıra sekonder aminler de oluşur (Hranisavljevic-Jacovljevic ve ark. 1963). Aromatik halkada elektron salan sübstitüentler varsa, oluşan sekonder amin oranının arttığı bildirilmektedir. Ayrıca kullanılan lityum alüminyum hidrür ile beraber alüminyum klorürün kullanılması sekonder amin oluşumunu arttırmaktadır (Perick ve ark. 1963).

Aromatik oksimler, borhidrür adsorbe ettirilmiş iyon değiştirici reçine-nikel asetat sisteminde, metanol içinde yüksek verimle aminlere indirgenir. Süzme ve çözücünün uçurulması ile saf ürünün elde edilebilmesi bu yöntemin avantajlarından (Barngard ve ark. 1995).

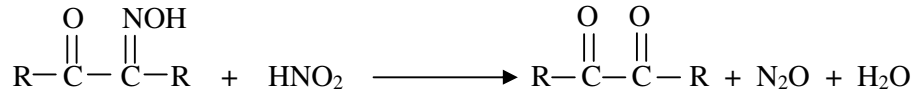
14. Oksimler, açilleme reaktifleri ile reaksiyona girerek açil türevlerini oluşturur. Farklı geometrik izomeriye sahip oksimler, farklı izomerik açil türevlerini verir. *syn*-İzomerinin açil türevi, zayıf baz ile tekrar orjinal oksime dönüşmesine rağmen, *anti*-izomerinin açil türevi nitril oluşturur (Smith 1966).

Asidik ortamda açillenme reaktifleri ile muamele edilen sikloheksanon oksimler çok kademeli dehidratasyona uğrayarak aromatik aminleri verir. Bu reaksiyon "Semmler-Volf aromatzasyonu" olarak bilinmektedir (Şekil 2.3.2.4).



Şekil 2.2.4.9 Semmler-Volf aromatisasyonu

15. Oksimler nitrolama reaktifleri ile reaksiyonlar verir. Reaksiyonda en çok etki karbon ve azot atomuna olur. Bu reaksiyonlarla oksimlerin ketona dönüşümü mümkün olabilmektedir. 1889 yılında Claisen ve Manasse, α -oksimino ketonların nitroz asitle, α -diketonlara dönüştüklerini göstermiştir. Bu sayede oksimleri ketonlara çevirmek mümkün olmuştur (Smith 1966).



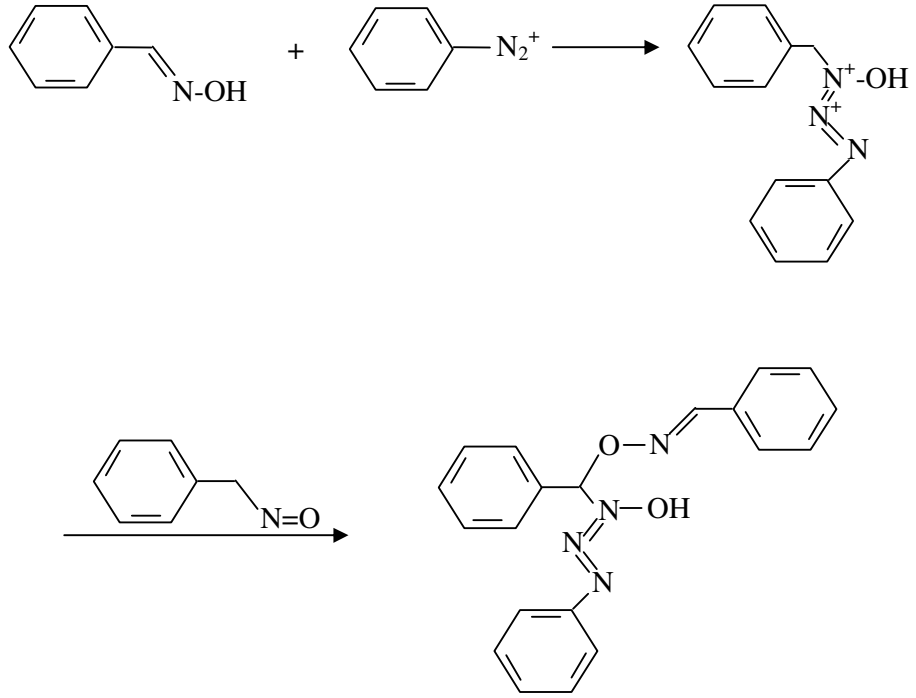
Şekil 2.2.4.10 Oksimlerin nitrolama reaksiyonları

16. Aromatik ketoksimlerden fotokimyasal yolla ketimin elde edilir; oksimlerin açıl türevleri de bu reaksiyonu verirken, oksim eterler vermez (Grellmann ve Tauer 1974).



Şekil 2.2.4.11 Ketimin oluşum reaksiyonu

17. Oksimler, diazonyum bileşikleri ile kenetlenme reaksiyonları verir. Bazık ortamda, diazonyum bileşikleri oksimlere karşı elektrofil olarak davranır. Bakır bileşiklerinin reaksiyon ortamında bulunması halinde oksim hidrojeni diazonyum bileşğinin aril grubu ile yer değiştirir ve serbest radikal oluşarak reaksiyon yürür (Macit 1996).

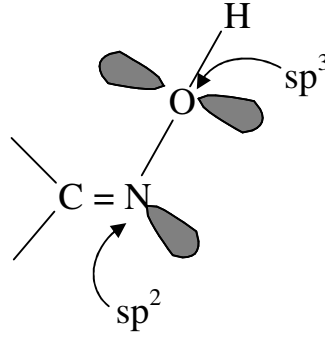


şekil 2.2.4.12 Oksimlerin diazonyum kenetlenme reaksiyonları

2.2.5. Oksimlerin Kompleksleri

Oksimler, geçiş metalleri ile kompleks bileşikler verebilen organik ligandlardan biridir ve bileşiklerinde metallerle azot veya oksijen atomları üzerinden farklı şekillerde koordinasyon bağı yapar (Chakravorty 1974).

Koordinasyon bileşikleri içerisinde oksimlerle yapılan kompleksler ayrı bir önem taşır. Organik ligandlardan biri olan oksimlerin yapısında yer alan donör atomların hibrit orbitalleri Şekil 2.2.5.1'de görüldüğü gibidir:



Şekil 2.2.5.1 Oksim ligandında yer alan donör atomların hibrit orbitalleri

Şekilde görüldüğü üzere oksim azotu sp^2 hibrit orbitalinde ortaklanmamış bir çift elektrona sahiptir. İki tane sp^3 hibrit orbitalinde iki çift ortaklanmamış elektron bulunduran oksijen atomunun donör karakterli (elektron verici) atomlar olduğu görülmektedir. Bu donör karakterli atomlarla geçiş metalleri koordine kovalent bağlarla kompleks oluşturur (Çolak 2006).

Oksim komplekslerinin yapısını belirlemede oksimin stereokimyası önemli bir etkindir. Örneğin dioksimlerin *anti*-, *amphi*- ve *syn*- izomerlerinin kompleks bileşikleri yapısal olarak birbirinden farklıdır. *anti*-oksim kompleksleri, *amphi*- ve *syn*-oksim komplekslerine göre daha kararlıdır (Gök ve Bekaroğlu 1981). Özellikle *anti*-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri kırmızı renklidir. *amphi*-Oksim kompleksleri *anti*-oksim komplekslerine nazaran daha az kararlı ve Ni(II) kompleksleri ise sarımsı

renktedir. Genellikle uygun koşullar sağlandığında *amphi*-oksim kompleksleri *anti*-oksim komplekslerine dönüşür (Smith 1966, İrez ve Bekaroğlu 1983).

Günümüzde birçok dioksim metal kompleksinin yapısı tek kristal X-ray yöntemi ile aydınlatılmıştır. Dioksim komplekslerinde metal iyonu ile iki dioksim molekülündeki dört azot atomu aynı düzlemedir (Çolak 2006). Metale ve oksidasyon basamağına bağlı olarak aksiyel konumlara farklı ligandlar katılabilir. İdeal grup D_{2h} 'dir (Chakravorty 1974).

Oksimler zayıf oksoasitlerdir, bazlarla tepkimeye girerek protonlarını kaybeder. Oksimlerin, metal iyonuna N atomu üzerinden bağlanması asidik karakterini artırır ve oksimato ligandının koordinasyona girmesini kolaylaştırır (Kukishkin ve ark. 1996). Kompleks oluşumunda asidik karakterin artması, oksimlerin reaktifliğinin kompleks oluşumu ile değiştiğini gösterir (Gringberg ve ark. 1968, Stetsenko ve ark. 1970).

Serbest oksim ligandlarının C=N ve N-O bağ uzunlukları ile aynı ligandların kompleks oluşumdan sonraki C=N ve N-O bağ uzunlukları karşılaştırıldığında N-O bağ uzunluğunun kompleks oluşumu sonunda oldukça kısaldığı, buna karşılık C=N bağının önemli ölçüde değişmediğini göstermektedir. Bu da verilerde kompleks oluşumundan sonra C=N bağına ait gerilme frekansının büyük ölçüde değişmemesini ve N-O bağına ait gerilme frekansının büyük ölçüde değişmesini gerektirir.

2.2.6. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Oksimlerin geçiş metalleriyle yaptıkları kompleks bileşiklerin yapılarını aydınlatmada spektroskopik yöntemler önemli yer tutmaktadır.

Geometrik izomere sahip oksimlerin yapıları uzun süre aydınlatılamamış, bu alandaki tartışmalı konular ilk kez 1921 yılında Meisenheimer ve Theilacker tarafından açıklığa kavuşturulmuştur. Spektroskopik yöntemlerle oksim konfigürasyonu kesin olarak aydınlatılmış ve birbirlerine dönüşüm reaksiyonları geniş ölçüde incelenmiştir (Smith 1966).

NMR spektroskopisi, daha çok kuvvetli hidrojen köprülerine sahip organik ligandlarla geçiş metallerinin oluşturdukları kompleks maddelerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılır. Aldoksimlerde *syn*- ve *anti*- ekleriyle iki farklı yapının

bulunduğu $^1\text{H-NMR}$ spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir (Panja ve ark. 1991). Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna ait C-H kimyasal kayma değerleri birbirinden 0.6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır. İki farklı absorpsiyonun aynı anda olması *syn*- ve *anti*- izomerlerinin varlığı ile açıklanabilir (Burger 1973, Gök ve Özcan 1991). *syn*- Yapısındaki aldehit protonunun, oksijen atomuna daha yakın olması nedeniyle paramanyetik bir kaymaya sebep olacağına ve dolayısıyla kaymanın da daha zayıf alana doğru olacağı düşünülmüştür. Kimyasal kayma eğrileri karşılaştırıldığında, izomerlerin bağıl konsantrasyonlarının saptanması mümkün olabilmektedir (İrez ve Bekaroğlu 1983).

Dioksimlerde stereoizomerlerin tanınmasında, $^1\text{H-NMR}$ tekniği özellikle yararlı olmaktadır. Çeşitli makrosiklik halkalar içeren çok sayıda *vic*-dioksim bileşiklerinden genellikle en kararlı olan *anti*- formu izole edilebilmiştir. Ditiyoferosenofen grubu içeren *vic*-dioksimlerde ise azot atomu üzerinde oluşan hidrojen köprüsü nedeniyle altılı bir halka meydana gelmiştir. *amphi*- Yapısında altılı halka oluşumu daha kararlı bir yapı olduğundan dolayı, büyük oranda bu yapı meydana gelmiş ve az miktarda da *anti*- yapısına rastlanmıştır (Chakravorty 1974).

anti-Dioksimlerde O-H piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *amphi*-dioksimlerde O-H---N hidrojen köprüsü oluşumu sebebiyle protonlardan biri daha zayıf alana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Böylece O-H protonları iki tane singlet halinde görülmektedir (Patai 1970, Bekaroğlu 1990, Gök ve Özcan 1991, Uçan ve Mirzaoğlu 1990, Chakravorty 1974).

$^1\text{H-NMR}$ spektrumunda oksimlerin en önemli özelliği, oksimin O-H kimyasal kayma değerlerinin 8.5-12.0 ppm arasında gözlenmesidir. Ayrıca O.....H.....O protonu 14.0-18.5 ppm arasında zayıf bir pik şeklinde gözlenmektedir. D_2O ilavesi, oksimlerdeki O-H ve O--H--O protonlarının D(deutero) ile yerdeğiştirmesine ve pikin kaybolmasına neden olur. $^{13}\text{C-NMR}$ 'da oksimin karbonu 140-175 ppm arasında ortaya çıkmaktadır (Pedersen ve Larsen 1973, Gül ve Bekaroğlu 1983).

IR spektrumları, oksimlerin geçiş metalleri ile oluşturdukları kompleks maddelerin yapı analizlerinde aydınlatıcı bir rol oynar (Keeney ve Ossea-Asare 1984). Salisilaldoksım kompleksinin molekül içi hidrojen bağları oluşturduğu, IR spektrumunun yorumlanmasıyla anlaşılmıştır. Dolayısıyla IR spektrumları, oksim yapısındaki -OH titreşim bandlarının şiddetlerinin ve yerlerinin belirlenmesinde

yardımcı olduğu gibi ayrıca kompleksteki köprülü molekül içi hidrojen bağlarının oluşup oluşmadığı hakkında da aydınlatıcı bilgiler verir (Ramasivamy ve ark. 1967).

Oksimlerin IR spektrumlarında C=N bağına ait gerilim titreşim bandları, 1660-1600 cm^{-1} , N-O bağına ait gerilim titreşim bandları 1000-930 cm^{-1} civarında gözlenmektedir (Tan ve Bekaroğlu 1983, Caton ve Banks 1967). N-O gerilim frekansı, konfigürasyona bağlı olarak önemli ölçüde değişiklik göstermez fakat oksim grubuna bağlı süstitüentlerin niteliğine göre değişim gösterir (Gül ve Bekaroğlu 1983, Pedersen ve Larsen 1973). C=N bağının gerilim frekansının değişimi de metal-oksim komplekslerinde metal-ligand bağının sağlamlığını yorumlamada önemlidir. Şöyle ki, metal iyonunun iyonlaşma potansiyelindeki azalma metalden liganda doğru elektron akışını kolaylaştırır. Bundan dolayı geri bağlanma etkisi artar ve merkez metal iyonuna ait bağ yapmamış d elektronlarının şelat halkasında daha fazla konjugasyona girmesi sağlanır. Bu da C=N titreşim frekansının azalmasına neden olur (Keeney ve Ossea-Asare 1984). Dolayısıyla kompleksin sağlamlılığı yani kararlılığı arttıkça, C=N bağının titreşim frekansı daha büyük dalga boyuna doğru kayar (Burger ve Egyed 1965).

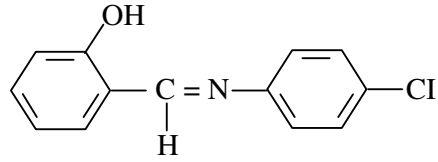
Oksimlerin IR spektrumlarında -OH bağına ait gerilim titreşim bandları 3130-3300 cm^{-1} civarında gözlenmesine karşılık, seyreltik çözeltilerde ve gaz fazında 3600-3400 cm^{-1} civarında gözlenir (Smith 1966). Bunun nedeni ise O-H gruplarının serbest olmasıdır (Koçak ve Bekaroğlu 1984, Panja ve ark. 1991).

Oksim ligandına elektrofilik ve nükleofilik süstitüsyonların etkisi büyük ölçüde -OH bantlarından gözlenir, bu süstitüsyonlar hidrojen bağının sağlamlığını artırıcı yada azaltıcı yönde etki gösterebilir. Sağlamlaştırıcı etkilerine göre süstitüe olan grupları sıralarsak: $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{Cl} > \text{NO}_2$ şeklindedir. Bu sıralama hidrojen bağıyla bağlı oksijen atomunun elektron yoğunluğunun değişimi ile açıklanır (Keeney ve Ossea-Asare 1984).

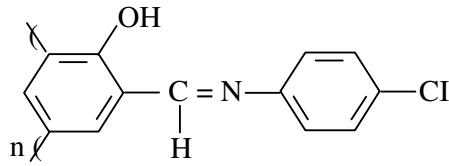
Manyetik süsseptibilite ölçümleri ile maddenin manyetik moment büyüklüğü hesaplanır. Bu büyüklük yardımıyla metalin hidroksim komplekslerinin elektronik konfigürasyonları, bağlanma mekanizmaları ve ligand-alan parametreleri hakkında bilgi edinilebilir (Keeney ve Ossea-Asare 1984). Örneğin; manyetik süsseptibilite ölçümü yoluyla hesaplanan manyetik moment değerleri yardımıyla halojen içeren 2-hidroksiasetofenon oksimCo(II) kompleksinin 3-kloro türevinin yüksek ve düşük spinli yapılarının tanımlandığı rapor edilmektedir (Keeney ve Ossea-Asare 1984).

2.3 Bazı Schiff Bazlarının Elde Edilmeleri

1. Salisilaldehit ile 4-kloroanilin'in metanol içerisindeki kondensasyon tepkimesinden elde edilen ürünün 3 saat geri soğutucu altında kaynatılması sonucu IUPAC adı 2-[(4-klorofenil)iminometilen]fenol olan schiff bazı elde edilmiştir. Bu ligand daha sonra KOH'in sulu çözeltisi içerisinde çözülmüştür. Reaksiyon karışımı 70⁰C'de 10 saat boyunca karıştırılmıştır. Tepkime boyunca oranı 8.5 1 h⁻¹ olacak şekilde hava oksijeni geçirilmiştir. Sıcaklığı oda koşullarına gelecek şekilde soğutulan reaksiyon karışımının içerisinde HCl eklenmiştir. Karışım süzölmüş ve mineral tuzlarının ayrılması için sıcak su ile yıkanmıştır. Ürünün metanol ile yıkanmasıyla reaksiyona girmeyen monomerlerin ayrılması sağlanmış ve ürün 110⁰C'de kurutulmuştur (Kaya ve Koyuncu 2006).



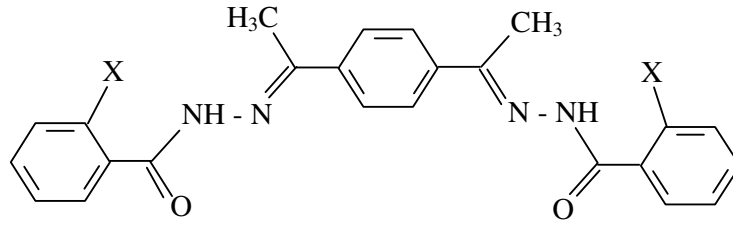
2-[(4-klorofenil) imino metilen]fenol (CPIMP)



oligo-2-[(4-klorofenil) imino metilen]fenol (OCPIMP)

Şekil 2.3.1.1 Kaya ve Koyuncu tarafından sentezlenen schiff bazları

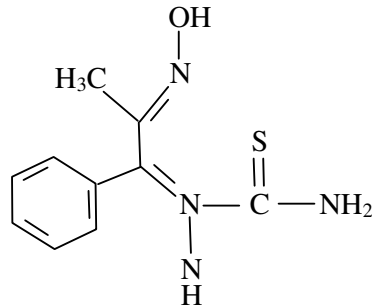
2. Etanol-glasiyel asit karışımının üç damlası 1,4-diasetilbenzen çözeltisine eklenmiş ve bu karışım sıcak etanol içerisinde çözünmüş olan antranoilhidrazin (veya salisiloidhidrazin) çözeltisine eklenmiştir. Reaksiyon karışımı 1 saat geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Geri soğutma esnasında çöken ligand süzöldükten sonra su ve sıcak etanol ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur (Güp ve Kırkan 2006).



X: -NH₂ (veya -OH)

Şekil 2.3.1.2 Güp ve Kırkan tarafından sentezlenen schiff bazı

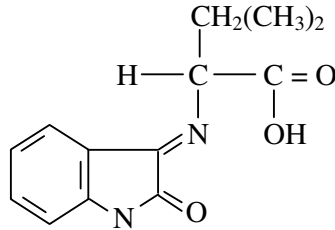
3. Schiff bazı, 1-fenilpropan-1,2-dion-2-on oksim ile tiyosemikarbazitin kondensasyon reaksiyonu sonucunda meydana gelmiştir.



Şekil 2.3.1.3 Reddy ve arkadaşlarınınca sentezlenen schiff bazı

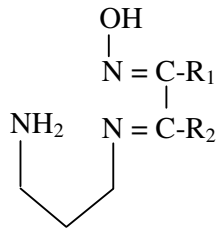
Reaksiyon için ilk önce 1-fenil-1,2-propandion-2-on oksim, %1'lik HCl-etanol karışımı içerisinde, tiyosemikarbazit ise sıcak su içerisinde çözülmüştür ve karıştırılarak 3 saat boyunca kaynatılmıştır. Ortam soğutulduğunda ligand elde edilmiştir (Reddy ve ark. 2003).

4. İsatın'ın etanolik çözeltisi, aminopropanoik asit'in sudaki çözeltisine eklenmiş ve karışım yaklaşık 1 saat geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Bu işlemler sonucunda aşağıda açık yapısı görülen schiff bazı elde edilmiştir (Hassaan 1991).



Şekil.2.3.1.4 Hassaan tarafından sentezlenen α -iminooksim ligandı

5. 25°C 'deki 1,3-diamino propan'ın etil asetat içerisindeki çözeltisinin üzerine aynı çözücü içerisindeki keto-oksım çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Bu karışım bir gece boyunca karıştırmaya bırakılmıştır. Bunun sonucunda oluşan kristaller süzülüş ve soğuk etil asetat ile yıkanmıştır. Keto-oksım/1,3-diaminopropan konsantrasyonuna göre aşağıda açık yapısı görülen iki farklı schiff bazı elde edilmiştir (Eltayeb ve Sulfab 2006).

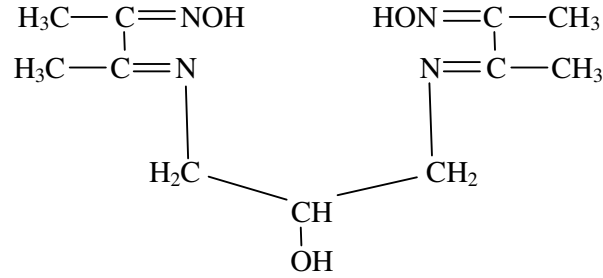


1.Ligand: $R_1: \text{CH}_3, R_2: \text{CH}_3$;

2. Ligand: $R_1: \text{CH}(\text{CH}_3)_2, R_2: \text{CH}_3$

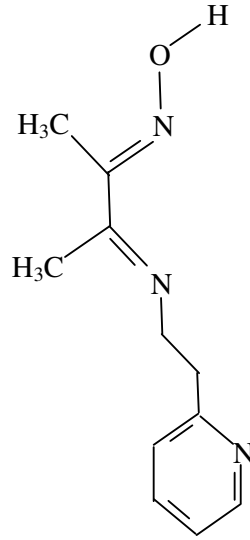
Şekil 2.3.1.5 Eltayeb ve Sulfab tarafından sentezlenen schiff bazı

6. Etanol içerisindeki 1,3-diaminopropan-2-ol ile diasetil monooksim'in kondensasyon reaksiyonu sonucu bir schiff bazı olan N,N¹-(2-hidroksil)propilen-bis{(2-imino-3-oksimino)bütan} elde edilmiştir (Dey ve ark. 2004).



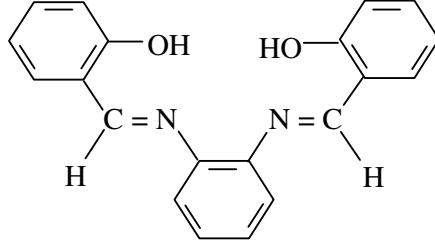
Şekil 2.3.1.6 Dey ve arkadaşlarınca sentezlenen schiff bazı

7. İzopropil eter içerisindeki diasetilmonoksim kaynatılarak karıştırıldıktan sonra üzerine 3 saat boyunca feniletilamin çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Oluşan konsantre çözeltinin üzerine n-pentan ilave edilmiştir. Bunun sonucunda bir schiff bazı olan 3-[(2-piridil)etilimino]-bütan-2-on oksim elde edilmiştir (Taufher ve ark. 2004).



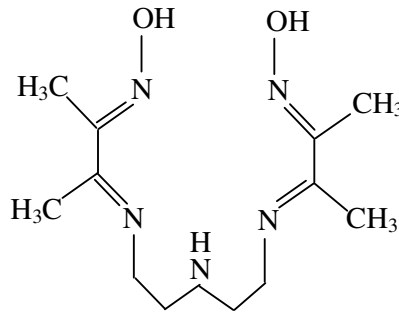
Şekil.2.3.1.7 Taufher ve arkadaşlarınca sentezlenen schiff bazı

8. o-Fenilendiamin (etanol içerisinde çözülmüş) yavaşca salisilaldehit (etanol içerisinde çözülmüş) üzerine ilave edilmiştir. Karışım 40-50⁰C'de iki saat karıştırıldıktan sonra soğutulmuş ve elde edilen çökelek süzülmüştür. Bu işlemler sonucunda IUPAC adı N,N¹.bis(salisilaldehit)o-fenilendiamin (SalophH₂) elde edilmiştir (Abd-Elzaher 2001).



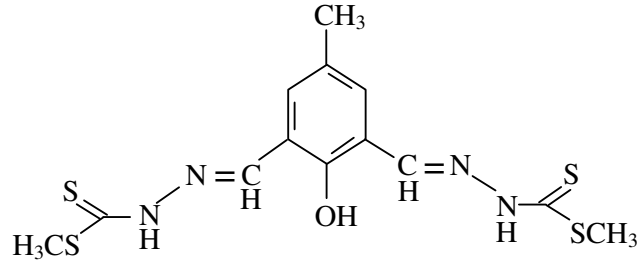
Şekil 2.3.1.8 Abd-Elzaher tarafından sentezlenen schiff bazı

9. Absolute etanol içerisindeki dietilentriamin ile diasetil monooksim karışımının oda koşullarında 1 saat karıştırılmasından elde edilen schiff bazı aşağıda görülmektedir. Ligandın IUPAC adı 3{2-[2-(2-hidroksiimino-1-metil-propilidenamino)-etilamino]-etilimino}bütan-2-on oksim'dir (Dalman ve ark. 2002).



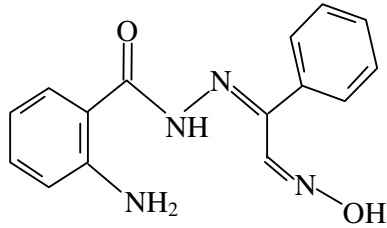
Şekil 2.3.1.9 Dalman ve arkadaşlarınca sentezlenen schiff bazı

10. Mol oranı 1:2 olacak şekilde 2,6-diformil-4-metilfenol ile S-metilhidrazin-karboditiyonat'ın etanoldeki çözeltisi 1 saat geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımının soğutulması sonucunda aşağıda açık yapısı görülmekte olan schiff bazı elde edilmiştir (Al-Shihri 2004).



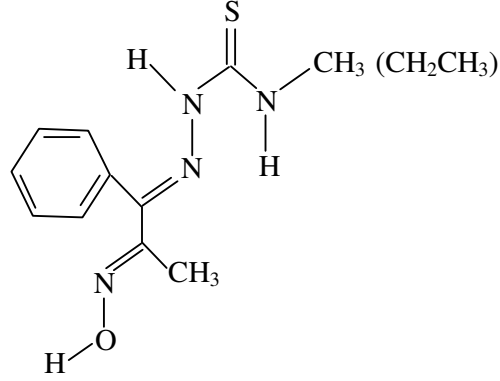
Şekil 2.3.1.10 Al-Shihri tarafından sentezlenen schiff bazı

11. Antronoilhidrazin ile izonitrosoasetofenon'un etanoldeki karışımının üzerine iki damla grasiyel asetik asit damlatıldıktan sonra 4 saat geri soğutucu altında karıştırılması sonucunda IUPAC adı izonitrosoasetofenon antronoilhidrazon olan schiff bazı elde edilmiştir (Güp ve Giziroğlu 2006).



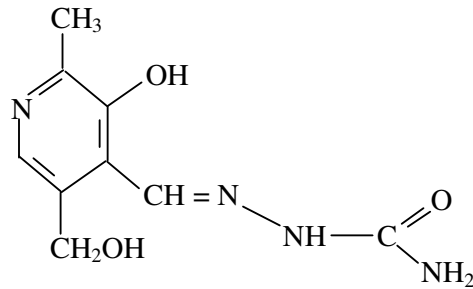
Şekil 2.3.1.11 Güp ve Girizoğlu tarafından sentezlenen schiff bazı

12. % 95'lik etanol içerisindeki 1-fenilpropan-1,2-dion-2-on oksim ile 3-metiltiyosemikarbazit (3-etiltiyosemikarbazit) karışımının 3 saat kaynatılarak karıştırılması sonucunda aşağıdaki schiff bazı elde edilmiştir (Kaminsky ve ark. 2002).



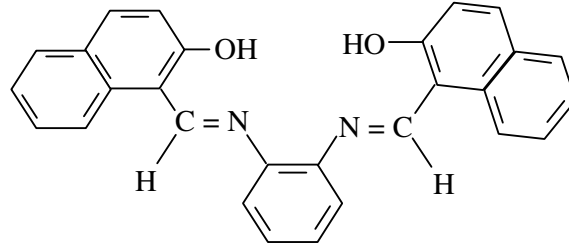
Şekil 2.3.1.12 Kaminsky ve arkadaşlarınca sentezlenen schiff bazı

13. IUPAC ismi piridoksal semikarbazon olan schiff bazı, piridoksal ve semikarbazid'in sulu veya alkol çözeltisindeki kondensasyon tepkimesi ile elde edilmiştir (Leovac ve ark. 2005).



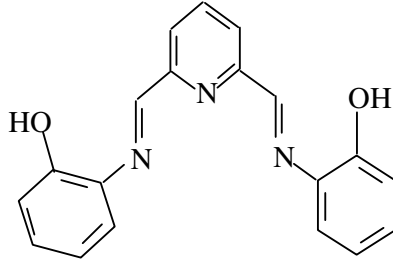
Şekil 2.3.1.13 Leovac ve arkadaşlarınca sentezlenen schiff bazı

14. IUPAC adı N,N^1 -bis(o-hidroksiasetofenon)-o-fenilendiamin (AophH₂) olan schiff bazı, o-fenilendiamin'in etanol içerisindeki çözeltisi ile aynı çözelti içerisinde çözünmüş olan o-hidroksiasetofenon'un 40-50⁰C'de iki saat karıştırılıp, karışımın soğutulması sonucu elde edilmiştir (Abd-Elzaher 2001).



Şekil 2.3.1.14 Abd-Elzaher tarafından sentezlenen schiff bazı

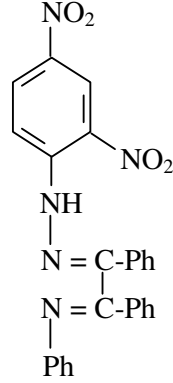
15. 2,6-piridindikarboksialdehit ile 2-aminofenol etanol içerisinde ligand çökünceye kadar karıştırılmıştır. Çökme başladıktan sonra 30 dk. daha karıştırma işlemine devam edilmiş ve çözelti süzülmüştür (Mohamed 2006).



Şekil 2.3.1.15 Mohamed tarafından sentezlenen schiff bazı

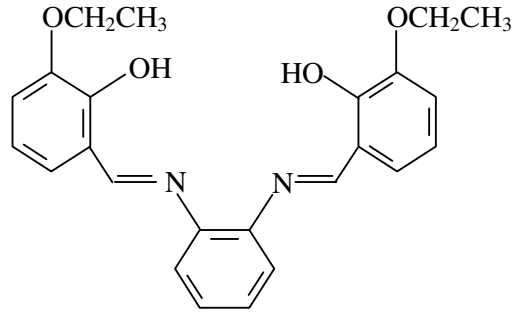
16. Aşağıda açık yapısı görülen schiff bazının eldesi için, etanol içerisinde benzil-2,4-dinitrofenilhidrazon ve anilinın kondensasyon tepkimesinin gerçekleşmesi

sağlanmış sonrasında reaksiyon karışımı yaklaşık 1 saat geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Elde edilen sarı renkteki schiff bazı süzölmüş ve etanolde yeniden kristallendirilmiştir (Raman ve ark. 2004).



Şekil 2.3.1.16 Raman ve arkadaşlarınınca sentezlenen schiff bazı

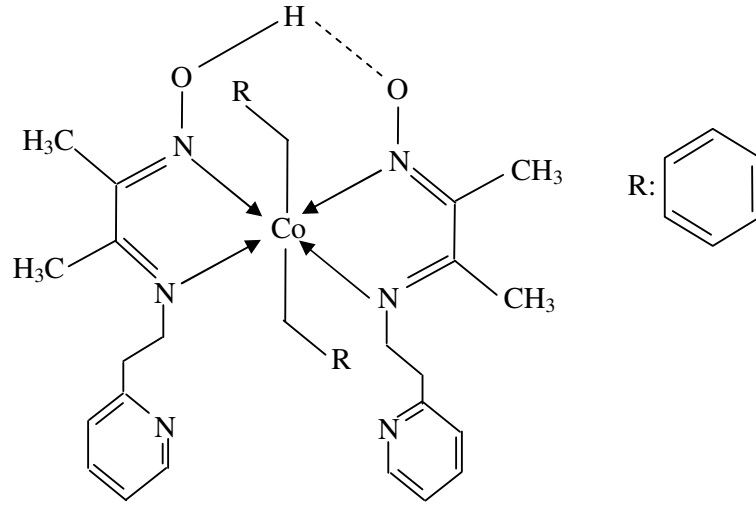
17. 3-etoksi-2-hidroksibenzaldehyt'in etanoldeki çözeltisi 1,2-fenilendiamin'in etanoldeki çözeltisine eklenmiştir. Bu karışım oda sıcaklığında 9 saat karıştırılmış ve çözelti uçtukça schiff bazı çökmeye başlamıştır (Bermejo ve ark. 2006).



Şekil 2.3.1.17 Bermejo ve arkadaşlarınınca sentezlenen α -iminooksim ligandı

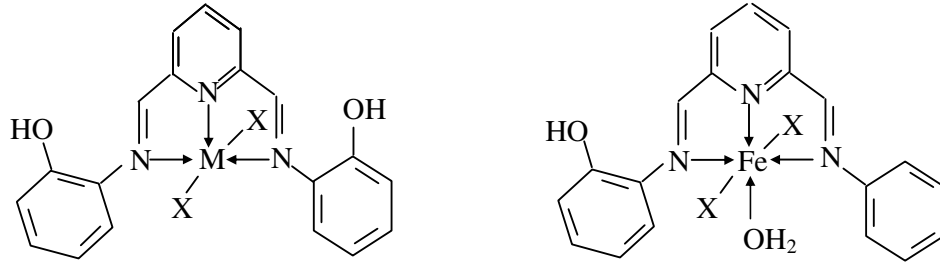
2.3.1. Bazı Schiff Baz Komplekslerinin Elde Edilmeleri

1. 3-[(2-pridil)etilamino]-bütan-2-on oksim ligandının teknik alkoldeki çözeltisine 1 damla CoCl_2 'ün 20 ml sudaki çözeltisi eklenmiştir. Daha sonra bu karışımın üzerine 1 damla HCl ilave edilmiştir. Tepkime azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonucunda evaporatör yardımıyla çözeltinin azaltılması ve kompleksin çökmesi sağlanmıştır. Elde edilen kompleks izopropil eter-benzen karışımında yeniden kristallendirilmiştir (Tauzher ve ark. 2004). Kompleksin yapısı aşağıda görülmektedir:



Şekil 2.3.2.1 Tauzher ve arkadaşlarınca sentezlenen schiff baz kobalt kompleksi

2. IUPAC ismi 2,6-piridindikarboksaldehitbis(o-hidroksifenilimin) olan ligandın sıcak etanolik çözeltisi, metalin bromür veya klorür tuzunun ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnBr_2) sıcak etanolik çözeltisine eklenmiştir. Reaksiyon karışımı 2 saat geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda kompleks madde çökmüştür (Mohamed 2006).

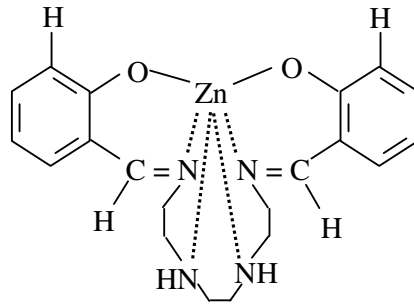


M: Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)

X: Cl veya Br

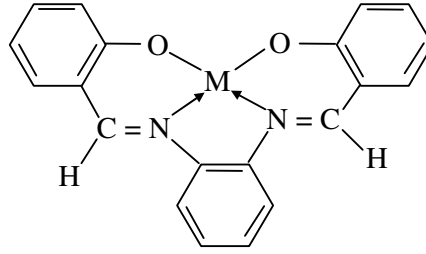
Şekil.2.3.2.2 Mohamed tarafından sentezlenen schiff baz metal kompleksleri

3. Salisilaldehit'in 0°C 'deki metanol çözeltisi, $\text{Zn}(\text{AcO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ün 0°C 'deki metanol çözeltisine eklenmiştir. Bu çözelti, trietilentetraamin'in etanoldeki çözeltisi üzerine 20 dk.'da 1 damla olacak şekilde eklenmiştir. 15 dk. 0°C 'de karıştırıldıktan sonra içerisine 2N NaOH çözeltisi eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda koşullarında 1 saat karıştırılmıştır. Oda koşullarında reaksiyon karışımındaki metanolün evaporatörde uçurulması ile kompleks madde elde edilmiştir (Chantarasiri ve ark. 2004).



Şekil 2.3.2.3 Chantarasiri ve arkadaşlarınca sentezlenen schiff baz çinko kompleksi

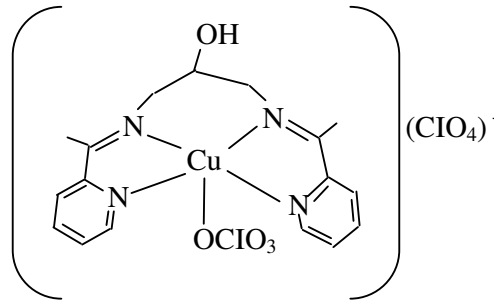
4. 1:1 oranındaki $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tuzlarının sudaki çözeltisi ile eşitlik 2.4.1.8.'de elde edilişi açıklanan schiff bazının sıcak metanolik çözeltisi 2 saat geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımının buz banyosunda soğuması sağlanmıştır. Bu işlemler sonucunda aşağıda açık yapısı görülen schiff baz kompleksi elde edilmiştir (Abd-Elzaher 2001).



M: Ni(II), Cu(II) veya Zn(II)

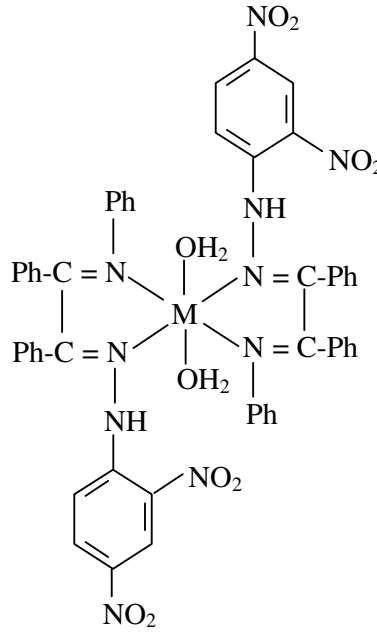
Şekil 2.3.2.4 Abd-Elzaher tarafından sentezlenen schiff baz metal kompleksleri

5. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile N,N^1 -(2-hidroksipropan-1,3-diil)bis(piridin-2-aldehidin) ligandının metanoldeki çözeltisi 60°C 'de 30 dk. karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımının soğutulması sonucunda schiff baz kompleksi elde edilmiştir (Mukherjee ve ark. 2004).



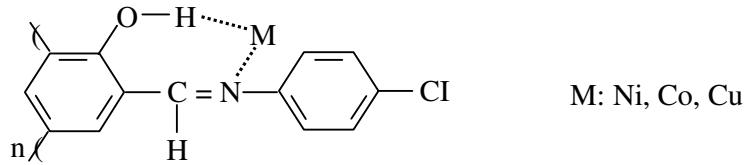
Şekil 2.3.2.5 Mukherjee ve arkadaşlarınınca sentezlenen schiff baz bakır kompleksi

6. Elde edilişi 2.4.1.16'da açıklanan schiff bazının etanolik çözeltisi ile M(II) klorür'ün [Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II)] etanoldeki çözeltisi, metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde karıştırılmıştır. Asetik asit yardımıyla pH=6 civarına ayarlanmıştır. Karışım 1 saat su banyosunda tutulduktan sonra kompleks madde çökmüştür (Raman ve ark. 2004).



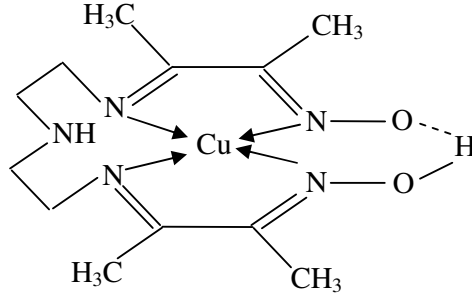
Şekil 2.3.2.6 Raman ve arkadaşlarınca sentezlenen schiff baz metal kompleksleri

7. Elde edilişi 2.4.1.5'de açıklanan schiff bazının metanoldeki çözeltisi, M-(AcO)₂.4H₂O'ün [Cu(II), Co(II), Ni(II)] metanoldeki çözeltisine eklenmiştir. Karışım karıştırılmış ve 5 saat 70⁰C'de ısıtılmıştır. Çöken kompleks madde süzölmüş ve soğuk metanolde yıkandıktan sonra kurutulmuştur (Kaya ve Koyuncu 2006).



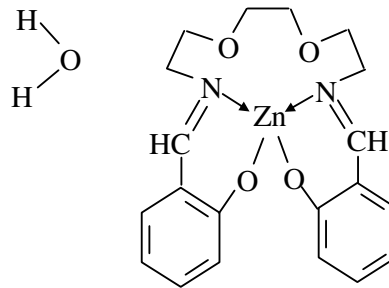
Şekil 2.3.2.7 Kaya ve Koyuncu tarafından sentezlenen schiff baz metal kompleksleri

8. Elde edilişi 2.4.1.9’da açıklanan 3-{2-[2-(2-hidroksiimino-1-metil-propilidenamino)-etilamino]-etil-imino}-bütan-2-on oksim ligandı ile $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu arasında meydana gelen reaksiyon sonucunda aşağıda açık yapısı görülen schiff baz kompleksini meydana gelmiştir (Dalman ve ark. 2002).



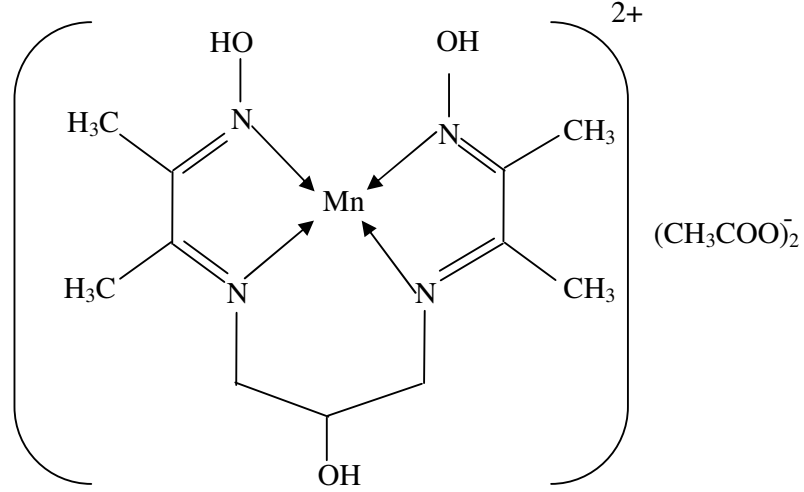
Şekil 2.3.2.8 Dalman ve arkadaşlarınca sentezlenen schiff baz bakır kompleksi

9. IUPAC adı N,N^1 -bis(salisiliden)-3,6-dioksa-1,8-diaminooktan (H_2BSO) olan schiff bazının metanoldeki çözeltisi içerisine $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın sulu çözeltisi eklenmiştir. Reaksiyon karışımı 2 saat 60°C 'de , daha sonra 5 saat de oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda kompleks madde çökmüştür (Yu ve ark. 2006).



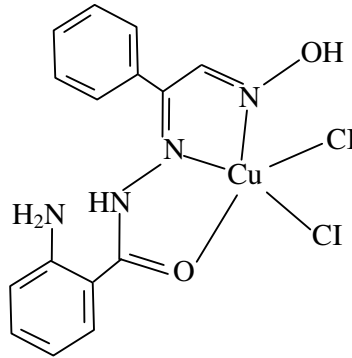
Şekil 2.3.2.9 Yu ve arkadaşlarınca sentezlenen schiff baz çinko kompleksi

10. N,N^1 -(2-hidroksil)propilen-bis{(2-imino-3-oksimino)bütan}ligandının etanoldeki çözeltisine $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ metal tuzunun etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Karışım daha sonra su banyosunda yaklaşık iki saat karıştırılmış ve sıcakken süzlmüştür. Karışım yaklaşık 10^0C soğutulduğunda aşağıda görülen kompleks yapı çökmüştür (Dey ve ark. 2004).



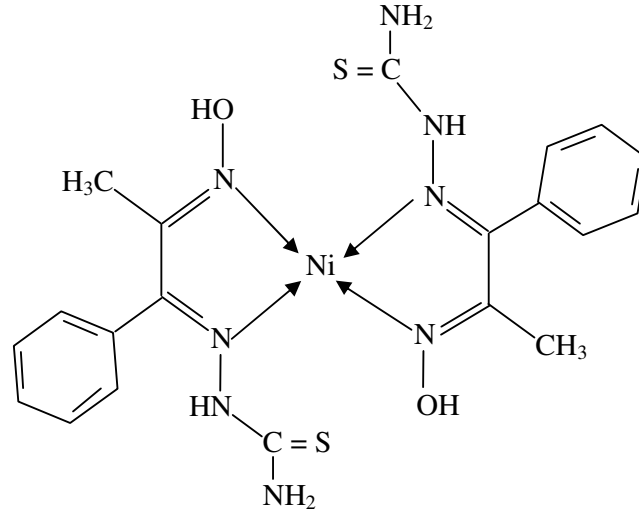
Şekil 2.3.2.10 Dey ve arkadaşlarınca sentezlenen schiff baz mangan kompleksi

11. $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 'nun mutlak etanoldeki çözeltisi, izonitrosoasetofenon antronoilhidrazon ligandının sıcak mutlak etanoldeki çözeltisine eklenmiştir. Reaksiyon karışımı 3 saat oda koşullarında karıştırılmıştır. Bu işlemler sonucunda aşağıda açık yapısı görülen schiff baz kompleksi elde edilmiştir (Güp ve Girizoğlu 2006).



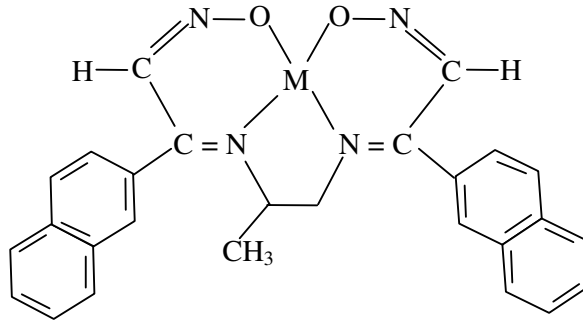
Şekil 2.3.2.11 Güp ve Girizoğlu tarafından sentezlenen schiff baz bakır kompleksi

12. Tiyosemikarbazit ile 1-fenilpropan-1,2-propandion-2-oksım reaksiyonu sonucu oluşan α -karbonil oksım ligandının $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu ile reaksiyonu sonucu aşağıda görülen kompleks meydana gelmiştir (Reddy ve ark. 2003).



Şekil 2.3.2.12 Reddy ve arkadaşlarınınca sentezlenen schiff baz nikel kompleksi

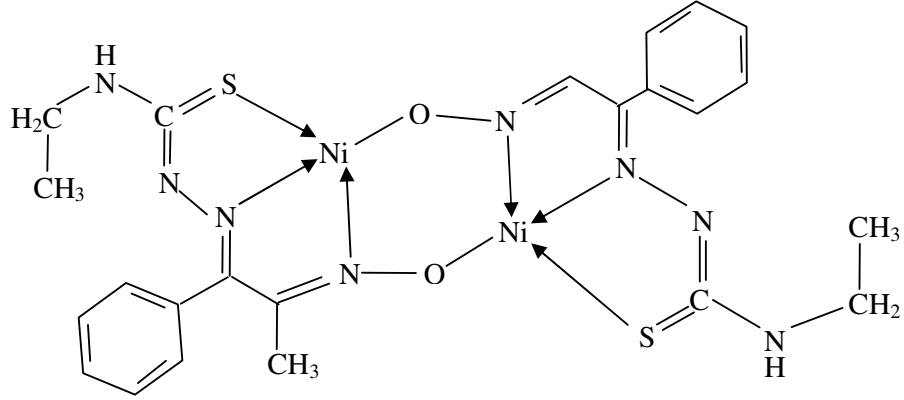
13. Propiliminobis(isonitroso-2-asetil-naftalen) ligandının metanoldeki çözeltisi $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Hg}(\text{OAc})_2$)'in metanoldeki çözeltisine eklenmiş ve karışım 70°C 'de 3 saat geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Oluşan kompleks madde süzölmüş ve soğuk etanolde yıkanmıştır (Uçan ve Mercimek 2005).



M: Zn(II), Cu(II) ve Hg(II)

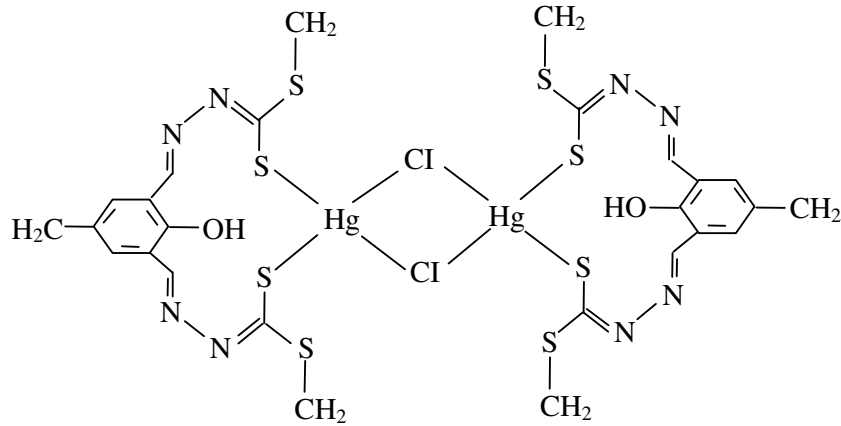
Şekil 2.3.2.13 Uçan ve Mercimek tarafından sentezlenen schiff baz metal kompleksleri

14. 2.4.1.12’de elde edilişi açıklanan schiff bazının etanoldeki çözeltisi ile $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ metal tuzunun etanoldeki çözeltisi karıştırılarak 2 saat boyunca kaynatılmıştır. Çözeltinin hacmi azaldıkça kristaller meydana gelmiştir (Kaminsky ve ark. 2002).



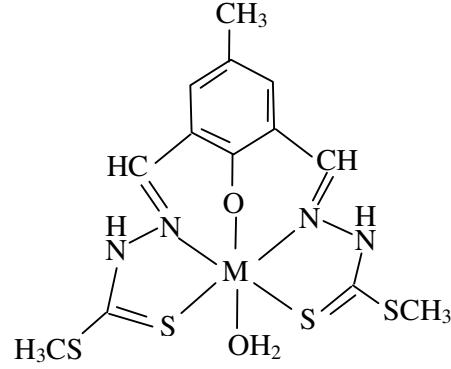
Şekil 2.3.2.14 Kaminsky ve arkadaşlarınca sentezlenen schiff bazı ile nikel arasında oluşan kompleks yapı

15. Elde edilişi 2.4.1.10’da açıklanan schiff bazı ile HgCl_2 tuzu arasında meydana gelen tepkime sonucunda aşağıda açık yapısı görülen schiff baz kompleksi meydana gelmiştir (Al-Shihri 2004).



Şekil 2.3.2.15.1 Al-Shihri tarafından sentezlenen schiff baz civa kompleks

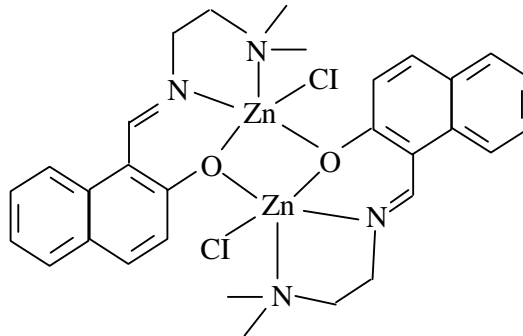
Aynı ligandın Cr(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) ($MCl_2 \cdot 6H_2O$) metalleriyle oluşturduğu komplekslerin açık yapısı aşağıdaki gibidir (Al-Shihri 2004):



M: Cr(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II)

Şekil 2.3.2.15.2 Al-Shihri tarafından sentezlenen schiff baz metal kompleksleri


16. Eşit molardeki 2-hidroksi-1-naftaldehit ve N,N^1 -dimetiletan-1,2-diamin $ZnCl_2$ 'ün MeOH/ H_2O (V:V= 5:1) çözeltisine eklenmiştir. Reaksiyon karışımı 20 dk. karıştırılmıştır. Elde edilen açık sarı çözelti 3 gün boyunca bırakılarak çözücünün uzaklaşması sağlanmıştır. Bu işlemler sonucunda schiff bazının Zn kompleksi elde edilmiştir (You ve ark. 2006).



Şekil 2.3.2.16 You ve arkadaşlarınca sentezlenen schiff bazı ile çinko arasında oluşan kompleks yapı.

2.3.2 Schiff Baz Ligand ve Komplekslerinin Spektroskopik Özellikleri

Çizelge 2.4.3.1 Schiff baz ligand ve komplekslerinin ¹H-NMR Değerlendirmeleri

-CH ₃ (Oksim OH'ına komşu)	1.80 - 4.5 ppm (singlet)	[5],[6],[7],[8],[12],[13],[15]
-CH ₂	2.88 – 5.5 ppm (dublet, triplet veya multiplet)	[4],[5],[6],[8],[12]
-OH (Oksim)	7.85-13.10 ppm (singlet)	[2],[5],[6],[9],[10],[11],[12]
O-H...O	15.05 – 17.10 ppm	[3],[9]
Ar-H	6.28 - 8.50 ppm (multiplet)	[6],[7],[8],[11],[12],[13],[15]
H-C=N	8.11 – 9.00 ppm	[2],[4],[9],[13],[15]
M-CH ₃	1.7 - 2.71 ppm (singlet)	[1]
	6.51 – 7.53 ppm (multiplet)	[12],[15]

([1] Abd-Elzaher 2001, [2] Al-Shihri 2004, [3] Canpolat ve Kaya, 2004, [4] Chantarasiri ve ark. 2004, [5] Dalman ve ark. 2002, [6] Djebbar-Sid ve ark. 1996, [7] El-Ayaan ve ark. 2003, [8] Günther 1995, [9] Güp ve Bedük 2002, [10] Güp ve Girizoğlu 2006, [11] Lee Foo ve ark. 2003, [12] Maekawa ve ark. 1999, [13] Naik ve ark. 2002, [14] Reddy ve ark. 2003, [15] Sarkar ve Dey 2005).

Çizelge 2.4.3.2 Schiff baz ligand ve komplekslerinin ¹³C-NMR Değerlendirmeleri

-CH ₃ (Oksim grubuna yakın)	9.72 – 15.14 ppm	[1],[5]
-CH ₃ (Azometin (CH ₃ CNR) grubuna yakın)	8.8 – 22.59 ppm	[1]
-CH ₂	50.96 ppm	[2]
Ar(C-H)	112.00 – 168.00 ppm	[3],[8]
-C = NR	156.09 – 178.90 ppm	[3],[4],[7],[8],[9]
C = N-OH	145.4 – 153.3 ppm	[1],[2],[6],[9]

([1] Al-Shihri 2004, [2] Canpolat ve Kaya 2004, [3] Chantarasiri ve ark. 2004, [4] Çolak 2006, [5] Dalman ve ark. 2002, [6] Günther 1995, [7] Maekawa ve ark. 1999, [8] Raman ve ark. 2004, [9] Steinborn ve ark. 1998).

Çizelge 2.4.3.3 Schiff baz ligand ve komplekslerinin FT-IR Değerlendirmeleri (cm⁻¹)

$\nu(\text{C} = \text{N})$ (Azometin)	1609 – 1630 cm ⁻¹	[3],[7],[10],[13],[15],[23]
$\nu(\text{C} = \text{N})$ (Oksim)	1430 – 1690 cm ⁻¹	[9],[10],[11],[13],[15],[17],[18]
$\nu(-\text{HC} = \text{CH}_2)$	1480 – 1640 cm ⁻¹	[1],[9],[12],[13],[15],[22]
$\nu(\text{OH})$	3000 – 3400 cm ⁻¹	[10],[11],[12],[15],[19]
$\nu(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$	1710 - 2365 cm ⁻¹	[6],[10],[15],[16]
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3120 – 3558 cm ⁻¹	[3],[6],[14],[19]
$\nu_{\text{Ar}}(\text{C}-\text{H})$	3016 - 3100 cm ⁻¹	[15],[16],[22]
$\nu_{\text{Al}}(\text{C}-\text{H})$	2840 – 2990 cm ⁻¹	[15],[16],[22]
$\nu(\text{N}-\text{O})$	910 - 1211 cm ⁻¹	[9],[10],[11],[13]
$\nu(\text{N}-\text{H})$	3098 – 3420 cm ⁻¹	[2],[3],[5],[7],[14],[16]
$\nu(\text{NH}_2)$	3100 – 3449 cm ⁻¹ (doublet)	[3],[8],[17]
$\nu(\text{M}-\text{O})$	400 – 665 cm ⁻¹	[8],[10],[11],[13],[17]
$\nu(\text{M}-\text{Cl})$	270 – 500 cm ⁻¹ (multiplet)	[5],[7],[13],[21],[22]
$\nu(\text{M}-\text{N})$	350– 665 cm ⁻¹	[5],[7],[8],[10],[11],[13]
$\delta(\text{O}-\text{H})$	1356 - 1390 cm ⁻¹	[4],[9],[13],[15]
$\delta(\text{N}-\text{O})$	910 – 1154 cm ⁻¹	[4],[6],[13],[19],[20]

([1] Abd-Elzaher 2001, [2] Alves ve ark. 2001, [3] Balaban ve ark. 2003, [4] Baran ve ark. 2002, [5] Canadas ve ark. 2000, [6] Canpolat ve Kaya 2004, [7] Chandra ve Sangeetika 2004, [8] Chikate ve Padhye 2005, [9] Cupertino ve ark. 2001, [10] Dey ve ark. 2004, [11] Djebbar-Sid ve ark. 1996, [12] Erdik E. 1993, [13] El-Ayaan ve ark. 2003, [14] El-Shekeil ve ark. 2001, [15] Furniss, B. S. ve ark. 1989, [16] Güp ve Bedük 2002, [17] Jouad ve ark. 2005, [18] Naik ve ark. 2002; [19] Reddy ve Reddy 2000, [20] Sarıkavaklı ve İrez 2005, [21] Sönmez 2004, [22] Tatchell ve ark. 1989, [23] Yu ve ark. 2006).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Madde ve Çözücüler

Sodyum Metali (Merck 8.22284.1000)
Bütil nitrit (Merck 8.20247.0250)
Asetofenon (Merck 8.00028.1000)
CoCl₂.6H₂O (Riedel 12914/819538)
Sodyum sülfat (Merck Art. 6645)
Etil asetat (Merck 1.00864.2500)
ZnCl₂ (Riedel 14424/005250)
Etanol (Merck 1.00971.2500)
Dietil eter (Merck 1.00926.5000)
Sülfürik asit (Merck 1.00748.2500)
Allilamin (Fluka Chemica 05810)
Kloroform (Merck 102445)
N,N Dimetilformamid (DMF) (Merck 8.22275.1000)
Dimetil sülfoksit (DMSO) (Merck 8.02912.1000)
Sodyum hidroksit (Merck 1.06469.1000)

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

EuroEA 3000 Elementel Analiz Cihazı (U.Ü. Kimya Bölümü)
Electrothermal 9100 Digital Erime Noktası Tayin Cihazı (U.Ü. Kimya Bölümü)
Ino Lab. pH Ion Level 2 pHmetre (U.Ü. Kimya Bölümü)
Perkin Elmer 100 IR Cihazı (A.Ü. Kimya Bölümü)
Sherwood marka Magnetic Susceptibility Balance MK1 (U.Ü. Kimya Bölümü)
ATI-UNICAM 929 Model Atomik Absorbsiyon Spektrometre (U.Ü. Kimya Bölümü)
Varian AS 400 NMR Spektrometre (U.Ü. Kimya Bölümü)
WPA CM 35 model kondüktimetri (U.Ü. Kimya Bölümü)

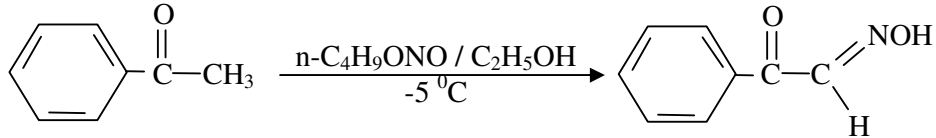
3.2 Metot

3.2.1 Hammaddenin Sentezi

3.2.1.1 İzonitrozoasetofenon Sentezi:

88 mmol (2.03 g) sodyum metali 100 mL mutlak etanolde çözülür. Üzerine sıcaklık -5°C 'yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak 88 mmol (8.24 g) butilnitrit damla damla 20-30 dakikada ilave edilir. Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam ettikten sonra, üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 77 mmol (9.24 g) asetofenon 20-30 dakikada damlatılır. Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırmaya devam edilir. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı-kırmızı kristaller süzülür, eterle birkaç defa yıkanır, asgari miktarda suda çözülür. Çözelti asetik asitle asitlendirilir, oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su (1/1) karışımından kristallendirilir.

Bozunma Noktası: $127.0 - 127.4^{\circ}\text{C}$



3.2.1.1 İzonitrozoasetofenon Sentezi

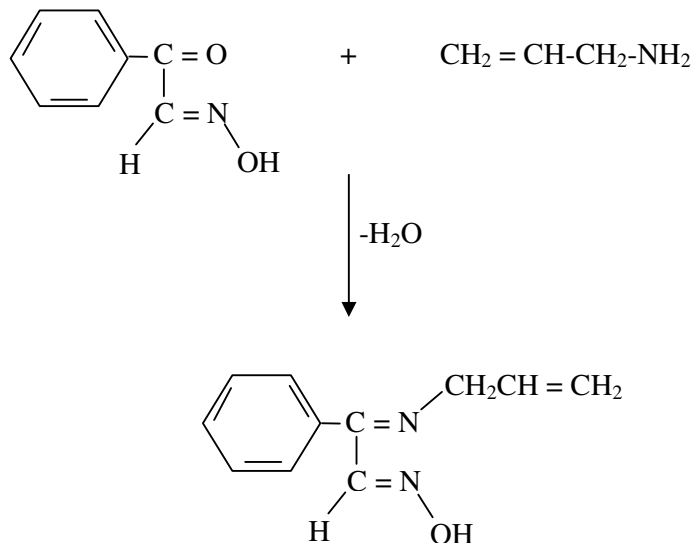
3.2.2. Ligandın Sentezi

3.2.2.1. (2E)-3-aza-1-(hidroksiimino)-fenilhekza-2,5-dien (HL) Sentezi

Ligandın sentezi için iki boyunlu 100 mL'lik bir balon kullanıldı. Birinci boyuna CaCl₂ tüpü takıldı. İkinci boyuna ise 100 mL'lik bir damlatma hunisi takıldı ve sistem bir karıştırıcı üzerine yerleştirildi. İki boyunlu balona aktarılan 25 mmol (3,73 g) izonitrozoasetofenon(INAF) 15 mL etil alkol içerisinde çözüldü. 6.5 civarında olan bu çözeltinin pH'ı H₂SO₄ ile 4.5 – 5.0 civarına getirildi. Oda koşullarındaki balonun etrafı ışık girmemesi için tamamen kapatıldı. Bir beherde mol oranı 1:1 olacak şekilde 25 mmol (1,43 g; 1.88 mL) allilamin(AA) çözeltisi ile 10 mL etil alkol çözeltisi karıştırıldı. Karışım, oda koşullarında bir damlatma hunisine alınarak, 25-30 dk.'da izonitrozoasetofenon çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra karışım 2 saat boyunca oda koşullarında karıştırılmaya devam edildi. Bu süre sonunda 1,5–2,0 g susuz Na₂SO₄ katısı çözelti ortamına ilave edildi. Karıştırmaya 5–6 saat daha devam edildi ve reaksiyon karışımından Na₂SO₄ karışımı süzülerek oda koşullarındaki karanlık bir ortamda kristallenmeye bırakıldı. Bir gün sonunda elde edilen sarı kristaller süzülerek su ve etil asetat ile yıkandı. Ürün CaCl₂'lü bir desikatörde bir gün boyunca kurumaya bırakıldı. Ürün renginin yıkama neticesinde beyaz olduğu gözlemlendi.

Oda sıcaklığı: 20 °C

Özellikleri: Beyaz baklava şeklinde kristalleri olan HL'nin bozunma noktası : 113 – 113.4 °C (HL ligandının izomerisinin bozunma noktası: 82.0 – 82.4 °C) ve verim % 46 (1.70 g). HL ligandı etil alkol, dietil eter, aseton, kloroform, tetrahidrofuran, 1,4-dioksan, DMSO, DMF, piridinde çözünmekte, su, petrol eteri, toluen, karbontetraklorür ve etil asetat'ta çözünmemektedir. Kapalı formülü C₁₁H₁₂N₂O olan HL ligandının molekül ağırlığı: 188.229 g/mol'dür.



Şekil.3.2.2.1 HL Ligandının Sentez Şeması

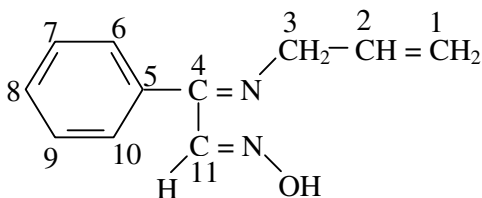
Bulgular:

Elemental Analiz

Hesaplanan (%): C: 70.19; H: 6.426; N: 14.88

Bulunan (%): C: 70.15; H: 6.43; N: 14.88

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$: 3436 cm^{-1} , $\nu(-\text{CH}=\text{CH}_2)$: $3033\text{-}2979$, $\nu_{\text{Ar.}}(\text{C-H})$: 3020 cm^{-1} , $\nu(\text{N}\cdots\text{O-H})$: 2707 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1605 cm^{-1} (Oksim), 1574 cm^{-1} (Azometin), $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1640 cm^{-1} , $\nu(\text{N-O})$: 1006 cm^{-1} , $\left[\text{H} \text{C}=\text{N} \right]$: 2903 cm^{-1} .



Şekil.3.2.2.2 HL Ligandının Karbonları

¹H-NMR değerleri (ppm) (DMSO) : (1) 5.030 ppm (m 2H), (2) 5.931 ppm (m 1H), (3) 3.382 ppm (m 1H), (Benzen) 7.126 – 7.420 ppm (m 5H), (11) 7.848 ppm (s 1H), (OH) 11.779 ppm (s 1H).

¹³C-NMR değerleri (ppm) (DMSO) : (C₁) 115.678 ppm, (C₂) 134.713 ppm, (C₃) 55.013 ppm, (Benzen) 128.723 – 136.794 ppm, (C₄) 152.409 ppm, (C₁₁) 166.337 ppm.

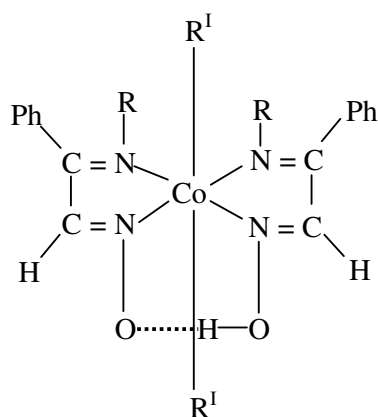
3.2.3 HL Ligandının Geçiş Metali Komplekslerinin Sentezi

3.2.3.1 Co(L₄H) Sentezi

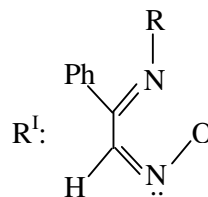
HL ligandından 0.9411 g (5 mmol) alınarak 10 mL % 95'lik etanol içerisinde çözüldü. Mol oranı 1:4 olacak şekilde CoCl₂.6H₂O tuzundan 2.5968 g (20 mmol) alınarak 10 mL etanolde çözüldü ve bir damlatma hunisine alındı. Oda koşullarında karıştırma işlemine başlamadan önce ligandın pH'ı 8.17, çözelti renksiz; tuzun pH'ı ise 6.45 olarak ölçüldü ve çözelti pembe renkteydi. Karıştırıcı üzerindeki beherde bulunan ligandın üzerine metal tuzu damla damla 20 dk. içerisinde ilave edildi. İlave işlemi tamamlandığında çözeltinin rengi turuncuydu, içerisinde koyu sarı renkte kompleks madde oluşmuştu ve pH'ı 4.82 olarak ölçüldü. 2 saat daha karıştırmaya devam edildikten sonra pH, 0.1M'lık NaOH çözeltisi ile 5.0 civarına getirildi. 48 saat karıştırma işlemine devam edildi. 2 gün sonunda çözeltinin pH'ı 3.82 olarak ölçüldü ve süzülerek sıcak su ile yıkandı. Ürün CaCl₂'lü bir desikatörde bir gün boyunca kurumaya bırakıldı.

Oda sıcaklığı: 25 °C

Özellikleri: Bozunma noktası: 176.3 – 177. 4 °C. Verim % 84 (3.412 g). Kompleks, sıcak etil alkol, kloroform, metanol, n-bütül alkol, DMSO, DMF, piridinde çözünmekte, su, aseton, petrol eteri, toluen ve karbontetraklorür de ise çözünmemektedir. Kompleksin kapalı formülü Co(C₁₁H₁₂N₂O)₄, molekül ağırlığı: 811.849 g/mol'dür.



R: $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$,



Şekil 3.2.3.1 $\text{Co}(\text{L}_4\text{H})$ kompleksinin yapısı

Bulgular:

Elemental Analiz

Hesaplanan (%): C: 65.26 ; H: 5.72 ; N: 13.84

Bulunan (%) : C:67.31 ; H: 5.68 ; N: 14.07

Atomik Absorbsiyon

Hesaplanan (%): Co: 7.35

Bulunan (%): Co: 7.52

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{H}\cdots\text{OH})$: 3436 cm^{-1} , $\nu(-\text{CH}=\text{CH}_2)$: 2979 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1599 cm^{-1} (Oksim), 1562 cm^{-1} (Azometin), $\nu_{\text{Ar}}(\text{C}-\text{H})$: 3010 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1639 cm^{-1} , $\nu(\text{N}-\text{O})$: 1024 cm^{-1} , 1047 cm^{-1} , $\nu\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N} \end{array}\right)$: 2980 cm^{-1} .

Magnetik Süsseptibilite μ_{eff} : 0.834 BM.

$^1\text{H-NMR}$ değerleri (ppm) (DMSO) : (-CH₂-): 3.767- 4.144 ppm (m 8H),

(-CH=): 5.674- 5.936 ppm (m 4H), (=CH₂) 4.874- 5.019 ppm (m 8H),

$\left[\begin{array}{c} \text{C}=\text{N} \\ \text{H} \end{array} \right]$: 7.123, 7.171, 7.423, 7.418 ppm (s 4H), (Benzen) 7.312 – 7.541 ppm (m

20H), (OH) izlenemedi.

$^{13}\text{C-NMR}$ değerleri (ppm) (DMSO) : (-CH₂-): 54.082- 55.265 ppm; (-CH): 134.934-

136.330 ppm, (=CH₂) 115.980- 117.894 ppm , (Benzen) 127.406 - 132.906 ppm,

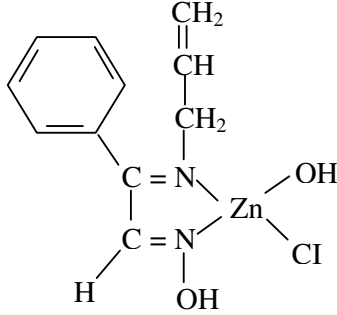
$\left[\begin{array}{c} \text{C}=\text{N} \\ \text{Ph} \end{array} \right]$: 139.259- 145.255 ppm, $\left[\begin{array}{c} \text{C}=\text{N} \\ \text{H} \end{array} \right]$: 176.756- 177.353.

3.2.3.2 [Zn(HL)(OH)(Cl)] Sentezi

HL ligandından 0.9411 g (5 mmol) alınarak 10 mL % 95'lik etanol içerisinde çözüldü. Mol oranı 1:1 olacak şekilde ZnCl₂ tuzundan 0.6814 g (5 mmol) alınarak 10 mL etanolde çözüldü ve bir damlatma hunisine alındı. Oda koşullarında karıştırma işlemine başlamadan önce ligandın pH'ı 7.95, çözelti renksiz; tuzun pH'ı ise 5.50 olarak ölçüldü ve çözelti renksizdi. Karıştırıcı üzerindeki beherde bulunan ligandın üzerine metal tuzu damla damla 20 dk. içerisinde ilave edildi. İlave işlemi tamamlandığında çözeltinin rengi açık sarıydı ve pH'ı 5.88 olarak ölçüldü. 2 saat karıştırma işlemine devam edildi. Bu süre zarfında herhangi bir çökelek gözlenmedi. Daha sonra 0.1M NaOH ile pH 6.5'a ayarlandı. Çözelti içerisinde açık sarı renkteki kompleks madde çöktü. 2 saat karıştırma işlemine devam edildi ve çökelek süzülerek sıcak su ile yıkandı. Ürün CaCl₂'lü bir desikatörde bir gün boyunca kurumaya bırakıldı. Oda sıcaklığı: 23 °C

Özellikleri: Bozunma noktası: 156 – 157.8 °C. Verim % 58 (0.894 g). Kompleks, sıcak etil alkol, metanol, kloroform, n-bütül alkol, DMSO, DMF, piridinde çözünmekte, su, aseton, petrol eteri, toluen ve karbontetraklorür de ise

çözünmemektedir. Kompleksin kapalı formülü $C_{11}H_{13}N_2O_2ZnCl$, molekül ağırlığı: 306.07 g/mol'dür.



Şekil.3.2.3.2 [Zn(HL)(OH)(Cl)] kompleksinin yapısı

Bulgular:

Elemental Analiz

Hesaplanan (%): C: 43.2 ; H: 4.3 ; N: 9.1

Bulunan (%): C: 43.7 ; H: 4.2; N: 8.9

Atomik Absorbsiyon

Hesaplanan (%): Zn: 21.4

Bulunan (%): Zn: 25.6

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(O-H)$: 3413.47 cm^{-1} , $\nu(-HC=CH_2)$: 3061.15 cm^{-1} , $\nu(\overset{\curvearrowright}{C}=CH_2)$: 1725.16 cm^{-1} , $\nu(C=N)$: 1619.67, 1573.81 cm^{-1} , $\nu(N-O)$: 1066.19 cm^{-1} , 1021.60 cm^{-1} , $\nu(M-O)$: 532.61 cm^{-1} , $\nu(M-N)$: 559.72 cm^{-1} , $\nu(M-Cl)$: 469.19 cm^{-1} .

Magnetik Süsseptibilite μ_{eff} : 0.593 BM.

1H -NMR değerleri (ppm) ($CDCl_3$ 'de): (C_1) 3.882 (m 2H) ; (C_3) 5.033 (m 2H); (C_2) 5.926 (m 1H) ; (Benzen) 7.122 – 7.664 (m 5H) ; (C_{11}) 7.836 (s 1H) ; (OH) 11.764 (s 1H).

¹³C-NMR değerleri (ppm) (CDCl₃'de) : (C₁) 55.615; (C₃) 115.721; (C₂) 136.582; (Benzen) 127.856 – 130.045; (C₄) 166.329; (C₁₁) 152.402.

3.2.4 Poly((2E)-3-aza-1-(hidroksiimino)-fenilhekza-2,5-dien) Sentezi:

Bir beherde 20 mmol poly(allilamin hidroklorür)(1.14 g) asgari miktarda suda çözüldükten sonra mol oranı 1:1 olacak şekilde Na₂CO₃ (2.12 g) eklendi. Başka bir beherde ise 20 mmol INAF (2.98 g) asgari miktarda etanolde çözüldü ve damla damla poly(allilamin hidroklorür)-Na₂CO₃ karışımına eklendi. Çözeltide hafif bir bulanma meydana geldi. 3-4 saat karıştırıldıktan sonra bulanmanın ortadan kaybolduğu gözlemlendi. Birgün dinlenmeye bırakıldıktan sonra içerisine pH 7.5-8.0 olana kadar NaOH eklendi. 3-4 saat karıştırıldıktan sonra bulanık olan çözelti dinlendirilmeye bırakıldı. Ertesi gün oluşan küçük partiküllü polimer madde santifürüjlendikten sonra oda koşullarında kurumaya bırakıldı.

Özellikleri: Polimer madde herhangi bir organik çözücüde çözünmemekte ve suyu içerisine absorplayarak şişmektedir. Oda koşullarında kendi haline bırakıldığında bir günde absorpladığı suyu geriye salmaktadır.

Polimer maddenin kobalt(II), nikel(II), mangan(II), bakır(II), kadmiyum(II) ve demir(II) tuzları (MCl₂.6H₂O) ile oluşturduğu kompleksler elde edilmiştir. Polimerin kobalt kompleksinin rengi ligandın kobalt kompleksinin renginden farklı olarak daha kırmızıya yakın turuncu olarak gözlenmiştir. Diğer polimer kompleksleri ligandın komplekslerinin rengine benzer elde edilmiştir. Polimer kompleksleri hiçbir çözücüde çözünmedikleri için herhangi bir analiz yapılamamıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

Bu çalışmada yapısında hem imin hem de oksim içeren yani bir iminooksim olan ve literatürde kaydına rastlanmayan (2E)-3-aza-1-(hidroksiimino)-fenilhekza-2,5-dien (HL) monomer ligandı ve onun iki yeni metal kompleksi sentezlenmiştir. HL ligandı INAF ve AA'in tepkimesi sonucunda elde edilmiş ve bu ligandın Co(II) ve Zn(II) metalleri ile kompleksleri sentezlenmiştir. Ligandın yapısı; FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, LC-MS ve elemental analiz teknikleri ile, komplekslerin yapıları; FT-IR, AAS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, elemental analiz, iletkenlik ölçümü ve manyetik süsseptibilite ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak ligand ve kompleksleri için yapısal formüller önerilmiştir.

Sentezlenen ligand ve komplekslerinin adları aşağıda toplu halde verilmiştir:

(2E)-3-aza-1-(hidroksiimino)-fenilhekza-2,5-dien (HL)

Tetra{(2E)-3-aza-1-(hidroksiimino)-fenilhekza-2,5-dien}kobalt(II) (Co(L₄H))

Hidroksokloro{(2E)-3-aza-1-(hidroksiimino)-fenilhekza-2,5-dien}çinko(II)
[Zn(HL)(OH)(Cl)]

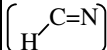
Sentezlenen ligand ve komplekslerin bazı fiziksel özellikleri, FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR değerleri tablolarda toplu olarak gösterilmiştir:

Çizelge 4.1. INAF, AA, HL ve Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri

Bileşik	Renk	Şekil	Bozunma Noktası	MW (g/mol)	Verim (%)	Elemental Analiz Sonuçları (Hesaplanan(Bulunan))			
						C	H	N	M
INAF	Parlak sarı	İğne	127.0 – 127.4 ⁰ C	149.15	86				—
AA	Renksiz	Sıvı	55.0 – 58.0 ⁰ C*	57.10	—	—	—	—	—
HL	Renksiz	Baklava	113.0 – 113.4 ⁰ C	188.24	46	70.19 (70.15)	6.426 (6.43)	14.88 (14.88)	—
Co(L ₄ H)	Koyu sarı	Amorf	176.3 – 177.4 ⁰ C	811.85	84	65.26 (67.31)	5.72 (5.68)	13.84 (14.07)	7.35 (7.52)
Zn(HL)(OH)(Cl)	Açık sarı	Amorf	156.0 – 157.8 ⁰ C	306.07	58	43.2 (43.7)	4.3 (4.2)	9.1 (8.9)	21.4 (25.6)

* Kaynama Noktası

Çizelge 4.2. INAF, AA, HL ve Komplekslerinin FT-IR Spektrum Değerleri (cm⁻¹)

Grup	OH	C=N Oksim	C=N Azometin	Ar(CH)	N-O	C=O		C=C	=CH ₂	=CH-	-CH ₂ -	-NH ₂
INAF	3282	1605	—	3016-3066	990	1695	2908	—	—	—	—	—
AA	—	—	—	—	—	—	—	1640-1653	3010-3001	2975-3010	2832-2878	3330-3324
HL	3436 (2707)	1605	1574	3020	1006	—	2903	1640	3016	2980	2843	—
Co(L ₄ H)	3436	1599	1562	3010	1024	—	2903	1639	3005	2979	2855	—
Zn(HL)(OH)(Cl)	3434	1597	1573	3031	1022	—	2902	1644	3010	2981	2858	—

Çizelge 4.3. INAF, AA, HL ve Komplekslerinin $^1\text{H-NMR}$ Değerleri (ppm)

Grup	=CH ₂	-CH=	-CH ₂ -	H _(arom.)	H-C=N-	NH ₂	OH
INAF	—	—	—	7.487 – 7.960	8.419	—	12.682
AA	5.051	5.954	3.311	—	—	1.290	—
HL	5.035	5.926	3.884	7.126 – 7.420	7.848	—	11.779
Co(L ₄ H)	4.874- 5.019	5.674- 5.936	3.767- 4.144	7.312- 7.541	7.123, 7.171, 7.423, 7.418	—	İzlenemedi.
Zn(HL)(OH)(Cl)	5.033	5.913	3.876	7.122- 7.393	7.836	—	11.764

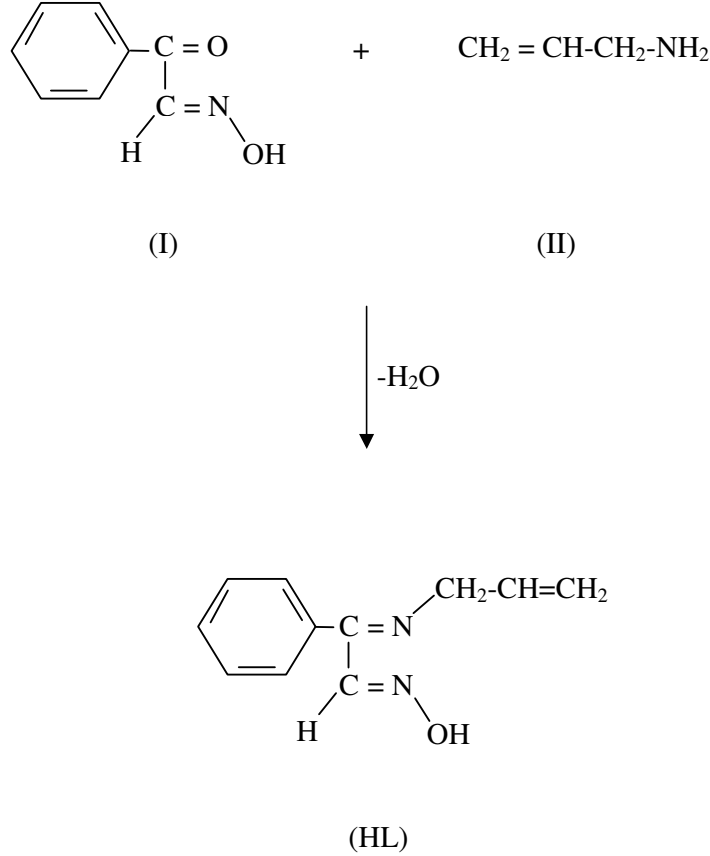
Çizelge 4.4. INAF, AA, HL ve Komplekslerinin $^{13}\text{C-NMR}$ Değerleri (ppm)

Grup	=CH ₂	-CH=	-CH ₂ -	C _(arom.)	C=N-	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{N} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	C=O
INAF	—	—	—	128.848- 136.536	—	166.329	189.487
AA	113.48	140.01	44.82	—	—	—	—
HL	115.713	134.713	55.013	127.96- 136.794	152.409	166.337	—
Co(L ₄ H)	115.980- 117.894	134.934- 136.330	54.082- 55.265	127.406- 132.906	139.259- 145.255	176.756- 177.353	—
Zn(HL)(OH)(Cl)	115.721	136.582	55.615	127.856- 134.706	152.402	166.329	—

5. TARTIŞMA

(a) HL ligandının Yapı Analizi ve Önerilen Yapının Tartışılması

Ligand, izonitrozoasetofenon ve allilamin'in katılma tepkimesi sonucu elde edilmiştir. Tepkime, aşağıda görüldüğü gibidir:



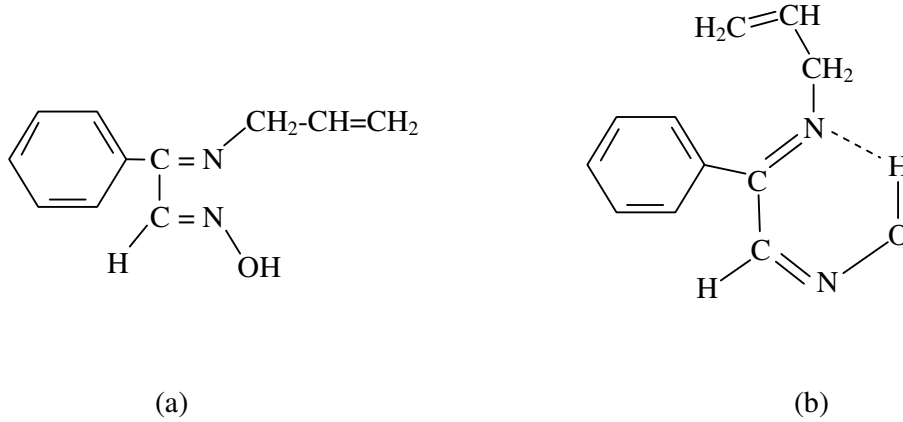
IUPAC adı (2E)-3-aza-1-(hidroksiimino)-fenilhekza-2,5-dien olan ligandın sentezi 15-20 °C arasında gerçekleşmiştir. Bu sıcaklık değerinin altındaki veya üstündeki değerlerde ligand veriminin düştüğü ayrıca reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığında (20-25 °C), çözücünün uzaklaşması için beklenen süre zarfında, çözelti içerisinde bulunan ligandın polimerleştiği ve sıcaklık arttıkça polimerleşme hızının da arttığı gözlenmiştir. Bu yüzden çözücünün uzaklaştırılması soğuk ortamda (0 °C) gerçekleştirilmiştir.

Ligand sentezi 10-15 °C arasında gerçekleştirildiğinde bozunma noktası 82.4 °C olan bir ara ürün elde edilmiş fakat oda koşullarında çok kısa bir sürede bozunma noktası 113-113.4 °C olan diğer HL'ye dönüşmüştür. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarından elde edilen bulgulardan da ligandın diğer bir ürünle *amphi*- ve *anti*- izomerlerinin karışımı halinde bulunduğu saptanmıştır. *anti*- Yapısında elde edilen HL ligandının çok kısa zamanda *amphi*- yapısına dönüştüğü ve integrasyon değerlerinden yapının %14 *anti*- (Şekil 4.1 (a)) ve %86 *amphi*- (Şekil 4.1 (b)) oranında sabit kaldığı düşünülmektedir.

Tepkime neticesinde elde edildiği düşünülen HL (C₁₁H₁₂N₂O) ligandının yapısı; erime noktası, çözünürlük, renk gibi fiziksel özellikler ve elemental analiz, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR gibi çeşitli spektroskopik tekniklerle aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Çıkış maddeleri olan INAF ve AA ile elde edilen ligandın fiziksel ve spektroskopik özellikleri karşılaştırılmış, bunun neticesinde sentezlenen ligandın düşünülen monomer ligand olduğu kanıtlanmıştır.

Aşağıda sırayla bu özellikler karşılaştırılacak ve ligandın yapısının Şekil 4.1 (b)'de düşünüldüğü şekilde olduğu kanıtlanmaya çalışılacaktır.



Şekil 4.1 HL ligandının İzomerlerinin Yapısı (a) *anti*- (b) *amphi*-

Fiziksel Özellikleri:

Çıkış maddeleri ve HL ligandının bazı fiziksel özellikleri Çizelge 4.1’de özetlenmiştir. Görüldüğü üzere üç maddenin fiziksel özellikleri birbirlerinden büyük farklılıklar göstermektedir. Ayrıca üç bileşiğin çözünürlükleri, kristal şekilleri, erime noktaları birbirinden farklıdır (Çizelge 4.1). Bu durumdan, AA ve INAF’un tepkimesinde her iki maddeden de farklı bir madde (HL) elde edildiği anlaşılmaktadır.

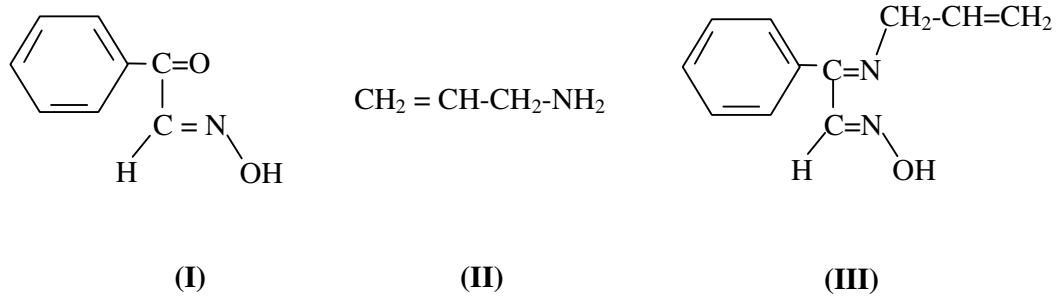
HL ligandının bulunan ve hesaplanan elemental analiz değerleri arasındaki uyumluluk ligand için düşünülen yapıyı desteklemektedir.

Hesaplanan (%): C: 70.19; H: 6.426; N: 14.88

Bulunan (%) : C: 70.15; H: 6.43; N: 14.88

FT-IR Spektra Değerleri:

Çıkış maddeleri ve HL ligandının FT-IR spektra değerleri Çizelge 4.2’de özetlenmiştir.



Şekil 4.2 (I) İzonitrosoasetofenon (II) Allilamin (III) HL ligandının açık yapıları

INAF’un IR spektrumundaki oksim OH’nın değeri 3282 cm^{-1} ’de görülürken buna karşılık HL ligandında 3435.64 cm^{-1} ’de yayvan bir pik gözlenmesi HL yapısının oluştuğunu ve zayıf $\text{O-H}\cdots\text{N}$ molekül içi bağlanmasının meydana geldiğini destekler (Gül ve Bekaroğlu 1983, Güp ve Bedük 2002, Sarıkavaklı ve İrez, 2005, Garg ve Kumar 2003).

INAF'da 1683 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}=\text{O}$ grubuna ait pikin ve AA'de 3330 ve 3324 cm^{-1} 'de gözlenen ikiye yarılmış karakteristik $-\text{NH}_2$ piklerinin kaybolması ve onun yerine 1574 cm^{-1} 'de azometin grubuna ($\text{C}=\text{N}$) ait olduğunu düşündüğümüz pikin ortaya çıkması HL yapısının oluştuğunu gösterir.

HL ve INAF yapısının C-H grupları çevresinde bir fark olmadığı için piklerinde de fark beklenmemektedir. Değerlerden de görüldüğü üzere (3016 cm^{-1} (INAF) ve 3020 cm^{-1} (HL)) önemli bir fark gözlenmemektedir (Güp ve Bedük 2002, Herrebout ve ark 2003, Sarıkavaklı ve İrez 2005, Şekerci ve Sönmez 2004, Tatchell ve ark 1989).

Aynı yorumu N-O grubu içinde yapabiliriz. N-O grubu çevresinin aynı olduğu değerlerin yakınlığından da anlaşılmaktadır (1006 cm^{-1} ve 990 cm^{-1}) (Cupertino ve ark 2001, Dey ve ark 2004, Djebbar-Sid ve ark 1996, Erdik 1993, Canpolat ve ark 2002).

Oksim grubuna bağlı aldehit H'nin, IR gerilme titreşimleri INAF'da ve HL ligandında sırasıyla 2908 cm^{-1} ve 2903 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

AA'de $3330\text{-}3324\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen ikiye yarılmış karakteristik NH_2 pikinin kaybolması bağlanmanın NH_2 grubu üzerinden olduğunu göstermektedir. AA'de ve HL ligandında bulunan alillik kısmının $=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{}$ ve $-\text{CH}_2-$ gruplarının IR spektrum değerlerinde çok fazla değişiklik göstermemesi ve allil grubu ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) için karakteristik olan 3033 ve 2979 cm^{-1} 'de ikili pikin gözlenmesi HL ligandının oluştuğunu ve $-\text{CH}=\text{CH}_2$ grubunun polimerleşmediğini yani HL'nin monomer olduğunu gösterir (Erdik 1993, Herrebout ve ark 2003).

HL ligandının IR spektrumunda, 3020 cm^{-1} 'de aromatik $\text{CH}'a$, 1006 cm^{-1} 'de N-O'ya, 2903 cm^{-1} 'de aldehit $\text{H}-\text{C}=\text{}$ ait piklerin gözlenmesi HL ligandının IR verilerinin literatürlerle uyumlu olduğunu gösterir (Güp ve Bedük 2002, Herrebout ve ark 2003, Sarıkavaklı ve İrez 2005, Şekerci ve Sönmez 2004, Tatchell ve ark 1989, Cupertino ve ark 2001, Dey ve ark 2004, Djebbar-Sid ve ark 1996, Erdik 1993).

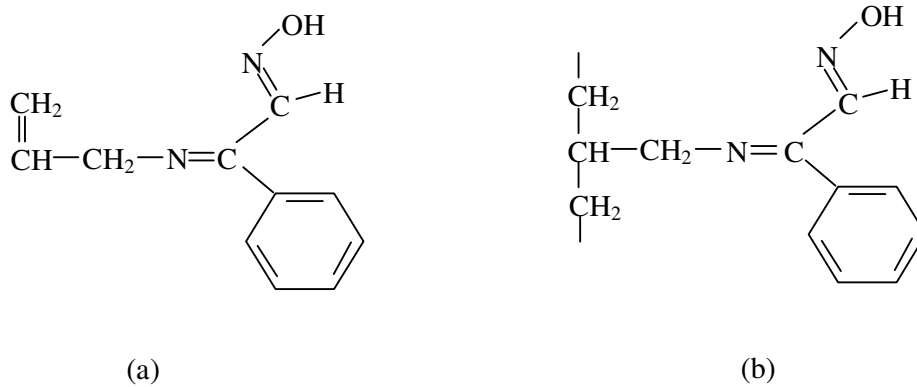
Ayrıca, hem AA'de hem de HL ligandında 1640 cm^{-1} 'de görülen $>\text{C}=\text{C}<$ pikinin varlığı da HL yapısının monomer olduğunu destekler (Çizelge 4.2).

¹H-NMR Spektra Değerleri:

Ligandın DMSO çözücüsü içerisinde alınan ¹H-NMR değerleri (ppm); (=CH₂) 3.882 (m 2H) ; (-CH₂-) 5.030 (m 2H) ; (-CH=) 5.931 (m 1H) ; (Benzen) 7.126 – 7.420 (m 5H) ; (HC=N) 7.848 (s 1H) ; (OH) 11.779, 11.965 (s 1H) olarak tespit edildi (Çizelge 4.3).

HL'nin ¹H-NMR spektrumunda, 11.779 ppm'de (s 1H) olarak gözlenen ve D₂O-exchange sonucu kaybolan pik; oksim OH'sinin, 3.882 ppm'de (m 2H) gözlenen pik =CH₂ grubunun, 5.030 ppm'de (m 2H) gözlenen pik -CH₂- grubunun, 5.931 ppm'de (m 1H) gözlenen pik -CH= grubunun, 7.126 – 7.420 ppm (m 5H) gözlenen pikler benzen grubunun, 7.848 ppm'de (s 1H) gözlenen pik HC=N- grubunun varlığını dolayısıyla HL ligandının önerdiğimiz şekliyle oluştuğunu kanıtlar (Dalman ve ark 2002, Maekawa ve ark 1999, Reddy ve ark 2003, Saravanakumar ve ark 2004, Tazher ve ark 2004, www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi).

Ayrıca, ligandın DEPT spektrumunda; 2 adet CH₂ karbonu (-CH₂- ve =CH₂), 7 adet CH karbonu (HC=N, -CH= ve benzen karbonları) ve toplamdan çıkarılan sonuç olarak 2 adet kuarterner >C= (-C=N ve benzendeki karbon) atomu HL'nin önerilen (C₁₁H₁₂N₂O) yapıda olduğunu desteklemektedir. Bu değerlerin toplamı önerdiğimiz yapının karbon sayısı ile aynı olduğundan dolayı HL'nin monomer olduğunu gösterir.



Şekil 4.3 HL ligandının (a) Monomer ve (b) Polimer yapısının gösterimi

¹³C-NMR Spektra Değerleri:

Çıkış maddeleri ve HL ligandının ¹³C-NMR spektra değerleri Çizelge 4.4'de özetlenmiştir.

İlk olarak INAF ile HL ligandı arasındaki benzerlikler dikkate alındığında; INAF'ın Ar(C-H) değerlerinin 128-134 ppm aralığında, HL ligandının benzen karbonlarının değerlerinin 128-137 ppm aralığında çıkması literatürlerle uyumludur (Chantarasiri ve ark 2004, Raman ve ark 2004).

Tepkime neticesinde INAF'ın C=O grubunun yerine C=N grubunun geçtiği düşünülmektedir. Bu da HL ligandının ¹³C-NMR spektrumunda, INAF'ın ¹³C-NMR spektrumunda gözlenen C=O pikinin 152 ppm'de gözlenmesi azometin grubunun oluştuğunu gösterir (Erdik, 1993). Ayrıca, INAF'da 148.184 ppm'de gözlenen >C=N-OH piki 166.337 ppm'de ortaya çıkmıştır (Erdik 1993).

Allil grubunda düşünülen yapıya bağlı olarak pek fazla bir değişiklik olmaması gerekmektedir. Değerler incelendiğinde =CH₂, -CH= ve -CH₂- grupları için gözlenen piklerin, AA'de 113.48, 140.01 ve 44.82 ppm'de gözlendiği, buna karşılık HL ligandında bu değerlerin 115.678, 134.713 ve 55.013 ppm olarak gözlendiği görülmektedir. Görüldüğü üzere azometin grubuna doğru gidildikçe karbonun elektron çekiciliğinin hidrojene göre daha fazla olmasından dolayı değerlerin daha zayıf alana doğru kaydığı görülmektedir. Bu da yapının düşünüldüğü gibi olduğunu desteklemektedir (Erdik 1993).

Ligandın erime noktası yerine bozunma noktasının olmasından dolayı GC-MS tekniği ile herhangi bir analiz yapılamamıştır.

b. Ligandın Geçiş Metali Komplekslerinin Yapı Analizleri ve Önerilen Yapıların Tartışılması

i. Co(L₄H) Yapısı

Ligandın Co(II) tuzu ilavesi sonrasında pH'nın belirgin bir şekilde düşmesi (pH=8.17'den 4.82'e) kompleks oluşumu sırasında H⁺ iyonunun kompleks yapıdan ayrıldığını göstermektedir. Bu da bize kompleks oluşumu esnasında oksim OH'ındaki H⁺ iyonunun koptuğunu düşündürmektedir.

Fiziksel Özellikleri:

HL ligandının ve onun kobalt(III) kompleksinin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere HL ligandı ve kobalt kompleksinin fiziksel özellikleri birbirlerinden büyük farklılıklar göstermektedir. Ayrıca iki bileşiğin çözünürlükleri de incelenmiş görülen farklılıklar Çizelge 4.1'de belirtilmiştir.

Co(L₄H) kompleksinin bulunan ve hesaplanan elemental analiz ve atomik absorpsiyon değerleri arasındaki uyumluluk kompleks için düşünülen yapıyı desteklemektedir.

Elemental analiz:

Hesaplanan (%): C: 65.26; H: 5.72; N: 13.84

Bulunan (%): C: 67.31; H: 5.68; N: 14.07

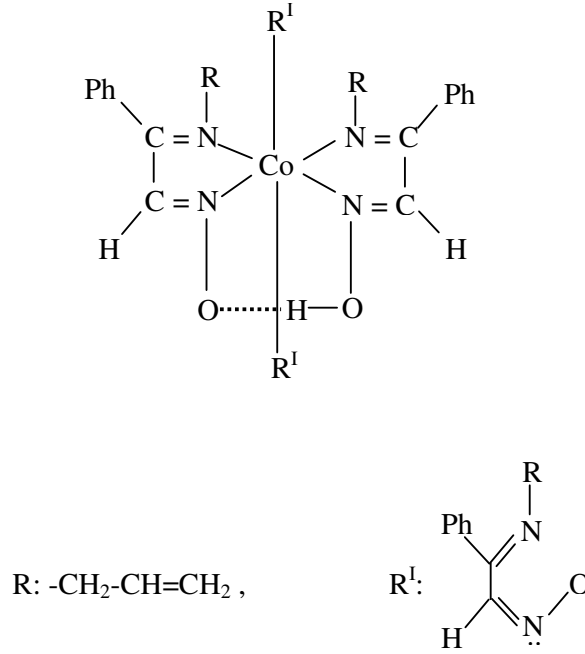
Atomik Absorpsiyon:

Hesaplanan (%): Co: 7.3

Bulunan (%): Co: 7.5

FT-IR Spektra Değerleri:

HL ligandı ve Co(L₄H) kompleksinin FT-IR spektra değerleri Çizelge 4.2’de özetlenmiştir.



Şekil 4.4 Co(L₄H) kompleksinin yapısı

HL ligandının IR spektrumunda 2707.61 cm⁻¹ ve 3435.64 cm⁻¹,de görülen geniş ve molekül içi hidrojen bağlı yayvan OH pikleri, komplekste şiddetini azaltmış ve yaklaşık aynı değerde ve sadece 3435.69 cm⁻¹,de zayıf bir pik olarak görülmüştür. Bu durum önerdiğimiz Şekil 4.4 yapısını destekler.

HL ligandının IR spektrumunda 1574 cm⁻¹ ve 1605 cm⁻¹,de gözlenen azometin ve oksim grubuna ait ν(C=N) pikleri kobalt kompleksinde 1562 cm⁻¹ ve 1599 cm⁻¹ değerlerine yani, zayıf alana doğru kaymanın olması kobalt iyonunun oksimin ve azometin gruplarının N atomundan bağlandığının kanıtıdır (Deveci ve İrez 1995, Garg ve Kumar 2003, Uçan ve ark. 1998).

HL ligandında 1006 cm^{-1} 'de görülen N-O gerilme titreşimleri kobalt kompleksinde kuvvetli alana kayarak 1024 cm^{-1} ve 1047 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu da kobalt ile HL ligandının azot atomu arasında bağlanmanın gerçekleştiğini ve M-N bağlanmasının çevreye göre değişik derecelerde etkilendiklerinin göstermektedir (Karataş ve ark. 1991).

Ayrıca, HL ligandın allilik grubu için karakteristik olan $-\text{CH}=\text{CH}_2$ pikleri 3059 cm^{-1} ve 2979 cm^{-1} 'de aynen görülmesi ve $\nu(\text{C}=\text{C})$ pikinin 1639 cm^{-1} 'de çıkması allilik grubunun Co(III) ile koordinasyona katılmadığını göstermektedir (Çizelge 4.2).

HL'de oksim grubuna bağlı aldehit H'nin, IR gerilme titreşimi 2903 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Furniss ve ark. 1989, Güp ve Bedük 2002).

Tüm bu değerler göz önüne alındığında kompleksin Şekil 4.4'de önerilen yapıda olduğu söylenebilir.

$^1\text{H-NMR}$ Spektra Değerleri:

HL ligandı ve $\text{Co}(\text{L}_4\text{H})$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektra değerleri Çizelge 4.3'de özetlenmiştir.

HL ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 11.779 ppm 'de OH piki gözlenmesine karşın kobalt kompleksinde intramoleküler bağlanmadan dolayı serbest OH'ı gösteren böyle bir pike rastlanmamıştır.

HL ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda allil grubunda ki; $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{}$ ve $=\text{CH}_2$ pikleri sırasıyla 3.884 (2H m), 5.926 (1H m) ve 5.035 (2H m) ppm'lerde gözlenirken kobalt(III) kompleksinde bu değerler dörderli gruplar halinde ancak fazla yer değiştirmeden $3.767-$ 4.144 ppm (8H m), $5.674-$ 5.936 ppm (4H m) ve $4.874-$ 5.019 (8H m) ppm'lerde çıkmıştır. Bu piklerin beklenen yerlerde ve gruplar halinde görülmesi allilik grubunun koordinasyona girmediğini, kompleksleşmenin azometin grupları üzerinden olduğunu; grupların dörderli olmasının da M/L oranının $1/4$ olduğunun bir başka delilidir. Bu durum da Şekil 4.4'de verilen yapıyı desteklemektedir (Bekaroğlu 1990, Al-Shihri 2004, Canpolat ve Kaya 2004, Djebbar-Sid ve ark. 1997, Güp ve Bedük 2002, Lee Foo ve ark. 2003, Maekawa ve ark. 1999).

Oksim N'unun koordinasyona girmesi nedeniyle $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ grubuna ait pikler kuvvetli alana kaymış ve 7.123 , 7.171 , 7.418 ve 7.423 ppm 'lerde görülmüştür.

Co(L₄H) kompleksindeki tespit edilen H sayısı (gözlenemeyen –OH'in H'i hariç) ¹H-NMR spektrumuna göre 44 tanedir. Bu değer verilen teorik değerle uyumlu ve önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 4.4).

¹³C-NMR Spektra Değerleri:

HL ligandı ve Co(L₄H) kompleksinin ¹³C-NMR spektra değerleri Çizelge 4.4'de verilmektedir.

Kompleksin spektrumları ele alındığında ilk göze çarpan olay tüm fonksiyonel grup piklerinin belirgin bir şekilde dörde yarılmış olmasıdır. UV spektrumu ve elemental analiz sonuçları yardımıyla M/L oranının 1/4 oranında olduğu bulunmuştur. Ayrıca ¹³C-NMR'da tüm fonksiyonel grupların dörde yarılmış olarak gözlenmesi de önerilen yapıyı desteklemektedir. Dört ligandında kobalt iyonu ile yaptığı bağlanmada çevrelerin farklı olmasından dolayı piklerin de çok azda olsa farklı yerde çıktığı kanaatindeyiz.

HL ligandının allil yani =CH₂, -CH= ve -CH₂- grupları değerlerinde kompleks oluşumundan sonra çok fazla değişiklik meydana gelmemiştir. Bu da allilik grubun kompleksleşmede bir etkinliğinin olmadığını düşündürmektedir. Ayrıca, kompleksleşmeye katılmayan aromatik karbonlarında da fazla değişiklik gözlenmemiştir.

HL ligandının oksim ve azometin (C=N) değerleri 166.337 ppm ve 152.409 ppm'dir. Kobalt kompleksinde ise bu değerler sırasıyla 176.756 - 177.356 ppm ve 139.259 – 145.255 ppm'dir. Değerlerin kobalt kompleksinde değişmesi metal iyonunun azometin ve oksim gruplarının azot atomları üzerinden bağlandığını göstergesidir (Köksal ve ark. 1996, Mercimek ve ark. 1999, Park ve ark. 1998).

Kompleksin manyetik moment büyüklüğü 0.834 BM olarak tespit edilmiştir. Bu değer kompleksteki kobaltın kısmen Co³⁺ olduğunu göstermektedir. Kobalt kompleksinde bulduğumuz değer, bir ortaklanmamış elektrona bile karşılık gelmediğinden metalin diyamanyetik olduğu söylenebilir. Yani, kobalt metali d⁶ yapısında ve tüm elektronları t_{2g} simetri orbitallerinde çiftleşmiş haldedir. Buradan çıkarılacak sonuç; kompleks kuvvetli alan ve oktahedral bir geometriye sahiptir (Chikate ve ark. 2005, Sarkar ve Dey 2005, Şekerci ve Sönmez 2003).

Ayrıca, UV spektroskopisinde kompleksin 460 nm'de absorpsiyon yapması metalden liganda $M \rightleftharpoons L$ 'a yük aktarıldığını ve $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$ ya dönüştüğünü düşündürmektedir. Bu yüzden azometin karbonları ^{13}C -NMR değerlerinde büyük değişiklik olmaktadır. Kompleks yapıda $\text{C}=\text{N}-\text{O}$ karbonunun zayıf alana, $\text{C}=\text{N}$ karbonunun kuvvetli alana kayması oksim grubundan Co'a ($L \rightarrow M$), $\text{C}=\text{N}$ 'den L'ye ($M \rightarrow L$) yük aktarıldığını düşündürmektedir. Bu durum $Co(L_4H)$ kompleks yapısının Şekil 4.4'de önerilen yapıda olduğunu desteklemektedir.

Kompleksin metanol içerisindeki çözeltisine iletkenlik ölçümü yapılmış ve iletkenlik değeri $0.451 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Bu değer elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerlerden çok düşük olduğundan kompleksin elektrolit olduğu söylenemez. Molar iletkenlik değeri kompleks için önerilen yapıyı desteklemektedir (Geary 1971).

$Co(L_4H)$ kompleksinin erime noktası yerine bozunma noktasının olmasından dolayı GC-MS tekniği ile herhangi bir analiz yapılamamıştır.

ii. $[Zn(HL)(OH)(Cl)]$ Yapısı

Ligandın $Zn(II)$ tuzu ilavesi sonrasında pH'ın da belirgin bir farkın gözlenmemesi kompleks oluşumu sırasında H^+ iyonunun kompleks yapıdan ayrılmadığını göstermektedir.

Fiziksel Özellikleri:

HL ligandının ve onun çinko(II) kompleksinin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere HL ligandı ve çinko kompleksinin fiziksel özellikleri birbirlerinden büyük farklılıklar göstermektedir. Ayrıca iki bileşiğin çözünebilirlikleri de incelenmiş görülen farklılıklar Çizelge 4.1'de belirtilmiştir.

$[Zn(HL)(OH)(Cl)]$ kompleksinin bulunan ve hesaplanan elemental analiz ve atomik absorpsiyon değerleri arasındaki uyumluluk kompleks için düşünülen yapıyı desteklemektedir.

Elemental analiz:

Hesaplanan (%): C: 43.2; H: 4.3; N: 9.1

Bulunan (%) : C: 43.7; H: 4.2; N: 8.9

Atomik Absorpsiyon:

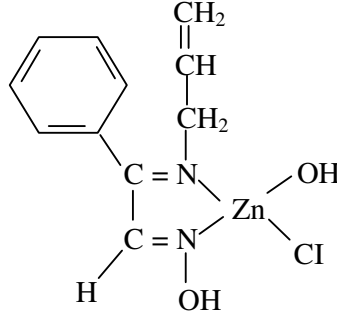
Hesaplanan (%): Co: 21.4

Bulunan (%): Co: 25.6

Analizdeki sapmaların izomer karışımından kaynaklandığı düşünülmektedir.

FT-IR Spektra Değerleri:

HL ligandı ve [Zn(HL)(OH)(Cl)] kompleksinin FT-IR spektra değerleri Tablo 4.2'de özetlenmiştir.



Şekil 4.5 [Zn(HL)(OH)(Cl)] kompleksinin yapısı

HL ligandının IR spektrumunda 2707.61 cm^{-1} ve 3435.64 cm^{-1} 'de görülen geniş ve molekül içi hidrojen bağlı yayvan OH pikleri, komplekste şiddetini azaltmış ve 3433.98 cm^{-1} 'de zayıf bir pik olarak görülmüştür (Djebbar-Sid ve ark. 1997, Güp ve Bedük 2002, Lee ve ark. 2003, Sarkar ve Dey 2005, Sönmez 2004, Uçan ve Mercimek

2000, Yu ve ark. 2006). (Çizelge 4.2). Bu durum önerdiğimiz Şekil 4.5 yapısını destekler.

HL ligandının IR spektrumunda 1574 cm^{-1} ve 1605 cm^{-1} 'de gözlenen azometin ve oksim grubuna ait $\nu(\text{C}=\text{N})$ pikleri çinko kompleksinde 1573 cm^{-1} ve 1597 cm^{-1} değerlerine yani, zayıf alana doğru kaymanın olması çinko iyonunun oksimin ve azometin gruplarının N atomundan bağlandığının kanıtıdır (Balaban ve ark. 2003, El-Ayaan ve ark. 2003, Yu ve ark. 2006, Sarıkavaklı ve İrez 2005).

HL ligandında 1006 cm^{-1} 'de görülen N-O gerilme titreşimleri çinko kompleksinde kuvvetli alana kayarak 1022 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu da çinko ile HL ligandının azot atomu arasında bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir (Canpolat ve Kaya 2004, El-Ayaan ve ark. 2003, Sarıkavaklı ve İrez 2005).

Ayrıca, HL ligandın allilik grubu için karakteristik olan $-\text{CH}=\text{CH}_2$ pikleri 3059 cm^{-1} ve 2979 cm^{-1} 'de hemen hemen aynen görülmesi ve $\nu(\text{C}=\text{C})$ pikinin 1644 cm^{-1} 'de çıkması allilik grubunun Zn(II) ile koordinasyona katılmadığını göstermektedir (Çizelge 4.2).

HL'de oksim grubuna bağlı aldehit H'nin, IR gerilme titreşimi 2902 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Abd-Elzaher 2001, El-Ayaan ve ark. 2003). Ayrıca 536.174 cm^{-1} 'de gözlenen pik de Zn-O grubuna (El-Ayaan ve ark. 2003, Yu ve ark. 2006) aittir (Çizelge 4.2).

Tüm bu değerler göz önüne alındığında kompleksin Şekil 4.5'de önerilen yapıda olduğu söylenebilir.

$^1\text{H-NMR}$ Spektra Değerleri:

HL ligandı ve $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{OH})(\text{Cl})]$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektra değerleri Çizelge 4.3'de özetlenmiştir.

HL ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 11.779 ppm 'de gözlenen -OH piki çinko kompleksinde hemen hemen aynı yerde 11.764 ppm 'de rastlanmıştır. Bu da bize kompleks oluşumunda bağlanmanın oksim -OH'ından olmadığını önerilen yapıda olduğu gibi N atomları üzerinden bir bağlanmanın olmuş olacağını göstermektedir.

HL ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda allil grubunda ki; $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{}$ ve $=\text{CH}_2$ pikleri sırasıyla 3.884 (2H m), 5.926 (1H m) ve 5.035 (2H m) ppm'lerde gözlenirken

çinko(II) kompleksinde bu değerler fazla yer değiştirmeden 3.876 ppm (2H m), 5.913 ppm (1H m) ve 5.033 (2H m) ppm'lerde çıkmıştır. Bu piklerin beklenen yerlerde görülmesi allilik grubunun koordinasyona girmediğini, kompleksleşmenin azometin grupları üzerinden olduğunun bir başka delilidir. Bu durum da Şekil 4.5'de verilen yapıyı desteklemektedir (Al-Shihri 2004, Chantarasiri ve ark. 2004, El-Ayaan ve ark. 2003, Erdik 1993, Güp ve Bedük 2002, Güp ve Girizoğlu 2006, Naik ve ark. 2002, Reddy ve ark. 2003).

[Zn(HL)(OH)(Cl)] kompleksindeki tespit edilen H sayısı $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna göre 11 tanedir. Bu değer verilen teorik değerle uyumlu ve önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 4.5).

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektra Değerleri:

HL ligandı ve [Zn(HL)(OH)(Cl)] kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektra değerleri Çizelge 4.4'de verilmektedir.

HL ligandının allil yani $=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{}$ ve $-\text{CH}_2-$ grupları değerlerinde kompleks oluşumundan sonra çok fazla değişiklik meydana gelmemiştir. Bu da allilik grubun kompleksleşmede bir etkinliğinin olmadığını düşündürmektedir.

HL ligandının oksim ve azometin ($\text{C}=\text{N}$) değerleri 166.337 ppm ve 152.409 ppm'dir. Çinko kompleksinde ise bu değerler sırasıyla 166.329 ppm ve 152.402 ppm'dir (Al-Shihri 2004, Canpolat ve Kaya 2004, Chantarasiri ve ark. 2004, Raman ve ark. 2004).

Kompleksin manyetik moment büyüklüğü 0.593 BM olarak tespit edilmiştir. Bu değer kompleks için önerilen yapıyla uyumlu olarak diyamanyetik özellik gösterdiğini kanıtlamaktadır (Yu ve ark. 2006).

Kompleksin metanol içerisindeki çözeltisine iletkenlik ölçümü yapılmış ve iletkenlik değeri $10.354 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Bu değer elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerlerden çok düşük olduğundan kompleksin elektrolit olduğu söylenemez. Molar iletkenlik değeri kompleks için önerilen yapıyı desteklemektedir (Geary, 1971).

[Zn(HL)(OH)(Cl)] kompleksinin erime noktası yerine bozunma noktasının olmasından dolayı GC-MS tekniği ile herhangi bir analiz yapılamamıştır.

KAYNAKLAR

- Abd- Elzaher, M. M. 2001. Spectroscopic Characterization of some tetradentate Schiff bases and their complexes with nickel, copper and zinc. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 48, 153-158.
- Al-Shihri, A. S. 2004. Synthesis, caharacterization and thermal analysis of some new transition metal complexes of a polydentate Schiff base. *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 1189-1192.
- Alves, A.W., Bagatin, A.I. ve Ferreira, A.M.D.C. 2001. Equilibra and tyrosinase activity of a dinuclear and its analogous tetranuclear imidazolate-bridged copper(II) complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 321, 11-21.
- Baji, H., Flammang, M., Kimny, T., Gasquez, F., Compagnon, P. L., Delcourt, A. 1995. Synthesis and Antifungal Activity of Novel (1-aryl-2-heterocyclyl) ethylideneaminoxymethyl-Substituted Dioxalones. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 30, 617-626.
- Balaban, A., Şekerci, M. ve Erk, B. 2003. Synthesis, physico-chemical characterization and stability constants of metal complexes of pyridine-2-carbaldehydethiosemicarbazone. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 33, 10, 1775-1786.
- Bank, C. ve Bekaroğlu, Ö. 1983. The synthesis and complex formation of Dibenzo[e,k]-2,3-bis(hydroxyimino)-1,4,7,10-tetraaza-2,3,8,9, tetrahydrocyclododecine. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 13(8), 1048-1057.
- Baran, P., Boca, R., Breza, M., Elias, H., Fuess, H., Jorik, V., Klement, R. ve Svoboda, I. 2002. The spectroscopic and structural properties of copper(II) complexes of

novel tridentate (ONO) pyridine N-oxide ligand Hpoxap. *Polyhedron*, 21, 1561-1571.

Bekaroğlu, Ö. 1972. *Koordinasyon Kimyası, İ.Ü. Kimya Fakültesi Yayınları, İstanbul.*

Bekaroğlu, Ö. 1990. Substitüe makrosiklik maddeler ve komplekslerinin sentezi, yapı ve özelliklerinin spektroskopik yöntemle incelenmesi. *On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Dergisi Özel Sayısı*, 2(1): 41-50.

Boybay, M. ve Şekerci, M. 2002. Synthesis and characterization of 1,2-benzylidenedioxy-7-(2-hydroxybenzylideneamino)-4-azaheptane and its complexes with transition metals. *Russian Journal of General Chemistry*, 72, 8, 1266-1270.

Brisdon, K. A. 2004. *Inorganic Spectroscopic Methods, Department of Chemistry. UMIST, Manchester.*

Canadas, M., Torres, L.E., Arias, M.A., Mendiola, M.A. ve Sevilla, T. 2000. Spectroscopic and electrochemical properties of nickel(II), iron(III) and cobalt(II) complexes with benzilbisthiosemicarbazone-importance of working conditions and the metal salt used in the final complexes. *Polyhedron*, 19, 2059-2068.

Canpolat, E. ve Kaya, M. 2004. The Synthesis and Characterization of N-{2-[(1,4-dioxaspiro[4.5]-dec-2-methyl)amino]ethyl}-N¹-hydroxy-2-(hydroxyimino)ethanimid amide and some of its transition metal complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, 57, 1, 25-32.

Carruthers, W. 1986. *Some modern methods of organic synthesis, Cambridge*, 73 p.

Caton, J. E. ve Banks, V. C. 1967. Hydrogen bonding in some copper(II) and nickel(II) vic-dioximes. *Inorganic Chemistry*, 6, 9, 1670-1675.

- Cavichiolo, L. J., Hasegawa, T., Nunes, F. S. 2005. Synthesis, characterization and semi-empirical calculations for the thiocyanate linkage isomers of an (α -iminooxime) cobalt(III) macrocyclic complex. *Spectrochimica Acta Part A*, 5044, 1-5.
- Chakravorty, A. 1974. Structural chemistry of transition metal complexes of oximes. *Coordination Chemistry Reviews*, 13, 1-46.
- Chandra, S. Sangeetika, X. 2004. EPR Magnetic and Spectral studies of copper(II) and nickel(II) complexes of Schiff base macrocyclic ligand derived from thiosemicarbazide and glyoxal. *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 147-153.
- Chantarasiri, N., Ruangpornvisuti, V., Muangsin, N., Detsen, H., Mananunsap, T., Batiya, C., Chaichit, N. 2004. Structure and physico-chemical properties of hexadentate Schiff base zinc complexes derived from salicylaldehydes and triethylenetetramine. *Journal of Molecular Structure*, 701, 93-103.
- Chaviara, A.T., Cox, P.J., Repana, K.H., Pantazaki, A.A., Papazisis, K.T., Kortsaris, A.H., Kyriakidis, D.A., Nikolov G.S. ve Bolos, C.A. 2005. The unexpected formation of biologically active Cu(II) Schiff mono-base complexes with 2-thiophene-carboxaldehyde and dipropylenetriamine: crystal and molecular structure of $Cu(dpta)SCl_2$. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 467-476.
- Chikate, C.R. ve Padhye, B.S. 2005. Transition metal quinone-thiosemicarbazone complexes 2: Magnetism, ESR and redox behaviour of iron(II), iron(III), cobalt(II) and copper(II) complexes of 2-thiosemicarbazido-1,4-naphthoquinone. *Polyhedron*, 24, 1689-1700.
- Constantinos, J. M., Theocharis, C. S., Spyros, P. P. 2005. The Coordination Chemistry of Pridyl Oximes. *Polyhedron*, 1-61.

- Costes, P. J., Dahan, A. ve Laurent, J. P. 1988. Bridging ağabeylity of a novel polydentate compriding oxime function. Structures of a mononuclear precursor [NiL] and a dinuclear Cu^{II}_2 complex. Magnetic properties of mononuclear (Ni^{II} and Cu^{II}), dinuclear (Cu^{II}_2 , Ni^{II}_2 , $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ and $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$) and trinuclear (Cu^{II}_3 , $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ and $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Zn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$) complexes. Dalton Transactions, 1307-1314.
- Cupertino, D., McPartlin, M. ve Zissimas, M.A. 2001. Synthesis of cobalt(II) complexes derivatised salicylaldoxime ligands; X-ray crystal structures of DMSO adducts of bis(3-nitro-5-methylsalicylaldoximato)cobalt(II) and bis(3-nitro-5-phenylsalicylaldoximato)cobalt(II). Polyhedron, 20, 3239-3247.
- Dalman, Ö., Tüfekçi, M., Nohut, S., Güner, S. ve Karaböcek, S. 2002. Spectrophotometric determination of copper in pharmaceutical and biological samples with 3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methyl-propylideneamino)-ethylamino]-ethyl-imino}-butan-2-one oxime. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 27, 183-189.
- Deveci, M. A., İrez, G., Mercimek, B., Bedük, D. A. ve Sarıkavaklı, N. 1995. The synthesis and Ni(II), Co(II) and Cu(II) complexes of three new unsymmetrical vic-Dioxime. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 25(10), 1699-1706.
- Deveci, M. A. ve İrez, G. 1996. The synthesis of some Imino-oxime derivatives and investigation of their Ni(II), Co(II), Co(III) and Cu(II) complexes. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 26(5), 871-881.
- Dey, K., Biswas, S. ve Sarkar, S. 2004. Synthesis and characterization of some new manganese(II) complexes, manganese(III) heterochelates and μ -dioxo-dimanganese(IV) complexes involving tetradentate Schiff Bases. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 34, 9, 1615-1633.

- Djebbar-Sid, S., Baitich, B.O. ve Deloume, J.P. 1997,. Synthesis, characterization and electrochemical behaviour of some copper(II) complexes with linear and tripodal tetradendate ligands derived from Schiff bases. *Polyhedron*, 16, 13, 2175-2182.
- El-Ayaan, U., El-Reash, G.A. ve Kenawy, İ. 2003. Synthesis, spectroscopic and magnetic properties of some transition metal complexes with 4-(2-pyridyl)-1-(diacetylmonoxime)-3-thiosemicarbazide. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 33, 2, 327-342.
- El-Shekeil, A., Khalid, A.M., Al Maydama, H. ve Karbooly, A. 2001. DC electrical conductivity of polydithiooxamide-metal complexes. *European Polymer Journal*, 37, 575-579.
- Eltayeb, M. A-Z. ve Sulfab, Y. 2006. Stabilization of the trivalent oxidation state of copper by tridentate imine-oxime-amine ligands. *Polyhedron*, 6078, S0277-5387 (06) 00208-7.
- Erdik, E. 1993. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 531 s.
- Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T. ve İhsanoğlu, E. 1997. *Denel Organik Kimya*, 835 s.
- Fessender R. J. ve Fessender J. S. (Çeviri Editörü:Uyar, T.). 1992. *Organik Kimya*, 1230 s.
- Freeman, L. P. 1973. Less Familiar Reactions of Oximes, *Chemical Reviews*, 73 (4), 283-292.
- Furniss, B. S., Hannaford, A. J., Smith, P. W. G., Tatchell, A. R. 1989. *VOGEL's Textbook of Pratical Organic Chemistry (Fifth Edition)*, England, Pearson Prentice Hall.

- Geary, W. J. 1971. The use of conductivity measurements in Organic Solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 7, 81-122.
- Gheorghiu, C. V., Rucinski, E. 1957. Condensation of Isothiocyanates with Oximes; Action of p-Phenylazoisothiocyanate on Oximes. *Academie de la Republique Populaire Roumaine*, 2(1), 1-19, Ref: C.A.52, 14635h (1958).
- Gök, Y. ve Bekaroğlu, Ö. 1981. The synthesis and complex formation of some new α -Dioximes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 11(7), 621-631.
- Gök, Y. ve Serin, S. 1988. Synthesis and complex formation of the structural isomers 2,3-bis(hydroxyimino)-2,3-dihydro-4R-1,4-benzothiazine. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 18(10), 975-988.
- Gök, Y. ve Özcan, E. 1991. Synthesis and Characterization of 2,3-bis(hidroxyimino)-1,2,3,4-tetrahydro-pyrido[2,3-b] pyrazine and its nickel(II), cobalt(II), copper(II), palladium(II), cadmium(II) and cobalt(III) complexes. *Transition Metal Chemistry*, 16, 393-396.
- Grellmann, K. H., Tauer, E. 1974. The Photochemical Formation of Ketimines from Aromatic Ketoximes. *Tetrahedron Letters*, 42, 3707-3710.
- Grundmann, C., Mini, V., Dean, J. M., Frommeld, H. D. 1965. Dicyan-di-N-Oxyd, Leigbigs, *Annali di Chimica*, 687, 191-214.
- Guillon, E., Deschamps-Olivier, I., Mohamadou, A. ve Barbier, J.P. 1998. Synthesis and spectroscopic characterization of copper, nickel and cobalt complexes with N-(N^{II},N^{II}- disubstituted-aminothiocarbonyl)-N^I-substituted benzamidinesi. *Inorganica Chimica Acta*, 268, 13-19.

- Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö. 1983. Synthesis of N,N¹-Bis(4¹-Benzo(15-crown-5) diaminoglyoxime and its complexes with copper(II), nickel(II), cobalt(II), palladium(II) and uranyl(VI). *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 2537-2541.
- Gümüş, G. ve Ahsen, V. 2001. Synthesis and complexation of a new soluble multidentate Diaminoglyoxime and its Ni(II) and Pd(II) complexes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 7(32), 1281-1288.
- Gündüz, T. 1998. *Koordinasyon Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Günther, H. 1995. *NMR Spectroscopy (Second Edition)*, John Wiley & Sons Ltd., England
- Güp, R. ve Bedük, A. D. 2002. Synthesis and characterization of complexes of Ni(II), Co(II) and Cu(II) with four 4-aminobenzoate derivatives of unsymmetrical vic-dioximes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 32, 6, 1043-1057.
- Güp, R. ve Giziroğlu, E. 2006. Metal complexes and solvent extraction properties of isonitrosoacetophenone 2-aminobenzoylhydrazone. *Spectrochimica Acta Part A*, 65, 719-726.
- Güp, R. ve Kırkan, B. 2006. Synthesis and spectroscopic studies of mixed-ligand and polymeric dinuclear transition metal complexes with bis-acylhydrazone tetradentate ligands and 1,10-phenanthroline. *Spectrochimica Acta Part A*, 64, 809-815.
- Hassaan, A. M. A. 1991. Co(II) and Fe(III) complexes of Schiff bases derived from isatin with some amino acids. *Journal of Islamic Academy of Sciences*, 4:4, 271-274.

- Hayvalı, Z., Gündüz, N., Kılıç, Z. ve Weber, E. 1999. Synthesis and Characterization of New Bis(crown ether)s of schiff Base Type Containing Recognition Sites For Sodium and Nickel Guest Cations. *Journal für Praktische Chemie*, 341 (6), 568-573.
- Herrebout, W. A., Zheng, C., Veken, B. J. V., Durig, J. R. 2003. Conformational stability of allyl amine from temperature dependent infrared spectra of rare gas solutions, ab initio calculations, r_0 structural parameters and vibrational assignment. *Journal of Molecular Structure*, 645, 109-132.
- Hosseinzadeh, A. ve İrez, G. 1991. Synthesis of five new substituted Aryl-diaminoglyoximes and their complexes with Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II). *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 21, 301.
- Hökelek, T., Gündüz, N., Hayvalı, Z. ve Kılıç, Z. 1995. Schiff Bases and Their Complex with Metal Ions. I. 2-Hydroxy-N-n-propyl-1-naphthaldimine (1) and Bis(2-hydroxy-κO-N-n-propyl-1-naphthaldiminato-κN)Nickel(II) (2). *Acta Crystallographica*, C51, 880-884.
- Hökelek, T., Gündüz, N., Hayvalı, Z. ve Kılıç, Z. 1995. Schiff Bases and Their Complex with Metal Ions. Part II. Structures of N-n-butyl-2-hydroxy-1-naphthaldimine and Bis[N-n-pentyl-2-hydroxy-1-naphthaldiminato]nickel(II). *Journal of Chemical Crystallography*, 25 (12), 831-836.
- Hranisavljevic-Jacovljevic, M., Pexjkovic-Tadic, I., Stojiljkovic, A. 1963. Thin-Layer Chromatography of Isomeric Oximes. *Journal of Chromatography A*, 12, 70.
- İrez, G. ve Bekaroğlu, Ö. 1983. The synthesis and complex formation of some new substituted amino and diaminoglyoximes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 13, 781-797.

- Jouad, E.M., Allain, M., Khan, A.M. ve Bouet, M.G. 2005. Structural and spectral studies of nickel(II), copper(II) and cadmium(II) complexes of 3-furaldehyde thiosemicarbazone. *Polyhedron*, 24, 327-332.
- Kale, C. 2004. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 80 s.
- Kaminsky, W., Jasinski, J.P., Wodenberg, R., Goldberg, K.I. ve West, D.X. 2002. Structural study of two N(4)-substituted thiosemicarbazones prepared from 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime and their binuclear nickel(II) complexes. *Journal of Molecular Structure*, 608, 135-141.
- Karataş, İ. ve Özler, M. A. 1998. Synthesis of novel oximes and their complexes with Ni(II), Co(II) and Cu(II). *Chimica Acta Turcica*, 26, 23-27.
- Kaya, İ., Koyuncu, S. 2006. Conductivity and band gap of oligo-2-[(4-chlorophenyl) imino methylene]phenol and its oligomer-metal complexes. *Materials Letters*, 60, 1922-1926.
- Keeney, M. E. ve Osseo-Asare, K. 1984. Transition metal hydroxime complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 59, 141-201.
- Kim, J. Y., Ji, Y. J., Ha, H. J. ve Chae, H. K. 2003. Synthesis of unusual rhenium complexes with Schiff bases. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 24, 4, 504-506.
- Koçak, M. ve Bekaroğlu, Ö. 1984. Synthesis of ethane-1,2-bis(thioglyoxime) and its complexes with nickel(II), cobalt(II), copper(II), cadmium(II) and uranyl(VI). *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 14, 689-701.

- Kömürlü, F., Canpolat, E. ve Kaya, M. 2004. 1-[1,2-bis(hidroksiamino)etil]-4-metilpiperidin Ligandının Sentezi Karakterizasyonu ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi. F.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16(4), 661-667.
- Kukushkin, V. Y., Tudela, D., Pombeiro, A. J. L. 1996. Metal-ion assisted reactions of oximes and reactivity of oxime-containing metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 156, 333-362.
- Kunkely, H. ve Vogler, A. 2001. Photochemistry of N,N¹-Bis(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-1,2-Diaminocyclohexane and its Co(II) Complex in Chloroform. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 138, 51-54.
- Kurtoğlu, M. 1999. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Adana, 85 s.
- Lee, F. P., Yang, C. T., Fan, D., Vittal, J. J. ve Ranford, J. D. 2003. Synthesis characterization and physicochemical properties of copper(II) complexes containing salicaldehyde semicarbazone. *Polyhedron*, 22, 2781-2786.
- Leovac, V. M., Jevtovic, V. S., Jovanovic, L. S. ve Bogdanovic, G. A. 2005. (Review) Metal complexes with Schiff-base ligands-pyridoxal and semicarbazide-based derivatives. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 70(3), 393-422.
- Levent, A., Sönmez, M. ve Şekerci, M. 2004. Synthesis, characterization and thermal investigation of some metal complexes containing polydentate ONO-donor heterocyclic Schiff base ligand. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 30, 9, 655-659.
- Li, Q.Z., Luo, Q.H., Li, Y.Z., Duan, C.Y. ve Tu, Y.Q. 2005. A study on mono-, bis- and tris-N-functionalized 1,4,7-triazacyclononane with benzimidazolyl groups and their nickel(II) complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 358, 504-512.

- Lovric, J., Burger, N., Deljac, V. ve Mihalic, Z. 1999. Spectrophotometric studies of some novel derivatives of pyridinium chloride. *Croatica Chemica Acta*, 72, 1, 123-133.
- Lu, X., Qin, S.Y., Zhou, Z.Y. ve Yam, V.W.W. 2003. Synthesis, Structure and Ion-Binding Studies of Cobalt(II) Complexes with Aza-crown Substituted Salicylaldehyde Schiff Base Ligand. *Inorganica Chimica Acta*, 346 (25), 49-56.
- Macit, M. 1996. Bazı yeni süstitüe Glioksim Bileşikleri ve bunların Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Pd(II) tuzları ile verdikleri komplekslerin incelenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı, Konya.
- Maekawa, M., Kitagawa, S., Nakao, Y., Sakamoto, S., Yatani, A., Mori, W., Kashino, S. ve Munakata, M. 1999. Synthesis, crystal structures and autoreduction behaviour of antiferromagnetically coupled dicopper(II) oximate complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 293, 20-29.
- March, J. 1977. *Advanced Organic Chemistry*; 2nd. Press, Mc Graw-Hill Book Company, New York.
- Martin, J. D., Abboud, K. A ve Dahmen K.H. 1998. Characterization and Crystal Structure of Nickel Complexes of Imine Oximes Containing Tautomerized Enolate Ligands. *Inorganic Chemistry*, 37, 5811-5815.
- Mederos, A., Dominguez, S., Hernandez-Molina, R., Sanchiz, J. ve Brito, F. 1999. Coordinating Ability of Ligands Derived From Phenylenediamines. *Coordination Chemistry Reviews*, 193-195, 857-911.
- Migrichian, V. 1957. *Organic Synthesis, Open-Chain Saturated Compounds*. Reinhold Pub. Corp., New York.

- Mohamed, G. G. 2006. Synthesis, characterization and biological activity of bis(phenylimine) Schiff base Ligands and their metal complexes. *Spectrochimica Acta Part A*, 64, 188-195.
- Mohamed, G.G., Zayed, M.A. ve El-Gamel, N.E.A. 2002. Thermal and Kinetic studies on solid complexes of 2-(2-benzimidazolylazo)-4-acetamidophenol with some transition metals. *Spectrochimica Acta Part A*, 58, 3167-3178.
- Mukherjee, A., Nethaji, M., Chakravarty, A. R. 2004. Synthesis, crystal structure and imine bond activation of a copper(II) schiff base complex. *Polyhedron*, 23, 3081-3085.
- Naik, D.A., Annigeri, M.S., Gangardhamath, U.B., Revankar, K.V. ve Mahale, B.V. 2002. Structural diversity in dinickel(II) complexes of thiosemicarbazones. *Journal of Molecular Structure*, 616, 119-127.
- Nesmeyanov, A. N. ve Nesmeyanov, N. A. 1974. *Fundamental of Organic Chemistry*. Moscow. Mir. Published, Translation English, 1967, 166 p.
- Olie, G.H., Olive, S. 1984. *The Chemistry of The Catalyzes Hydrogenation of carbon Monoxide*, Springer, Berlin, 152.
- Packard, B.A., Kronauge, J.F., Day, J.P. ve Treves, T.S. 1998. Synthesis and biodistribution of ⁶⁴Cu-labeled monocationic diiminedioxime copper(II) complexes. *Nuclear Medicine and Biology*, 25, 531-537.
- Panja, K.P., Bala, S., Pal, C. ve Chash, N.P. 1991. Infrared spectroscopic studies of dimethylglyoxime chelates of nickel, cobalt, copper, palladium and platinum. *Journal of Molecular Structure*, 249, 277-283.
- Park, S., Mathur, V.K. ve Planalp, Roy P. 1998. Syntheses, Solubilities and Oxygen Absorption Properties of New Cobalt(II) Schiff Base Complexes. *Polyhedron*, 17 (2-3), 325-330.

- Patai, S. 1970. For reviews on isomerizations about C=N bonds, *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*. Wiley, New York.
- Pedersen, B. S. ve Larsen, E. 1973. anti-amphi and cis-trans isomerisms in some bis(dioximato)nickel(II) Complexes. *acta chemica scandinavica*, 27(9), 3271-3301.
- Protasiewyck, G. M., Evans, D. J., Toma, H. E., Nunes, F. S. 2005. Synthesis, spectroscopic characterization and semi-empirical calculations for a low spin carbonyl, pyridine(α - iminoxime)iron(II)macrocyclic complex. *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 727-731.
- Rahaman, S. H., Choowdhury, H., Bose, D., Ghosh, R., Chen-Hsing, G., Barinda Kumar Ghosh, H. 2005. Synthesis, Structure and Properties of Mononuclear Cobalt(II) and Cobalt(II) Pseudohalide Complexes Containing N-Donor Schiff Bases: Synthetic Control of Metal Oxidation Levels. *Polyhedron*, 24, 1755-1763.
- Raman, N., Ravichandran, S. ve Thangaraja, C. 2004. Copper(II), cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) complexes of Schiff base derived from benzil-2,4 dinitrophenyl hydrazone with aniline. *Journal of Chemical Sciences*, 116, 4, 215-219.
- Reddy, K. H., Prasad, N. B. L. ve Reddy, T. S. 2003. Analytical properties of 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone: simultaneous spectrophotometric determination of copper(II) and nickel(II) in edible oils and seeds. *Talanta*, 59, 425-433.
- Reddy, S.P. ve Reddy, H. K. 2000. Transition metal complexes of benzil- α -monoxime (BMO); X-ray structure determination of Co(BMO)₃. *Polyhedron*, 19, 1687-1692.
- Saravanakumar, D., Sengottuvelan, N., Priyadarshni, G., Kandaswamy, M. ve Okawa, H. 2004. Synthesis of unsymmetrical end-off phenoxo and oximinato di bridged

copper(II) and nickel(II) complexes: spectral, electrochemical and magnetic properties. *Polyhedron*, 23, 665-672.

Sarıkahya, Y., Güler, Ç., Sarıkahya, F. 1987. Genel Kimya II, Bük Basımevi, Bornova / İzmir.

Sarıkavaklı, N. ve İrez, G. 2005. Synthesis and complex formation of some novel vic-Dioksim derivatives of hydrazones. *Turkish Journal of Chemistry*, 29, 107-115.

Sarkar, S. ve Dey, K. 2005. Synthesis of spectroscopic characterization of some transition metal complexes of a new hexadentate $N_2S_2O_2$ schiff base ligand. *Spectrochimica Acta Part A*, 62, 383-393.

Sarma, T. V. K. 1984. Vibrational Spectra of Isonitrosoacetophenone. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 23, 201-207.

Serin, S. 1983. 1,3-difenil-2-thioksa-4,5-bis(hidroksimino 1,2,4,5-tetrahidro imidazol eldesi, geometrik izomerleri ve bazı Transzisyon metalleri ile Kompleks Formasyonları. Doktora Tezi, KTÜ, Trabzon.

Shivakumar, M., Banerjee, S., Menon, M., Chakravorty, A. 1998. Synthesis and X-ray crystal structure of an oxorhenium(V) complex with a double Schiff base. *Inorganica Chimica Acta*, 275-276, 546-551.

Siddalingaiah, A.H.M. ve Sunil, G.N. 2001. The solvent effect and electronic spectral studies for the estimation of excited state dipole moments of di(4-ethylphenyl)carbazone and its Ni(II), Cu(II), Pd(II) complexes. *Journal of molecular Structure (Theochem)* 571, 183-189.

Siddalingaiah, A.H.M., Naik, S.G., Sherigara, B.S. ve Swamy, K.E.B. 2002. Spectral characterization and electrochemical investigation of some divalent transition metal complexes of di(4-fluorophenyl)carbazone. *Journal of molecular Structure Theochem*), 582, 69-75.

- Singh, R.B., Garg, B.S. ve Singh, R.P. 1978. Oximes as a spectrophotometric reagent a review. *Talanta*, 26, 425-444.
- Smith, P. A. S. 1966. *The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds*. 2, 29-68, New York.
- Sönmez, M. 2004. Template synthesis of Fe(III) and Cr(III) acyclic complexes derived from diacetyl or benzil and 1-amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-one. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 34, 4, 733-741.
- Steinborn, D., Rausch, M., Bruhn, C. 1998. An unusual selective reduction of an oxime into an imine group in halogenomethyl rhodoximes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 561, 191-197.
- Steinkopt, W. ve Jurgens, B. 1911. *Journal für Praktische Chemie*, 83, 415-457.
- Şekerci, M. 1999. Synthesis of (Z,Z)-1,2-dihydroxyimino-3,6-diamino-8,9-diol and its complexes with copper(II), nickel(II), cobalt(II) and uranyl(VI). Thesis Fırat University, Faculty of Arts and Science, Chemistry Department, 23119, Elazığ, Turkey.
- Şekerci, M., Sönmez, M. 2004. The template synthesis, characterization and thermal⁶ investigation of new heterocyclic binucleating Schiff base complexes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 34, 9, 1551-1561.
- Tauzher, G., Dreos, R., Felluga, A., Marsich, N., Nardin, G. ve Randaccio, L. 2004. Diorganocobalt complexes of macrocyclic ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 357, 177-184.
- Touster, O. 1953. The nitrosation of aliphatic carbon atoms. *Organic Reactions*, 7, 329.

- Turan, N. 2003. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Uçan, H. İ. ve Mirzaoğlu, R. 1990. Synthesis and Complex Formation of Six New Unsymmetrical vic-Dioximes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 20, 437.
- Uçan, H. İ. ve Karataş, İ. 1993. Synthesis of six new substituted aminomethylglyoximes and some of their transition metal complexes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 23(10), 1781-1791.
- Uçan, H. İ. 2000. Dört Dişli Schiff Baz Sentezi ve Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Sentezi, S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi, 17, 23-28.
- Uçan, S. Y. ve Mercimek, B. 2005. Synthesis and Characterization of tetradentate N₂O₂ Schiff base ligands and their transition metal complexes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 35, 197-201.
- Urena, H.F., Illan-Cabeza, A.N., Moreno-Carretero, M., N., Penas-Chamorro, L.A. ve Faure, R. 2000. Ni(II) and Cu(II) complexes with the dianionic N,N,O-tridentate Schiff base 6-amino-5-formyl-1,3-dimethyluracil-benzoylhydrazone. Crystal structure of the monodimensionally hydrogen-bonded aqua-[6-amino-1,3-dimethyl-uracilato-benzoylhydrazone(2-)-N⁶, N⁵¹, O⁵²]-copper(II) hydrate. *Polyhedron*, 19, 689-693.
- Vigato P. A., Tamburini S. 2004. The challenge of cyclic and acyclic Schiff bases and related derivatives. *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 1717-2128.
- Yıldırım, S., Pekacar, A. İ., Uçan, M. 2003. Synthesis and complex formation of substituted Amino-2-naphthylglyoximes of unsymmetrical vic-Dioximes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 33 (5), 873-882.

Yılmaz, V., Topçu, V. ve Yılmaz, F. 1999. Preparation and spectroscopic examination of new mixed-ligand 1,10-phenantroline phenylhydrazine and benzidine complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) saccharinates. *Synthesis Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 29, 407-417.

You, Z.-L., Shi, D.-H., Zhu, H.-L. 2006. The inhibition of xanthine oxidase by the Schiff base zinc(II) complex. *Inorganic Chemistry Communications*, 9, 642-644.

Yu, T., Su, W., Li, W., Hong, Z., Hua, R., Li, M., Chu, B., Li, B., Zhang, Z., Hu, Z. Z. 2006. Synthesis, crystal structure and electroluminescent properties of a Schiff base zinc complex. *Inorganic Chimica Acta*, 359, 2246-2251.

www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca her zaman desteğini ve yardımlarını gördüğüm Sayın Danışman Hocam Prof. Dr. Gazi İREZ'e teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam sırasında büyük bir hoşgörü ile NMR, IR spektrumlarımı alan Sayın Hocam Prof. Dr. Necdet COŞKUN başta olmak üzere Arş. Gör. Mustafa ER ve Arş. Gör. Meliha ÇETİN'e teşekkür ederim.

Atomik absorpsiyon ölçümlerim sırasında yardımlarını benden esirgemeyen Sayın hocam Yrd. Doç. Belgin İZGİ'ye teşekkür ederim.

Ayrıca, GC-MS ölçümlerim sırasında bana zaman ayıran ve destek olan Arş. Gör. Ümran SEVER'e teşekkür ederim.

Üstesinden kalkamayacağımı düşündüğüm anlarda bile beni hep olumlu motive eden, her türlü desteğini gördüğüm ablam, dostum, çalışma arkadaşım, hocam Sayın Arş. Gör. Hasene MUTLU'ya teşekkür ederim. Her zaman benden güler yüzlerini esirgemeyen arkadaşlarım Arş. Gör. Tülay ÇAM, Arş. Gör. Yeliz FATURACI ve Arş. Gör. Bilgen OSMAN'a teşekkür ederim.

Yardımlarını, ilgisini, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, kimyanın bana kazandırdığı en önemli kişiye Kimyager Serhan PAZARLI'ya teşekkür ederim.

Maddi-manevi her türlü desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen, her türlü kararına saygı gösterip beni destekleyen, yanımda olan başta anne ve babam olmak üzere tüm aileme teşekkür ederim.

Bu tez B.A.K. tarafından F-2006/66 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZGEÇMİŞ

03.08.1980 yılında İstanbul'da doğdu. İlkokulu Bursa Altıparmak İlkokulu'nda, ortaokul ve lise öğrenimini Bursa Atatürk Lisesi'nde tamamladı. 1998 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans eğitimine başlayıp, 2002 yılında aynı bölümden mezun oldu. Eylül 2003'de Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı, halen yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.