



T.C.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OKSİMLERİN VE α -KARBONİL OKSİMLERİN İNDİRGENMESİ İLE AMİN VE
 α -AMİNO ALKOLLERİN ELDE EDİLMESİ, ELDE EDİLEN BU AMİNLER İLE İKİ
YENİ İMİNOOKSİM LİGANTLARININ VE BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZLENMESİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI

Yunus KAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA-2009



T.C.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OKSİMLERİN VE α -KARBONİL OKSİMLERİN İNDİRGENMESİ İLE AMİN VE
 α -AMİNO ALKOLLERİN ELDE EDİLMESİ, ELDE EDİLEN BU AMİNLER İLE İKİ
YENİ İMİNOOKSİM LİGANTLARININ VE BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZLENMESİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI

Yunus KAYA

Prof. Dr. Gazi İREZ

(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA-2009

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OKSİMLERİN VE α -KARBONİL OKSİMLERİN İNDİRGENMESİ İLE AMİN VE
 α -AMİNO ALKOLLERİN ELDE EDİLMESİ, ELDE EDİLEN BU AMİNLER İLE İKİ
YENİ İMİNOOKSİM LİGANTLARININ VE BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZLENMESİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI

Yunus KAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 11.08.2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Gazi İREZ
Danışman

Prof. Dr. Necati BEŞİRLİ

Prof. Dr. Naim DEREBAŞI

ÖZET

Bu çalışmada, iki yeni iminooksim ligantları olan, (2E)-3-aza-1-(hidroksiimino)-2,4-difenilpent-2-en ve (3E)-3-aza-5-(hidroksiimino)-1,4-difenilpent-3-en-1-ol, 1-feniletan amin ve 1-feniletanol amin ile izonitrozoasetofenonun etanol ortamında reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Bu iki ligantın bazı geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlenmiştir.

Sentez aşamasında kullanılan aminler; 1-feniletan amin, asetofenon oksimin metalik sodyum ile etanol ortamında, 1-feniletanol amin ise, izonitrozoasetofenonun LiAlH_4 ile dietil eter ortamında indirgenmesi sonucunda elde edilmiştir.

Ligantların kimyasal yapıları X-ışınları tek kristal yapı analizi teknikleri, elemental analiz, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR ve kütle spektroskopisi ile, komplekslerin yapıları elemental analiz, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR, UV-Vis., atomik absorpsiyon spektroskopisi, manyetik moment ölçümleri, iletkenlik ölçümleri ve termogravimetrik analiz (TGA) teknikleri ile karakterize edilmiştir. Ligant ve komplekslerinin ayrıca floresans özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İminooksim, indirgenme, geçiş metali, floresans spektroskopisi, termogravimetrik analiz.

ABSTRACT

In this study, (2E)-3-aza-1-(hydroxyimino)-2,4-diphenylpent-2-ene and (3E)-3-aza-5-(hydroxyimino)-1,4-diphenylpent-3-en-1-ol which was two new iminoxime ligands, were obtained as a result of reaction 1-phenylethane amine and 1-phenylethanol amine with isonitrosoacetophenone in ethanol. Complexes were synthesized by some transition metals of these ligands.

1-phenylethane amine and 1-phenylethanol amine were reduced of acetophenone oxime with metallic sodium in ethanol and isonitrosoacetophenone with LiAlH_4 in diethyl ether, respectively.

Ligand has been characterized by their single crystal X-Ray diffractometry techniques, elemental analyses, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR and MS spectroscopy, complexes have been characterized by their elemental analyses, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR UV-Vis., atomic absorption spectroscopy, magnetic susceptibility, conductivity and thermogravimetric analyses (TGA) techniques. Fluorescence properties of ligands and their complexes were also investigated.

Keywords: Iminooxime, reduction, transition metal, fluorescence spectroscopy, thermogravimetric analyses.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ ONAY SAYFASI.....	I
ÖZET.....	II
ABSTRACT.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XI
GİRİŞ.....	1
1. KURAMSAL BİLGİLER.....	3
1.1. Schiff Bazlar	3
1.2. İminooksimler	6
1.3. Oksimler	8
1.3.1. Oksimlerin Genel Özellikleri	8
1.3.2. Oksimlerin Sentezi	10
1.3.2.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksil amin ile Reaksiyonundan	10
1.3.2.2. Ketiminlerin Hidroksil amin ile Reaksiyonundan	11
1.3.2.3. Alkil Nitrit ile Ketonların Reaksiyonundan	12
1.3.2.4. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden.....	12
1.3.2.5. Birinci Alifatik Aminlerin Oksidasyonunu ile	13
1.3.2.6. Olefinlere NOCl Katılması ile.....	13
1.3.3. Oksimlerin Geometrik İzomerleri	13
1.3.4. Oksimlerin Reaksiyonları	14
1.3.4.1. Isı ve Işık Etkisiyle Bozunması	14
1.3.4.2. Asitlerle Reaksiyonu	15
1.3.4.3. Nükleofillerle Reaksiyonu	15
1.3.4.4. Oksimlerin Yükseltgenmesi	15
1.3.4.5. Oksimlerin Klorlanması.....	16
1.3.5. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri	16
1.3.5.1. UV-Vis. Spektrumları.....	16
1.3.5.2. IR Spektrumları	16
1.3.5.3. NMR Spektrumları	17
1.4. Oksimlerin İndirgenmesi	17
1.5. Karbonil Oksimler	18
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	21
2.1. Sciff Bazı Ligantları ve Komplekslerinin Elde Edilmesi	21
2.2. İminooksim Ligantları ve Komplekslerinin Elde Edilmesi	24

2.3. Oksimlerin İndirgenmesi İle Aminlerin Elde Edilmesi.....	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM	30
3.1. Materyal.....	30
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	30
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	30
3.2. Yöntem	32
3.2.1. Asetofenon Oksim Sentezi.....	32
3.2.2. Asetofenon Oksimin İndirgenmesi.....	32
3.2.3. İzonitrozoasetofenon Sentezi	33
3.2.4. İzonitrozoasetofenonun İndirgenmesi.....	34
3.2.5. Ligantların Sentezi.....	35
3.2.5.1.(2E)-3-aza-1-(hidroksiimino)-2,4-difenilpent-2-en, HL Ligantının Sentezi.....	35
3.2.5.2.(3E)-3-aza-5-(hidroksiimino)-1,4-difenilpent-3-en-1-ol, H ₂ L' Ligantının Sentezi	35
3.2.6. Komplekslerin Sentezi.....	37
3.2.6.1. HL Ligantının Ni(II), Co(III), Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerin Sentezi.....	37
3.2.6.2. H ₂ L' Ligantının Ni(II), Co(III), Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerin Sentezi.....	37
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	38
4.1. HL Ligantı, Ni(II), Co(III), Cu(II) ve Zn(II) Kompleksleri	38
4.1.1. Sentez ve Bazı Fiziksel Bulguların Değerlendirilmesi	38
4.1.2. HL Ligantının Kütle Spektrum Sonucunun Değerlendirilmesi.....	39
4.1.3. HL Ligantının X-Işınları Tek Kristal Yapı Analiz Sonucunun Değerlendirilmesi	39
4.1.4. Elementel Analiz ve AAS Spektrum Sonuçlarının Değerlendirilmesi....	41
4.1.5. FT-IR Spektrum Sonuçlarının Değerlendirilmesi	42
4.1.6. NMR Spektrum Sonuçlarının Değerlendirilmesi	44
4.1.7. UV-Vis. Spektrum Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	45
4.1.8. Manyetik Moment Ve İletkenlik Ölçüm Sonuçlarının Değerlendirilmesi... ..	47
4.1.9. Termogravimetrik Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	48
4.1.10. Floresans Spektrum Sonuçlarının Değerlendirilmesi	49
4.1.11. Komplekslerin Klorür Testi Sonuçlarının Değerlendirilmesi	50
4.1.12. HL Ligantının Ni(II), Co(III), Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Önerilen Yapısı	50
4.2. H ₂ L' ligantı, Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) Kompleksleri	58
4.2.1. Sentez ve Bazı Fiziksel Bulguların Değerlendirilmesi	58
4.2.2. H ₂ L' Ligantının Kütle Spektrum Sonucunun Değerlendirilmesi.....	59
4.2.3. Amido alkolün X-Işınları Tek Kristal Yapı Analiz Sonucunun Değerlendirilmesi	60
4.2.4. Elementel Analiz ve AAS Spektrum Sonuçlarının Değerlendirilmesi....	62

4.2.5. FT-IR Spektrum Sonuçlarının Değerlendirilmesi	63
4.2.6. NMR Spektrum Sonuçlarının Değerlendirilmesi	65
4.2.7. UV-Vis. Spektrum Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	66
4.2.8. Manyetik Moment ve İletkenlik Ölçüm Sonuçlarının Değerlendirilmesi	68
4.2.9. Termogravimetrik Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	69
4.2.10. Floresans Spektrum Sonuçlarının Değerlendirilmesi	70
4.2.11. Komplekslerin Klorür Testi Sonuçlarının Değerlendirilmesi	70
4.2.12. H ₂ L' Ligantının Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Önerilen Yapısı.....	71
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	78
KAYNAKLAR.....	81
TEŞEKKÜR.....	92
ÖZGEÇMİŞ.....	93

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1 Elde edilen komplekslerin manyetik moment ölçüm verileri ve Hesaplamaları.....	31
Çizelge 4.1 HL ligantının ve komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri.....	38
Çizelge 4.2 HL ligantının ve komplekslerinin çözünürlükleri.....	39
Çizelge 4.3 HL ligantına ait kristal verileri	40
Çizelge 4.4 HL ligantına ait bazı seçilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları	41
Çizelge 4.5 HL ligantının hidrojen bağı uzunlukları ve açıları.....	41
Çizelge 4.6 HL ligantının ve komplekslerinin elementel analiz ve AAS sonuçları.....	42
Çizelge 4.7 HL ligantı ve komplekslerinin IR spektrum değerleri (cm ⁻¹).....	43
Çizelge 4.8 1-Fenil etanamin, HL ligantı, Co(III) ve Zn(II) komplekslerinin ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ,ppm)	44
Çizelge 4.9 1-Fenil etanamin ve HL ligantının ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri (δ,ppm).....	44
Çizelge 4.10 HL ligantının ve komplekslerinin UV-Vis. spektrumları.....	46
Çizelge 4.11 HL ligantının ve komplekslerinin Manyetik moment ve iletkenlik ölçümler	47
Çizelge 4.12 HL ligantının ve komplekslerinin TGA verileri	48
Çizelge 4.13 Amido alkol, H ₂ L' ligantının ve komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri... ..	58
Çizelge 4.14 H ₂ L' ligantının ve komplekslerinin çözünürlükleri	59
Çizelge 4.15 Amido alkolün kristal verileri.....	61
Çizelge 4.16 Amido alkole ait bazı seçilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları...61	
Çizelge 4.17 Amido alkolün hidrojen bağı uzunlukları ve açıları	62
Çizelge 4.18 H ₂ L' ligantının ve komplekslerinin elementel analiz ve AAS sonuçları...62	
Çizelge 4.19 Amido alkol, H ₂ L' Ligantı ve komplekslerinin IR spektrum değerleri (cm ⁻¹).....	63
Çizelge 4.20 1-Feniletanol amin, amido alkol, H ₂ L' ligantı ve Zn(II) komplekslerinin ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ,ppm olarak)	65
Çizelge 4.21 1-Feniletanol amin, Amido alkol, H ₂ L' ligantının ve Zn(II) kompleksinin ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri (δ,ppm olarak)	65
Çizelge 4.22 H ₂ L' ligantının ve komplekslerinin UV-Vis. spektrumları.....	67
Çizelge 4.23 H ₂ L' ligantının ve komplekslerinin Manyetik moment ve iletkenlik ölçümleri	68
Çizelge 4.24 H ₂ L' ligantının ve komplekslerinin TGA verileri	69

ŞEKİLLER DİZİNİ**Sayfa**

Şekil 1.1 Azometin ve imin oluşum reaksiyonu	3
Şekil 1.2 İmin oluşum mekanizması.....	4
Şekil 1.3 İminooksimlerin genel yapısı	6
Şekil 1.4 İki dişli iminooksim metal komplekslerinin genel yapısı	6
Şekil 1.5 Üç dişli iminooksim metal komplekslerinin genel yapısı	7
Şekil 1.6 Dört dişli iminooksim ve metal komplekslerinin genel yapısı.....	7
Şekil 1.7 Altı dişli iminooksim metal komplekslerinin genel yapısı.....	7
Şekil 1.8 İzonitrozo eki kullanılarak oksimlerin adlandırılmaları.....	8
Şekil 1.9 Oksim gruplarının Hidrojen bağı formları	9
Şekil 1.10 Oksim grupları için yaygın hidrojen bağı düzenlemeleri.....	9
Şekil 1.11 Aldehit ve ketonlardan oksimlerin sentezi	10
Şekil 1.12 Asetondan hidroksilamin ile oksim eldesinin reaksiyon mekanizması	11
Şekil 1.13 Ketiminlerin hidroksilaminlerle reaksiyonundan oksim eldesi	11
Şekil.1.14 Ketonlardan alkilnitrit ile HCl ortamında oksimlerin sentezi	12
Şekil 1.15 Ketonlardan sodyumnitrit ortamında oksimlerin sentezi	12
Şekil 1.16 Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi	12
Şekil 1.17 Birincil alifatik aminlerin yükseltgenme tepkimesi	13
Şekil 1.18 Olefinlere NOCl katılması.....	13
Şekil 1.19 Aldoksimlerin geometrik izomerleri.....	14
Şekil 1.20 Oksimlerin ısı ve ışık etkisiyle bozunması.....	14
Şekil 1.21 Oksimlerin asit ile reaksiyonu sonucunda izomerlerine dönüşmesi	15
Şekil 1.22 Oksimlerin nükleofillerle reaksiyonu.....	15
Şekil 1.23 Oksimlerin yükseltgenmesi	16
Şekil 1.24 Oksimlerin klorlanması	16
Şekil 1.25 Karbonil oksimlerin genel yapısı.....	19
Şekil 1.26 Karbonil oksimlerin metal komplekslerinin genel yapısı	19
Şekil 1.27 Karbonil oksimlerin C=O ve C=N ile C=O ve C=N-O koordinasyonu.....	20
Şekil 1.28 Karbonil oksim 1:3 metal:ligant oranlı kobalt kompleksi.....	20
Şekil 2.1 Canpolat ve Kaya' nın sentezlemiş olduğu Schiff bazı ligantı.....	21
Şekil 2.2 Canpolat ve Kaya' nın sentezlemiş olduğu kompleksler	21
Şekil 2.3 Sönmez ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu Schiff bazı ligantı.....	22
Şekil 2.4 Sönmez ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu kompleksler	22
Şekil 2.5 Juanjuan Lu ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu Schiff bazı ligantları	23
Şekil 2.6 Bagihalli ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu Schiff bazı ligantının tautomerik formu.....	23
Şekil 2.7 Bagihalli ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu kompleksler	24
Şekil 2.8 Mutlu ve İrez'in sentezlemiş olduğu iminooksim ligantı	24
Şekil 2.9 Mutlu ve İrez'in sentezlemiş olduğu Co(III) kompleksleri.....	25
Şekil 2.10 Güp ve Giziroğlu' nun sentezlemiş olduğu iminooksim ligantı.....	25

Şekil 2.11 Güp ve Giziroğlu' nun sentezlemiş olduğu Cu(II) komplekslerinin önerilen yapıları	26
Şekil 2.12 Kaya ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu iminooksim ligantı	26
Şekil 2.13 Kaya ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu kompleksler	26
Şekil 2.14 Çolak ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu iminooksim kompleksler	27
Şekil 2.15 Amfetaminin indirgenme şeması	28
Şekil 2.16 Alüminyum hidrürün elde edilmesi	28
Şekil 2.17 p-Süstitue asetofenon oksimin LiAlH ₄ eşliğinde indirgenmesi.....	28
Şekil 3.1 Asetofenon oksimin indirgenmesi	33
Şekil 3.2 İzonitrozoasetofenonun indirgenmesi	34
Şekil 3.3 HL Ligantının sentez şeması	35
Şekil 3.4 H ₂ L' ligantının sentez şeması.....	36
Şekil 4.1 HL ligantının kütle spektrumu.....	39
Şekil 4.2 HL ligantının kristal yapısı.....	40
Şekil 4.3 HL ligantı ve komplekslerinin emisyon spektrumları	50
Şekil 4.4 HL ligantının Ni(II) kompleksinin yapısı	51
Şekil 4.5 HL ligantının Co(III) kompleksinin yapısı	51
Şekil 4.6 HL ligantının Cu(II) kompleksinin yapısı.....	51
Şekil 4.7 HL ligantının Zn(II) kompleksinin yapısı	51
Şekil 4.8 1-Feniletan amin bileşiğinin IR spektrumu	52
Şekil 4.9 1-Feniletan amin bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	52
Şekil 4.10 1-Feniletan amin bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	52
Şekil 4.11 HL ligantının IR spektrumu.....	53
Şekil 4.12 HL ligantının ¹ H-NMR spektrumu	53
Şekil 4.13 HL ligantının ¹³ C-NMR spektrumu	53
Şekil 4.14 HL ligantının ve komplekslerinin IR spektrumu	54
Şekil 4.15 Zn(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	54
Şekil 4.16 Zn(II) kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	54
Şekil 4.17 Co(III) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	55
Şekil 4.18 Co(III) kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu	55
Şekil 4.19 HL ligantı ve komplekslerin 10 ⁻⁴ M kloroform çözeltisindeki UV spektrumları	56
Şekil 4.20 Zn(II) kompleksinin yük transfer geçişi.....	56
Şekil 4.21 Ni(II), Co(III) ve Cu(II) komplekslerinin d-d geçişleri	56
Şekil 4.22 Ligant ve komplekslerinin TGA termogramları	57
Şekil 4.23 H ₂ L' ligantının kütle spektrumu.....	59
Şekil 4.24 Amido alkolün kütle spektrumu	59
Şekil 4.25 Amido alkolün kristal yapısı	60
Şekil 4.26 H ₂ L' ligantı ve komplekslerinin emisyon spektrumları.....	70
Şekil 4.27 H ₂ L' ligantının Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapısı	71
Şekil 4.28 H ₂ L' ligantının Cu(II) kompleksinin yapısı (M: Cu).....	71
Şekil 4.29 1-Feniletanol amin bileşiğinin IR spektrumu	72

Şekil 4.30 1-Feniletanol amin bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	72
Şekil 4.31 1-Feniletanol amin bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	72
Şekil 4.32 H ₂ L' ligantının IR spektrumu.....	73
Şekil 4.33 H ₂ L' ligantının ¹ H-NMR spektrumu	73
Şekil 4.34 H ₂ L' ligantının ¹³ C-NMR spektrumu	73
Şekil 4.35 Amido alkolün IR spektrumu	74
Şekil 4.36 Amido alkolün ¹ H-NMR spektrumu.....	74
Şekil 4.37 H ₂ L' ligantının ¹³ C-NMR spektrumu	74
Şekil 4.38 H ₂ L' ligantının ve komplekslerinin IR spektrumu	75
Şekil 4.39 Zn(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	75
Şekil 4.40 Zn(II) kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	75
Şekil 4.41 H ₂ L' Ligantı ve komplekslerin 10 ⁻⁴ M kloroform çözeltisindeki UV Spektrumları.....	76
Şekil 4.42 Zn(II) kompleksinin yük transfer geçişi.....	76
Şekil 4.43 Ni(II), Co(III) ve Cu(II) kompleksinin d-d geçişleri	76
Şekil 4.44 Ligant ve komplekslerinin TGA termogramları	76

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

E.N.	– Erime noktası
MA	– Molekül ağırlığı
°C	– Santigrad derece
g	– Gram
mL	– Mililitre
IR	– Kızılötesi
UV-Vis.	– Ultraviyole- görünür
¹ H-NMR	– Proton nükleer manyetik rezonans
¹³ C-NMR	– Karbon nükleer manyetik rezonans
Et ₂ O	– Dietil eter
EtOH	– Etil alkol
MeOH	– Metil alkol
cm	– Santimetre
M	– Molarite
Ω	– Ohm
B.M.(μ)	– Bohr Magnetonu
S	– Siemens
HL	– (2E)-3-aza-1-(hidroksiimino)-2,4-difenilpent-2-en
H ₂ L'	– (3E)-3-aza-5-(hidroksiimino)-1,4-difenilpent-3-en-1-ol
İNAF	– İzonitrozoasetofenon
AAS	– Atomik absorpsiyon spektroskopisi

GİRİŞ

Koordinasyon Kimyası alanında modern çalışmalar, Werner ile başlamıştır. Werner bu çalışmalarından dolayı, 1913 yılında Nobel ödülü almıştır. Koordinasyon bileşikleri, merkez atomu olarak metal içeren iyon veya moleküllerin metal atomunu sardığı bileşiklerdir.

Günümüzde suların sertliğinin giderilmesinde, radyoaktif metallerin uzaklaştırılmasında, enzimleri inaktif kılmada, oksijen taşıyıcı olarak, metal iyonlarının titrasyonunda, kağıt kromatografisinde, amino asitlerin nicel tayinlerinde, metallerin saf olarak elde edilmesinde, peroksitlerin ve C vitamininin stabilize edilmesinde, bitkilerdeki bazı metal eksikliklerinin giderilmesinde koordinasyon bileşikleri kullanılmaktadır.

Koordinasyon bileşiklerinin, biyolojik sistemlerde de önemi her geçen gün artmaktadır. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki etkinliğinin anlaşılması bu bileşiklerin daha çok araştırılmasına olan ilgiyi artırmaktadır (Kurtoğlu ve Serin 2006).

Oksim kimyası Tschugaef'in Nikel'in gravimetrik ölçümleri için ayıraç olarak dimetil glioksimi tanımlamasıyla keşfedildi. Bu keşif, sonraki yıllarda oksim ligantlarına yönelik çalışmaların hızla artmasına neden olmuş ve günümüze kadar çok çeşitli oksim ligantları sentezlenmiştir. Bu çalışmalara pek çok makalede değinilmiştir. Bu makalelerde önce Chakravorty bazı basit oksimlerin, -kinonmonoksim, -karbonil, -imin, -pidin, -azo, -hidroksi ve -amidoksim, kimyasal yapılarından bahsetmiştir. Bertrand ve Eller geçiş metalleri ile oksimlerin bağlarını açıklamış, Mehrota basit vic-dioksim içeren komplekslerin sentezi, yapıları ve reaktiviteleri ile ilgilenmiştir. Tasker ve arkadaşları fenolik oksim ligandlarının koordinasyonu tanımlamışlardır. Chanduri metal oksimat stratejisi kullanarak ligant bloklı, çeşitli homo ve heterometalik paramanyetik kompleksler sentezlemiştir. Bu sentezlenen moleküller manyetizma alanına önemli katkılar sağlamıştır; oksimato grubu (C=NO-) bileşiği değişik bölgelerdeki ortalama ferromanyetiklikten, güçlü antiferromanyetikliğe doğru etkileyebilmektedir (Constantinos ve ark. 2005).

Oksim ligantları, metallerin ayrımı ve tayininde (Duda ve ark. 1997), böcek ve tarım ilacı yapımında, yarı iletken üretiminde ve potansiyometrik titrasyonlarda kullanıldıkları gibi, B₁₂ vitamini gibi biyolojik mekanizmaların aydınlatılması için

model bileşik olarak (Chakravorty 1974, Yohannes ve ark. 1988) ve anti-tümör etkisinden dolayı kanser araştırmalarında kullanılabilirler (Wang ve ark. 2001).

Oksim bileşikleri şelat oluşturma, biyolojik olarak parçalanabilme, oksijen tutma özelliklerinin yanı sıra biyolojik ve fotokimyasal reaksiyonlardaki farklı etkinlikleriyle tanınmaktadır. Son yıllarda oksimler boyar maddeler için ara ürünler, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, manyetik teyp bantlarının yapısında, değerli metallerin geri kazandırılmasında, tatlandırıcılarda, parfümlerde ve kozmetik nemlendiricilerde kullanılmaktadır (Kurtoglu ve Serin 2006).

Oksim ligantları içerisinde imin fonksiyonel grubu bulduran ligantlar farklı donör atomları ile metal iyonlarına çeşitli şekillerde bağlanabildikleri için, farklı stokiyometri, yapı ve manyetik özelliklere sahip mononükleer ya da polinükleer kompleksler meydana getirebilmektedirler. Özellikle polinükleer Cu(II) kompleksleri, orjinal manyetik davranışları ve yaşayan organizmalarda birçok metabolik işlemlerde yer aldıkları için dikkat çekmektedir. Bu ligantlardaki fonksiyonel grupların değişmesi de komplekslerin bazı özelliklerinin değişmesine sebep olmaktadır.

Bu çalışmada oksim ve imin grubuna sahip bir ligant ile oksim, imin ve alkol grubuna sahip başka bir ligant (oksiiminoalkol) elde edilip, bu ligantların bazı geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlenerek yapılarının aydınlatılması amaçlanmıştır.

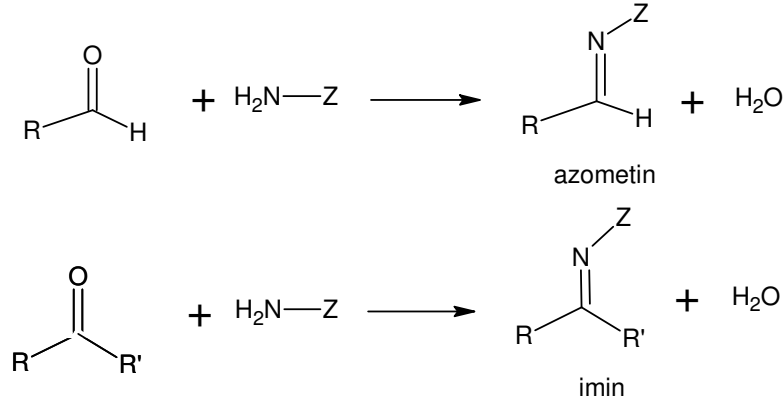
1. KURAMSAL BİLGİLER

1.1. Schiff Bazları

Schiff bazları ilk defa 1860 yılında Alman kimyacı H.Schiff tarafından sentezlenmiş olup (Schiff, 1869), ligant olarak ise 1930'larda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır (Pfeiffer ve ark. 1931).

Schiff bazları, yapısında karbon-azot çift bağı veya imin bağı olarak isimlendirilen $C=N-$ grubunu bulunduran bileşiklerdir; $R-CH=NR'$ genel formülüyle de gösterilebilir. Burada R ve R' alkil veya aril süstituentleridir.

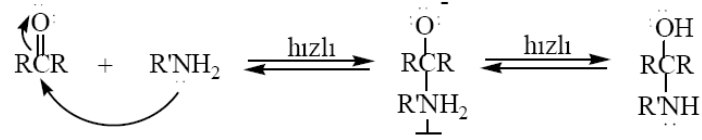
Schiff bazları oluşumunda kullanılan karbonil bileşiğine göre oluşan imin bağı farklı isimlendirilebilir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağa azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağa ketimin adı verilir.



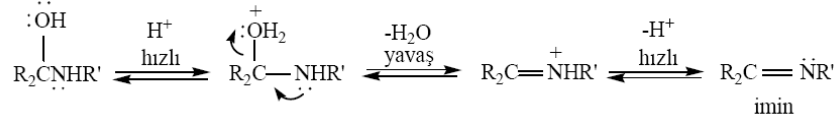
Şekil 1.1 Azometin ve imin oluşum reaksiyonu

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının iki ana basamaktan oluştuğu anlaşılmıştır. Birinci basamakta, primer amin ile karbonil grubun kondenzasyonundan bir karbonil amin ara bileşiği meydana gelmektedir. İkinci basamakta ise bu karbonil amin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonunda Schiff bazı oluşmaktadır. Bu mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir.

Basamak 1. katılma:



Basamak 2. ayrılma :



Şekil 1.2 İmin oluşum mekanizması

İmin oluşumu pH'a bağımlı bir tepkimedir. İlk basamak, protonlanmamış serbest aminin karbonil grubuna katılmasıdır. Şayet çözelti çok asidik olursa, amin derişimi ihmal edilecek kadar azalmaktadır. Bu durumda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelmektedir.

Asit içinde:



Tepkimedeki ikinci basamak, protonlanmış OH grubunun su olarak ayrılmasıdır. İlk basamağın (amin katılması) aksine, asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını arttırmaktadır. (OH kuvvetli bir baz ve zor ayrılabilen bir grup iken, $-\text{OH}_2^+$ zayıf baz ve iyi ayrılabilir grup olup, H_2O şeklinde kolayca ayrılabilir).

Asitliğin yüksek olması, 2. basamağın daha hızlı, fakat 1. basamağın daha yavaş yürümesine neden olmaktadır. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla, 1. basamak daha hızlı, 2. basamak ise daha yavaş yürümektedir. En uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki pH'tır (pH=3-4 dolay). Uygun pH'ta tepkimenin toplam hızı en yüksek olmaktadır. Bu pH'ta aminin bir kısmı protonlanmıştır, ancak nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin de bulunmaktadır. Bu pH'ta yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi için de istenen asit vardır (Fessenden ve ark. 2001).

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil veya aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyonunda reaksiyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözümlerde büyük ölçüde hidrolize kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılmaktadır. α -Pozisyonunda bir süstitüent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü, bu durumlarda başlangıçta teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerizasyon veya polimerizasyon reaksiyonlarına yönelebilmektedirler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğramaktadırlar.

α - Pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olmaktadır. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin vermektedirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonda teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay kondenzasyon yapabilmektedirler.

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla, iyi verimle Schiff bazları elde edilebilmektedir. Ketonların daha az reaktif oluşları, aldehitlere göre sterik bakımdan engelli bir yapıda olmasıyla açıklanabilmektedir.

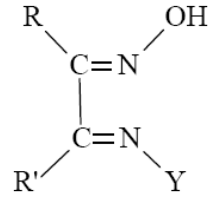
Aromatik aminlerin *para* pozisyonunda elektron çekici süstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürmektedir. Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselmektedir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı içerebilirler. Azometinler *syn* ve *anti* izomerleri halinde teşekkül ederler. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması, bunların izolasyonunu hemen hemen imkânsız kılmaktadır.

Schiff bazı ligantları, koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Kompleks bileşiğinin oluşumunda kullanılan Schiff bazı ligandlarında iki ya da daha fazla koordinasyona giren grup var ise “şelat” denilen halkalı kompleks bileşikler meydana gelmektedir. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir (Çolak 1999). Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna

sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai 1970).

1.2. İminooksimler

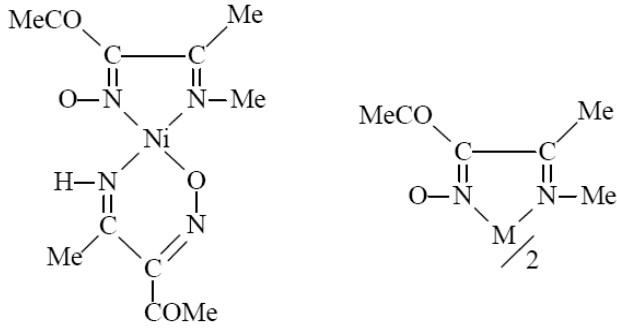
Genel yapıları Şekil 2.2’de gösterilen iminooksimler karbonil oksimlerin Schiff bazlarıdır. Yapılarında hem azometin (imin, C=N–Y) hem de oksim (C=N–OH) fonksiyonel grubu içermektedir (Chakravorty 1974, Taş 2004).



Şekil 1.3 İminooksimlerin genel yapısı

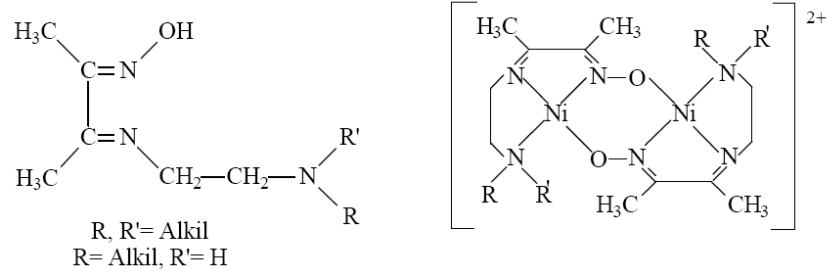
İmin oksimler Y grubuna bağlı olarak iki, üç, dört veya altı dişli ligant olarak davranmaktadır (Chakravorty 1974).

İki dişli iminooksimlerde Y=Alkil, aril veya NH₂ olabilmektedir. Metale bağlanma oksim ve imin gruplarındaki azot atomları üzerinden olmaktadır. Genellikle kare düzlem veya oktahedral yapıya sahip kompleksler oluşturmaktadır (Şekil 1.4), (Chakravorty 1974, Lacey ve ark. 1970).



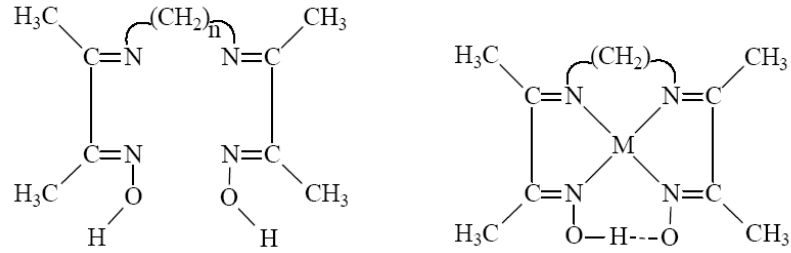
Şekil 1.4 İki dişli iminooksim metal komplekslerinin genel yapısı

Y= CH₂-CH₂-N-(RR') R=R'= alkil olduğunda, ligant üç dişli davranarak metalle dimerik veya polimerik kare düzlem yapıya sahip kompleksler vermektedir (Şekil 1.5). Bu tip komplekslerde oksim azotu bir metale bağlanırken oksim oksijeni diğer metale bağlanmaktadır (Songping ve ark. 1989).



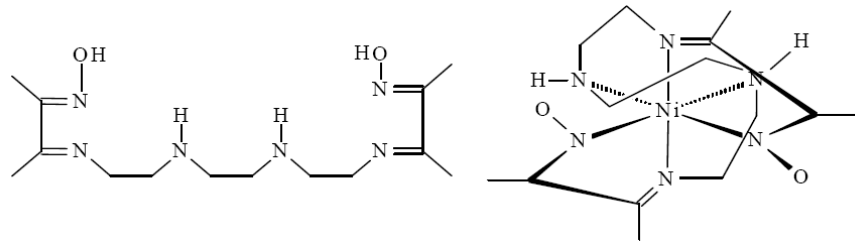
Şekil 1.5 Üç dişli iminooksim metal komplekslerinin genel yapısı

Şekil 1.6'da görüldüğü gibi dört dişli iminooksimler metale genellikle *vic*-dioksimlerdeki gibi bağlanmaktadır (Chakravorty 1974).



Şekil 1.6 Dört dişli iminooksim ve metal komplekslerinin genel yapısı

Şekil 1.7'de görülen altı dişli iminooksim ligantı Ni(III) ve Ni(IV)'ü kararlı halde tutabilmektedir (Graham Lappin ve ark. 1983, Allan ve ark. 1984).

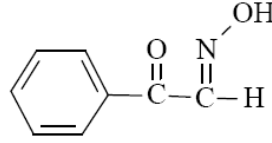


Şekil 1.7 Altı dişli iminooksim ve metal komplekslerinin genel yapısı

1.3. Oksimler

Oksim terimi genel bir adlandırma olup, oksimler basitçe aldehit ve ketonların hidroksilaminle bir kondensasyon ürünü olarak tanımlanabilmekte ve $>C=NOH$ grubu içermektedir.

Oksim ismi oksi-imin kelimelerinden gelmektedir. Oksimler, türetildikleri aldehit ve ketonların sonlarına oksim kelimesi eklenerek isimlendirilebildiği gibi (asetaldoksim, asetonoksim, benzofenon oksim v.b.), ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla "hidroksimino" eki ile de isimlendirilebilirler. Oksimler, nitroso bileşiklerinin yapı izomeri olduklarından bunlara izonitrozo bileşikleri de denilmektedir. Adlandırmada izonitrozo eki de kullanılmaktadır (Uçan ve ark. 1998).



İzonitrozoasetofenon

Şekil 1.8 İzonitrozo eki kullanılarak oksimlerin adlandırılmaları

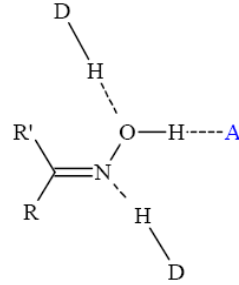
1.3.1. Oksimlerin Genel Özellikleri

Oksimler, genellikle erime sıcaklıklarında bozunan, renksiz ve suda az çözünen maddelerdir (Bayır 1994, Macit 1996). Sadece molekül ağırlığı düşük olan oksimler dikkate değer oranda uçucudurlar.

Oksimler, şelat oluşturma, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özelliklere sahiptirler (Bayır 1994, Macit 1996).

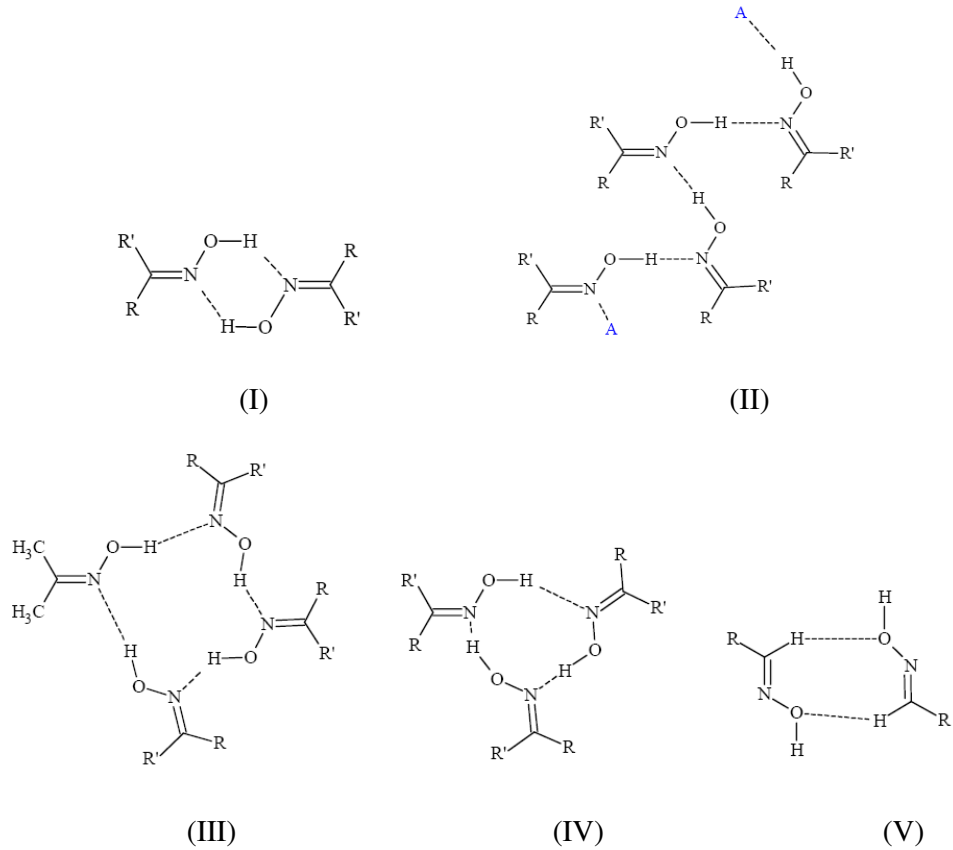
Oksimler, azometin ($>C=N-$) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren amfoter maddelerdir. Bazlıkları iminlerden daha az olup derişik mineral asitlerde ve kuvvetli bazların seyreltik çözeltilerinde çözümlenirler. (Chakravorty 1974, Bayır 1994, Macit 1996). Konsantre asit çözeltilerinde çözüldükten sonra, su ile seyreltilerek çöktürülebilirler. Böylece kristal halde hidroklorür tuzları izole edilebilmektedir (Karipçin 2001).

Oksimler, yapısında elektronegatif oksijen atomuna ve hidrojen atomuna sahip olması nedeniyle hidrojen bağı yapma özelliğine sahiptir. Oksim grubu üç tip H bağı formu oluşturabilmektedir (Desiraju 1989).



Şekil 1.9 Oksim gruplarının Hidrojen bağı formları

Yaygın oksimlerin kristaliografik hidrojen bağı formu aşağıda gösterilmiştir.

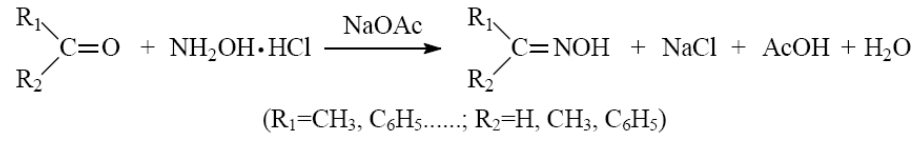


Şekil 1.10 Oksim grupları için yaygın hidrojen bağı düzenlemeleri

1.3.2. Oksimlerin Sentezi

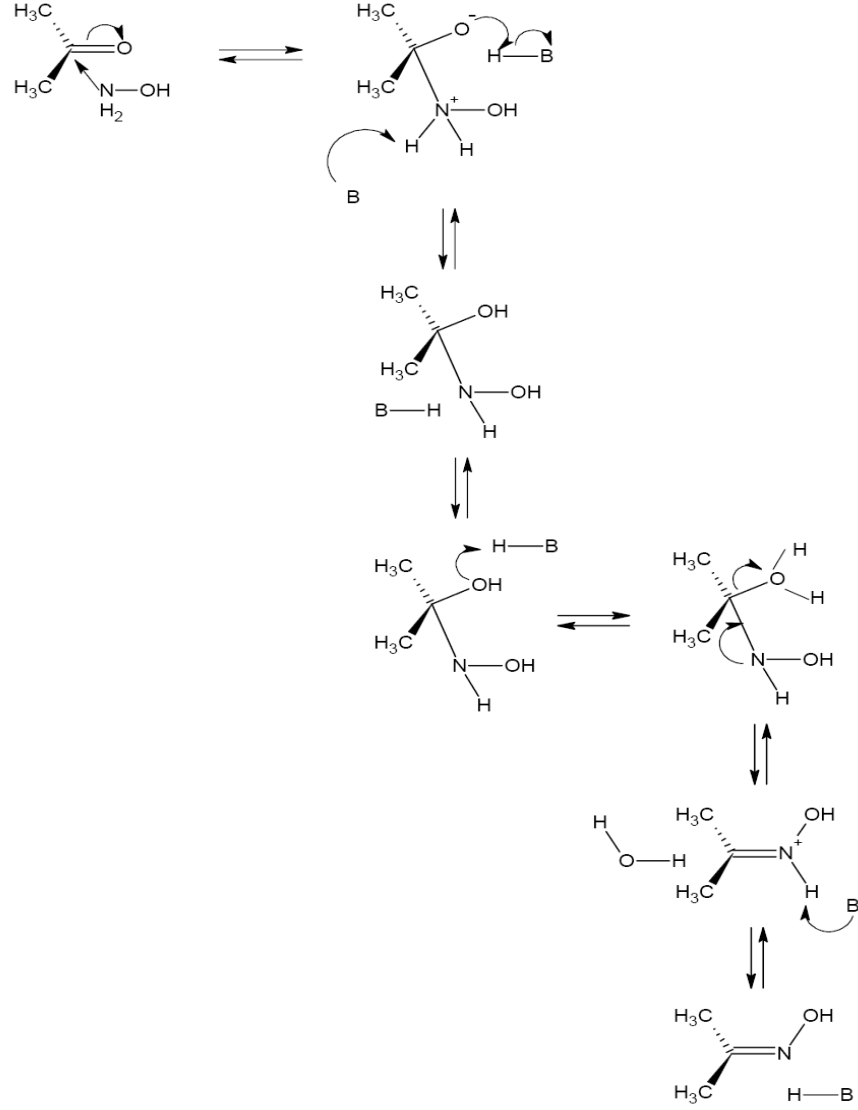
1.3.2.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

Aldehit yada ketonlara hidroksilamin katılması koordinasyon kimyasında yeni oksim ligandı sentezinde çoğunlukla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde oksim oluşumu maksimum pH ve substrat oranına bağlıdır ki bu genelde dörttür ve oran azalır ise aynı anda pH da azalmaktadır (Şekil 1.11) (Constantinos ve ark. 2005).



Şekil 1.11 Aldehit ve ketonlardan oksimlerin sentezi

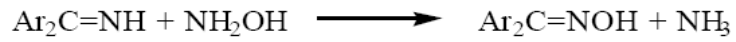
Bir karbonil bileşiğinden (aseton) hidroksilamin ile oksim sentez reaksiyonunun mekanizması Şekil 1.12’de verilmiştir.



Şekil 1.12 Asetondan hidroksilamin ile oksim eldesinin reaksiyon mekanizması

1.3.2.2. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

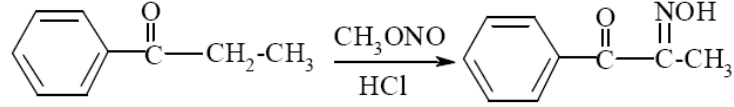
Oksimler, ketiminlerden ketonlara oranla daha kolay elde edilmektedir (Şekil 1.13), (Özcan 1985).



Şekil 1.13 Ketiminlerin hidroksilaminlerle reaksiyonundan oksim eldesi

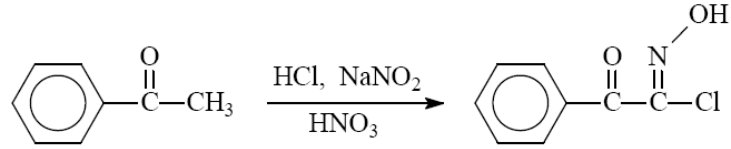
1.3.2.3. Alkil Nitrit ile Ketonların Reaksiyonundan

Keton grubuna komşu CH₂ içeren ketonların HCl ortamında alkilnitrit ile reaksiyona girmesi sonucunda keton grubu korunarak oksimler sentezlenebilmektedir (Şekil 1.14), (Hesse ve Krehbiel 1955).



Şekil.1.14 Ketonlardan alkilnitrit ile HCl ortamında oksimlerin sentezi

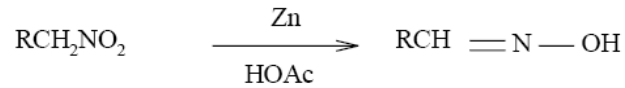
Hidroklorik asit varlığında NaNO₂ ve HNO₃ kullanılarak ketonlardan oksimler sentezlenebilmektedir. Bu reaksiyon ile tek basamakta oksim grubunun bağlı olduğu karbon atomundaki hidrojen klorlanabilmektedir (Şekil 1.15), (Norman ve ark. 1962).



Şekil 1.15 Ketonlardan sodyumnitrit ortamında oksimlerin sentezi

1.3.2.4. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden

α -Hidrojeni taşıyan alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesinden oksim elde edilmektedir. Bu reaksiyonda indirgen araç olarak kalay klorür, sodyum, sodyum amalgamı, alüminyum amalgamı, Co-Cu alkelen daimindeki tuzları, alkol ve çinko kullanılabilir (Şekil 1.16), (Constantinos ve ark. 2005).



Şekil 1.16 Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi

1.3.2.5 Birincil Alifatik Aminlerin Oksidasyonu ile

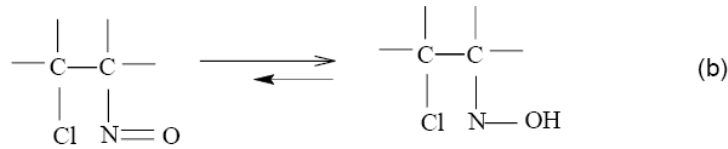
Primer aminler sodyum tungstat katalizörlüğünde hidrojen peroksit, persülfat asidi gibi yükseltgenler yardımıyla yükseltgenildiğinde oksimleri vermektedir (Şekil 1.17), (Ponzio ve Baldrocco 1930).



Şekil 1.17 Birincil alifatik aminlerin yükseltgenme tepkimesi.

1.3.2.6. Olefinlere NOCl Katılması ile

Olefinlere NOCl katılması ile oksim sentezlenebilmektedir. Katılma sonucunda her zaman ilk ürün β -halonitrozo bileşiğidir, 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 olmaktadır (Constantinos ve ark. 2005).

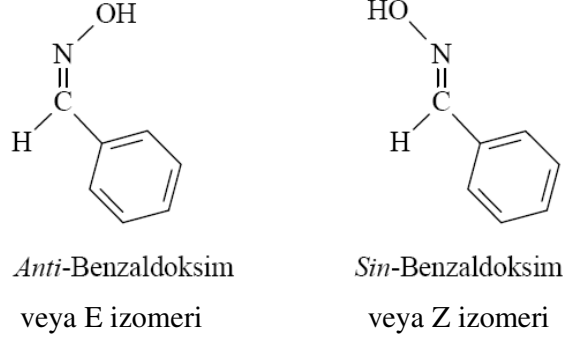


Şekil 1.18 Olefinlere NOCl katılması

1.3.3. Oksimlerin Geometrik İzomerleri

Yapılarında bir tane oksim grubu bulunduran monooksimlerin *sin*- ve *anti* olmak üzere iki tane izomeri bulunmaktadır (Chakravorty 1974, Bayır 1994, Macit 1996).

Aldehitlerden sentezlenen aldoksimlerde, aldehidik H ile oksimik OH aynı tarafta ise *sin-* izomer, farklı tarafta ise *anti-* izomer olarak adlandırılmaktadır (Şekil 1.19).



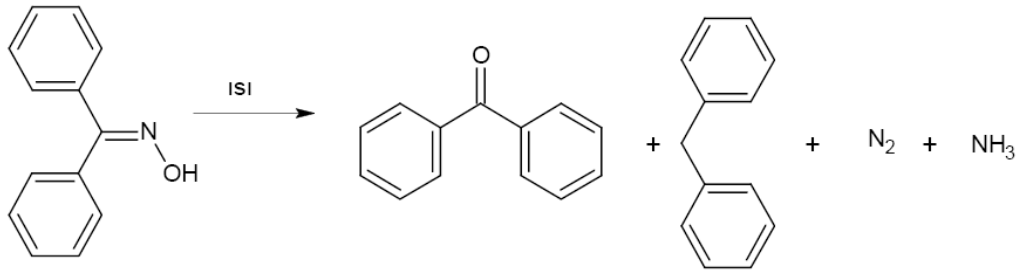
Şekil 1.19 Aldoksimlerin geometrik izomerleri

Oksimlerin geometrik izomerleri oksim karbonu ve oksim azotuna bağlı süstitüentlerin önceliğine bağlı olarak Şekil 1.19’ da görüldüğü gibi E veya Z ile de gösterilebilmektedir.

1.3.4. Oksimlerin Reaksiyonları

1.3.4.1. Isı ve Işık Etkisiyle Bozunması

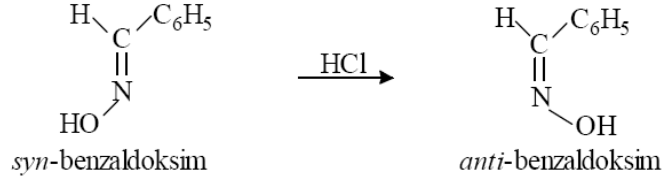
Oksimler, oldukça kararlı maddeler olmalarına rağmen, uzun süre ışık ve hava oksijenine maruz kaldıklarında bazı bozunmalar olmaktadır. Bozunmalar sonucunda genellikle ana karbonil bileşiği ile bazı azotlu maddeler meydana gelmektedir (Macit 1996).



Şekil 1.20 Oksimlerin ısı ve ışık etkisiyle bozunması

1.3.4.2. Asitlerle Reaksiyonu

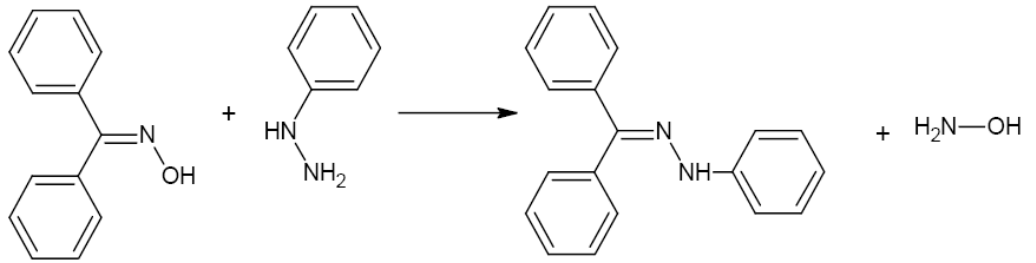
Oksimler, kuvvetli mineral asitlerle tuzlarına dönüşmektedirler. Aynı zamanda izomerik dönüşüm yaparak, *syn*- ve *amfi*- izomerleri HCl ile *anti* izomerlerine dönüşmektedir (Gök ve Serin 1988).



Şekil 1.21 Oksimlerin asit ile reaksiyonu sonucunda izomerlerine dönüşmesi

1.3.4.3. Nükleofillerle Reaksiyonu

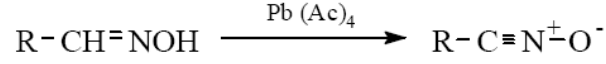
Nükleofilik özelliğe sahip birçok reaktif oksimlerle kolaylıkla reaksiyona girebilmektedir. Fenilhidrazin nükleofili kullanıldığında reaksiyon denge halinde olsa dahi reaktifin fazlası kullanılmakta ve denge bozulmaktadır. α -hidroksilaminonitril, oksimlerin siyanürasit ile reaksiyonu sonucu oluşmaktadır (Macit 1996).



Şekil 1.22 Oksimlerin nükleofillerle reaksiyonu

1.3.4.4. Oksimlerin Yükseltgenmesi

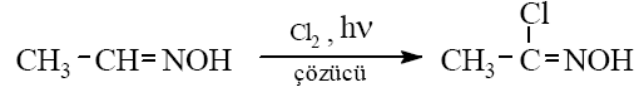
Aldoksimlerde, C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı değişik ürünler oluşmaktadır. Aldoksimler -78°C de oksitlendiğinde nitril oksitleri vermektedir (Smith 1966).



Şekil 1.23 Oksimlerin yükseltgenmesi

1.3.4.5. Oksimlerin Klorlanması

Elektrofilik reaktiflerin çoğu oksimlerin O veya N atomlarına etki ettikleri halde, halojenler oksim karbonuna etki ederek halonitroso bileşiklerini oluşturmaktadır. Bu reaksiyonda ilk etkinin oksijene mi, yoksa azot atomuna mı olduğu bilinmemektedir. Aldoksimlerin normal klorlanmasından, kloronitroso bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda, hidroksamik asit klorürleri meydana gelmektedir (March 1977).



Şekil 1.24 Oksimlerin klorlanması

1.3.5. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

1.3.5.1. UV-Vis. Spektrumları

Oksimlerin UV-Vis. spektrumlarında en önemli ve karakteristik absorpsiyon bandı C=N grubunun $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait bant olup, yaklaşık 250-300 nm aralığında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ve yaklaşık 280-350 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmektedir. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait bantlar bir miktar daha uzun dalga boylarına kaymaktadır (Macit 1996).

1.3.5.2. IR Spektrumları

Oksimlerin karakteristik IR bandları -O-H, >C=N-, =N-O bandlarıdır. IR titreşimlerinde C=N gerilme titreşimleri 1600-1665 cm^{-1} aralığında şiddetli pik olarak görülmektedir. İminooksimlerde imine ait azometin grubunun titreşim bandı oksim grubuna ait azometin grubunun titreşim bandından daha kuvvetli alanda

gözlenmektedir. C=N bandının kompleks oluşumlarında genellikle daha düşük frekanslara kaymaktadır (Gök ve Serin 1998, Macit ve ark. 1998).

N-O gerilme titreşimleri 910-1211 cm^{-1} aralığında, oksim grubuna bağlı sübstitüentlerin niteliğine göre değişim göstermektedir. N-O bandları şiddetli veya orta şiddetli bir pik olarak gözlenmektedir. Kompleks oluşumu sonrasında N-O bandlarının daha düşük veya yüksek değerlere kayabilmektedir (Gök ve Serin 1998, Macit ve ark. 1998).

O-H gerilme titreşimleri ise 3200-3500 cm^{-1} aralığında gözlenir. Ligant veya komplekslerde molekül içi veya moleküller arası hidrojen bağı varsa O-H...O köprü titreşimi 1650- 1750 cm^{-1} arasında görülürken bazen C=N titreşim bandının altında omuz şeklinde ortaya çıkabilmektedir. Kompleks oluşumları sonrasında kompleksin yapısında olabilecek H₂O molekülüne ait yayvan bandlar 3320-3550 cm^{-1} aralığında görülmektedir (Şekerci 1999).

1.3.5.3. NMR Spektrumları

Oksimlerin ¹H-NMR spektrumlarında en spesifik pik, oksimin O-H kimyasal kayma değerinin 8.5-13.0 ppm arasında gözlenen pikidir. Ligant veya komplekste molekül içi veya moleküller arası hidrojen bağı mevcut ise protonun kimyasal kayma değeri 14.0-18.5 ppm arasına kaymaktadır. ¹³C-NMR spektrumlarında ise oksim ve imin grubuna ait karbon pikleri en spesifik piklerdir. Oksim karbonu 140-155 ppm arasında pik verirken, schiff bazlarında yada imino oksimlerin imin grubuna ait karbonun daha yüksek kimyasal kayma değerinde, 155-185 ppm aralığında pik verdiği gözlenmektedir (Macit 1996).

1.4. Oksimlerin İndirgenmesi

İndirgeme amaçlı en çok lityum alüminyum hidrür ve sodyum borhidrür gibi metal hidrürleri kullanılmaktadır. Farmasötik ve fizyolojik önemleri nedeniyle amin grubu taşıyan bileşiklerin stereospesifik sentezlerine artan ihtiyaç nedeniyle, oksimlerin indirgenmesi ve özellikle de stereospesifik indirgenme üzerinde literatürde çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Zhu ve Hutchins 1994).

Oksimlerin primer aminlere indirgenmesinde, lityum alüminyum hidrür en yaygın kullanılan indirgenlerden birisidir. Reaksiyon ketonların indirgenmesinden daha yavaştır ve lityum alüminyum hidrür ile tetrahidrofuran veya benzeri bir çözücü içinde yapılmaktadır. Reaksiyon süresi ısıya ve oksimin yapısına bağlıdır (March 1977).

Bazı oksimlerin, özellikle de aromatik oksimlerin indirgenmesi sonucu meydana gelen çevrilme reaksiyonu nedeniyle primer aminlerin yanı sıra sekonder aminler de oluşmaktadır (Hranisavljevic-Jacovljevic ve ark. 1963).

Aromatik halkada elektron salan sübstitüentler varsa, oluşan sekonder amin oranının arttığı bildirilmektedir. Ayrıca lityum alüminyum hidrürle beraber alüminyum klorür kullanılması, sekonder amin oluşumunu artırmaktadır (Rerick ve ark. 1963).

Oksimlerin enantiyoselektif indirgenmesi, ekme mayası veya çeşitli şiral hidrojenasyon katalizörleri kullanılarak başarıyla yapılabilmektedir (Zhu ve Hutchins 1994, Itsuno ve ark. 1985).

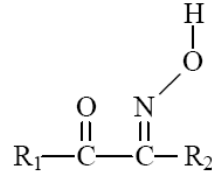
Aromatik oksimler, borohidrür adsorbe ettirilmiş iyon değiştirici reçine-nikel asetat sisteminde, metanol içinde yüksek verimle aminlere indirgenmektedir. Süzme ve çözeltinin uçurulması ile saf ürün izole edilebilmesi bu yöntemin avantajlarından biridir (Barngard ve ark. 1995).

Katalitik hidrojenasyon da oksimlerin indirgenmesi için kullanılan diğer bir yöntemdir. Bu amaçla, bakır-karbon, palladyum-karbon (Yhou ve ark. 1992) raney-nikel (Iffian ve Yen 1954, Chriba ve ark. 1983) magnezyum-amonyum asetat (Sugden 1969) gibi indirgenlerin yanı sıra, çinko-asetik asit de indirgemede kullanılan bir başka indirgendir.

Oksimler genellikle aminlere indirgemekle birlikte, bir diğer indirgeme ürünleri de hidroksilaminlerdir (March 1977, Kurtoğlu ve Serin 2006).

1.5. Karbonil Oksimler

Şekil 1.25’de genel yapıları görülen karbonil oksimler komşu karbonlar üzerinde karbonil ve oksim grubu bulunduran bileşiklerdir (Karipçin ve ark. 2002, Taş 2004).



Şekil 1.25 Karbonil oksimlerin genel yapısı

Kaynaklarda karbonil oksimlerin aşağıdaki örneklerinin elde edildiği bildirilmektedir

R₁= Metil, R₂= Cl (Lalia-Kantouri ve Hartophylles 1992)

R₁,R₂= Metil (Chakravorty 1974)

R₁= 2-Metilpropil, R₂= H (Asano ve Kato 1988)

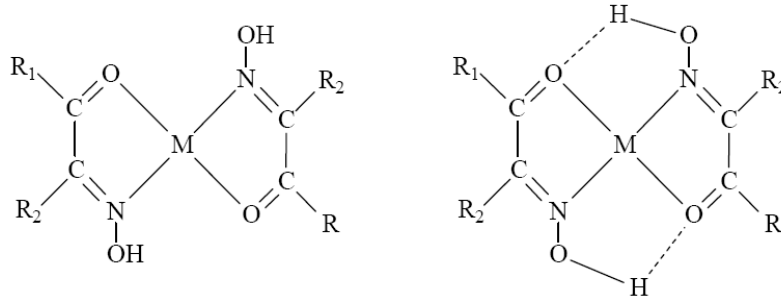
R₁=Fenil, R₂= H,Cl; R₁= Fenil, R₂= Metoksi (More ve Sawant 1996)

R₁= Fenil, R₂= Metil; R₁,R₂= Fenil (Banerjee ve ark. 1968, Reddy ve Reddy 2000)

R₁= R-(CH₂)_n-d (d=Fenil), R₂= H; R₁= R-(CH₂)_n-O-d (d=Fenil), R₂= H (Voutsas ve Keramidas 1996)

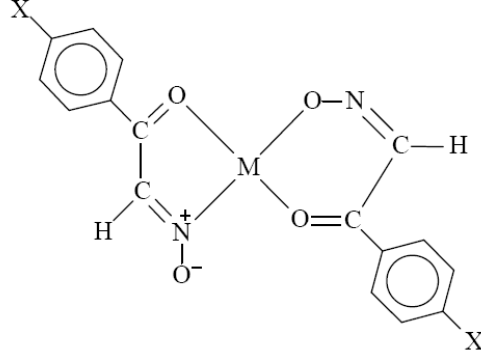
R₁= p-Hidroksifenil, R₂= H (Coutinho ve ark. 2001)

Karbonil oksimlerin geçiş metalleri ile oluşturdukları bazı kompleksler Şekil 1.26'da gösterilmiştir. Bu kompleksler genellikle kare düzlem veya tetrahedral yapıdadır (Chakravorty 1974). Metale bağlanma karbonil oksijeni ve oksim azotu üzerinden gerçekleşmektedir. Oksim hidrojeninin karbonil oksijeni ile molekül içi hidrojen bağı yaptığı örnekler literatürde yer almaktadır (Chakravorty 1974).



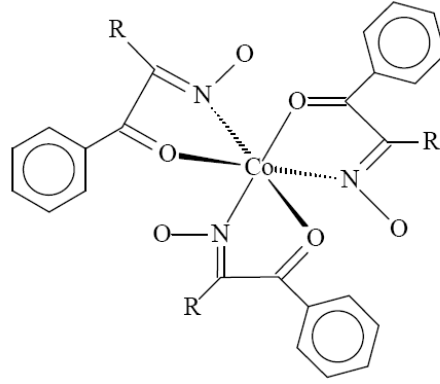
Şekil 1.26 Karbonil oksimlerin metal komplekslerinin genel yapısı

Karbonil oksimlerde 1:2 metal-ligant oranı ile oluşan komplekslerde metale bağlanma, ligantlardan birinin karbonil oksijeni ve oksim azotu üzerinden olurken, diğer ligantın karbonil oksijeni ve oksim oksijeni üzerinden bağlanması ile de gerçekleşebileceği Natarajan ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir (Şekil 1.27) (Natarajan ve Hussain 1981, 1983).



Şekil 1.27 Karbonil oksimlerin C=O ve C=N ile C=O ve C=N-O koordinasyonu

Karbonil oksimler metal:ligant oranı 1:3 olan oktahedral yapı (Şekil 1.28) kompleksler de oluşturabilmektedir (Saarinen ve ark. 1978).



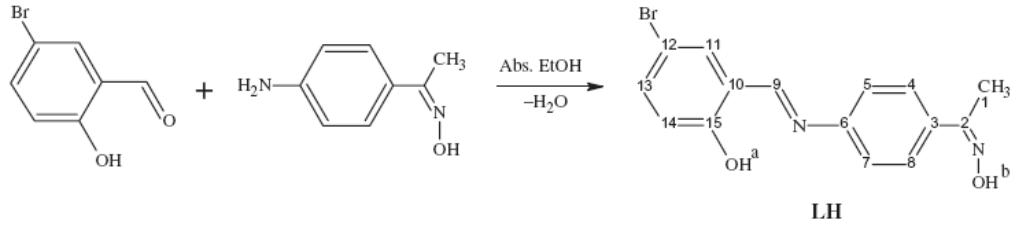
R= Fenil, CH₃

Şekil 1.28 Karbonil oksim 1:3 metal:ligant oranlı kobalt kompleksi

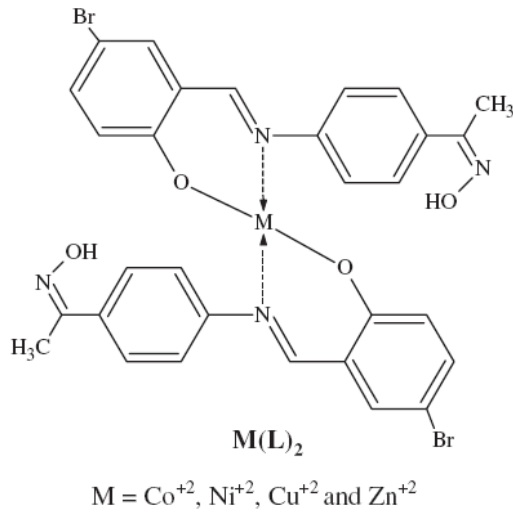
2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Schiff Bazı Ligantları ve Komplekslerinin Elde Edilmesi

Canpolat ve Kaya' nın 2004 yılında yapmış oldukları çalışmada, p- aminoasetofenon oksim ile 5-bromosalisilik asit, etanol ortamında reaksiyona girmesi ile Şekil 2.1' de görülen sentez şemasına göre LH ligantı sentezlenmiştir. Bu ligantın Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları ile kompleksleri elde edilmiştir. Ligantın yapısında bulunan oksim grubunun kompleksleşmeye katılmadığını ve sadece imin ve alkolat grubundan kompleksleşmeye katıldığını söyledikleri yapı Şekil 2.2' de görülmektedir (Canpolat ve Kaya 2004).

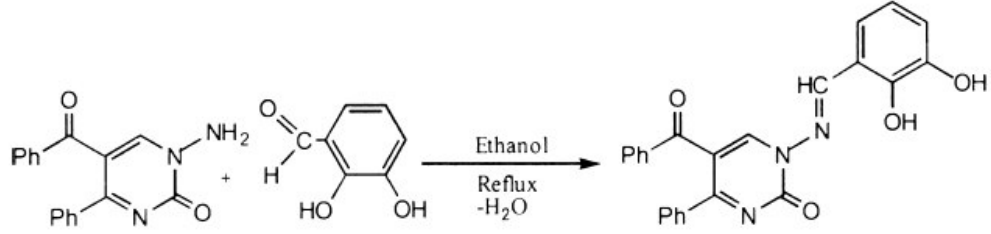


Şekil 2.1 Canpolat ve Kaya' nın sentezlemiş olduğu Schiff bazı ligantı

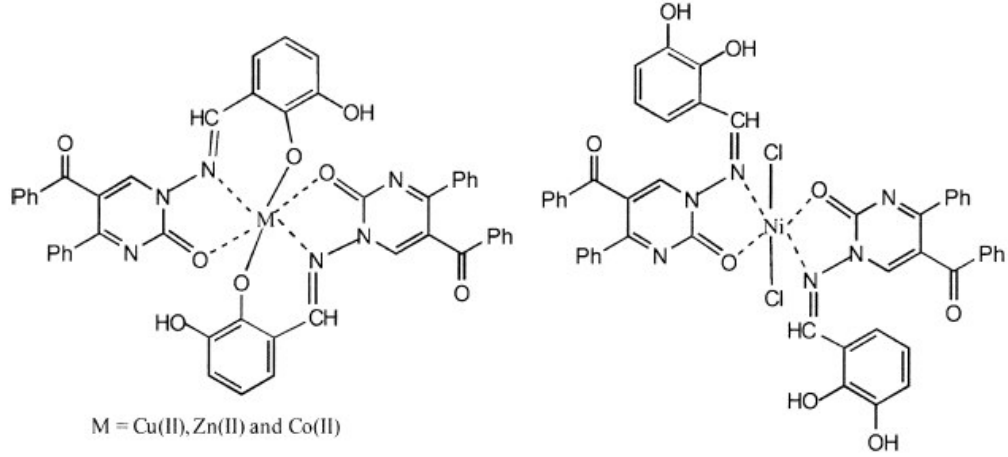


Şekil 2.2 Canpolat ve Kaya' nın sentezlemiş olduğu kompleksler

Sönmez ve arkadaşlarının 2003 yılında yapmış oldukları çalışmada, 1-amino-5-benzil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on ile 3-hidroksisalisilik aldehit' in etanol ortamında reaksiyonu sonucunda yapısı Şekil 2.3' te görülen schiff bazı ligandı sentezlenmiştir. Sentezlemiş oldukları komplekslerin yapıları Şekil 2.4' te görülmektedir (Sönmez ve ark. 2003).

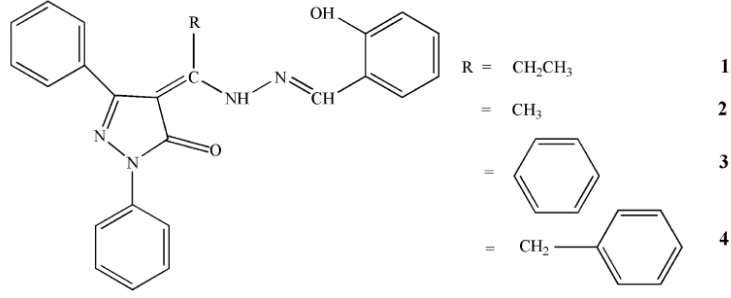


Şekil 2.3 Sönmez ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu Schiff bazı ligandı



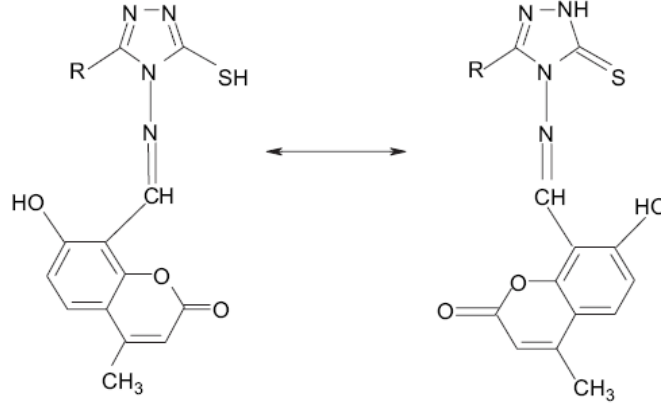
Şekil 2.4 Sönmez ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu kompleksler

Juanjuan Lu ve arkadaşlarının 2008 yılında yapmış oldukları çalışmada, 4-acyl pyrazolone türevleri ve Zn kompleksleri sentezlenmiştir. Ligantın yapısı X-ışını difraksiyonu yöntemiyle aydınlatılıp ligantın ve komplekslerin fluoresans özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.5), (Lu ve ark. 2008).

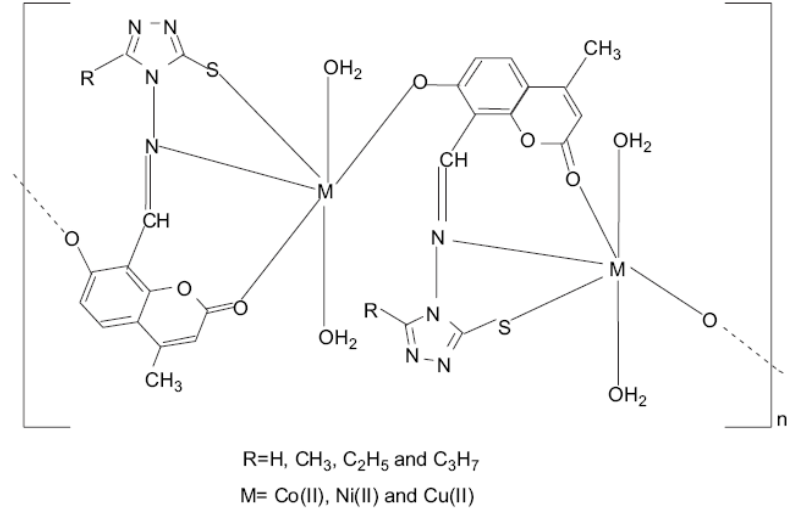


Şekil 2.5 Juanjuan Lu ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu Schiff bazı ligantları

Bagihalli ve arkadaşlarının 2008 yılında yapmış oldukları çalışmada, 1,2,4-triazole schiff bazı ligantı ve bu ligantın Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Yapıları Şekil 2.6 ve Şekil 2.7' de görülen ligant ve komplekslerin UV-Visble ve IR çalışmalarının yanında ESR ve fluoresans özellikleri de çalışılmıştır. Aynı zamanda ligantın ve komplekslerinin antibakteriyel ve antifungal çalışmaları yapılmış ve cytotoksik etkisi incelenmiştir (Bagihalli ve ark. 2008).



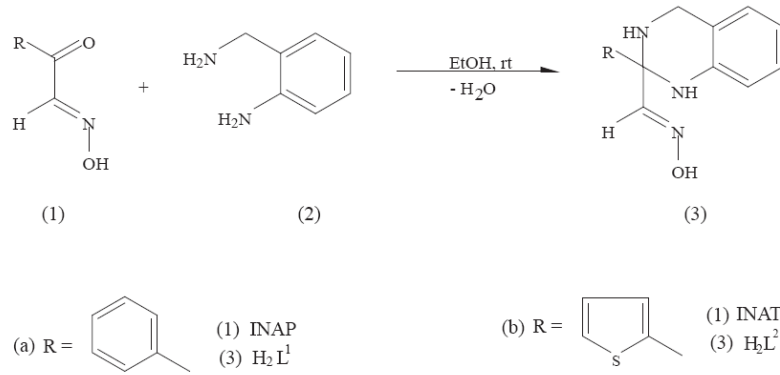
Şekil 2.6 Bagihalli ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu Schiff bazı ligantının tautomerik formu



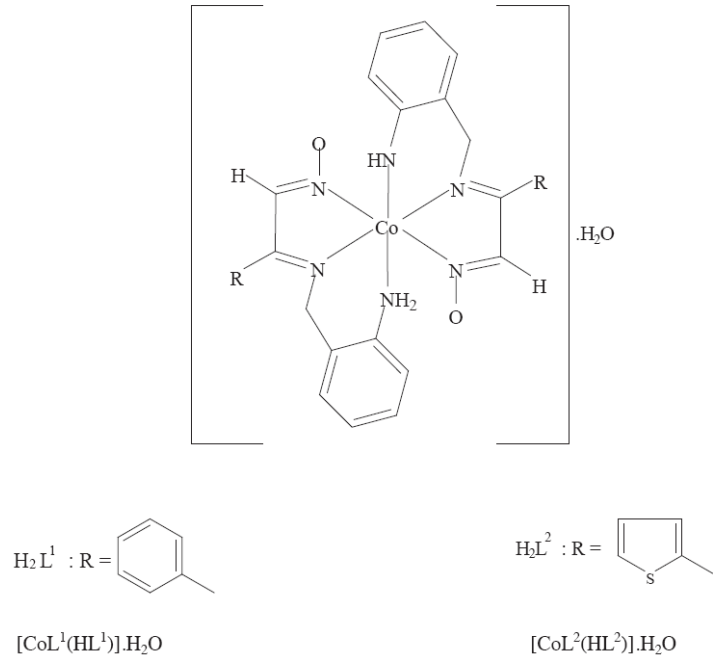
Şekil 2.7 Bağihalli ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu kompleksler

2.2. İminooksim Ligantları ve Komplekslerinin Elde Edilmesi

Mutlu ve İrez' in 2008 yılında yapmış olduğu çalışmada, izonitrosoasetofenon ve 2-hidroksilimino-1-(2-tienil)etan-1-on ile 2-aminobenzil amin'in reaksiyonu sonucunda iki farklı iminooksim ligantı ve bu ligantların Co(III) kompleksleri sentezlenmiştir. Ligantların ve komplekslerin yapıları Şekil 2.8 ve Şekil 2.9' da gösterilmektedir (Mutlu ve İrez 2008).

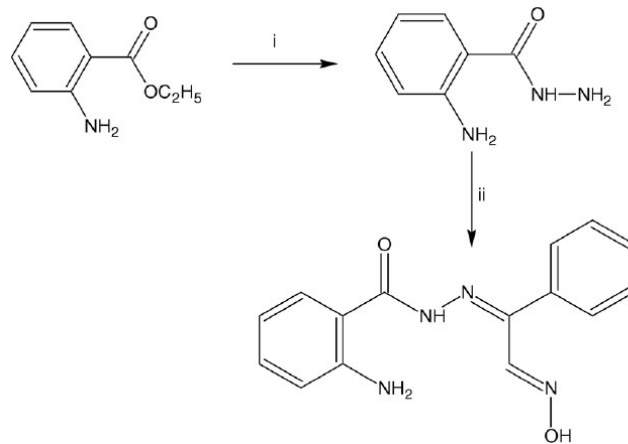


Şekil 2.8 Mutlu ve İrez'in sentezlemiş olduğu iminooksim ligantı

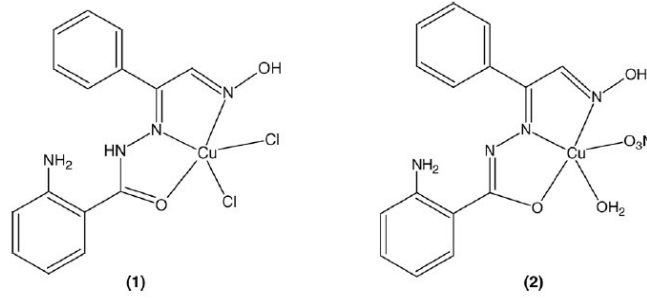


Şekil 2.9 Mutlu ve İrez'in sentezlemiş olduğu Co(III) kompleksleri

Güp ve Giziroğlu' nun 2006 yılında yapmış olduğu çalışmada, Antronoilhidrazin ve izonitrosoasetofenon' un reaksiyonu sonucunda, yapısı Şekil 2.10' da görülen Schiff bazını ve bu ligantın Cu(II) iyonları ile oluşturduğu kompleksin önerilen yapısı Şekil 2.11' de gösterilen kompleksini sentezlemişlerdir (Güp ve Giziroğlu 2006).

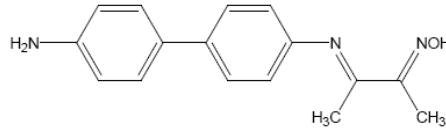


Şekil 2.10 Güp ve Giziroğlu' nun sentezlemiş olduğu iminooxim ligantı

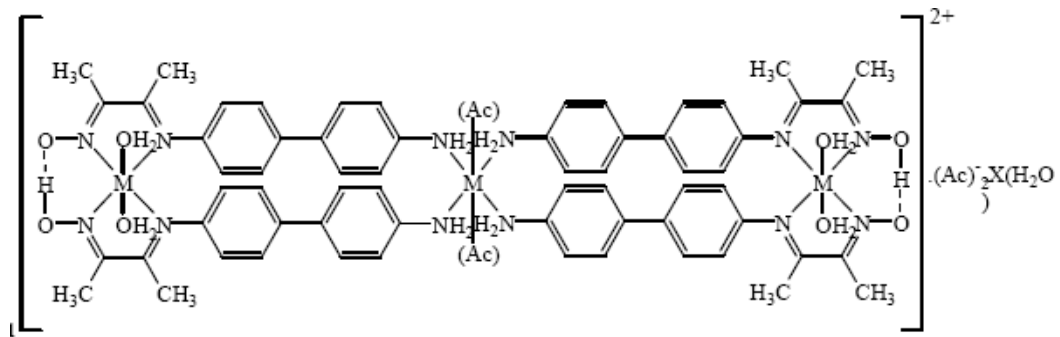


Şekil 2.11 Güp ve Giziroğlu' nun sentezlemiş olduğu Cu(II) komplekslerinin önerilen yapıları

Kaya ve arkadaşlarının 2004 yılında yapmış olduğu çalışmada, 4,4'-diaminobifenil ile diasetilmonoksim' in reaksiyonu sonucunda 3-[(4'-aminobifenil-4-il)imino]bütan-2-on oksim ligantı sentezlenmiş ve bu ligantın Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonları ile etanol/metanol ortamında 4:3 oranında çalışılarak kompleksleri hazırlanmıştır. Şekil 2.12 ve Şekil 2.13' te görülen ligant ve kompleksin yapıları UV-Vis., IR, ¹H-NMR, ¹³CNMR, elementel analiz ve manyetik duyarlılık teknikleri ile karakterize edilmiştir (Kaya ve ark. 2004).



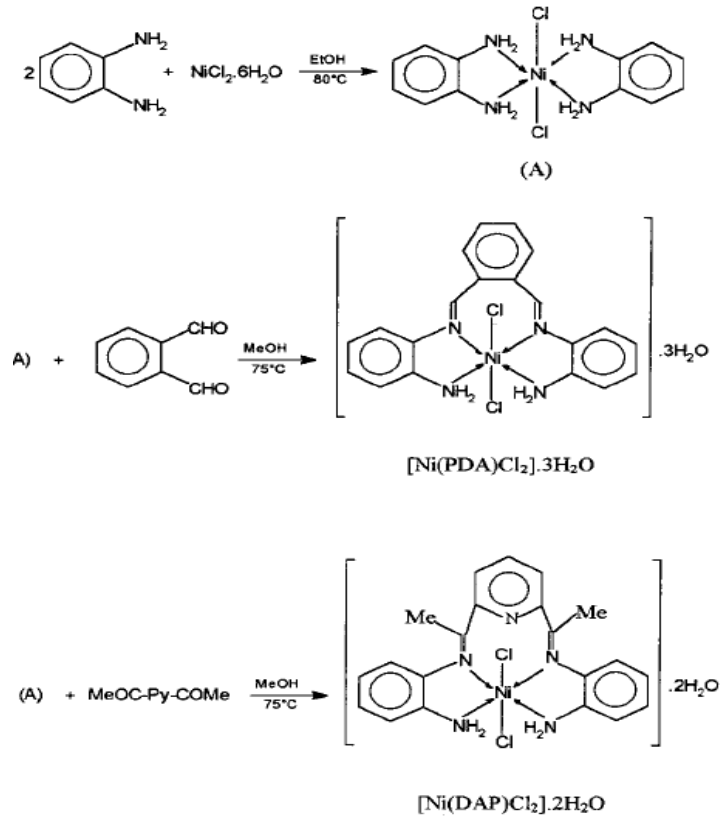
Şekil 2.12 Kaya ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu imino-oksime ligantı



(M: Co(II) için X= 0; Ni(II) için X= 8; Cu(II) için X= 2 ve Cd(II) için X= 10)

Şekil 2.13 Kaya ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu kompleksler

Çolak ve arkadaşlarının 2000 yılında yapmış oldukları çalışmada, Nikel iyonlarının template etki göstermesi ile makrosiklik iminooksim kompleksleri elde edilmiştir. Yapılan çalışmada ilk önce nikelin o-fenilendiamin ile kompleksi elde edilmiş, daha sonra bu kompleks ile 2,6-diasetilpiridin ve siyonejen-di-N-oksitin reaksiyonu sonucunda yapıları Şekil 2.14’ de görülen iki farklı iminooksimin nikel kompleksleri elde edilmiştir (Çolak ve ark. 2000).

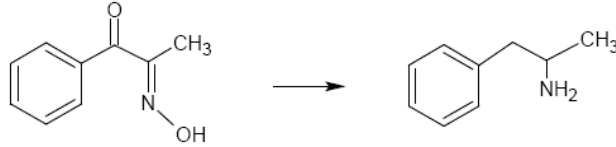


Şekil 2.14 Çolak ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu iminooksim kompleksler

2.3. Oksimlerin İndirgenmesi İle Aminlerin Elde Edilmesi

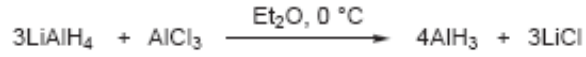
Pappas ve Gancher’ in 1969 yılında yapmış oldukları çalışmada asetofenon oksimin Pd katalizörü eşliğinde indirgenmesi sonucunda %48 verim ile 1-feniletan amin elde edilmiştir (Pappas ve Gancher 1969).

Amfetamin ve metamfetamin elde edilmesinde, 1989 yılında Andrew Allen ve Thomas S. Cantell' in yayınlamış oldukları makaleye göre amfetamin ve metamfetamin, α -karbonil oksim'in, Pd (K. Kidler ve ark. 1949) ve Ni (P. L. Cook ve ark. 1963, V. Evdokimoff ve ark. 1952) katalizörleri eşliğinde hidrojenlenerek ve Na/Hg (D. H. Hey ve ark. 1930) eşliğinde indirgenmesi ile elde edilmiştir (Allen ve Cantell 1989).



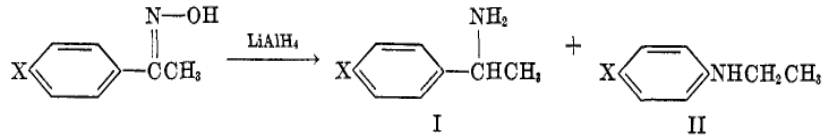
Şekil 2.15 Amfetaminin indirgenme şeması

Lopintin' in 2005 yılında yapmış olduğu çalışmada, Oksimler, LiAlH_4 , Lityum alüminyum hidrürden daha yumuşak bir indirgen olan AlH_3 , Alüminyum Hidrür ile de indirgenmiştir (Lopintin 2005).



Şekil 2.16 Alüminyum hidrürün elde edilmesi

Lyle ve Troscianiec' in 1955 yılında yapmış olduğu çalışmada, p-sübstitue asetofenon oksimin dietil eter ortamında, LiAlH_4 eşliğinde indirgenmesi sonucu, beklenildiği gibi yüksek derecede primer amin ve aynı zamanda Beckmann çevrilmesi sonucu çok düşük derecede seconder amin elde edilmiştir (Lyle ve Troscianiec 1955).



Şekil 2.17 p-Sübstitue asetofenon oksimin LiAlH_4 eşliğinde indirgenmesi

Suter ve Moffett' in 1933 yılında yapmış olduğu çalışmada, heptaldoksim metalik sodyum ve n-butil alkol eşliğinde heptilamin' e indirgenmiştir (Suter ve Moffett 1933).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Ligantların ve komplekslerin sentezinde; Sodyum metali (Merck), Bütil nitrit (Merck), Asetofenon (Merck), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Riedel), ZnCl_2 (Riedel), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Riedel), Etil asetat (Merck), Etanol (Merck), Metanol (Merck), Dietil eter (Merck), Sülfürik asit (Merck), Kloroform (Merck), N,N Dimetilformamid (DMF) (Merck), Dimetil sülfoksit (DMSO) (Merck), Sodyum hidroksit (Merck) kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

1. Ligantların ve komplekslerin UV-Visible spektrumları Shimadzu UV 2100 spektrometresi ile çözücü olarak kloroform kullanılarak alındı.
2. Infrared (IR) spektrumları Thermo Nicolet 6700 FT-IR spektrometresiyle 4000-400 cm^{-1} aralığında KBr ile disk yapılarak ve ATR tekniği kullanılarak kaydedildi.
3. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Varian Mercury Plus 400 MHz spektrometresiyle, çözücü olarak DMSO- d_6 ve iç standart olarak TMS kullanılarak alındı.
4. Tartım işlemleri Gec Avery marka, 0.0001 g duyarlıklı terazide yapıldı.
5. Manyetik ölçümler MK1 model SHERWOOD SCIENTIFIC manyetik duyarlık terazisiyle (Gouy yöntemine göre) yapıldı. Manyetik duyarlık terazisinde numuneler homojen olarak 2,0 cm yükseklikte terazinin özel tüpüne doldurularak $T = 297 \text{ K}$ 'de ölçümler yapıldı. Manyetik momentler Bohr Manyetonu (BM) cinsinden eşitlik 3.1 ile hesaplandı.

$$X_g = \frac{C_{ter} \cdot l \cdot (R - R_0)}{10^9 \cdot m} \quad (3.1)$$

- X_g : gram duyarlık (cm^3/g)
 l : numunenin yüksekliği (cm)
 m : numunenin ağırlığı (g)
 R_o : boş tüp için okunan değer
 R : numune doldurulduktan sonra okunan değer
 C_{ter} : terazinin kalibrasyon sabiti ($C= 0,924$)

$$X_m = X_g \cdot M \quad (3.2)$$

- X_M : molar duyarlık (cm^3/mol)
 M_A : numunenin molekül ağırlığı
 T : mutlak sıcaklık (K)
 μ : manyetik moment (BM)

$$\mu = 2,828 \cdot \sqrt{X_m \cdot T} \quad (3.3)$$

Spin manyetik momentlerin teorik değerleri ise eşitlik 3.4 ile hesaplandı.

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} \quad (n: \text{tek elektron sayısı}) \quad (3.4)$$

Manyetik moment ölçüm verileri ve hesaplanan değerler Tablo 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Elde edilen komplekslerin manyetik moment ölçüm verileri ve hesaplamaları

Kompleks	$l(\text{cm})$	R_o	R	$m(\text{g})$	$X_g(\text{cm}^3/\text{g})$	$M_A(\text{g/mol})$	$X_M(\text{cm}^3/\text{mol})$	$M(\text{B.M})$
$\text{NiHCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.4	-36	181	0.0412	$7.52\text{E}10^{-6}$	418	$3.15\text{E}10^{-3}$	2.73
$(\text{Co}(\text{L})_2\text{Cl})_n$	1.5	-36	-33	0.0503	$8.99\text{E}10^{-8}$	596.5	$5.44\text{E}10^{-5}$	0.36
CuLClH_2O	1.6	-35	74	0.0550	$3.22\text{E}10^{-6}$	368	$1.19\text{E}10^{-3}$	1.68
$\text{NiHL}'\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.6	-36	143	0.0404	$7.20\text{E}10^{-6}$	379.5	$2.73\text{E}10^{-3}$	2.55
$\text{CoHL}'\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.5	-37	337	0.0381	$1.50\text{E}10^{-5}$	379.5	$5.68\text{E}10^{-3}$	3.67
$\text{Cu}_2(\text{HL}')_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.6	-37	-14	0.0499	$7.49\text{E}10^{-6}$	732	$5.48\text{E}10^{-4}$	1.14

6. Erime noktalarının tayininde Büchi Melting Point B-540 erime noktası cihazı kullanıldı.

7. Sentezlenen bileşiklerin elementel analizleri (C, H ve N analizleri) ve kütle spektrumları TÜBİTAK Bursa Araştırma Merkezi’nde yaptırıldı.

8. Termogravimetrik analiz (TGA ve DTA) çalışmalarında TA Instruments SDT Q600 termik analiz cihazı kullanıldı. Çalışmalar azot atmosferinde, 10 °C/dk ısıtma hızında, referans olarak Al₂O₃ ve 5-10 mg numune kullanılarak yapıldı.
- 9- Ligant ve komplekslerin iletkenlik ölçümleri WTW model inoLab 730 kondüktimetri cihazı ile 10⁻³ M metanol çözeltisi içerisinde alındı.
10. pH ölçümleri Ino Lab. pH Ion Level 2 pH metre ile ölçüldü.
11. Floresans spektrumları Varian Cary Eclipse floresans spektrometresi ile alındı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Asetofenon Oksim Sentezi

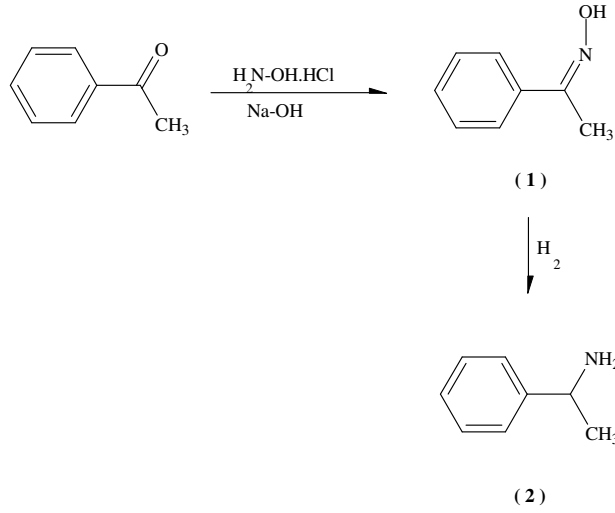
100 mmol (6.95 g) hidroksilamin hidroklorür 200 mL suda ve iki boyunlu bir balonda çözüldü. Üzerine 100 mmol (12.00 g) asetofenon ilave edildi. Başka bir beherde 110 mmol (4.40 g) sodyum hidroksit 50 mL su içerisinde çözüldü. Sodyum hidroksit çözeltisi damlatma hunisine alınarak, 37 °C' de ve sürekli karıştırılarak 20-30 dakika içerisinde balona ilave edildi. Çözelti 70-80 °C sabit sıcaklıkta 5 saat karıştırıldıktan sonra buz banyosunda 0 °C' ye soğutularak beyaz renkli asetofenon oksim kristalleri oluşumu sağlandı. Kristaller süzülerek alındı ve etanol-su karışımında yeniden kristallendirildi.

3.2.2. Asetofenon Oksimin İndirgenmesi

Reaksiyon, 250 mL iki boyunlu bir balonda, geri soğutucu altında ve su banyosu içerisinde gerçekleştirildi. Balon içerisinde, 40 mmol (5.40 g) asetofenon oksim 75 mL mutlak etil alkolde çözüldü. Balonun bir boynuna geri soğutucu bağlandı, ikinci boynu ise kapatılarak su banyosu içerisinde, 75 °C sıcaklığa getirildi. 0,4 mol (9.20 g) sodyum metali ufak parçalar halinde kesilerek 15 dakika içerisinde, balonun içerisindeki asetofenon oksim çözeltisine ilave edildi. Yaklaşık bir buçuk saat, sodyum metalleri çözüne kadar reaksiyon geri soğutucu altında karıştırıldı. Tepkime TLC tekniği ile takip edildi. Reaksiyon balonun içerisine 150 mL soğuk su ilavesi ile sonlandırıldı. Çözelti 0 °C' de yaklaşık 20 mL derişik HCl ilavesi ile asidik yapıldı. Çözelti destile

edilerek ortamdan etil alkol uzaklaştırıldı. Geriye kalan sulu çözelti 50 mL dietileter ile 3 defa ekstrakte edilerek reaksiyona girmeden ortamda kalan asetofenon oksim uzaklaştırıldı. Elde edilen aminin hidroklorür tuzu, soğuk ortamda % 20' lik NaOH çözeltisi ile bazik yapılarak aminin serbest kalması sağlandı. Çözelti 50 mL dietileter ile üç defa ekstrakte edildikten sonra eter evaporatörü ile uzaklaştırılarak saf amin sıvı olarak elde edildi.

Şekil 3.1 Asetofenon oksimin indirgenmesi

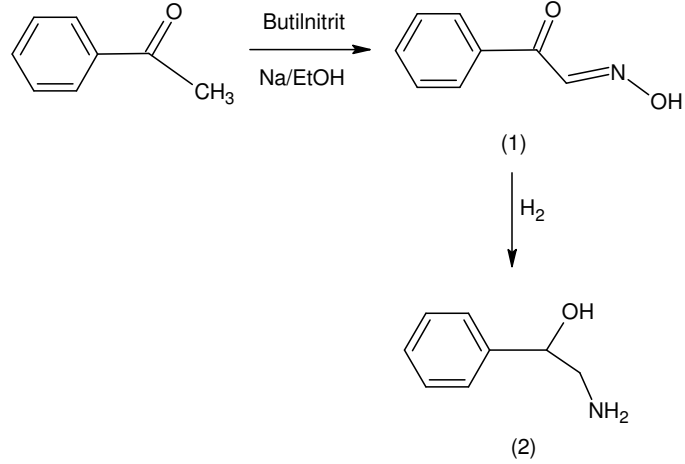


3.2.3. İzonitrozoasetofenon Sentezi

88 mmol (2.03 g) sodyum metali 100 mL mutlak etil alkolde çözüldü. Üzerine sıcaklık $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak 88 mmol (8.24 g) butilnitrit damla damla 20-30 dakikada ilave edildi. Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam edildikten sonra, üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 77 mmol (9.24 g) asetofenon 20-30 dakika içerisinde ilave edildi. Karışım 15 dakika soğuk su banyosunda ve yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı-kırmızı kristaller süzüldü, eterle birkaç sefer yıkandıktan sonra asgari miktarda suda çözüldü. Çözelti asetik asit ile asitlendirildikten sonra oluşan sarı izonitrozoasetofenon kristalleri süzüldü, birkaç defa soğuk su ile yıkandıktan sonra 1:1 etanol:su karışımında yeniden kristallendirildi.

3.2.4. İzonitrozoasetofenonun İndirgenmesi

Reaksiyon, 250 mL iki boyunlu bir balonda, geri soğutucu altında su banyosu içerisinde gerçekleştirildi. Balon içerisinde, 40 mmol (1.52 g) LiAlH_4 50 mL mutlak dietileter de çözüldü. Balonun bir boynuna geri soğutucu bağlandı, ikinci boynuna ise damlatma hunisi yerleştirilerek su banyosu içerisinde, $35\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa getirildi. 10 mmol (1.49 g) izonitrozoasetofenon 25 mL mutlak dietileter içerisinde çözümlenerek damlatma hunisine yerleştirildi ve 30 dakika içerisinde damla damla reaksiyon ortamına ilave edildi. Karışım yaklaşık üç saat kadar geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon, balonun içerisine 50 mL soğuk su ilavesi ile sonlandırıldı. Çözelti vakum altında süzülerek oluşan amin, lityum tuzlarından ayrıldı ve süzüntü $0\text{ }^\circ\text{C}$ de derişik HCl ilavesi ile asidik yapıldı (Oluşan aminin hidroklorür tuzu oluşturulması için). Su çözeltisi 50 mL dietileter ile 3 defa ekstrakte edilerek reaksiyona girmeden ortamda kalan izonitrozoasetofenon uzaklaştırıldı. Elde edilen aminin hidroklorür tuzu, soğuk ortamda % 20'lik NaOH çözeltisi ile bazik yapılarak aminin serbest kalması sağlandı. Çözelti 50 mL dietileter ile üç defa ekstrakte edildikten sonra eter evaporatörü ile uzaklaştırılarak saf amin sıvı olarak elde edildi. 1-Feniletanol aminin biraz soğutulması sonucunda katılaştığı (jelimsi) gözlemlendi.



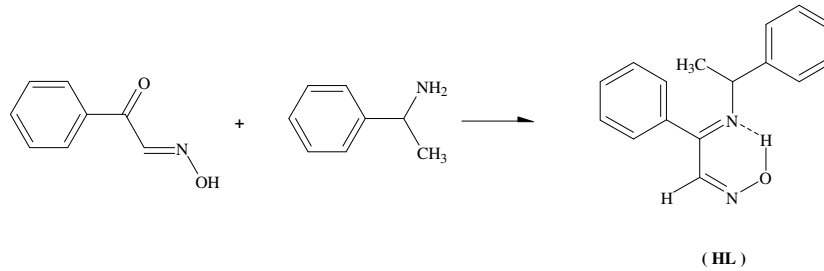
Şekil 3.2 İzonitrozoasetofenonun indirgenmesi

3.2.5. Ligantların Sentezi

3.2.5.1. (2E)-3-aza-1-(hydroxyimino)-2,4-diphenylpent-2-ene (HL) ligantının sentezi

Ligantın sentezi 100 mL iki boyunlu bir balon içerisinde ve oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Balonun birinci boynuna CaCl₂ tüpü, ikinci boynuna ise damlatma hunisi yerleştirildi. Balon içerisinde 5 mmol (0.75 g) izonitrozoasetofenon (İNAF) 10 mL mutlak etil alkol içerisinde çözüldü. Bir beher içerisinde, 5 mmol (0.65 g) 1-feniletan amin 5 mL mutlak etil alkol içerisinde çözüldükten sonra damlatma hunisine alınarak, 20 dakika içerisinde izonitrozoasetofenon çözeltisi üzerine ilave edildi. Çözelti yaklaşık iki buçuk üç saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonlandırıldıktan sonra karanlık bir ortamda bir gün kristallenmeye bırakıldı. Oluşan beyaz kristaller süzülerek soğuk teknik etil alkol ve eter de yıkandıktan sonra CaCl₂ içeren bir desikatörde kurutuldu (0.43 g, verim % 60.1).

Bozunma noktası : 136.5 °C
Kapalı formül : C₁₆H₁₆N₂O
Molekül ağırlığı : 252 g.mol⁻¹

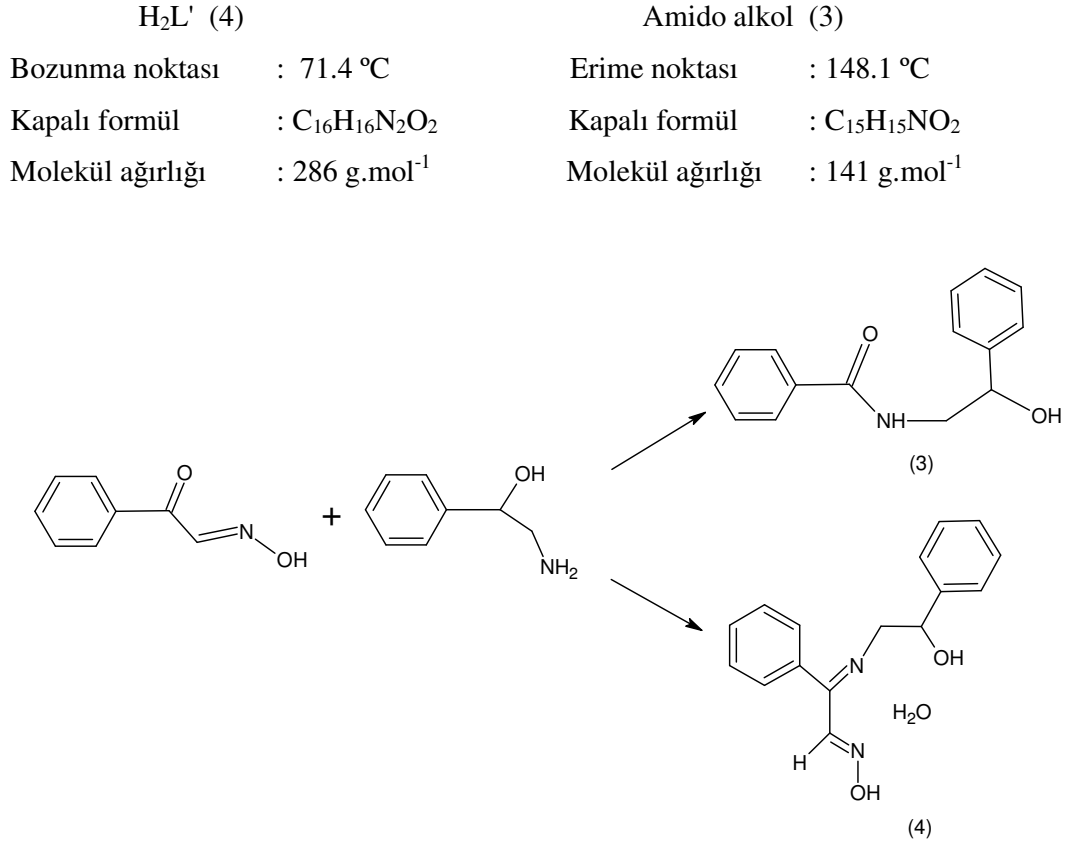


Şekil 3.3 HL Ligantının sentez şeması

3.2.5.2. (3E)-3-aza-5-(hydroxyimino)-1,4-diphenylpent-3-en1-ol (H₂L') ligantının sentezi

Ligantın sentezi 100 mL iki boyunlu bir balon içerisinde ve oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Balonun birinci boynuna CaCl₂ tüpü, ikinci boynuna ise damlatma

hunisi yerleştirildi. Balon içerisinde 10 mmol (1.49 g) izonitrozoasetofenon (İNAF) 15 mL mutlak etil alkol içerisinde çözüldü. Bir beher içerisinde, 10 mmol (1.37 g) 1-feniletanol amin 10 mL mutlak etil alkol içerisinde çözüldükten sonra damlatma hunisine alınarak, 20 dakika içerisinde izonitrozoasetofenon çözeltisi üzerine ilave edildi. Çözelti yaklaşık iki buçuk üç saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonlandırıldıktan sonra buzdolabında bir gece bekletildi ve oluşan sarı, yaprak biçiminde ve mat kristaller (H_2L') süzülerek ayrıldı (1.34 g, verim % 50.0). Süzüntü kuruluğa kadar uçurularak geriye kalan yağimsı kısım, asgari miktarda etanol:su karışımında çözülerek kristallenmeye bırakıldı. Birkaç gün bekletilen çözeltide beyaz baklava dilimli kristaller oluştuğu gözlemlendi (0.13 g, verim % 9.2). Oluşan iminooksim ligandı (H_2L') ve amido alkol (3) kristalleri $CaCl_2$ içeren bir desikatörde kurutuldu.



Şekil 3.4 H_2L' ligantının sentez şeması

3.2.6. Komplekslerin Sentezi

3.2.6.1. HL Ligantının Ni(II), Co(III), Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezi

Ligantın Ni(II), Co(III), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin sentezinde, 1 mmol (Co(III) kompleksi sentezinde 2 mmol) ligant 30 mL mutlak etil alkol içerisinde çözüldü ve üzerine 1 mmol metal tuzlarının [$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve ZnCl_2] 20 mL mutlak etil alkol içerisindeki çözeltisi ilave edildi. Co(III) ve Cu(II) komplekslerinin oluşumu esnasında 3.5-4.0 civarına düşen pH, % 1' lik sodyum hidroksit çözeltisi ile 5.5-6.0 civarına yükseltildi. Reaksiyon 3 saat karıştırılarak komplekslerin oluşumu tamamlandıktan sonra süzülde, soğuk su ve etil alkolde yıkandıktan sonra CaCl_2 içeren bir desikatörde kurutuldu.

3.2.6.2. H₂L' Ligantının Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezi

Ligantın Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin sentezinde, 1 mmol ligant 30 mL mutlak etil alkol içerisinde çözüldü ve üzerine 1 mmol metal tuzlarının [$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] 20 mL mutlak etil alkol içerisindeki çözeltisi ilave edildi, 15 dakika karıştırılan çözeltilerin, 3.5-4.0 civarına düşen pH' ları % 1' lik sodyum hidroksit çözeltisi ile (Zn(II) kompleksi hariç) 5.5-6.0 civarına ayarlandı. Reaksiyon 3 saat karıştırılarak komplekslerin oluşumu tamamlandıktan sonra süzülde, soğuk su ve etil alkolde yıkandıktan sonra CaCl_2 içeren bir desikatörde kurutuldu.

Elde edilen ligant ve komplekslerin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.13' te verilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. HL Ligantı ve Ni(II), Co(III), Cu(II) ve Zn(II) Kompleksleri

4.1.1. Sentez ve Bazı Fiziksel Bulguların Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmada ligantın sentezinde, bir karboniloksim olan izonitrozoasetofenon ile 1-feniletan amin reaksiyonu sonucunda HL ligantı elde edilmiştir. Ligant % 60.7 verimle sentezlenmiştir. Beyaz kristallere sahip olup 136 °C’ de erimektedir. HL ligantının bazı metal tuzları ile reaksiyonu sonucunda da % 61.7-84.7 verim aralığında kompleksler elde edilmiştir. Co(III) kompleksinin sentezinde, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılırken, reaksiyon sırasında havanın oksidasyonu ile Co(II) iyonları Co(III) iyonlarına yükseltgenerek Co(III) kompleksi elde edilmiştir (Adkhis ve ark. 2003). HL ligantı ve komplekslerinin renk, erime noktası, verim ve molekül ağırlığı gibi bazı fiziksel özellikleri Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Çizelge 4.1 HL ligantının ve komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri

Bileşikler	Renk	Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	Verim (%)	Molekül Ağırlığı (gmol^{-1})
HL	Beyaz	136.5	60.7	252
$\text{NiHLCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Yeşil	>300*	84.7	418
$(\text{Co(L)}_2\text{Cl})_n$	Kavuniçi	193.2*	79.8	695.5
CuLClH_2O	Yeşil	121.8*	61.7	368
ZnHLCl_2	Sarı	155.6*	72.7	388.5

*Bozunma sıcaklığı

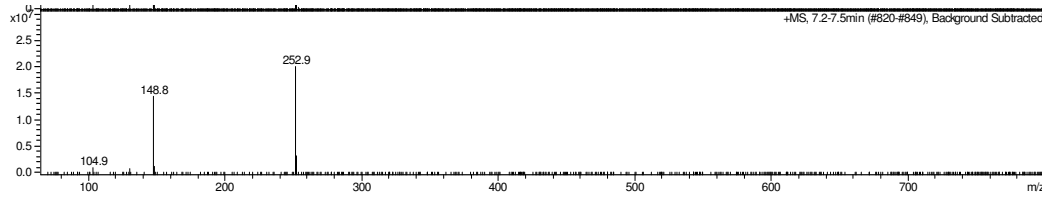
Ligantın ve komplekslerinin çözünürlükleri Çizelge 4.2’ de verilmiştir.

Çizelge 4.2 HL ligantının ve komplekslerinin çözünürlükleri

Bileşikler	H ₂ O	Etanol	Metanol	Kloroform	DMSO	Aseton	Eter	CCl ₄	Benzen
HL	-	+	+	+	+	+	-	-	-
NiHClCl ₂ .2H ₂ O	-	+	+	+	+	+	-	-	-
(Co(L) ₂ Cl) _n	-	+	+	+	+	+	-	-	-
CuLClH ₂ O	-	+	+	+	+	+	-	-	-
ZnHClCl ₂	-	+	+	+	+	+	-	-	-

4.1.2. HL Ligantının Kütle Spektrum Sonucunun Değerlendirilmesi

HL ligantının kütle spektrum sonucu, ligantın molekül ağırlığının belirlenmesinde ve yapının oluştuğunun ispatlanmasında önemli rol oynamıştır. HL ligantının kütle spektrumu Şekil 4.1’ de görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi m/z iyon piki 252 de gözlenmektedir. Bu sonuç ligantın molekül ağırlığının 252 a.k.b. olduğunu göstermektedir.



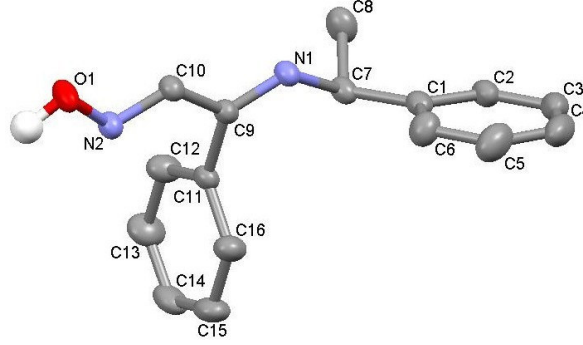
Şekil 4.1 HL ligantının kütle spektrumu

4.1.3. HL Ligantının X-Işımları Tek Kristal Yapı Analiz Sonucunun Değerlendirilmesi

HL ligantının kristal yapısı Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Ligant ile ilgili kristal verileri Çizelge 4.3’ te, geometrik parametreleri ve dihedral açıları Çizelge 4.4’ te, hidrojen bağı uzunlukları ve açıları ise Çizelge 4.5’ de verilmiştir.

Şekil 4.2’ den de görülebileceği gibi ligantın oksim hidrojeni ile imin azotu arasında molekül içi (O1-H1...N1) hidrojen bağı tespit edilmiştir. O1-H1...N1 hidrojen bağında O1-H1 bağı uzunluğu 0.89(2) Å, H1...N1 hidrojen bağı uzunluğu 1.87(2) Å ve O1-H1...N1 bağı açısı ise 173.1° (19) olarak belirlenmiştir.

Molekülün C9-C10-N2-O1 atomları referans alındığında ve hidrojen bağı da göz önünde bulundurulduğunda molekülün Z-izomer yapısında olduğu belirlenmiştir. Molekülün kristal yapısına ve kristal verilerine bakıldığında moleküller arası hidrojen bağı oluşturmadığı gözlenmiştir. Atomların birbirine göre oluşturdukları düzlemlerden sapmaları gösteren dihedral açıları çizelge 4.4' te verilmiştir.



Şekil 4.2. HL ligantının kristal yapısı

Çizelge 4.3 HL ligantına ait kristal verileri

Bileşik	HL
Kapalı Formül	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O
Molekül Ağırlığı	252.31
Sıcaklık (K)	293 (2)
Difraktometre	Stoe IPDS-II
Radyasyon/Dalga boyu (Å)	Mo Kα / 0.71073 Å
Kristal Sistemi	Monoklinik
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1417.38(15)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı Z	4
a (Å)	12.3416(7)
b (Å)	9.5990(6)
c (Å)	11.9750(7)
α (°)	90.00
β (°)	92.417(4)
γ (°)	90.00
Yoğunluk (mg m ⁻³)	1.182
θ Aralığı (°)	1.65-26.50
İndis Aralıkları	h= -15 →15 k= -12 →12 l= -14 → 14
Gözlenen Yansıma (I>2σ)	2932
Bağımsız Yansıma	2124
R	0.0577
wR	0.1130
Goof S	1.065
Absorpsiyon Düzeltmesi	Yok
Rafinasyon	F ² ye dayalı tam matriks en küçük kareler

Çizelge 4.4 HL ligantına ait bazı seçilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları

Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)		Dihedral Açılar (°)	
C1–C2	1.385(19)	C1-C2-C3	121.1(19)	C7-C1-C2-C3	-179.1(13)
C2–C3	1.379(3)	C2-C1-C7	120.8(14)	C2-C3-C4-C5	0.6(3)
C3–C4	1.356(3)	C3-C4-C5	119.6(2)	C6-C1-C7-C8	146.3(15)
C1–C6	1.378(2)	C6-C1-C7	121.3(13)	C2-C1-C7-N1	-156.5(11)
O1–H	0.890(2)	C1-C7-C8	114.7(11)	C1-C7-N1-C9	-125.7(13)
C7–C8	1.521(2)	C8-C7-N1	106.6(12)	C8-C7-N1-C9	109.6(14)
C7–N1	1.470(16)	C7-N1-C9	121.1(10)	N1-C9-C10-N2	-179.4(12)
C9–N1	1.280(15)	N1-C9-C10	117.0(10)	N1-C9-C11-C12	-94.8(18)
C9–C10	1.461(17)	C9-C10-N2	118.9(10)	C9-C10-N2-O1	179.8(11)
C10–N2	1.275(15)	C10-N2-O1	111.4(10)	C9-C11-C12-C13	-180.0(15)
C9–C11	1.494(16)	N2-O1-H	104.2(13)	C9-C11-C16-C15	180.0(14)
C11–C12	1.367(2)	C10-C9-C11	117.9(10)	C13-C14-C15-C16	-1.0(3)
C12–C13	1.382(2)	C11-C12-C13	120.5(16)	C11-C9-N1-C7	2.8(2)

Çizelge 4.5 HL ligantının hidrojen bağı uzunlukları ve açıları

V–H...A	V–H (Å)	H...A (Å)	V...A (Å)	<(V–H...A) (°)
O1-H1...N1 ^a	0.89(2)	1.87(2)	2.756(14)	173.1(19)

^a molekül içi

V= Verici, H= Hidrojen, A= Alıcı

4.1.4. Elementel Analiz ve AAS Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Ligantın ve komplekslerinin elementel analiz ve AAS sonuçları Çizelge 4.6' da verilmiştir. Elementel analiz ve AAS sonuçlarına göre sentezlenen komplekslerden Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin 1:1 metal:ligant oranında, Co(III) kompleksinin ise 1:2 metal:ligant oranında oluştuğu söylenebilir. Ligant ve komplekslerinin elementel analiz ve AAS sonuçları incelendiğinde teorik ve deneysel sonuçların uyum içinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.6 HL ligantının ve komplekslerinin elementel analiz ve AAS sonuçları

Bileşikler	Elementel Analiz, (%) Bulunan/(Hes.)			
	C	H	N	M
HL	75.88 (76.19)	6.13 (6.35)	11.06 (11.11)	—
NiHLCI ₂ .2H ₂ O	46.07 (45.93)	4.52 (4.78)	6.71 (6.70)	13.88 (14.11)
(Co(L) ₂ Cl) _n	63.03 (62.49)	4.95 (5.21)	9.13 (9.11)	8.98 (9.60)
CuLCIH ₂ O	52.14 (52.17)	4.49 (4.62)	7.54 (7.61)	18.12 (17.26)
ZnHLCI ₂	49.65 (49.42)	4.06 (4.12)	7.08 (7.21)	16.49 (16.86)

4.1.5. IR Spektrum Sonuçlarının Değerlendirilmesi

IR bölgesi, elektromanyetik spektrumunun görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında yer alır. Bu bölge yaklaşık 12800 cm⁻¹'den başlayarak 10 cm⁻¹'e kadar uzanır. IR bölgesi yakın IR, IR ve uzak IR olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Uygulamaların büyük çoğunluğu 4000 cm⁻¹ ile 400 cm⁻¹ arasındaki bölgelerde yapılmaktadır.

IR spektrofotometresi organik bileşiklerin tanınmasında kullanılır. Optik izomerler hariç hiçbir bileşiğin IR spektrumları birbirinin eşdeğeri değildir.

Bu çalışmada sentezlenen ligant ve mononükleer komplekslerin IR spektrumları KBr peletleri hazırlanarak alınmıştır.

HL ligantı ve komplekslerinin IR spektrum verileri Çizelge 4.7' de özetlenmiştir.

Ligantın KBr' de alınan IR spektrumuna bakıldığında, oksim grubunun O-H gerilme titreşiminin 3244 cm⁻¹ de, imin ve oksim grubuna ait C=N gerilme titreşimlerinin sırası ile 1612 cm⁻¹ ve 1597 cm⁻¹ de, aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerinin sırası ile 3026 cm⁻¹ ve 2973 cm⁻¹ de ve N-O gerilme titreşiminin 998 cm⁻¹ de olduğu görülmektedir. Ligantın IR spektrumunda, İNAF bileşiğine ait 1678 cm⁻¹ deki C=O pikine rastlanmaması ve 1-feniletan amin bileşiğindeki 3365 cm⁻¹ ve

3289 cm^{-1} de gözlenen NH_2 piklerinin görülmemesi ligantın oluşumunu desteklemektedir (Karipçin ve ark. 2006).

Çizelge 4.7 HL ligantı ve komplekslerinin IR spektrum değerleri (cm^{-1})

Bileşikler	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{OH}_2)$	$\nu(\text{CH})_{\text{arom}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{aliph}}$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{NO})$
İNAF	-	3272br	-	3011m	2894m	1678s	1599s	985s
1-fenil etanamin	3365s, 3289m	-	-	3027w	2925w	-	-	-
HL	-	3244s,br	-	3026w	2973w	-	1612s	998s
$\text{NiHLCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	3542br	3401br	3056w	2917w	-	1597s	1000m
$(\text{Co}(\text{L})_2\text{Cl})_n$	-	-	-	3048w	2921w	-	1598m	1063m
CuLClH_2O	-	-	3411br	3059m	2933 w	-	1594s	1049w
ZnHLCl_2	-	3539br	-	3055w	2925w	-	1611m	999m

s: güçlü, m: orta şiddette, w: zayıf ve br: yayvan

Komplekslerin KBr' de alınan IR spektrumlarına bakıldığında ise, imin ve oksim grubuna ait $\text{C}=\text{N}$ gerilme titreşimlerinin $1611\text{-}1542 \text{ cm}^{-1}$ arasında değiştiği ve bu titreşim bantlarının ligantın imin ve oksim grubuna ait $\text{C}=\text{N}$ gerilme titreşimlerine göre daha zayıf alana kaydığı görülmektedir. Bu da ligantın metallere imin ve oksim azotundan bağlandığını göstermektedir. Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinde 3542 cm^{-1} ve 3539 cm^{-1} de görünen piklerin oksimin serbest O-H grubuna ait olduğu söylenebilir. Aynı zamanda bu piklerin ligantta gözlenen değerden daha kuvvetli alana kayması molekül içi hidrojen bağının ortadan kalktığını ve O-H grubunun serbest hale geçtiğini göstermektedir. Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin IR spektrumlarında $3401\text{-}3452 \text{ cm}^{-1}$ de görünen yayvan pikler ise komplekslerin yapılarında su molekülünün bulunduğunu göstermektedir. Bu sonucu elementel analiz ve termik analiz çalışmalarında desteklemektedir. Komplekslere ait N-O gerilme titreşimleri $999\text{-}1063 \text{ cm}^{-1}$ arasında görülmektedir. Komplekslerin N-O gerilme titreşimlerinde meydana gelen kayma oksim azot atomunun da kompleksleşmeye katıldığının bir göstergesidir. Co(III) ve Cu(II) komplekslerine ait N-O gerilme titreşimlerinin, Ni(II) ve Zn(II) komplekslere ait N-O

gerilme titreşimlerinden daha kuvvetli alana kayması oksim gruplarının kompleksleşme sonucunda protonunu kaybettiğini göstermektedir (Karıpçin ve ark. 2006, Gangadharmath ve ark. 2002, Karataş ve Uçan 1998, Coşkun ve Karataş 2004, Karipçin ve ark. 2002).

4.1.6. NMR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

1-Feniletan amin, HL ligantının, Co(III) ve Zn(II) komplekslerinin $^1\text{H-NMR}$ verileri Çizelge 4.8' de ve $^{13}\text{C-NMR}$ verileri de Çizelge 4.9' da verilmiştir. Bütün spektrumlar kloroform veya DMSO- d_6 içerisinde alınmıştır.

Çizelge 4.8 1-Fenil etanamin, HL ligantı, Co(III) ve Zn(II) komplekslerinin $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri (δ ,ppm)

Bileşikler	O-H	C-H _{alde}	C-H _{ar}	C-H _{aliph}	CH ₃	N-H
1-f.etan amin	-	-	7.08-7.12 (m,5H)	4.08 (m,1H)	1.38 (d,3H)	2.00(s,2H)
HL	Gözlenmedi	8.03 (s,1H)	7.08-7.62(m,10H)	4.59 (m,1H)	1.44 (d,3H)	-
(Co(L) ₂ Cl) _n	-	8.39 (s,2H)	7.10-7.79(m,20H)	5.05 (m,2H)	1.90 (d,6H)	-
ZnHLCI ₂	11.78 (s,1H)	8.03 (s,1H)	7.10-7.66(m,10H)	4.69 (m,1H)	1.34 (d,3H)	-

Çizelge 4.9 1-Fenil etanamin ve HL ligantının $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma değerleri (δ ,ppm)

Gruplar	1-feniletan amin	HL	ZnHLCI ₂	(Co(L) ₂ Cl) _n
R $\underline{\text{C}}=\text{NR}'$	—	162.8	164.3	166.1
H- $\underline{\text{C}}=\text{NOH}$	—	154.6	152.6	150.7
Ph($\underline{\text{C}}-\text{H}$)	126.8-143.5	126.0-144.6	126.8-145.1	127.4-144.8
$\underline{\text{C}}-\text{H}$	51.3	61.1	60.7	56.5
$\underline{\text{C}}\text{H}_3$	24.3	24.3	24.6	19.0

Oksimlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları ile ilgili en spesifik pik 10-13 ppm arasında tekli pik olarak görünen O-H pikidir. Ligantın kloroform içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, gözlenmesi beklenen bu spesifik pik gözlenememiştir. Bu pikin gözlenememe sebebinin, ligantın çok kuvvetli molekül içi hidrojen bağları yapmasından dolayı veya su pikinin oksimin O-H pikini altına alarak gölgelemesinden dolayı olduğu düşünülmektedir. Ligantın aldehit protonu, 8.03 ppm değerinde tekli pik olarak, metil

grubuna ait protonlar ise 1.44 ppm değerinde ve alifatik C-H grubu ise 4.59 ppm değerinde kimyasal kayma göstermişlerdir (Al-Shihri 2004, Canpolat ve Kaya 2004).

Komplekslerin DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında, ligantta gözlenemeyen oksim O-H piki, Zn(II) kompleksinde 11.78 ppm kimyasal kayma değerinde kendini göstermiştir. Bu pikin, ligantta gözlenmeyip, Zn(II) kompleksinde gözlenmesini ligantta meydana gelen kuvvetli molekül içi hidrojen bağlarının ortadan kalkarak oksim O-H' ın serbest hale geçmesi ile açıklayabiliriz. Oksim O-H piki Co(III) kompleksinde gözlenmemiştir. Bu pikin gözlenmemesi, kompleksleşme sonunda ligantın oksim protonunu kaybettiğini göstermektedir (Canpolat ve Kaya 2004).

Ligantın kloroform içerisinde alınan ¹³C-NMR spektrumuna bakıldığında, imin ve oksim gruplarına ait karbon atomunun kimyasal kayma değerleri sırası ile 162.8 ppm ve 154.6 ppm olarak gözlenmiştir. İNAF bileşiğine ait ve 180.0 ppm de gözlenen karbonil pikinin liganta ait NMR spektrumunda gözlenmemesi ve yerine 162.8 ppm de imin piki gözlenmesi ligantın oluşumunu desteklemektedir (Uçan ve Mercimek 2005).

Komplekslerin DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹³C-NMR spektrumuna bakıldığında, ligantta 162.8 ppm ve 154.6 ppm' de gözlenen imin ve oksim grubunun karbon atomuna ait kimyasal kayma değerlerinin komplekslerde 2-5 ppm daha zayıf alanda veya daha kuvvetli alanda çıktığı gözlenmiştir. Bu da, Zn(II) ve Co(III) iyonlarının imin ve oksim azotları ile şelat oluşturduğunu göstermektedir (Uçan ve Mercimek 2005).

4.1.7. UV-Vis Spektrum Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Moleküller tarafından UV-Vis. ışınlarının absorpsiyonu elektronik uyardıya neden olur. Elektronlar buldukları dşuk enerji seviyesinden yüksek enerji seviyesine geçiş yaparlar. UV absorpsiyonu neticesinde geniş bir UV bandı meydana gelir. Geçiş metal komplekslerindeki elektronik geçişler, UV-Vis. spektrofotometreleri yardımıyla izlenebilir.

Koordinasyon bileşiklerindeki elektronik geçişler kısaca řu şekilde verilebilir.

a) Ligantta meydana gelen geçişler;



b) Metaldeki geçişler

c) Liganttan metale yük transferi geçişleri

HL ligantının ve komplekslerinin UV-Vis. spektrumları oda sıcaklığında ve kloroform içerisinde alınmış olup değerler Çizelge 4.10' da verilmiştir.

Çizelge 4.10 HL ligantının ve komplekslerinin UV-Vis. spektrumları

Bileşikler	λ_{\max} , nm (ϵ , 10^4 L mol ⁻¹ cm ⁻¹)				
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	CT→M	d→d
	Benzen	Azometin	Azometin		
HL	231(1.27)	275(2.32)	—	—	—
NiHCl ₂ .2H ₂ O	225(1.17)	286(1.48)	334(1.55)	400(1.20)	521(0.01)
(Co(L) ₂ Cl) _n	245(2.70)	299(2.12)	345(1.84)	407(1.26)	568(0.014)
CuLClH ₂ O	224(1.27)	294(2.07)	337(2.00)	422(1.81)	632(0.036)
ZnHCl ₂	241(0.48)	282(2.28)	323(1.72)	395(1.12)	—

UV- Vis. spektrumlarında, HL ligantına ait 231 nm de bir pik gözlenmiştir. Bu pikin benzene ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait olduğu düşünülmektedir. 275 nm' deki omuz şeklinde gözlenen pik ise azometin grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ligantta 280-350 nm aralığında gözlenmesi beklenen azometin grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ise gözlenmemiştir. HL ligantının Ni(II), Co(III), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin kloroform çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumları ile ligantın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. Ligantta 231 nm' de gözlenen aromatik halkadaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan bant yaklaşık aynı değerlerde (225-245) gözlenmiştir. Ligantta 275 nm dalga boyunda gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin 282-299 nm' ye kaydığı ve ligantta gözlemleyemediğimiz $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin 349-352 nm de ortaya çıktığı görülmektedir. Bu kaymalar imin ve oksim gruplarının azot atomlarının metal iyonları ile etkileşime girdiğini göstermektedir. Komplekslerde 395-422 nm' de ortaya çıkan yeni absorpsiyon bantları, yük transfer geçişlerini göstermektedir. 10^{-4} M gibi düşük konsantrasyonlarda 500-1000 nm aralığında gözlenmesi beklenen d-d geçişleri belirlenmemiştir. Bu yüzden daha yüksek konsantrasyonlarda (10^{-2} M) çalışılarak zayıf olarak ta olsa bu pikler gözlenmiştir. Ni(II), Co(III) ve Cu(II) komplekslerine ait d-d geçişleri sırası ile 521, 568 ve 632 nm' de yayvan bir pik olarak gözlenmiştir. Zn(II) kompleksi diyamanyetik

özelliğinde olmasının yanı sıra elektronik absorpsiyon spektrumunda 395 nm’ de gözlenen band yük transfer geçişine yorumlanmıştır ve daha büyük dalgaboyunda Zn(II) kompleksi için absorpsiyon bandına rastlanmamıştır (Erdik 1998, Çelik ve ark. 2003). Bütün geçişlere ait molar sönüm katsayıları Çizelge 4.10’ da verilmiştir.

4.1.8. Manyetik Moment ve İletkenlik Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Komplekslerin yapıları, özellikle elektron dağılımları ve ligant alan etkileri belirlenirken manyetik özelliklerinden yararlanır. Sentezlenen komplekslerin Bohr Manyetonu cinsinden manyetik moment değerleri Çizelge 4.11’ de verilmiştir.

Çizelge 4.11 HL ligantının ve komplekslerinin Manyetik moment ve iletkenlik ölçümleri

Bileşikler	μ_{eff}	Λ_M ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)
HL	—	—
NiHLCI ₂ .2H ₂ O	2.73	6.5
(Co(L) ₂ Cl) _n	Dia	7.5
CuLCIH ₂ O	1.68	5.9
ZnHLCI ₂	Dia	0.4

Ni(II) kompleksinin manyetik momentini 2.73 BM (teorik değer 2.83 BM) ve Cu(II) kompleksinin manyetik momentini 1.68 BM (teorik değer 1.73) değerinde ölçülmüştür. Bu değerler Ni(II) kompleksinin iki ortaklanmamış elektrona sahip olduğunu ve Cu(II) kompleksinin de bir ortaklanmamış elektrona sahip olduğunu göstermektedir. Zn(II) kompleksi beklenildiği gibi diyamanyetik olarak gözlenmiştir. Kobalt kompleksinin manyetik moment ölçümleri de kompleksin diamanyetik özellikte olduğunu göstermiştir. Bu sonuç kobalt kompleksinin d⁷ konfigürasyonunda değil d⁶ konfigürasyonuna sahip olduğunu ve başlangıçta Co(II) iyonları ile çıkıldığı halde, reaksiyon sonucunda oluşan kompleksin merkez iyonunun Co(III) olduğunu göstermektedir (Kolawole ve Ndahi 2004).

HL ligantının ve komplekslerinin iletkenlik ölçümleri 10⁻³ M metanol çözeltisi içerisinde yapılmıştır. Ligant ve komplekslerin iletkenlik değerleri 0.4-7.5 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

arasında ölçülmüştür. Bu ölçümler beklenildiği gibi ligant ve komplekslerinin iletken özelliğe sahip olmadığını göstermektedir (Geary 1971).

4.1.9. Termogravimetrik Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Komplekslerin termal davranışları termogravimetrik teknikler kullanılarak izlenmiştir. Termogramlar 20-1000 °C sıcaklık aralığında kaydedilmiştir. Komplekslerin termik bozunmalarına ait veriler Çizelge 4.12’ de verilmiştir. Komplekslerin termik analiz eğrilerinden, komplekslerin erimeden bozunmaya başladığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.12 HL ligantının ve komplekslerinin TGA verileri

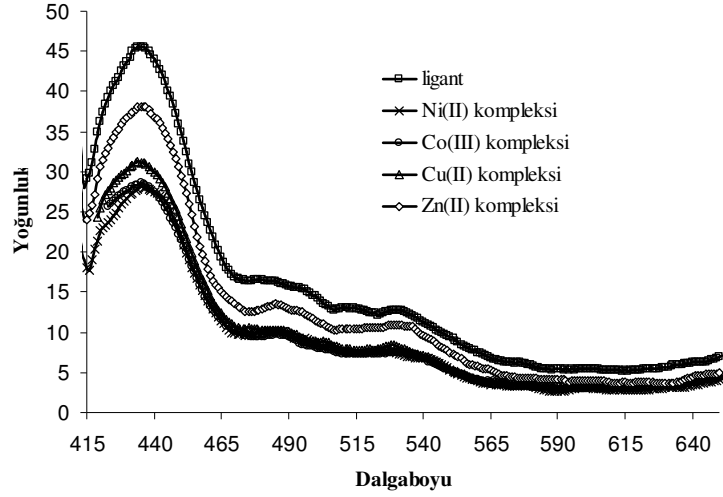
Bileşikler	Bozunma basamağı	Sıcaklık aralığı (°C)	Ayrılan grup	Kütle	Kütle	Toplam	Toplam	Bozunma ürünleri
				kaybı %	kaybı %	kütle kaybı	kütle kaybı	
				Bul.	Hes.	Bul.	Hes.	
HL	1	108-195(-)	-	-	-			
	2	196-590(-)	-	-	-	98.16	100	-
NiHLCI ₂ .2H ₂ O	1	67-176(+)	2H ₂ O	8.13	8.61			
	2	177-286(-)	-	-	-			
	3	287-344(-)	-	-	-			
	4	345-921(-)	-	-	-	82.98	83.09	NiO
[Co(L) ₂ Cl] _n	1	164-320(-)	-	-	-			
	2	321-827(-)	-	-	-	88.15	87.63	CoO
CuLCIH ₂ O	1	88-158(+)	H ₂ O	4.52	4.89			
	2	159-261(-)	-	-	-			
	3	262-958(-)	-	-	-	83.10	82.75	Cu
ZnHLCI ₂	1	87-321(-)	-	-	-			
	2	322-931(-)	-	-	-	80.10	79.15	ZnO

Ni(II) kompleksine ait termik analiz eğrisinde ilk basamak, 70-150 °C aralığında %8.13’ lük bir kütle kaybı (Hesaplanan= %8.61) ile iki mol hidrat suyunun kompleksin yapısından uzaklaştığı dehidrasyon basamağıdır. Kompleksin bozunması ile toplam %83.09’ lük (Hesaplanan=%82.06) organik kısım uzaklaşmakta ve %16.91 NiO geriye kalmaktadır (Hesaplanan=%17.94). Cu(II) kompleksinin termik analiz eğrisinde, ilk basamak 120-180 °C aralığında %4.90’ lük kütle kaybı (Hesaplanan=%4.71) ile bir mol

kordinasyon suyunun kompleksin yapısından uzaklaştığı basamaktır. Cu(II) kompleksinin bozunması ile toplam %83.09'luk (Hesaplanan=%82.74) kütle kaybı sonucunda %16.91' lik (Hesaplanan=%17.26) bir kalıntı gözlenmiştir. Bu kalıntının metalik bakır olduğu ve CuO' in de bozunması sonucunda oluştuğu düşünülmektedir. Co(III) ve Zn(II) komplekslerinin bozunması sonucunda sırası ile toplam %87.90 ve %80.10' lik (Hesaplanan=%87.8 ve %79.15) organik kısım uzaklaşmakta ve %12.10 CoO ve %19.90 ZnO geriye kalmaktadır (Hesaplanan=%12.20 ve %20.85) (Yasodhai ve ark. 1999, Canpolat ve Kaya 2005, Govindarajan ve ark. 1986, Canpolat ve Kaya 2004, Baxter ve ark. 2001).

4.1.10. Floresans Spektrum Sonuçlarının Değerlendirilmesi

HL ligant ve komplekslerinin emisyon spektrumları Şekil 4.3' teki grafikte görülmektedir. Bütün spektrumlar oda sıcaklığında ve katı olarak alınmıştır. Cihazın doğruluğu antrasenin maddesi ile kontrol edilerek, sistemin kalibrasyonu yapılmıştır. Ligant ve kompleksler 370-375 nm dalga boyundaki ışınları absorplayıp, 430-435 nm civarında pik şeklinde, 485-490 nm ve 530-540 nm civarında omuz şeklinde emisyon eğrileri vermiştir. Ligant ve komplekslerin emisyon spektrumları hemen hemen aynı dalga boyu değerlerinde çıkmış olup komplekslerin emisyon spektrum şiddetleri genelde azalmıştır. Meydana gelen emisyon piklerinin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Lu ve ark. 2007, Zhu ve ark. 2005, Basak ve ark. 2007).



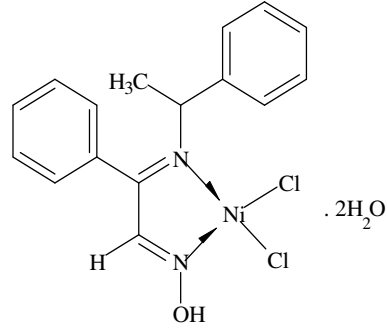
Şekil 4.3 HL ligantı ve komplekslerinin emisyon spektrumları

4.1.11. Komplekslerin Klorür Testi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

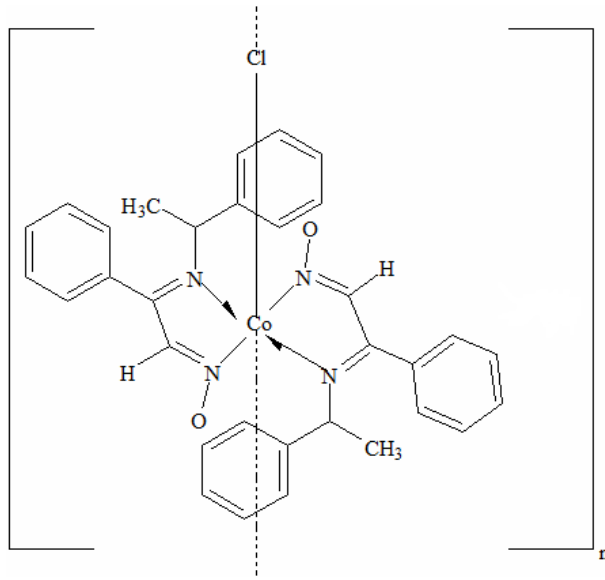
Komplekslerin önerdiğimiz yapılarında bulunan klorür iyonlarının doğruluğunu gözlemlemek amacıyla Mohr metodu uygulanmıştır. Bu metod ta kompleksler, atomik absorpsiyon spektroskopisinde olduğu gibi uygun bir şekilde parçalanarak klorür iyonlarının çözelti ortamına geçmesi sağlanabilir. Çözelti ortamında klorür iyonları varlığını gözlemlemek için hazırlanmış olan gümüş nitrat çözeltisi ile titre edilerek, $K_{çç}$ değeri çok büyük ve spesifik olarak beyaz çökelti oluşturan gümüş klorür katısı gözlenerek kalitatif ve kantitatif olarak klorür iyonları varlığı doğrulanabilir. Bu çalışmada da hazırlanmış olan gümüş nitrat çözeltisi ile parçalanmış olan herbir kompleksin çözeltisi ile etkileştirilerek, bütün komplekslerin klorür iyonları içerdiği kalitatif olarak belirlenmiştir (Şahin ve ark. 2007).

4.1.12. HL ligantının Ni(II), Co(III), Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Yapısı

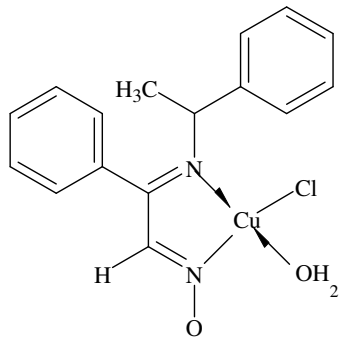
Elementel analiz, IR, NMR, UV-Vis. spektrum bilgileri, manyetik moment ölçüm ve termik analiz sonuçlarına dayanarak HL ligantının kompleksleri için önerilen yapılar Şekil 4.4-7' de gösterilmektedir.



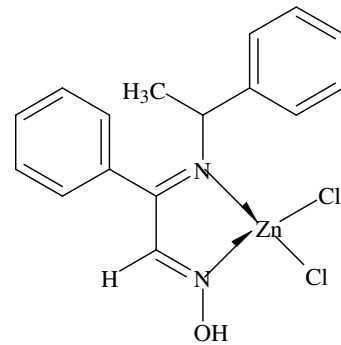
Şekil 4.4 HL ligantının Ni(II) kompleksinin yapısı



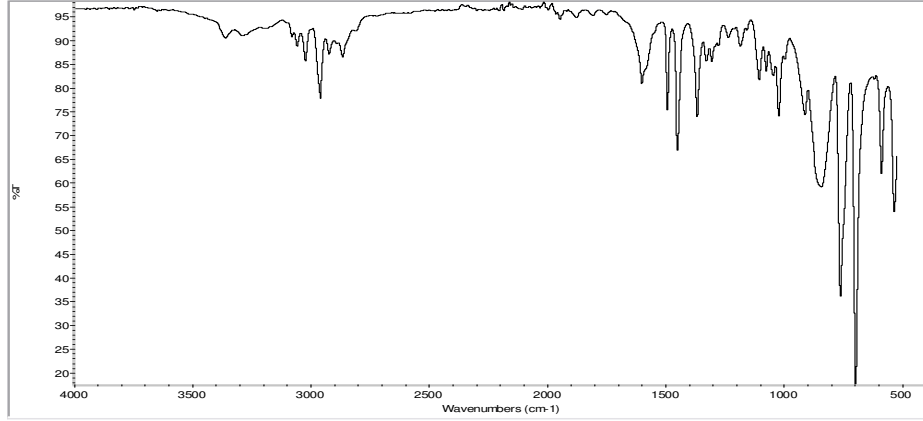
Şekil 4.5 HL ligantının Co(III) kompleksinin yapısı



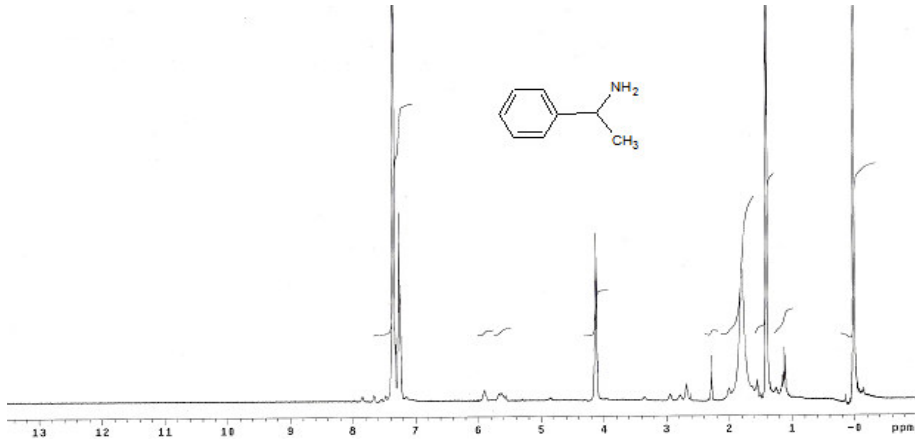
Şekil 4.6 HL ligantının Cu(II) kompleksinin yapısı



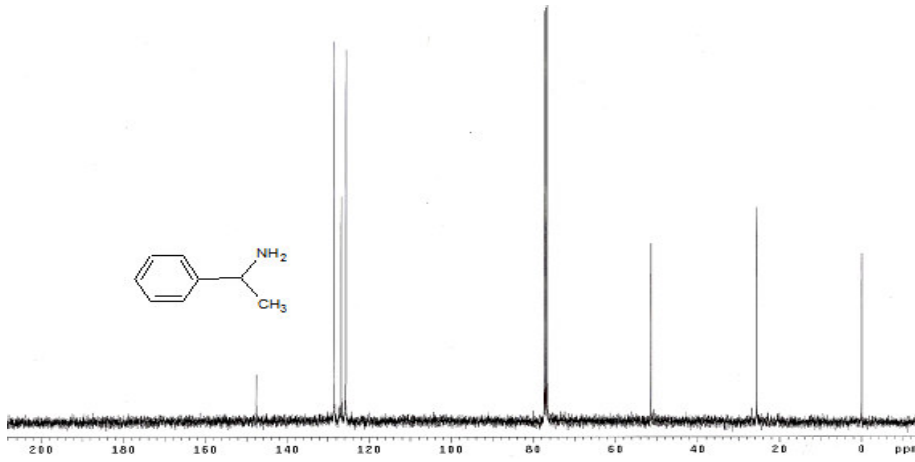
Şekil 4.7 HL ligantının Zn(II) kompleksinin yapısı



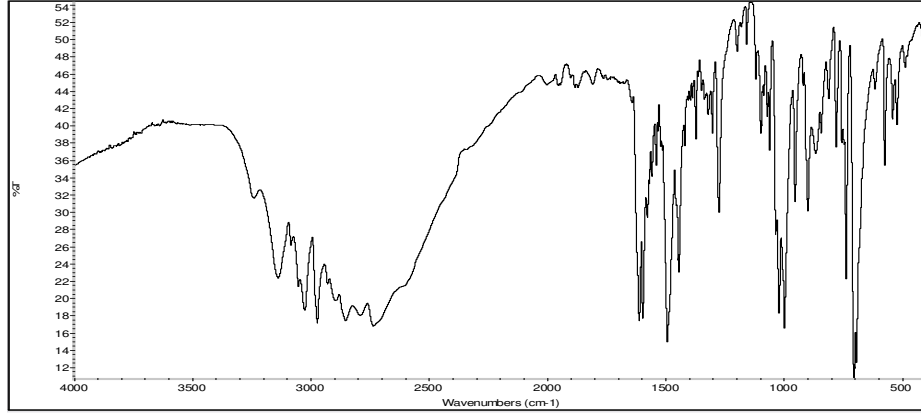
Şekil 4.8 1-Feniletan amin bileşiğinin IR spektrumu



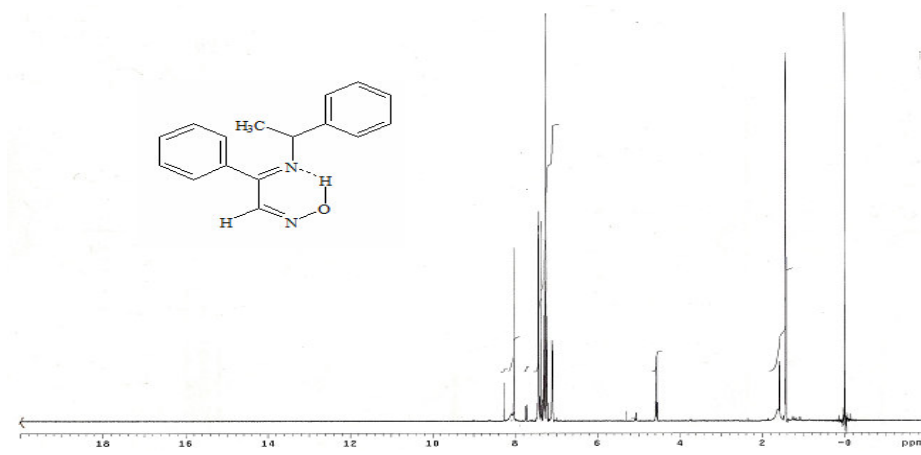
Şekil 4.9 1-Feniletan amin bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



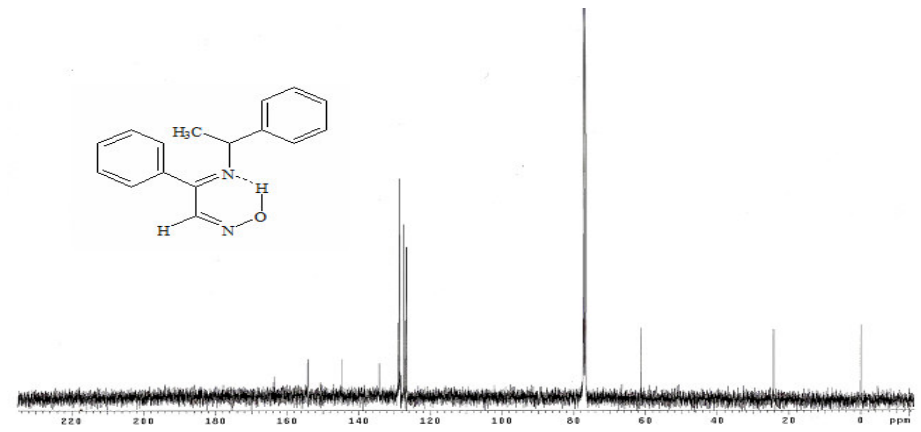
Şekil 4.10 1-Feniletan amin bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



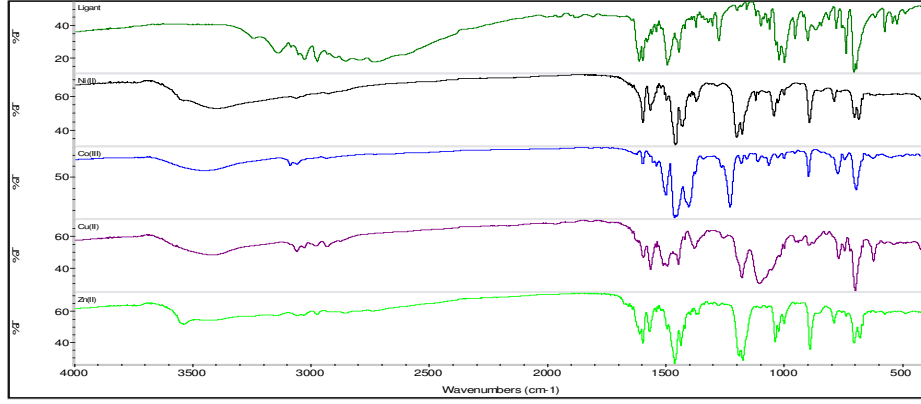
Şekil 4.11 HL ligantının IR spektrumu



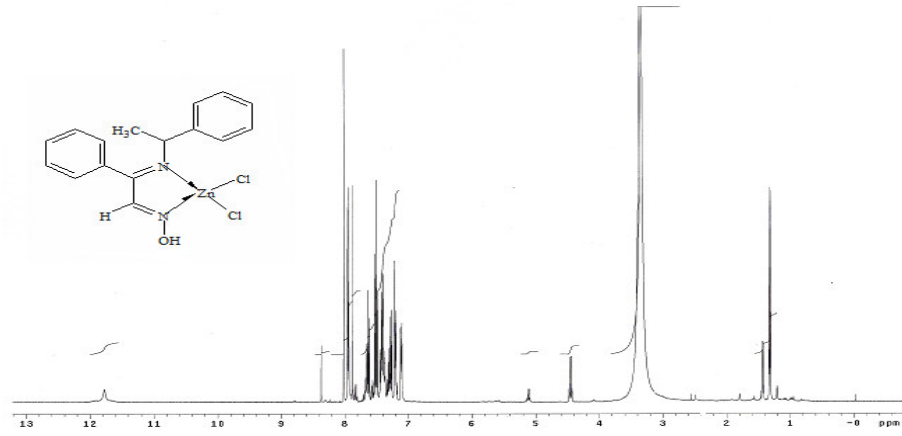
Şekil 4.12 HL ligantının ¹H-NMR spektrumu



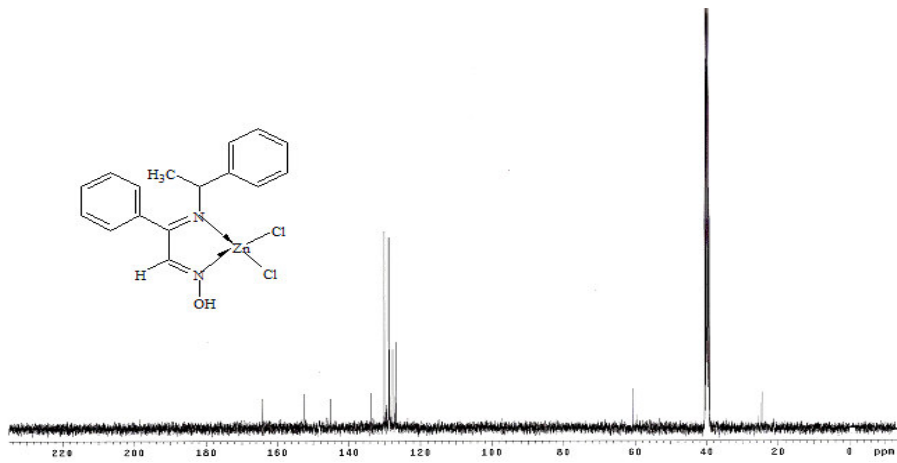
Şekil 4.13 HL ligantının ¹³C-NMR spektrumu



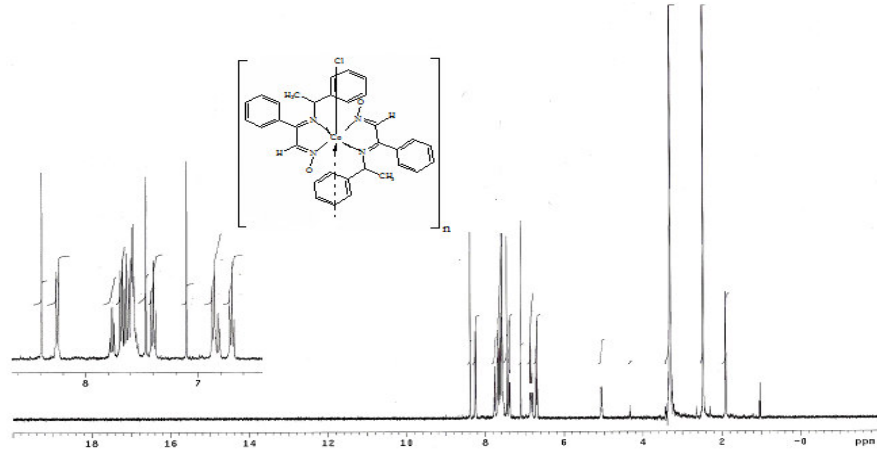
Şekil 4.14 HL ligantının ve komplekslerinin IR spektrumu



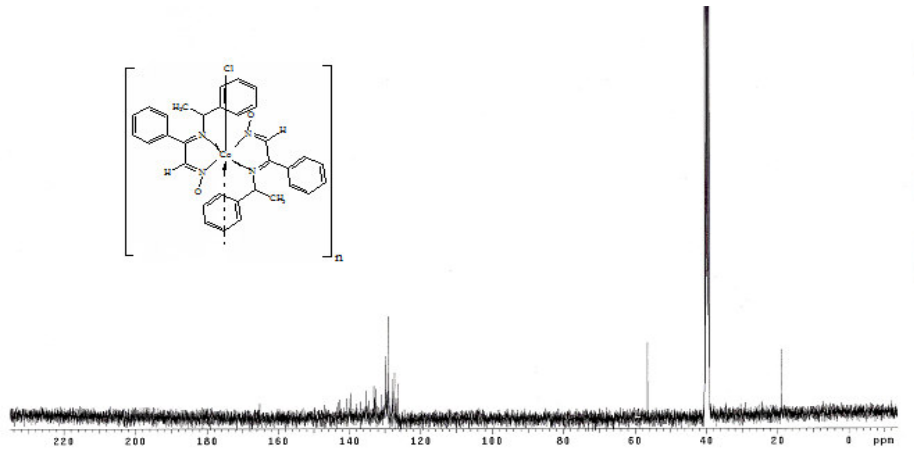
Şekil 4.15 Zn(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



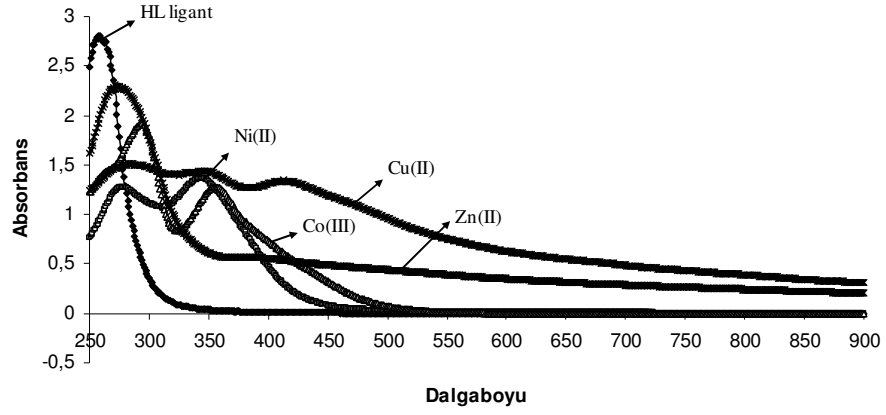
Şekil 4.16 Zn(II) kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu



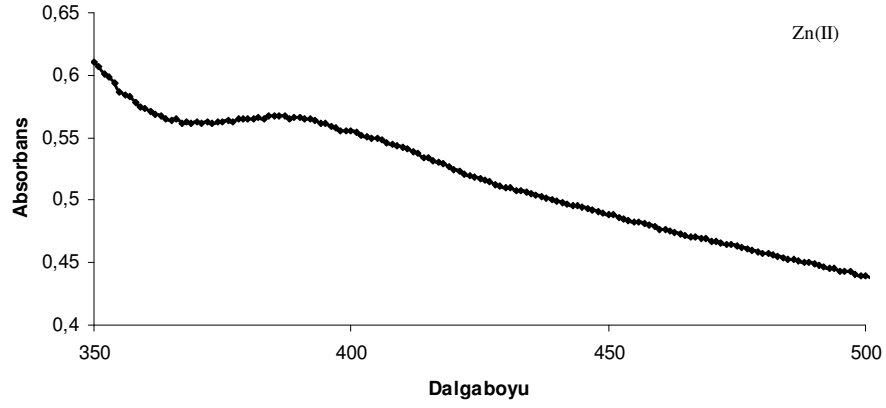
Şekil 4.17 Co(III) kompleksinin ^1H -NMR spektrumu



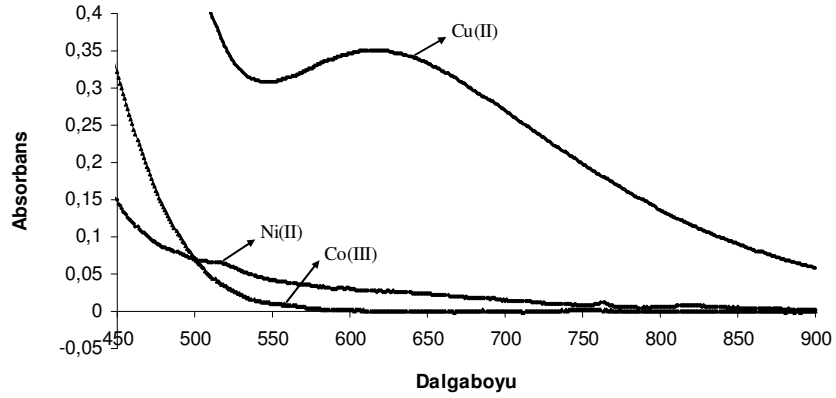
Şekil 4.18 Co(III) kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu



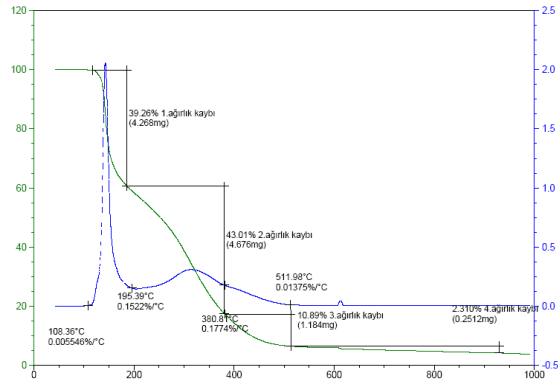
Şekil 4.19 HL ligandı ve komplekslerin 10^{-4} M kloroform çözeltisindeki UV spektrumları



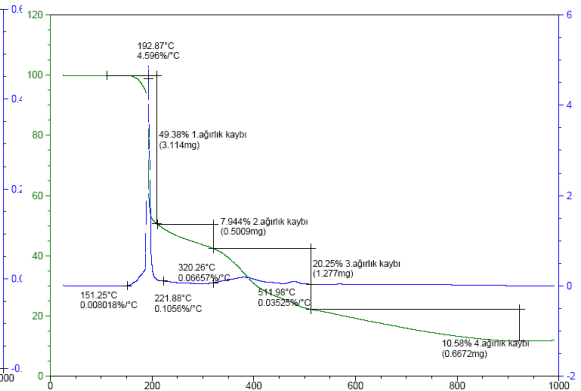
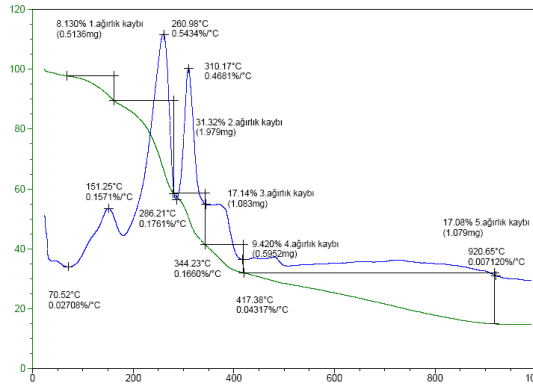
Şekil 4.20 Zn(II) kompleksinin yük transfer geçişi



Şekil 4.21 Ni(II), Co(III) ve Cu(II) komplekslerinin d-d geçişleri

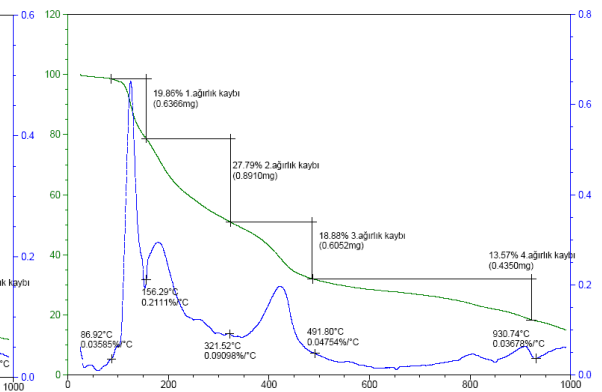
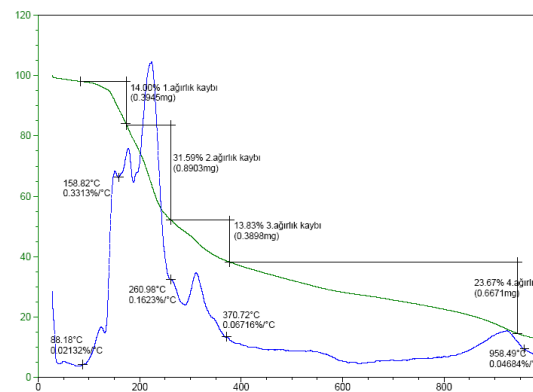


HL



Ni(II)

Co(III)



Cu(II)

Zn(II)

Şekil 4.22 Ligant ve komplekslerinin TGA termogramları

4.2. H₂L' Ligantı ve Ni(II), Co(III), Cu(II) ve Zn(II) Kompleksleri

4.2.1. Sentez ve Bazı Fiziksel Bulguların Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmada ligantın sentezinde, bir karboniloksim olan izonitrozoasetofenon ile 1-feniletanol amin reaksiyonu sonucunda, ilk çalışmada elde edildiği gibi iminooksim ligantı elde edilmesi hedeflenmiştir. Reaksiyon sonucunda sarı, yaprak şeklinde mat kristaller elde edilmiştir. Bu kristallerin analizi yapıldığında yapısında bir mol su bulunduran iminooksim ligantı (H₂L') olduğu saptanmıştır. Ligantın tek kristali elde edilmek amacıyla, sentez ve kristallendirme işleminin üzerine gidilmesi sonucunda yan ürün olarak ve çok düşük verimde amido alkol elde edildiği görülmüştür. H₂L' ligant % 50.0 verimle sentezlenmiştir. Sarı mat kristallere sahip olup 71.4 °C' de bozunmaktadır. H₂L' ligantının bazı metal tuzları ile reaksiyonu sonucunda da % 72.6-86.5 verim aralığında kompleksler elde edilmiştir. Yan ürün olarak elde edilen amido alkol, baklava dilimi şeklinde şeffaf kristallere sahip olup 148.1 °C' de erimektedir. Amido alkol, H₂L' ligantı ve komplekslerinin renk, erime noktası, verim ve molekül ağırlığı gibi bazı fiziksel özellikleri Çizelge 4.13' de verilmiştir.

Çizelge 4.13 Amido alkol, H₂L' ligantının ve komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri

Bileşikler	Renk	Erime Noktası (°C)	Verim (%)	Molekül Ağırlığı (g mol ⁻¹)
Amido alkol	Şeffaf	148.1	9.2	241
H ₂ L'	Sarı	71.4*	50.0	286
NiHL'Cl.H ₂ O	Yeşil	245.0*	82.5	379.5
CoHL'Cl.H ₂ O	Kahverengi	185.6*	76.8	379.5
Cu ₂ (HL') ₂ Cl ₂ .H ₂ O	Yeşil	117.4*	86.3	750
ZnHL'CH ₃ COO	Sarı	129.1*	72.6	391

*Bozunma sıcaklığı

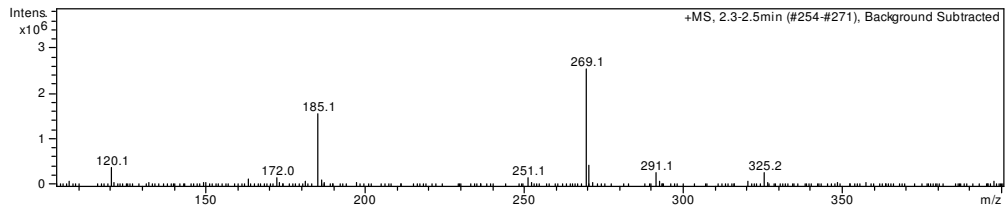
Ligantın ve komplekslerinin çözünürlükleri Çizelge 4.14' te verilmiştir.

Çizelge 4.14 H₂L' ligantının ve komplekslerinin çözünlükleri

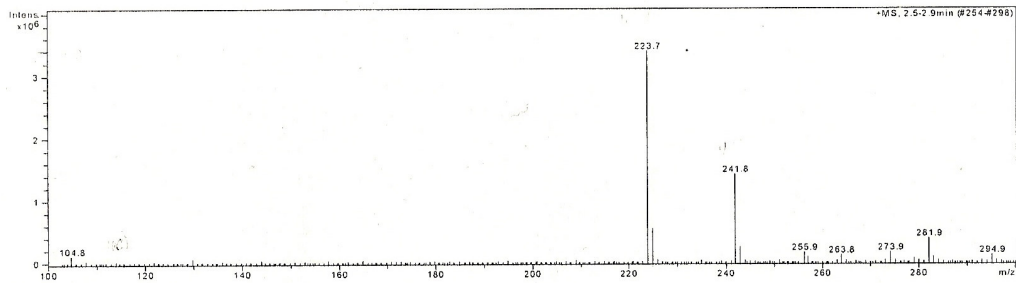
Bileşikler	H ₂ O	Etanol	Metanol	Kloroform	DMSO	Aseton	Eter	CCl ₄	Benzen
H ₂ L'	+	+	+	+	+	+	-	+	-
NiHL'Cl.H ₂ O	-	+	+	+	+	+	-	-	-
CoHL'Cl.H ₂ O	-	+	+	+	+	+	-	-	-
Cu ₂ (HL') ₂ Cl ₂ .H ₂ O	-	+	+	+	+	+	-	-	-
ZnHL'CH ₃ COO	-	+	+	+	+	+	-	-	-

4.2.2. H₂L' Ligantının Kütle Spektrum Sonucunun Değerlendirilmesi

H₂L' ligantının kütle spektrum sonucu, ligantın molekül ağırlığının belirlenmesinde ve yapının oluştuğunun ispatlanmasında önemli rol oynamıştır. H₂L' ligantının kütle spektrumu Şekil 4.23' te görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi m/z iyon piki 268 de gözlenmektedir. Spektreuma bakıldığında ligantın yapısında bulunan su molekülünün spektrumda gözlenmediği görülmektedir. Bu sonuç ligantın molekül ağırlığının 268 a.k.b. olduğunu göstermektedir. Ancak su molekülünü de dahil ettiğimizde molekül ağırlığı 286 a.k.b. olmaktadır. Şekil 4.24' de de yan ürün olarak elde edilen amido alkolün kütle spektrumu yer almaktadır. Burada da amido alkolün molekül ağırlığı 241 a.k.b. olduğu görülmektedir.



Şekil 4.23 H₂L' ligantının kütle spektrumu



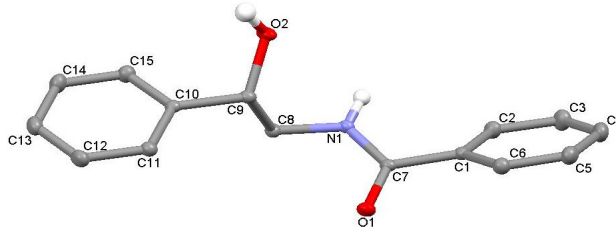
Şekil 4.24 Amido alkolün kütle spektrumu

4.2.3. Amido alkolün X-Işınları Tek Kristal Yapı Analiz Sonucunun Değerlendirilmesi

Amido alkolün kristal yapısı Şekil 4.25' de gösterilmiştir. Ligant ile ilgili kristal verileri Çizelge 4.15' te, geometrik parametreleri ve dihedral açıları Çizelge 4.16' da, hidrojen bağı uzunlukları ve açıları ise Çizelge 4.17' de verilmiştir.

Şekil 4.25' den de görülebileceği gibi ligantın amid hidrojeni ile karbonil oksijeni arasında molekül içi (N1-H4...O1) hidrojen bağı tespit edilmiştir. N1-H4...O1 hidrojen bağında N1-H4 bağı uzunluğu 0.81(3) Å, H4...O1 hidrojen bağı uzunluğu 2.14(3) Å ve N1-H4...O1 bağı açısı ise 158.0(3)° olarak belirlenmiştir.

Bu yapıda asimetrik birim (kristal örgüde tekrarlanan birim) alkol grubunun oksijeni ile diğer asimetrik birimin karbonil oksijeni arasında (O2-H15...O1ⁱ) moleküller arası hidrojen bağı oluştuğu gözlenmiştir. H15...O1ⁱ arasında oluşan moleküller arası hidrojen bağı uzunluğu 1.95(4) Å ve O2-H15...O1ⁱ bağı açısı ise 169(3)° olarak belirlenmiştir. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları kristal örgüde dimerik veya polimerik zincirler oluşumunda oldukça etkili olmaktadır. Atomların birbirine göre oluşturdukları düzlemlerden sapmaları gösteren dihedral açıları Çizelge 4.16' da verilmiştir.



Şekil 4.25 Amido alkolün kristal yapısı

Çizelge 4.15. Amido alkolün kristal verileri

Bileşik	Amido alkol
Kapalı Formül	C ₁₅ H ₁₅ NO ₂
Molekül Ağırlığı	241.28
Sıcaklık (K)	293 (2)
Difraktometre	Stoe IPDS-II
Radyasyon/Dalga boyu (Å)	Mo K α / 0.71073 Å
Kristal Sistemi	Ortorombik
Birim Hücre Hacmi (⁰ A)	2631.58(19)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı Z	8
a (Å)	9.1557(3)
b (Å)	29.1108(11)
c (Å)	9.8735(5)
α (⁰)	90.00
β (⁰)	90.00
γ (⁰)	90.00
Yoğunluk (mg m ⁻³)	1.218
θ Aralığı (⁰)	1.40-25.69
İndis Aralıkları	h= -11 →11 k= -35 →35 l= -11→ 11
Gözlenen Yansıma (I>2 σ)	2489
Bağımsız Yansıma	1535
R	0.1233
wR	0.1157
Goof S	1.143
Absorpsiyon Düzeltmesi	Yok
Rafinasyon	F ² , ye dayalı tam matriks en küçük kareler

Çizelge 4.16 Amido alkole ait bazı seçilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları

Bağ Uzunlukları (Å)	Bağ Açıları (⁰)	Dihedral Açılar (⁰)
C1–C2	1.380(4)	C1-C2-C3 120.1(4) C7-C1-C2-C3 -179.9(3)
C2–C3	1.387(5)	C2-C1-C7 123.3(3) C2-C1-C7-O1 146.5(3)
C3–C4	1.374(6)	C3-C4-C5 119.8(4) C6-C1-C7-O1 -34.4(4)
C1–C7	1.482(4)	C6-C1-C7 118.1(3) C2-C1-C7-N1 -35.2(4)
C7–O1	1.250(3)	O1-C7-C1 120.4(2) C6-C1-C7-N1 143.9(3)
C7–N1	1.329(3)	O1-C7-N1 121.5(3) N1-C8-C9-O2 61.7(3)
C8–N1	1.457(4)	C7-N1-C8 122.6(2) N1-C8-C9-C10 -174.6(2)
C8–C9	1.521(4)	N1-C8-C9 111.7(2) O2-C9-C10-C15 41.3(4)
C9–O2H	1.423(3)	O2-C9-C8 105.9(2) O2-C9-C10-C11 -140.1(3)
C9–C10	1.507(4)	C9-O2-H15 108.0(2) C8-C9-C10-C11 100.7(3)
C10–C15	1.380(4)	C7-N1-H4 119.0(2) O1-C7-N1-C8 4.3(4)
C14–C15	1.373(5)	N1-C8-H3 109.1(15) C1-C7-N1-C8 -174.0(3)
C13–C14	1.378(5)	C11-C10-C15 116.0(2) C9-C8-N1-C7 84.1(3)

Çizelge 4.17 Amido alkolün hidrojen bağı uzunlukları ve açıları

V-H...A	V-H (Å)	H...A (Å)	V...A (Å)	(V-H...A) (°)
N1-H4...O1 ^a	0.81(3)	2.14(3)	2.902(3)	158(3)
O2-H15...O1 ^b	0.84(3)	1.95(4)	2.785(3)	169(3)

ⁱ 0.5-x, -y, z+0.5

^a molekül içi

^b moleküller arası

V= Verici, **H**= Hidrojen, **A**= Alıcı

4.2.4. Elementel Analiz ve AAS Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Ligantın ve komplekslerinin elementel analiz ve AAS sonuçları Çizelge 4.18' de verilmiştir. Elementel analiz ve AAS sonuçlarına göre sentezlenen komplekslerden Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin 1:1 metal:ligant oranında, Cu(II) kompleksinin ise 2:2 metal:ligant oranında oluştuğu söylenebilir. Ligant ve komplekslerinin elementel analiz ve AAS sonuçları incelendiğinde teorik ve deneysel sonuçların uyum içinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.18 H₂L' ligantının ve komplekslerinin elementel analiz ve AAS sonuçları

Bileşikler	Elementel Analiz, (%) Bulunan/(Hes.)			
	C	H	N	M
H ₂ L'	66.42 (67.08)	6.02 (6.32)	8.98 (9.79)	—
NiHL'Cl.H ₂ O	51.02 (50.51)	4.29 (4.47)	7.58 (7.40)	14.25 (15.55)
CoHL'Cl.H ₂ O	50.76 (50.51)	4.19 (4.47)	7.51 (7.40)	13.15 (15.55)
Cu ₂ (HL') ₂ Cl ₂ .H ₂ O	51.68 (51.23)	4.22 (4.27)	7.24 (7.47)	18.17 (16.93)
ZnHL'CH ₃ COO	55.17 (55.21)	4.64 (4.60)	7.60 (7.21)	15.47 (16.62)

4.2.5. IR Spektrum Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada sentezlenen amido alkol, ligant ve komplekslerin IR spektrumları KBr peletleri hazırlanarak alınmıştır.

Amido alkol, H₂L' ligantı ve komplekslerinin IR spektrum verileri Çizelge 4.19' da özetlenmiştir.

Çizelge 4.19 Amido alkol, H₂L' ligantı ve komplekslerinin IR spektrum değerleri (cm⁻¹)

Bileşikler	v(NH ₂)	v (OH)	v(OH ₂)	v(CH) _{arom}	v(CH) _{aliph}	v(C=O)	v(C=N)	v(NO)
İNAF	-	3272br	-	3011m	2894m	1678s	1599s	985s
1-fenil etanol amin	3387s, 3358m	2700br	-	3028w	2918w	-	-	-
Amido alkol	v(NH) 3308s	3405s	-	3055w	2935w	1612s	-	-
H ₂ L'	-	3198s, 2612br	3500br	3058w	2920w	-	1633s 1597s	1016s
NiHL'Cl.H ₂ O	-	-	3405br	3052w	2917w	-	1618s 1596m	1041m
CoHL'Cl.H ₂ O	-	-	3453br	3053w	2924w	-	1625m 1596m	1064m
Cu ₂ (HL') ₂ Cl ₂ .H ₂ O	-	-	3430br	3059m	2933 w	-	1526s 1597s	1036w
ZnHL'CH ₃ COO	-	3403br	-	3060w	2925w	-	1617m 1594s	1020m

s: güçlü, m: orta şiddette, w: zayıf ve br: yayvan.

Ligantın KBr' de alınan IR spektrumuna bakıldığında, yapısında barındırdığı su molekülünün 3500 cm⁻¹ de geniş ve yayvan bir pik olarak ortaya çıktığı görülmektedir. Ligantın alkol grubuna ait CO-H gerilme titreşiminin de bu pikin gölgesinde kaldığını ve gözlemleyemediğimizi söyleyebiliriz. Oksim O-H gerilme titreşimi ise 3198 cm⁻¹ de keskin bir pik olarak, imin ve oksim grubuna ait C=N gerilme titreşimlerinin sırası ile 1633 cm⁻¹ ve 1597 cm⁻¹, de, aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerinin sırası ile 3058 cm⁻¹ ve 2920 cm⁻¹, de ve N-O gerilme titreşimi 1016 cm⁻¹, de görebiliriz. Ligantın IR spektrumunda, İNAF bileşiğine ait 1678 cm⁻¹, deki C=O pikine rastlanmaması ve 1-feniletanol amin bileşiğindeki 3387 cm⁻¹ ve 3358 cm⁻¹ de gözlenen NH₂ piklerinin görülmemesi ligantın oluşumunu desteklemektedir. Yan ürün olarak karşımıza çıkan

amido alkol bileşiğine ait IR spektrumuna baktığımızda, 3405 cm^{-1} ve 3308 cm^{-1} de yan yana iki keskin pik gözlenmiştir. Bu piklerin uzun ve kuvvetli alan bölgesinde olanın, CO-H gerilme titreşimine daha zayıf alanda olanın ise amid grubunun N-H gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir. Karbonil grubuna ait pik ise 1612 cm^{-1} de keskin bir pik olarak gözlenmiştir. Bu pikin beklenen den daha zayıf bölgede çıkması amido alkolün molekül içi ve moleküller arası kuvvetli hidrojen bağları yaptığının bir göstergesidir (Demir ve Pekacar 2005, Demir ve ark 2007).

Komplekslerin KBr' de alınan IR spektrumlarına bakıldığında ise, imin ve oksim grubuna ait C=N gerilme titreşimlerinin $1625\text{-}1594\text{ cm}^{-1}$ arasında değiştiği ve bu titreşim bantlarının ligantın imin ve oksim grubuna ait C=N gerilme titreşimlerine göre daha zayıf alana kaydığı görülmektedir. Bu da ligantın metallerle imin ve oksim azotundan bağlandığını göstermektedir. Ligantta 3198 cm^{-1} de gözlenen oksim grubuna ait CNO-H pikinin komplekslerde kaybolması, komplekslerin oluşumu sırasında oksimin protonunu kaybettiğini göstermektedir. Ligantta 1300 cm^{-1} de gözlenen C-O gerilme titreşimi, kompleks yapılarda zayıflayarak yada omuz şeklinde başka bir pik içine kayarak $10\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ kadar düşük frekans bölgesine kayma göstermiştir. Bu kayma ligantın alkolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir. Zn(II) kompleksinde 3403 cm^{-1} de görünen pikin alkolün serbest O-H grubundan kaynaklandığı söylenebilir. Ni(II), Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin IR spektrumlarında $3405\text{-}3453\text{ cm}^{-1}$ de görülen yayvan pikler komplekslerin yapılarında su molekülünün bulunduğunu göstermektedir. Bu sonucu elementel analiz ve termik analiz çalışmalarında desteklemektedir. Komplekslere ait N-O gerilme titreşimleri $1020\text{-}1064\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmektedir. Komplekslerin N-O gerilme titreşimlerinde meydana gelen kayma, Zn(II) kompleksi hariç, oksim azot atomunun da koordinasyona katıldığını ve protonunu kaybettiğini göstermektedir. Zn(II) kompleksinin N-O gerilme titreşiminde ki artışın fazla olmaması, kompleksleşme esnasında oksimin protonunu kaybederek metal iyonuna oksijen atomundan bağlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Demir ve Pekacar 2005, Demir ve ark 2007, Karipçin ve ark. 2006, Gangadharmath ve ark. 2002).

4.2.6. NMR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

1-Feniletanol amin, amido alkol, H₂L' ligantının ve Zn(II) komplekslerinin ¹H-NMR verileri Çizelge 4.20' de ve ¹³C-NMR verileri de Çizelge 4.21' de verilmiştir. Bütün spektrumlar kloroform veya DMSO-d₆ içerisinde alınmıştır.

Çizelge 4.20 1-Fenil etanolamin, amido alkol, H₂L' ligantı ve Zn(II) komplekslerinin ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ,ppm olarak)

Bileşikler	O-H	C-H _{alde}	C-H _{ar}	C-H _{aliph}	CH ₂	N-H
1-feniletanol amin	2.22(s,1H)	-	7.25-7.37 (m,5H)	4.65 (m,1H)	2.95 (m,2H)	2.22(s,2H)
Amido alkol	5.51(d,1H)	-	7.20-7.82(m,10H)	4.76 (m,1H)	3.36 (m,2H)	8.49(t,1H)
H ₂ L'	Gözlenmedi	8.00 (s,1H)	7.19-7.96(m,10H)	4.43 (m,1H)	2.62 (m,2H)	-
ZnHL'CH ₃ COO	8.11(s,1H)	8.03 (s,1H)	7.23-7.96(m,10H)	4.41 (m,1H)	2.53 (m,2H)	-
				1.90 (s,3H)		

Çizelge 4.21 1-Fenil etanolamin, Amido alkol, H₂L' ligantının ve Zn(II) kompleksinin ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri (δ,ppm olarak)

Gruplar	1-feniletanol amin	Amido alkol	H ₂ L'	ZnHL'CH ₃ COO
RC=OR ¹	—	166.8	—	177.7
RC=NR ¹	—	—	189.4	190.7
H-C=NOH	—	—	148.1	147.8
Ph(C-H)	125.9-142.5	126.4-144.2	126.3-144.7	126.0-144.2
C-H	74.3	71.6	74.7	75.6, 22.3
CH ₂	49.2	48.1	50.5	48.1

Oksimlerin ¹H-NMR spektrumları ile ilgili en spesifik pik 10-13 ppm arasında tekli pik olarak görünen O-H pikidir. Ligantın kloroform içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumunda, gözlenmesi beklenen bu spesifik pik gözlenememiştir. Aynı şekilde liganttaki alkol grubuna ait O-H piki de gözlenememiştir. Bu piklerin gözlenememe sebebinin, ligantın çok kuvvetli molekül içi hidrojen bağları yapmasından dolayı veya su pikinin oksimin O-H pikini altına alarak gölgelemesinden dolayı olduğu düşünülmektedir. Ligantın aldehit protonu 8.00 ppm değerinde tekli pik olarak, CH₂ grubuna ait protonlar ise 2.62 ppm değerinde ve alifatik C-H grubu ise 4.43 ppm değerinde kimyasal kayma göstermişlerdir. Amido alkolün DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında alkol grubuna ait O-H piki 5.51 ppm kimyasal kayma değerinde ikiye yarılmış şekilde ve amid grubunun N-H piki ise 8.49 ppm kimyasal kayma değerinde üçe yarılmış pik şeklinde gözlendi. Alifatik C-H protonu ve

CH₂ protonları beklenildiği gibi daha zayıf alanda 4.76 ppm ve 3.36 ppm de çoklu pik olarak gözlenmiştir (Al-Shihri 2004, Canpolat ve Kaya 2004).

Zn(II) kompleksinin DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında, ligantta gözlenemeyen oksim O-H piki, Zn(II) kompleksinde de gözlenmemektedir. Bu sonuç Zn(II) kompleksinin, kompleksleşme esnasında O-H protonunu kaybettiğine işarettir. Aynı zamanda Zn(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumunda 8.11 ppm' de tekli yayvan olarak gözlenen pikin alkol grubuna ait olduğu düşünülmüştür. Bu pikin beklenenden daha zayıf alanda çıkması ise alkol oksijeninin protonunu kaybetmeden kompleksleşmeye katıldığını göstermektedir. Ligantın Zn(II) kompleksinde önerilen yapıda da görüldüğü gibi, asetat iyonundan kaynaklanan 1.90 ppm kimyasal kayma değerinde tekli pik olarak üç proton gözlenmiştir (Uçan ve Mercimek 2005).

Ligantın kloroform içerisinde alınan ¹³C-NMR spektrumuna bakıldığında, imin ve oksim gruplarına ait karbon atomunun kimyasal kayma değerleri sırası ile 189.4 ppm ve 148.1 ppm olarak gözlenmiştir. İNAF bileşiğine ait ve 180.0 ppm de gözlenen karbonil pikinin liganta ait NMR spektrumunda gözlenmemesi ve yerine 189.4 ppm de imin piki gözlenmesi ligantın oluşumunu desteklemektedir. Ancak bu pikin İNAF karbonilinden daha da zayıf alanda gözlenmesi bir soru olarak belirebilir. Bu pikin bu kadar yüksek bir değerde çıkmasını imin grubunun keto-imin denge halinde bulunması ve karbonilin yapıdan tamamen yok olmaması ile açıklayabiliriz (Bilgin ve Gök 2001).

Komplekslerin DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹³C-NMR spektrumuna bakıldığında, ligantta 190.7 ppm ve 147.8 ppm' de gözlenen imin ve oksim grubunun karbon atomuna ait kimyasal değerlerinin komplekslerde 1-3 ppm daha zayıf veya kuvvetli alanda çıktığı gözlenmiştir. Bu da, Zn(II) iyonunun imin ve oksim azotları ile şelat oluşturduğunu göstermektedir (Bilgin ve Gök 2001).

4.2.7. UV-Vis Spektrum Sonuçlarının Değerlendirilmesi

H₂L' ligantının ve komplekslerinin Uv-Vis. spektrumları oda sıcaklığında ve kloroform içerisinde alınmış olup, bu değerler Çizelge 4.22' de verilmiştir.

Çizelge 4.22 H₂L' ligantının ve komplekslerinin UV-Vis. spektrumları

Bileşikler	λ_{\max} , nm (ϵ , 10 ⁴ L mol ⁻¹ cm ⁻¹)				
	$\pi \rightarrow \pi^*$ Benzen	$\pi \rightarrow \pi^*$ Azometin	$n \rightarrow \pi^*$ Azometin	CT→M	d→d
H ₂ L'	257(1.32)	268(1.30)	341(0.02)	—	—
NiHL'Cl.H ₂ O	256(0.98)	275(1.28)	352(1.55)	399(1.50)	630(0.013)
CoHL'Cl.H ₂ O	257(1.02)	280(1.72)	354(1.84)	409(1.76)	Gözlenemedi
Cu ₂ (HL') ₂ Cl ₂ .H ₂ O	257(1.27)	270(1.98)	350(2.00)	428(1.96)	714(0.047)
ZnHL'CH ₃ COO	256(0.96)	272(1.79)	310(2.12)	397(1.08)	—

UV- Vis. spektrumlarında, H₂L' ligantına ait 257 nm de bir pik gözlenmiştir. Bu pikin benzene ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait olduğu düşünülmektedir. 268 nm' deki omuz şeklinde gözlenen pik ise azometin grubuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir. HL ligantında gözleyemediğimiz, H₂L' ligantında da beklenildiği gibi çok düşük şiddette karşımıza çıkan azometin grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişi 341 nm de gözlenmiştir. H₂L' ligantının Ni(II), Co(III), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin kloroform çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumları ile ligantın spektrumu karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gözlenmektedir. Ligantta 257 nm' de gözlenen aromatik halkadaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan bant yaklaşık aynı yerlerde (256-257) gözlenmiştir. Ligantta 268 nm dalga boyunda gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin 270-293 nm' ye ve 341 nm' de gözlenen $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin 350-352 nm' ye kaydığı görülmektedir. Sadece Zn(II) kompleksinde bu geçiş daha kuvvetli alana kaydığı görülmektedir. Bu kaymalar imin ve oksim gruplarının azot atomlarının metal iyonları ile etkileşime girdiğini göstermektedir. Komplekslerde 397-428 nm' de ortaya çıkan yeni absorpsiyon bantları yük transfer geçişlerini göstermektedir. 10⁻⁴ M gibi düşük konsantrasyonlarda 500-1000 nm aralığında gözlenmesi beklenen d→d geçişleri belirlenememiştir. Bu yüzden daha yüksek konsantrasyonlarda (10⁻² M) çalışılarak zayıf olarak ta olsa bu pikler gözlenmiştir. Ni(II) ve Cu(II) komplekslerine ait d-d geçişleri sırası ile 630 ve 714 nm' de yayvan bir pik olarak gözlenmiştir. Co(III) kompleksine ait d→d geçişi ise gözlenememiştir. Zn(II) kompleksi diyamanyetik özellikte olmasının yanı sıra elektronik absorpsiyon spektrumunda 397 nm' de gözlenen band yük transfer geçişine yorumlanmıştır ve daha büyük dalgaboyunda Zn(II) kompleksi için

absorpsiyon bandına rastlanmamıştır (Erdem ve ark. 2008, Erdik 1998, Çelik ve ark. 2003). Bütün geçişlere ait molar sönüm katsayıları Çizelge 4.22' de verilmiştir.

4.2.8. Manyetik Moment ve İletkenlik Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Sentezlenen komplekslerin Bohr Manyetonu cinsinden manyetik moment değerleri Çizelge 4.23' de verilmiştir.

Çizelge 4.23 H₂L' ligantının ve komplekslerinin manyetik moment ve iletkenlik ölçümleri

Bileşikler	μ_{eff}	Λ_M ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)
H ₂ L'	—	6.3
NiHL'Cl.H ₂ O	2.55	3.7
CoHL'Cl.H ₂ O	3.67	5.3
Cu ₂ (HL') ₂ Cl ₂ .H ₂ O	1.14	19.1
ZnHL'CH ₃ COO	Dia	5.1

Ni(II) kompleksinin manyetik momentini 2.55 BM (teorik değer 2.83 BM) ve Co(II) kompleksinin manyetik momentini 3.67 BM (teorik değer 3.87) değerinde ölçülmüştür. Bu değerler Ni(II) kompleksinin iki ortaklanmamış elektrona sahip olduğunu ve Co(II) kompleksinin de üç ortaklanmamış elektrona sahip olduğunu göstermektedir. Cu(II) kompleksinin manyetik moment değeri 1.14 BM olarak ölçülmüştür. Bakır kompleksindeki değerin düşük çıkmasını kompleksin iki çekirdekli olması ve bakır atomları arasında spin-spin eşleşmesi (antiferromanyetik özellik göstermesi) meydana gelerek değerin düşmesi ile açıklayabiliriz. Zn(II) kompleksi beklenildiği gibi diyamanyetik gözlenmiştir (Karipçin ve ark. 2006, 2007).

H₂L' ligantının ve komplekslerinin iletkenlik ölçümleri 10⁻³ M metanol çözeltisi içerisinde yapılmıştır. Ligant ve komplekslerin iletkenlik değerleri 3.7-19.1 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ arasında ölçülmüştür. Bu ölçümler beklenildiği gibi ligant ve komplekslerinin iletken özelliğe sahip olmadığını göstermektedir (Geary 1971).

4.2.9. Termogravimetrik Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Komplekslerin termal davranışları termogravimetrik teknikler kullanılarak izlenmiştir. Termogramlar 20-1000 °C sıcaklık aralığında kaydedilmiştir. Komplekslerin termik bozunmalarına ait veriler Çizelge 4.24' te verilmiştir. Komplekslerin termik analiz eğrilerinden, komplekslerin erimeden bozunmaya başladığı belirlendi.

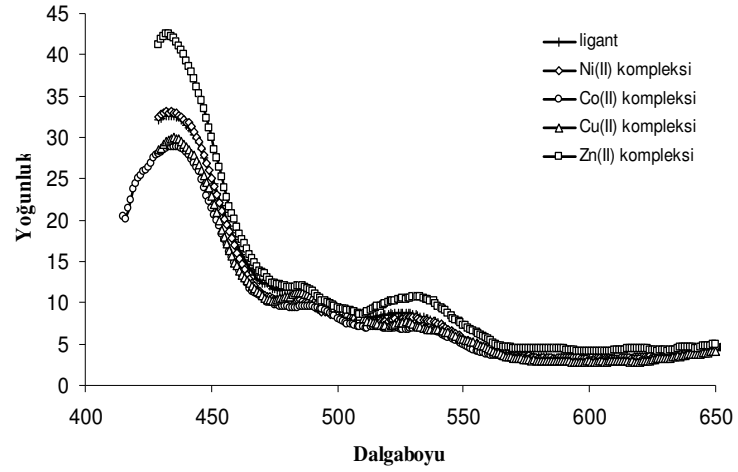
Çizelge 4.24 H₂L' ligantının ve komplekslerinin TGA verileri

Bileşikler	Bozunma basamağı	Sıcaklık Aralığı (°C)	Ayrılan grup	Kütle	Kütle	Toplam	Toplam	Bozunma ürünleri
				kaybı %	kaybı %	kütle kaybı	kütle kaybı	
				Bul.	Hes.	Bul.	Hes.	
H ₂ L'	1	108-195(-)	-	-	-			
	2	196-590(-)	-	-	-	98.16	100	-
NiHL'Cl.H ₂ O	1	32-101 (+)	H ₂ O	4.12	4.74			
	2	102-288 (-)	-	-	-			
	3	289-461 (-)	-	-	-	80.44	80.24	NiO
CoHL'Cl.H ₂ O	1	46-124 (+)	H ₂ O	4.25	4.74			
	2	125-208 (-)	-	-	-			
	3	209-518 (-)	-	-	-	76.98	80.24	CoO
Cu ₂ (HL') ₂ Cl ₂ .H ₂ O	1	51-95 (+)	H ₂ O	1.84	2.40			
	2	96-202 (-)	-	-	-			
	3	203-392 (-)	-	-	-			
	4	393-594 (-)	-	-	-	79.72	78.80	CuO
ZnHL'CH ₃ COO	1	49-218 (-)	-	-	-			
	2	219-442 (-)	-	-	-			
	3	443-530 (-)	-	-	-	80.84	79.28	ZnO

Ni(II), Co(II) ve Cu(II) komplekslerine ait termik analiz eğrilerinde ilk basamak 32-124 °C aralığında sırası ile % 4.12, 4.25, 1.84' lük bir kütle kaybı (Hesaplanan= %4.74, 4.74, 2.40) ile 1 mol hidrat suyunun komplekslerin yapısından uzaklaştığı dehidrasyon basamağıdır. Bütün kompleksler üç veya dört basamakta bozunmuş olup metal oksitler kalıntı olarak kalmıştır (Yasodhai ve ark. 1999, Canpolat ve Kaya 2005).

4.2.10. Floresans Spektrum Sonuçlarının Değerlendirilmesi

H₂L' ligant ve komplekslerinin emisyon spektrumları Şekil 4.26' daki grafikte görülmektedir. Bütün spektrumlar oda sıcaklığında ve katı olarak alınmıştır. Ligant ve kompleksler 375-380 nm dalga boyundaki ışınları absorplayıp, 435-440 nm civarında pik şeklinde , 475-485 nm ve 530-535 nm civarında omuz şeklinde emisyon eğrileri vermiştir. Ligant ve komplekslerin emisyon spektrumları hemen hemen aynı dalga boyu değerlerinde çıkmış olup komplekslerin emisyon spektrum şiddetleri genelde azalmıştır. Meydana gelen emisyon piklerinin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Lu ve ark. 2007, Zhu ve ark. 2005, Basak ve ark. 2007).



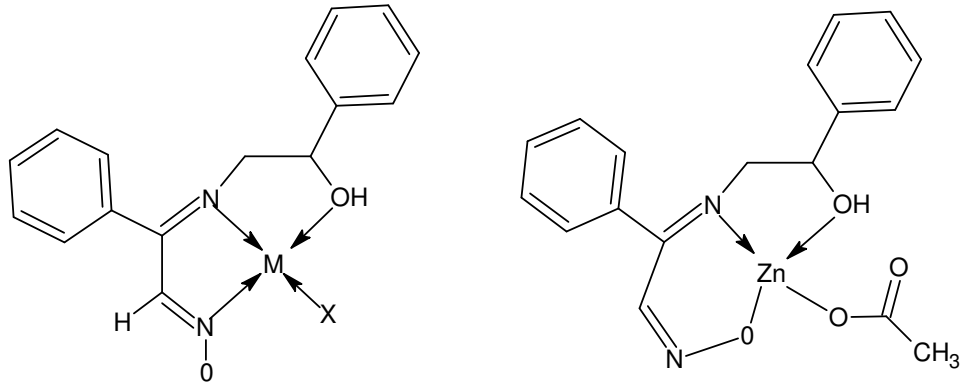
Şekil 4.26 H₂L' ligantı ve komplekslerinin emisyon spektrumları

4.2.11. Komplekslerin Klorür Testi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri uygun bir şekilde parçalanarak, gümüşnitrat çözeltisi ile herbir kompleksin çözeltisi muamele ettirilmiştir. Ni(II), Co(II) ve Cu(II) komplekslerin klorür iyonları içerdiği kalitatif olarak belirlenmiştir (Şahin ve ark. 2007).

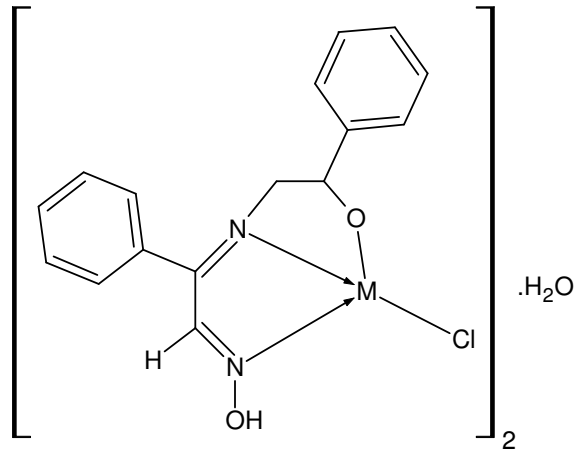
4.2.12. H₂L' ligantının Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Yapısı

Elementel analiz, IR, NMR, UV-Vis. spektrum bilgileri, manyetik moment ölçüm ve termik analiz sonuçlarına dayanarak H₂L' ligantının kompleksleri için önerilen yapılar Şekil 4.27 ve 28' de gösterilmektedir.

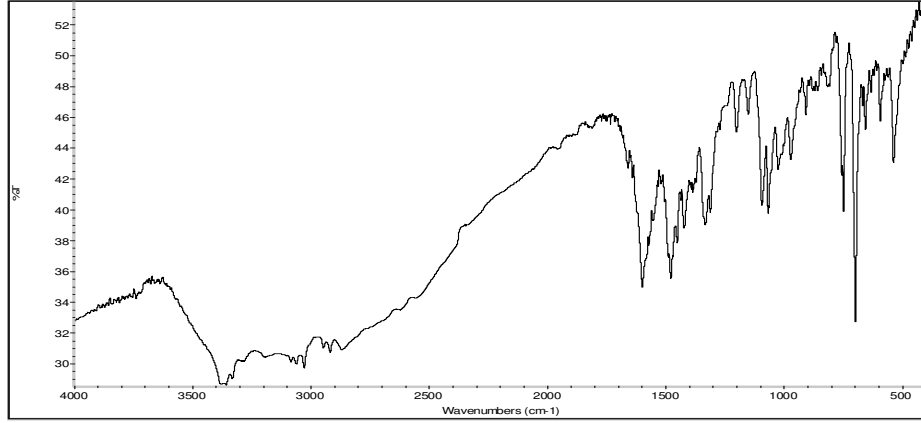


M: Ni ve Co; X: Cl.

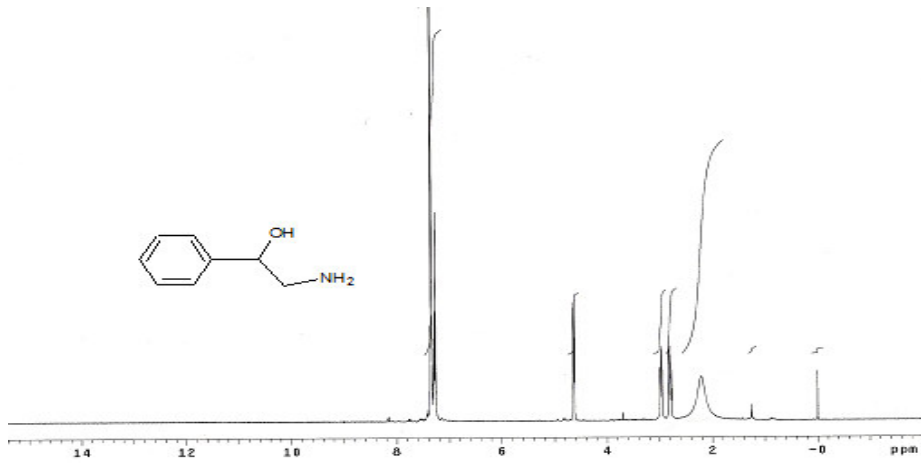
Şekil 4.27 H₂L' ligantının Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapısı



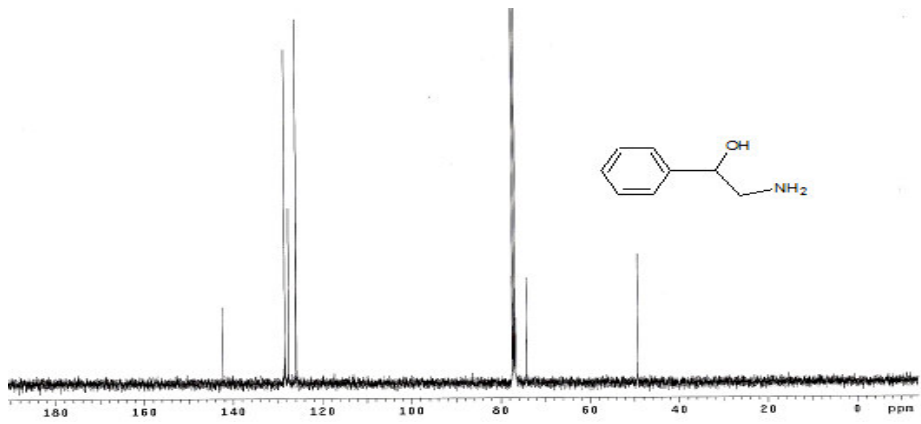
Şekil 4.28 H₂L' ligantının Cu(II) kompleksinin yapısı (M: Cu)



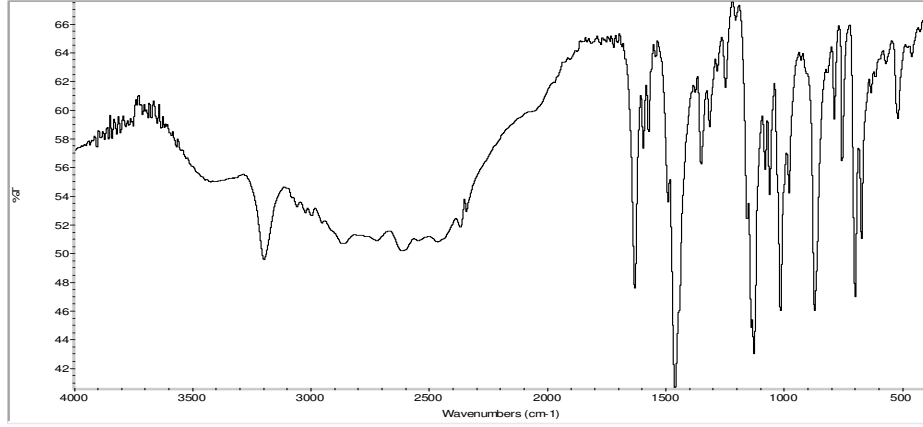
Şekil 4.29 1-Feniletanol amin bileşğinin IR spektrumu



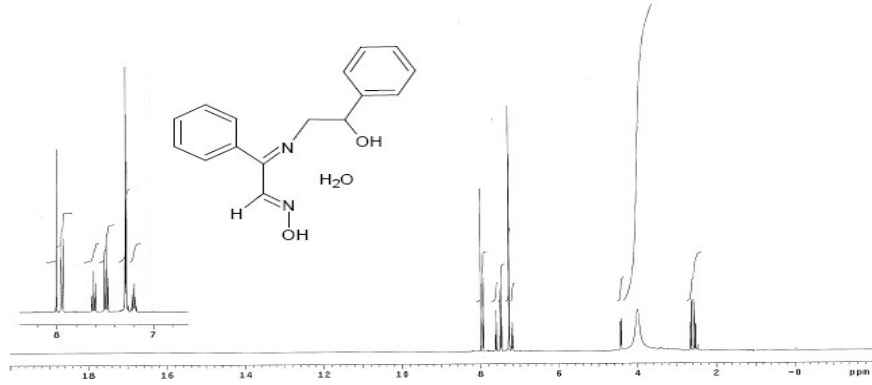
Şekil 4.30 1-Feniletanol amin bileşğinin ¹H-NMR spektrumu



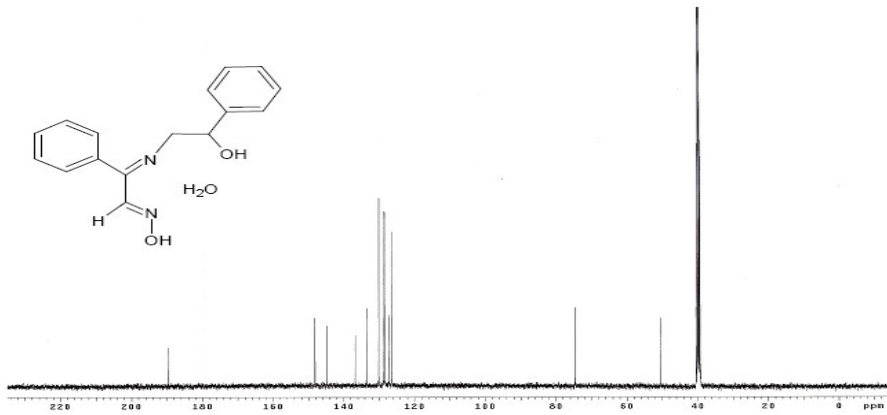
Şekil 4.31 1-Feniletanol amin bileşğinin ¹³C-NMR spektrumu



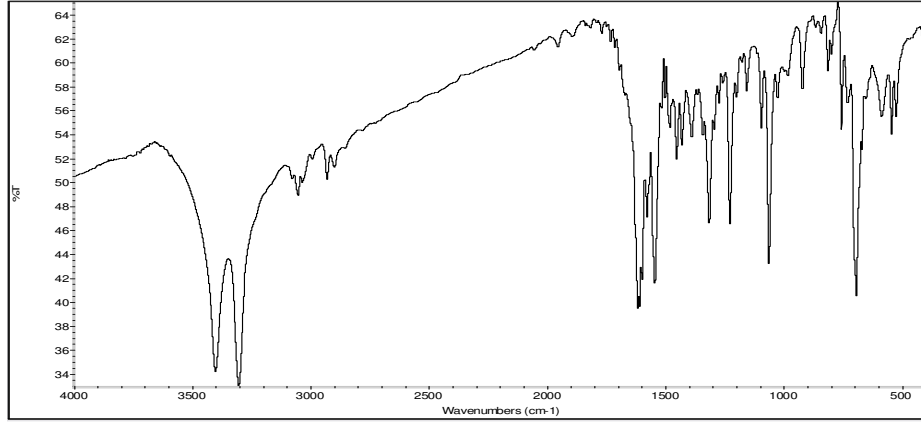
Şekil 4. 32 H₂L' ligantının IR spektrumu



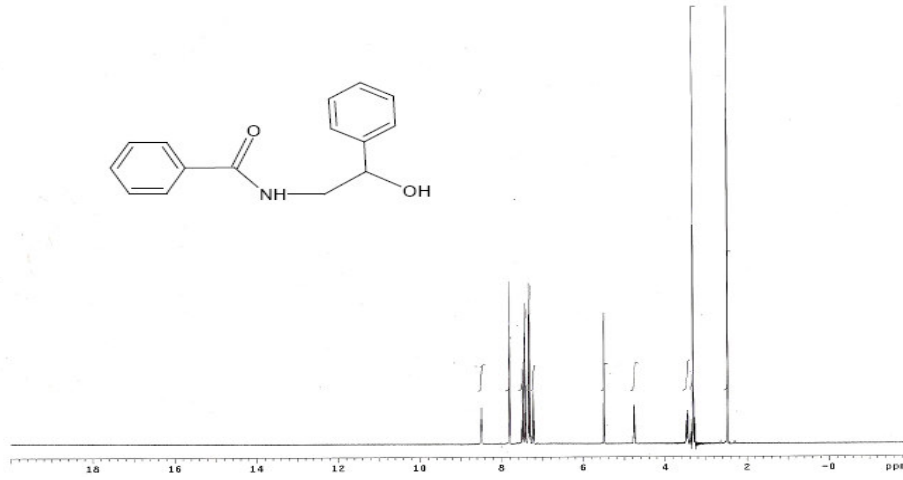
Şekil 4.33 H₂L' ligantının ¹H-NMR spektrumu



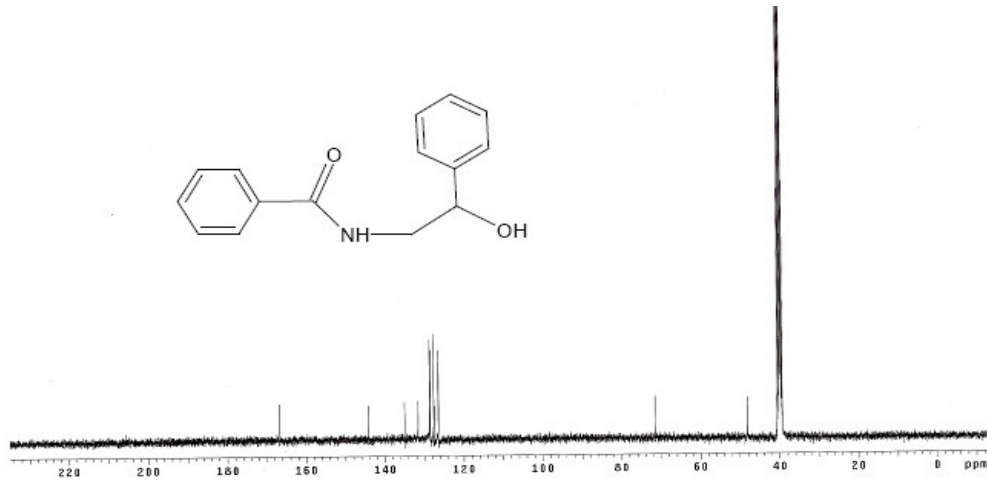
Şekil 4.34 H₂L' ligantının ¹³C-NMR spektrumu



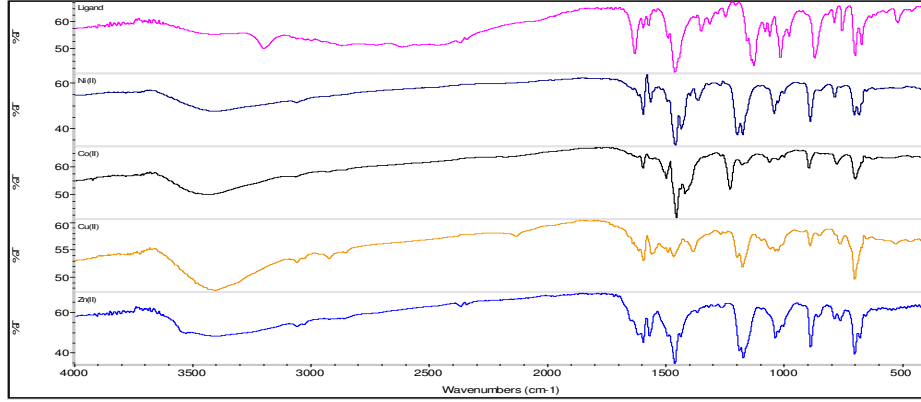
Şekil 4.35 Amido alkolün IR spektrumu



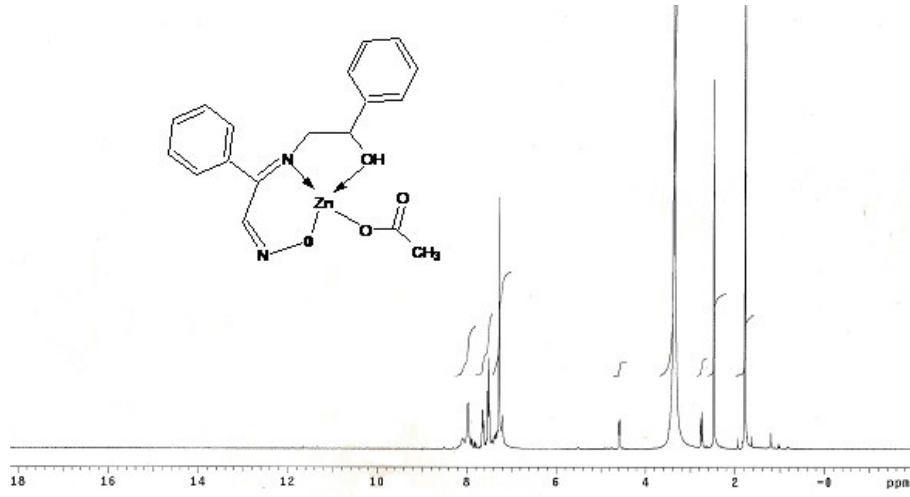
Şekil 4.36 Amido alkolün ¹H-NMR spektrumu



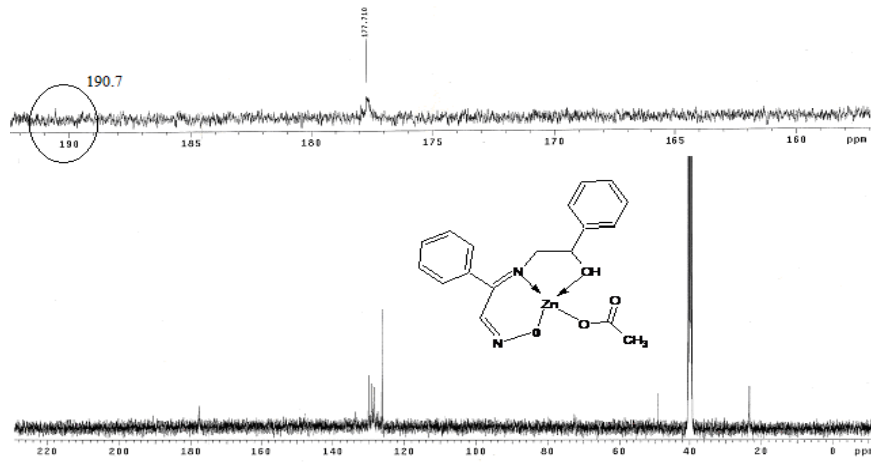
Şekil 4.37 Amido alkolün ¹³C-NMR spektrumu



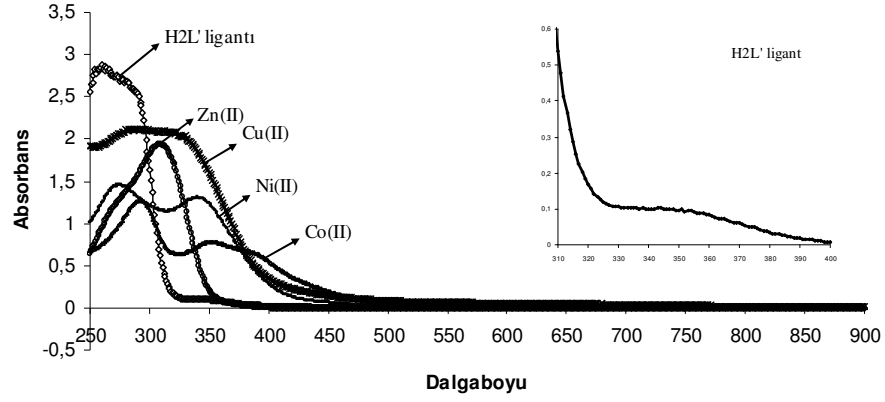
Şekil 4.38 H₂L' ligantının ve komplekslerinin IR spektrumu



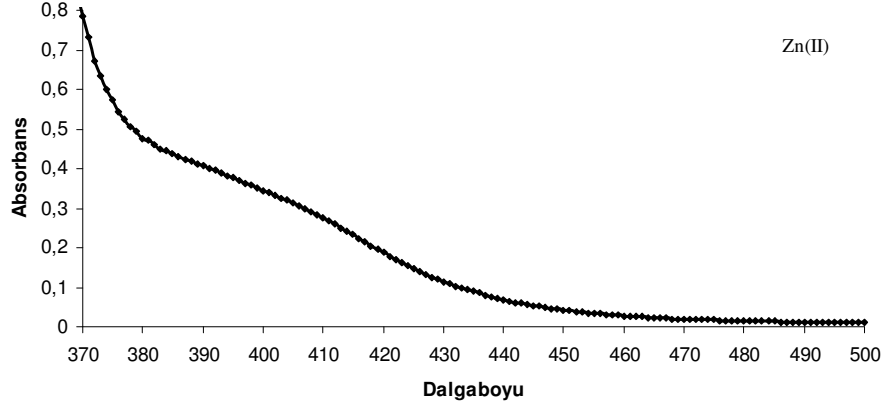
Şekil 4.39 Zn(II) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



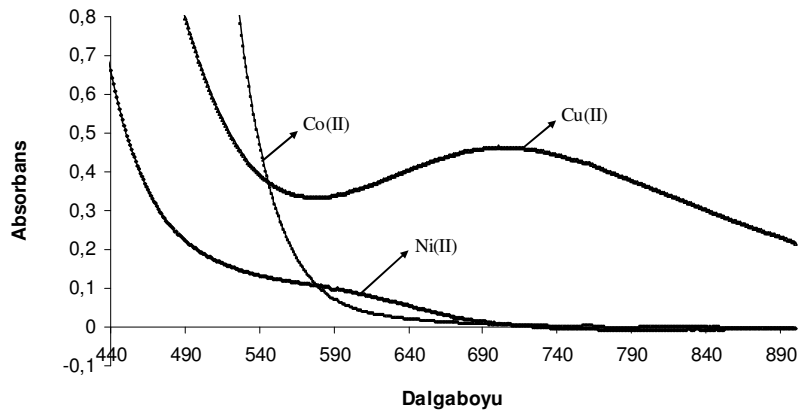
Şekil 4.40 Zn(II) kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu



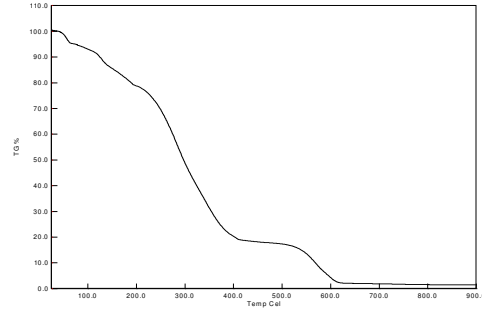
Şekil 4.41 H₂L' Ligantı ve komplekslerin 10⁻⁴ M kloroform çözeltisindeki UV spektrumları



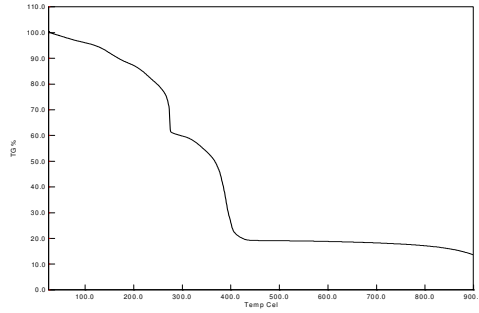
Şekil 4.42 Zn(II) kompleksinin yük transfer geçişi



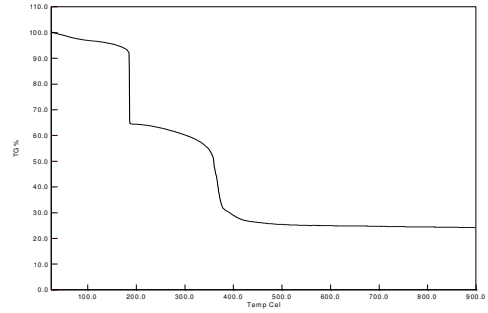
Şekil 4.43 Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksinin d-d geçişleri



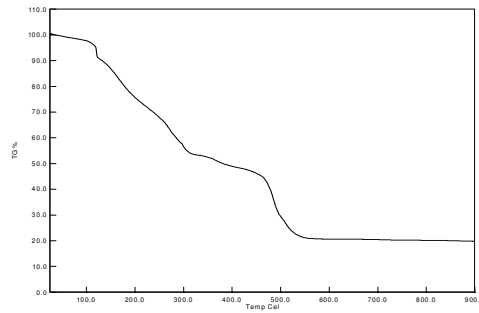
H₂L'



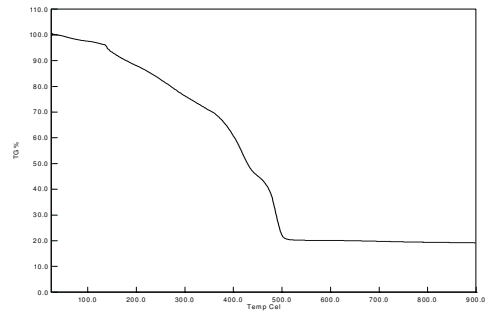
Ni(II)



Co(II)



Cu(II)



Zn(II)

Şekil 4.44 Ligant ve komplekslerinin TGA termogramları

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1-Feniletan amin, asetofenon oksim' in indirgenmesi ile ve 1-fenietanol amin, izonitrozoasetofenon' un indirgenmesi sonucunda, elde edilmiştir. Elde edilen aminler saflaştırıldıktan sonra izonitrozoasetofenon ile reaksiyonu sonucunda HL ve H₂L' ligantları elde edilmiştir. Elde edilen ligantlar X-ışınları tek kristal yapı analizi teknikleri, elemental analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Bu ligantların Ni(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) tuzları ile reaksiyonu sonucunda metal kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen kompleksler de elemental analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, UV-Vis., atomik absorpsiyon spektroskopisi, kütle spektroskopisi, manyetik moment ölçümleri, iletkenlik ölçümleri ve termogravimetrik analiz (TGA) teknikleri ile karakterize edilmiş ve olası yapıları önerilmiştir. Bu sonuçlara göre;

1- HL ligantının Co(III) kompleksi sentezi esnasında, Co(II) iyonları, havanın oksidasyonu ile Co(III) iyonlarına yükseltgenmiştir.

2- Elemental analiz sonuçlarına göre, HL ligantının Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri 1:1 metal:ligant oranında, Co(III) kompleksi 1:2 metal:ligant oranında ve H₂L' ligantının kompleksleri 1:1 metal:ligant oranında kompleksleşmeye katıldığı gözlenmiştir.

3- IR sonuçlarına göre, imin ve oksim gruplarının C=N gerilme titreşiminin kompleksleşme esnasında daha zayıf alana, aynı zamanda komplekslerde N-O gerilme titreşimlerinin de daha kuvvetli alana kaydığı görülmüştür.

HL ligantının Co(III) ve Cu(II) kompleksleri ile H₂L' liantının komplekslerine ait N-O gerilme titreşimlerinin beklenenden daha kuvvetli alana kayması bu komplekslerin oluşumu esnasında oksim grubunun protonunu kaybettiğini göstermektedir.

4- HL ligantının Co(III) ve Cu(II) kompleksleri ile H₂L' ligantının komplekslerinin oluşumu esnasında ortamın pH' sının 3.5-4.0 civarlarına düşmeside bu komplekslerin oksim protonlarını kaybettiğini desteklemektedir.

5- ¹H-NMR sonuçlarına göre, HL ligantının Zn(II) kompleksinde gözlenen O-H piki, kompleksleşme esnasında, Zn(II) kompleksinin oksim protonunu koruduğunu ve Co(III) kompleksinde bu pikin gözlenmemesi, kompleksleşme esnasında protonunu kaybettiğini göstermektedir. H₂L' ligantının Zn(II) kompleksinde oksim O-H piki gözlenmez iken alkol O-H pik beklenenden daha zayıf alanda gözlenmiştir. Bu sonuç Zn(II) kompleksinin oksim protonunu kaybedip oksijen atomu üzerinden bağlandığını, aynı zamanda alkol oksijeninden kompleksleşmeye katıldığını göstermektedir.

6- ¹³C-NMR sonuçlarına göre, imin ve oksim karbona ait kimyasal kayma değerlerinin liganta göre 1-5 ppm daha zayıf veya kuvvetli alanlarda çıkması komplekslerin imin ve oksim azot atomlarından şelatlaşarak oluştuğunu göstermektedir.

7- UV-Vis. spektrumlarına göre, ligantın $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait dalga boyu değerlerinin daha uzun dalgaboyuna kaymış olması yine komplekslerin imin ve oksim azotlarından şelatlaştığını desteklemektedir.

8- Manyetik moment sonuçlarına göre, HL ligantının Co(II) iyonları ile gerçekleştirdiği reaksiyon sonucunda diamanyetik Co(III) kompleksinin oluştuğu görülmektedir. H₂L' ligantının Cu(II) iyonu ile oluşturduğu kompleksin manyetik moment değerinin beklenenin çok altında çıkması antiferromanyetik bir etki varlığını ve buna bağlı olarak Cu(II) kompleksinin iki çekirdekli oluştuğunu göstermektedir.

9- İletkenlik ölçümlerine göre, bütün kompleksler beklenildiği gibi iletken özellik göstermemektedir.

10- Floresans spektrumlarına göre, yapısında fenol, imin ve oksim grubu bulunduran ligant ve komplekslerin 370-380 nm dalgaboyunda ışığı bünyesine soğurup

yaklaşık 50-70 nm daha uzun dalga boyundaki ışığı geri saldığı ve fluoresans özelliğıe sahip olduğı gözlenmiştir.

11- Hidrate su uzaklaştıktan sonra kompleksin bozunduğı ilk basamağın maksimum DTA sıcaklığı dikkate alınarak komplekslerin termik kararlılığının HL ve H₂L' ligantlarının komplekslerinde Ni(II)>Co(III)>Zn(II)>Cu(II) şeklinde olduğı gözlenmiştir.

Yapılan çalışmadan çıkarılabilecek en önemli sonuçlar yukarıda sıralanmıştır. Yapılan tüm analiz ve yöntemler sonucunda ligant ve komplekslere ait en uygun olduğı düşünülen yapılar Şekil 4.4-7 ve 4.27-28' de önerilmiştir.

12- Bu çalışmada iki yeni ligant (HL ve H₂L') ve sekiz adet kompleks sentezlenip yapıları aydınlatılmıştır.

13- Ayrıca H₂L' ligantının sentezi esnasında yan ürün olarak amido alkolün elde edildiğı görülmüş ve yapısı aydınlatılmıştır.

14- Tepkimede kullandığımızı amin ve aminoalkol; asetofenon oksim Na/ EtOH ile ve izonitroasetofenonun LiAlH₄ ile indirgenmesi sonucunda elde edilmiştir.

15- Tezin ilk kısmı olan, HL ligantı ve komplekslerinden bir yayın çıkarılmıştır.

16- Tezin ikinci kısmı olan, H₂L' ligantı ve kompleksleri yayına gönderilmiştir.

Bu çalışmanın devamı olarak, ligant ve komplekslere ait optik çalışmaları yapılarak uygulama alanı olarak kullanılabilecek bazı sabitler (yasak bant aralığı, urbach parametresi, kırma indisi, dielektrik sabiti) belirlenebilir. Ligantların asitlik ve kompleksleşme sabitlerinin belirlenmesi çalışmalarının yanı sıra, sulu çözeltilerden metal ekstraksiyonunda kullanılıp kullanılmayacaklarının araştırılması, biyolojik aktivitelerinin belirlenmesi, diğere geçiş metalleri ile komplekslerinin sentezlenerek yapılarının aydınlatılma çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

ADKHIS, A., S. DJEBBAR-SID, O. BENALI-BAIATICH, A. KADRI, M.A. KHAN, G. BOUET. 2003. Synthesis, characterization and electrochemical behaviour of mixed-ligand complexes of cobalt(III) with dimethylglyoxime and some amino acids. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 33(1): 35-50.

ALLAN, A. E., A. G. LAPPIN AND MAURO, C. M. LARANJEIRA. 1984. Redox of Bis(2,9-Dimethyl-4,7-Bis(Sulfonatophenyl)-1,10-Phenanthroline) Copper(II/I). Reactions with Nickel Oxime Imine Complexes. *Inorg. Chem.* 23:477-482.

ALLEN, A. ve T. S. CANTRELL. 1989. *Forensic Science International*, 42:183-199, Synthetic Reductions in Clandestine Amphetamine and Methamphetamine Laboratories: A Review.

AL-SHIHRI, A.S. 2004. Synthesis, characterization and thermal analysis of some new transition metal complexes of a polydentate Schiff base *Spectrochim. Acta Part A*, 60:1189-1192.

ASANO, Y., Y. KATO. 1998. Z-phenylacetaldoxime degradation by novel aldoxime dehydrates from *Bacillus* sp. Strain OxB-1. *FEMS Microbiology Letters*, 158:185-190.

BAGIHALLI, G. B., P. G. AVAJI, S. A. PATIL, P. S. BADAMI. 2008. Synthesis, spectral characterization, in vitro antibacterial, antifungal and cytotoxic activities of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with 1,2,4-triazole Schiff bases. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 1-11.

BANERJEE, A. K., A. J. LAYTON, R. S. NYHOLM, M. R. TRUTER. 1968. Coordination Compounds of Alkali Metals with 8-Hydroxyquinoline and Isonitrosoacetophenone. *Nature*, 217(23):1147-1148.

BARNDGARD, B.P., S.M. NIKAT, P.P. WADGAONKAR. 1995. The Reduction of Aromatic Oximes to Amines with Borohydride Exchange Resin-Nickel Acetate System. *Synth. Commun.* 25(6):863-869.

BASAK, S., S. SEN, S. BANERJEE, S. MITRA, G. ROSAIR, M.T.G. RODRIGUEZ. 2007. Three New Pseudohalide Bridge Dinuclear Zn(II) Schiff Base Complexes: Synthesis, Crystal Structures and Fluorescence Studies. *Polyhedron*, 26:5104-5112.

BAXTER, D.V., K.G. CAULTON, W. CHIANG, M.H. CHISHOLM, V.F. DISTASI, S.G. DUTREMEZ, ve K. FOLTING. 2001. Synthesis, structural characterization, thermolysis and volatility study of the Schiff base complex $\text{Cu}\{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)\text{CH}_3\}_2$. *Polyhedron*, 20:2589-2595.

BAYIR, Z. A. 1994. Yeni vic-Dioksimlerin Sentezi ve Reaksiyonları, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 93 s.

BİLGİN, A., Y. GÖK. 2001. Synthesis and Characterization of a New Dioxime and Its Cobalt(III) Complexes as Vitamin B12 Models. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 3(9):1717-1730.

CANPOLAT, E. ve M. KAYA. 2004. Studies on mononuclear chelates derived from substituted schiff-base ligands (part 2): synthesis and characterization of a new 5-bromosalicyliden-p aminoacetophenoneoxime and its complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). *J. Coord. Chem.* 57(14):1217-1223.

CANPOLAT, E. ve M. KAYA. 2004. Synthesis and Characterization of Two vic-Dioximes Containing the 1,3-Dioxolane Ring and 1,4-Diaminobutane and Their Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II) Metal Complexes. *Transition Metal Chemistry*, 29(5): 550-556.

CANPOLAT, E. ve M. KAYA. 2005. Synthesis and Formation of a New vic-Dioxime Complexes, *Journal of Coordination Chemistry*, 58(14):1217-1224.

CANPOLAT, E., M. KAYA, ve S. GÜR. 2004. Synthesis, Characterization of Some Co(III) Complexes with vic-Dioxime Ligands and Their Antimicrobial Properties. Turkish Journal of Chemistry, 28(2):235-242.

CHRIBA, T., M. OKIMOTO, H. NAGAI, Y. TAKATA. 1983. Electrocatalytic Reduction Using Raney Nickel; Bull. Chem. Soc. Jpn. 56:719-723.

CHAKRAVORTY, A. 1974. Structural Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, Coordination Chemistry Reviews, 13:1-46.

CONSTANTINOS, J. M., C. S. THEOCHARIS, P. P. SPYROS. 2005. The Coordination Chemistry of Pridyl Oximes. Polyhedron, 1-61.

COSKUN, A. ve I. KARATAS. 2004. The Synthesis of Substituted 4,4'-Thiobis(Aminophenylglyoxime) and Their Polymeric Metal Complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II) Salts. Turk. J. Chem. 28:173-180.

COUTINHO, F. M. B., S. M. REZENDE, C. R. C. BARBOSA. 2001. Influence of the Morphological Structure of Macroreticular Amidoxime Resins on their Complexation Capacity. Reactive & Functional Polymers, 49:235-248.

ÇOLAK, A.T. 1999. Schiff bazı Sentezinde Template Etki. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş.

ÇELİK, Ç. Z. ULUKANLI, M. TÜMER ve S. SERİN. 2003. Characterisation of Oxime Ligands and Their Complexes. Spectrosc. Lett. 36:51-69.

ÇOLAK, A.T., M. TÜMER ve S. SERİN. 2000. Nickel ion as a template in the synthesis of macrocyclic imine-oxime complexes from carbonyl compounds and o phenylenediamine. Transition Metal Chemistry, 25:200-204.

DEMİR, İ., A.İ. PEKACAR. 2005. Synthesis and Characterization of Some Nickel(II), Cobalt(II), and Zinc(II) Complexes with Schiff Bases Derived from the Reaction of Isonitroso-p-chloroacetophenone and 1,2-Diaminoethane with 1,4-Diaminobutane. *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 35:825-828.

DEMİR, İ., M. AKKAYA, M. BAYRAKÇI ve A.I. PEKACAR. 2007. Synthesis And Characterization Of Some Cu(II), Cd(II) And Hg(II) Complexes With New Schiff Bases. *Asian Journal of Chemistry*, 19(5):3954-3958.

DESIRAJU, G. R. 1989. *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*. Elsevier, Amsterdam.

DUDA, A. M., A. KARACZYN, H. KOZLOWSKY, I. O. FRITSKY, T. GLOWIAK, E. V. PRISYAZHNAYA, T. Y. SLIVA, ve J. SWIATEK-KOZLOWSKA. 1997. Coordination of copper(II) and nickel(II) ions by novel open chain oxime ligand, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3853-3859.

ERDEM, E., E.Y. SARI, R. KILINCARSLAN ve N. KABAY. 2008. Synthesis and characterization of azo-linked Schiff bases and their nickel(II), copper(II), and zinc(II) complexes. *Trans.Met.Chem.* 34:167-174.

ERDİK, E. 1998. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 531 s.

FESSENDEN, R. J., J. S. FESSENDEN, M. W. LOGUE. 2001. *Organik Kimya*. Günes Kitabevi, Ankara, 1170s.

GANGADHARMATH, U.B., V.K. REVANKAR ve V.B. MAHALE. 2001. Synthesis and spectroscopic characterization of cationic mononuclear oxovanadium(IV) complexes with tetradentate Schiff bases as ligands. *Spectrochimica Acta A*, 58:2651–2657.

GEARY, W.J. 1971. The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterization of Coordination Compounds. *Coord. Chem. Rev.* 1(1):81-122.

GOVINDARAJAN, S., K.C. PATIL, H. MANOHAR ve P.E. WERNER. 1986. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 119-123.

GÖK, Y., S. SERİN. 1988. Synthesis and Complex Formation of 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.

GUP, R., E. GİZİROĞLU. 2006. Metal complexes and solvent extraction properties of isonitrosoacetophenone 2-aminobenzoylhydrazone. *Spectrochimica Acta Part A*, 65:719-726.

HESSE, G., G. KREHBIEL. 1955. Die Nitrosierung Einiger Chlorketone, Ein Neuer Weg Zu Hydroxamsäurechloriden. *Chem. Ber.* 88:130-133.

HRANISAVLJEVIC-JACOVljeVIC, M., I. PEXJKOVIC-TADIC, A. STOJILJKOVIC. 1963. Thin-Layer Chromatography of Isomeric Oximes. *J. Chromatog*, 12:70.

IFFIAND, D. C., T. F. YEN. 1954. Preparation of Amines by Low Pressure Hydrogenation of Oximes. *J. Am. Chem. Soc*, 76:4180-4181.

ITSUNO, S., M. NAKANO, K. MIYAZAKI, H. MASUDA, K. ITO, A. HIRAO, S. NAKAHAMA. 1985. Asymmetric Synthesis Using Chirally Modified Borohydrides. Enantioselective Reduction of Ketones and Oxime Ethers with Reagents Prepared from Borane and Chiral Amino Alcohols. *J. Chem. Perkin Trans. I*:2039-2044.

İREZ, G., Ö. BEKAROĞLU. 1983. The Synthesis and Complex Formation of Some New Substituted Amino Diaminoglyoximes. *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 13(6):781-797.

KOLAWOLE, GA., NP. NDAHI. 2004. Cobalt(III) complexes of dimethylglyoxime with no direct cobalt-carbon bond as possible nonorgano metallic models for vitamin B12. *Synth. React. Inorg. Met–Org. Chem.* 34(9):1563-1580.

KARATAŞ, İ., Hİ. UÇAN. 1998. The Synthesis of Biphenylglyoxime and Bis(phenylglyoxime) and Their Complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II). *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 28:383-391.

KARİPCİN, F., F. ARABALI. 2006. Synthesis and Characterization of New Ketooximes and Their Complexes. *Russ. J. Inorg. Chem.* 51(9):1467-1472.

KARİPCİN, F. 2001. Bis(fenilglioksim)metan Türevleri ve Metal Komplekslerin Sentezi. Doktora Tezi, S.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

KARİPCİN, F., H. İ. UÇAN, İ. KARATAŞ. 2002. Binuclear And Mononuclear Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Complexes of 4,4'- Bis (Alkylaminoisonitrosoacetyl) Diphenyl-Methane Derivatives. *Transition Metal Chemistry*, 27:813–817.

KARİPCİN, F., B. DEDE, Y. ÇAGLAR, D. HÜR, S. ILICAN, M. ÇAGLAR, Y. SAHİN. 2007. A New Dioxime Ligand and its Trinuclear Copper(II) Complex: Synthesis, Characterization and Optical Properties. *Opt. Commun.* 272(1):131-137.

KARİPCİN, F., F. ARABALI ve İ. KARATAS. 2006. Synthesis and Characterization of 4-(Alkylaminoisonitrosoacetyl)biphenyls and Their Complexes. *Russ. J. Coord. Chem.* 32(2): 109-115.

KAYA, M., C. YENİKAYA ve A. T. ÇOLAK. 2004. Yeni bir imin-oksım ligandı ile bazı geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 6:154-162.

LACEY, M. C., C. G. MACDONALD, J. S. SHANNON, P. J. COLLIN. 1970. Two Modes of Chelation in Bis(4-Iminopentane-2,3-Dione 3-Oximato)Nickel(II), Australian Journal Of Chemistry, 23:2279-2286.

LALIA-KANTOURI, M., M. HARTOPHYLLES. 1992. Spectral and ESR features of some copper(II) chelates with 2-hydroxyaryloximes. Polyhedron, 11(7):789-794.

LOPINTI, K. 2005. Aluminum Hydride, Synlett, No. 14:2265–2266.

LAPPIN, A., G. MAURO, C.M. LARANJEIRA ve R. D. PEACOCK. 1983. Kinetics and Mechanism of Reduction of a Nickel(IV) Oxime-Imine Complexes by Co(Edta)2-. Stereospecific Synthesis of a Stereoselective Oxidant., Inorg. Chem., 22:786-791.

LU, J., L. ZHANG, L. LIU, G. LIU, D. JIA, D. WU, G. XU. 2008. Study of fluorescence properties of several 4-acyl pyrazolone derivatives and their Zn (II) complexes. Spectrochimica Acta Part A, 71:1036–1041.

LU, X.H., Y.Q. HUANG, L.Y. KONG, T.A. OKAMURA, W.Y. SUN ve N. UHEYAMA. 2007. Synthesis, Structures and Luminescent Properties of Three Silver(I) Complexes with a Novel Imidazole-Containing Schiff Base Ligand. Z. Anorg. Allg. Chem. 633:2064-2070.

LYLE, R. E. ve H. J. TROSCIANIEC. 1955. Molecular rearrangements. VI. the rearrangement of oximes on reduction with lithium aluminum hydride, department of chemistry, University of New Hampshire.

MACİT, M. 1996. Bazı Yeni Substitue Glioksim Bileşikleri ve Komplekslerinin Sentezi ve N-(2.6-Dimetilfenil)Aminoglioksim ile Nikel ve Bakırın Spektrofotometrik Tayini, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 101 s.

MACİT, M., H. BATI ve B. BATI. 1998. Synthesis and Spectroscopic Characterization of four New Substituted Piperazineglyoximes and Their Complexes with Some Transition Metals. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 28(5):833-841.

MARCK, J. 1977. *Advance Organic Chemistry*; 2nd. Pres, Mc graw-Hill Book Company, New York.

MORE, P. S., A. D. SAWANT. 1996. Isonitroso-4-Methyl-2-Pentanone as an Analytical Reagent for Platinum (IV). *Journal of Indian Chemical Society*, 73:377-378.

MUTLU, H. ve G. IREZ. 2008. Synthesis and Characterization of New Tridentate Iminooxime Ligands and Their Co(III) Complexes. *Turk. J. Chem.*, 32:731 – 741.

NATARAJAN, C., A. N. HUSSAIN. 1981. Ni(II) & Cu(II) Complexes of Some Isonitrosoacetophenones. *Indian Journal of Chemistry*, 20A:307-309.

NATARAJAN, C., A. N. HUSSAIN. 1983. Bis- & Tris-Chelates of Cobalt With Some Isonitrosoacetophenones. *Indian Journal of Chemistry*, 22a:527-528.

NORMAN, J. J., R. M. HEGGIE, J. B. LAROSE. 1962. The Synthesis of Some Substituted 2-Oximinoacetophenones, *Canadian Journal Of Chemistry*, 40:1547- 1553.

ÖZCAN, E. 1985. Yeni Vic-Dioksim Türevlerinin Sentezi ve Bunların Ni(II), Cu(II), Co(II), Pd(II) Klorür Tuzları ile Verdikleri Komplekslerin İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Konya, 46 s.

PAPPAS, J. J. ve E. GANCHER. 1969. Hydrogenation of acetophenone oxime and its O-acylated derivatives. *14, 2:269-270*.

PATAI, S. 1970. *Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*. Wiley, Newyork, p 238-247.

PFEIFFER, P., E. BUCHHOLZ, O. BAUER. 1931. J. Prakt. Chem. 129:163.

PONZIO, G., F. BALDROCCO. 1930. Gazz. Chim. Ital. 60: 415-420.

REDDY, P. S., K. H. REDDY. 2000. Transition Metal Complexes of Benzyl-s-Monoxime (Bmo); X-Ray Structure Determination of Co(Bmo)₃. Polyhedron, 19:1687-1692.

RERICK, M. N., C. H. TROTTIER, R. A. DAIGNAULT, J. D. DEFOE. 1963. Lithium Aluminium Hydride-Aluminium Chloride Reduction of Oximes. Tetrahedron Letters, 629-34, Ref: C.A.59:6234b.

SAARINEN, H., J. KORVENRANTA, E. IASAKKALA. 1978. The Crystal Structure of Tris (1-Phenyl-1,2-Propanedione-2-Oximato) Cobalt (III) – Benzene (1/1), [Co(C₉H₈NO₂)₃]C₆H₆. Acta Chemical Scandinavica A, 32:303-308.

SCHIFF, H. 1869. Annalen Der Chemie, 150:193-200.

SMITH, P.A.S. 1966. The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds. 2:29-68, New York.

SONGPING, W., M. WASUKE, Y. SHOICHIRO ve M. SHUN-ICHI. 1989. Synthesis and Properties of Copper(II) Halide Complexes with Imineoximes, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62: 435-438.

SONMEZ, M., M. SEKERCİ. 2003. Synthesis, Characterization, and thermal investigation of copper(II), nickel(II), cobalt(II), and zinc(II) complexes with 5-benzoyl-1-(phenylmethylenamino)-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-thione. Syn. React. Inorg. Met., 33(9): 1689-1700.

SUGDEN, J.K. 1969. Reduction of Oximes. Chem. Ind., 9:260, Ref: C.A. 71,12164v.

SUTER, C.M. ve E. W. MOFFETT. 1933. The reduction of aliphatic Cyanides and oximes with sodium and n-butyl alcohol. Chemical laboratory, Northwestern university.

ŞAHİN, M., N. KOÇAK, H.İ. UÇAN ve M.A. DEVECİ. 2007. Synthesis of Iminooxime Derivatives and Investigation of Their Complexes. Russ. J. Coord. Chem. 33:680-684.

ŞEKERCİ, M. 1999. Synthesis and Complexation of New Unsymmetrical 1,2-Dihydroxyimino-3,7-Diaza-8-Phenyloctane. Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 29(3): 487-497.

UÇAN, H.İ., İ. KARATAŞ, G. İREZ, M. A. DEVECİ ve B. MERCİMEK. 1998. The Synthesis of four new Schiff Bases and some of Their Transition Metal Complexes. Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 28(3):331-338.

UÇAN, S. Y., B. MERCİMEK. 2005. Synthesis and characterization of tetradentate N₂O₂ Schiff base ligands and their transition metal complexes. Synth. React. Inorg. Met.-Org. and Nano-Met. Chem. 35:197-201.

VOUTSAS, G. P., K. G. KERAMIDAS. 1996. Crystal Structure and Spectra of Trans-Bis (Propanone, 1-[2-Hydroxyphenyl]-Oximato)Palladium(II). Polyhedron, 15(1):147-151.

YASODHAI, S., T. SAVAKUMAR ve S. GOVINDARAJAN. 1999. Preparation, characterisation and thermal reactivity of transition metal complexes of hydrazine with citric acid. Thermochim. Acta, 338:57-65.

YHOU, Q., H. ZHOU, Q. WANG, X. LEI. 1992. Reduction of Oximes to Amines by Catalytic Hydrogen Transfer Reaction. Zhongguo Yiyao Gongye Zazhi, 22(7):316-318, Ref: C.A. 116, 105731f.

YOHANNES, P. G., N. BRESCIANI-PAHOR, L. RANDACCIO, E. ZANGRANDO ve L. G. MARZILLI. 1988. Organocobalt B12 models bearing axial substituents on Costa-type equatorial ligand: structural, rate, and spectroscopic consequences. *Inorganic Chemistry*, 27:4738-4744.

ZHU, Q.C., R.O. HUTCHINS. 1994. Asymmetric Reductions of Carbon-Nitrogen Double Bonds. A Review; *Org. Prep. Proceed.* 26(2).

ZHU, D., Z. SU, Z. MU, Y. QIU ve Y. WANG. 2005. Synthesis, Crystal Structures and Properties of Five-Coordinate Schiff-Base Zn(II) Complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, 59(4):409-419.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, bilimsel çalışma azim ve kararlılığını bana öğreten ve çalışmam boyunca maddi manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Gazi İREZ' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda bana bu imkanı sağlayan UÜ. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü anabilim dalı başkanı Prof. Dr. Necati BEŞİRLİ'ye, tezimin şekillenmesinde karşılaştığım güçlükler karşısında beni engin bilgi ve tecrübeleriyle yönlendiren ve tezimin bu aşamaya gelmesinde büyük emekleri olan Prof. Dr. Veysel Turan YILMAZ ve Prof. Dr. Necdet COŞKUN' a saygılarımı sunar, teşekkür ederim.

Çalışmalarında bana yardımcı olan çalışma arkadaşım, hocam, ablam Arş. Gör. Hasene MUTLU' ya teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında daima yanımda olarak beni destekleyen değerli arkadaşım Arş. Gör. A. Aslı TAYŞİOĞLU' na, bugünlere gelmemde büyük emekleri olan ve maddi manevi desteğini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans öğrenimimin ilk iki yılı boyunca, Yurtiçi Yüksek Lisans Burs Programı adı altında maddi destek sağlayan TÜBİTAK kurumuna teşekkürü bir borç bilirim. Tez çalışmama maddi destek sağlayan, Uludağ Üniversitesi, Araştırma Fonuna (Proje No: F-2006/66) teşekkür ederim.

Yunus KAYA
BURSA, 2009

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Bursa' da doğdu. 2000 yılında Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' nü kazandı. 2001 yılında Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' ne yatay geçiş yaparak 2004 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 2006 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' nde Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2008 yılında Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

Tezden yapılan SCI yayınlar:

1- Yunus KAYA, Gazi IREZ and Hasene MUTLU. 2009. Synthesis, Characterization and Thermal Studies Of a New Imine-Oxime Ligand And Its Cu (II), Ni (II), Co(III) And Zn (II) Complexes, Assian Journal Of Chemistry (Basımda).

2- Yunus KAYA, Hasene MUTLU and Gazi IREZ, A Novel Reaction of α -Carbonly Oxime and Amino Alcohol: Synthesis, Characterization and thermal Studies of a New Oxi-imino Alcohol Ligand and Its Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Co(II) Complexes, Acta Chimica Slovenica (Gönderildi, inceleme aşamasında).