



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AMİNO, DİAMİNOGLİOKSİM LİGANDLARININ VE
NİKEL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU

Neslihan PAZARLI

Prof. Dr. Gazi İREZ
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA 2013

TEZ ONAYI

Neslihan PAZARLI tarafından hazırlanan “Amino, Diaminoglioksim Ligandlarının ve Nikel Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/ oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Gazi İREZ

Başkan: Prof. Dr. Gazi İREZ İmza
U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye: Prof. Dr. Naim DEREBAŞI İmza
U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik Anabilim Dalı

Üye: Doç. Dr. Rahmiye AYDIN İmza
U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye: Prof. Dr. Necati BEŞİRLİ İmza
U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye: Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ İmza
S.Ü. Fen Fakültesi
Kimya Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ali Osman DEMİR

Enstitü Müdürü

24/04/2013

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

24 / 04 / 2013

Neslihan PAZARLI

ÖZET

Doktora Tezi

AMİNO, DİAMİNOGLİOKSİM LİGANDLARININ VE NİKEL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Neslihan PAZARLI

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Gazi İREZ

Bu çalışma dört basamakta özetlenebilir.

Çalışmanın ilk basamağında ; *anti*-dikloroglioksim sentezlendi. Daha sonra H_2L^1 ligandı, disiyan-di-N-oksitin diklorometan içindeki çözeltisi ile allilaminin diklorometan içindeki çözeltisinin reaksiyonundan elde edildi.

Çalışmanın ikinci basamağında; *anti*-kloroglioksim sentezlendi. Daha sonra H_2L^2 ligandı, *anti*-kloroglioksimin tetrahidrofuran içindeki çözeltisi ile allilaminin tetrahidrofuran içindeki çözeltisinin reaksiyonundan elde edildi.

Çalışmanın üçüncü basamağında; *anti*-klorofenilglioksim, *anti*-kloro-4-metilfenilglioksim, *anti*-kloro-4-metoksifenilglioksim, *anti*-4-klorofenilkloroglioksim, *anti*-kloro-4-nitrofenilglioksim ve *anti*-2-naftilkloroglioksim sentezlendi. Daha sonra H_2L^3 , H_2L^4 , H_2L^5 , H_2L^6 , H_2L^7 , H_2L^8 ligandları, *anti*-klorofenilglioksim, *anti*-kloro-4-metilfenilglioksim, *anti*-kloro-4-metoksifenilglioksim, *anti*-4-klorofenilkloroglioksim, *anti*-kloro-4-nitrofenilglioksim ve *anti*-2-naftilkloroglioksimin tetrahidrofuran içindeki çözeltileri ile allilaminin tetrahidrofuran içindeki çözeltisinin reaksiyonundan elde edildi. Çalışmanın dördüncü basamağında; 2-metil asetofenon, 2-metoksi asetofenon, 2,4-dimetil asetofenon ve 2,4-dimetoksi asetofenonun sodyum etoksit ortamında butilnitrit ile reaksiyonundan H_2L^9 , H_2L^{10} , H_2L^{11} ve H_2L^{12} ligandları elde edildi. H_2L^9 , H_2L^{10} , H_2L^{11} ve H_2L^{12} ligandları ve izonitrozo-3-bromoasetofenonun sodyum asetatlı ortamda $NH_2OH.HCl$ ile tepkimesinden sırasıyla H_2L^{13} , H_2L^{14} , H_2L^{15} ve H_2L^{16} ligandları elde edildi.

Tek çekirdekli Ni(II) metal kompleksleri, H_2L^1 , H_2L^2 , H_2L^3 , H_2L^4 , H_2L^5 , H_2L^6 , H_2L^7 , H_2L^8 ve H_2L^{16} ligandları ile $NiCl_2.6H_2O$ metal tuzunun sudaki çözeltisinin karıştırılmasıyla (metal/ligand oranı: 1:2) elde edildi.

Sentezlenen on altı ligand ve dokuz kompleksin yapıları, elementel analiz, IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR spektroskopisi, TGA/DTA analiz ve manyetik alınganlık teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Aminoglioksim, *vic*-dioksim, glioksim, isonitroso oksim, Ni(II) kompleksi.

2013, xv + 191 sayfa

ABSTRACT

PhD Thesis

CHARACTERIZATION AND SYNTHESIS OF AMINO, DIAMINOGLYOXIME LIGANDS AND NICKEL COMPLEXES

Neslihan PAZARLI

Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Gazi İREZ

This investigation has included.

In the first step of this research, *anti*-dichloroglyoxime has been synthesized and then H₂L¹ ligand was obtained from the reaction of a solution of allylamine in dichloromethane with a solution of cyanogen-di-N-oxide in dichloromethane.

In the second step, *anti*-chloroglyoxime has been synthesized and H₂L² ligand was achieved from the reaction of a solution of allylamine in tetrahydrofuran with a solution of *anti*-chloroglyoxime in tetrahydrofuran.

In the third step, *anti*-chlorophenylglyoxime, *anti*-chloro-4-methylphenylglyoxime, *anti*-chloro-4-methoxyphenylglyoxime, *anti*-4-chlorophenylchloroglyoxime, *anti*-chloro-4-nitrophenylglyoxime and *anti*-2-naphtylchloroglyoxime have been synthesized. Later, the H₂L³, H₂L⁴, H₂L⁵, H₂L⁶, H₂L⁷ and H₂L⁸ ligands was produced from the reaction of a solution of allylamine in tetrahydrofuran(THF) with a solution of phenylchloroglyoxime *anti*-chlorophenylglyoxime, *anti*-chloro-4-methylphenylglyoxime, *anti*-chloro-4-methoxyphenylglyoxime, *anti*-4-chlorophenylchloroglyoxime, *anti*-chloro-4-nitrophenylglyoxime and *anti*-2-naphtylchloroglyoxime in tetrahydrofuran.

In the fourth step, 2-methylacetophenone, 2-methoxyacetophenone, 2,4-dimethylacetophenone and 2,4-dimethoxyacetophenone reaction with butyl nitrite in sodium ethoxide and H₂L⁹, H₂L¹⁰, H₂L¹¹ and H₂L¹² ligands were obtained. The H₂L⁹, H₂L¹⁰, H₂L¹¹, H₂L¹² ligands and isonitroso-3-bromineacetophenone were achieved from NH₂OH.HCl in sodium acetate respectively and H₂L¹³, H₂L¹⁴, H₂L¹⁵ and H₂L¹⁶ ligands were realised.

Mono nuclear complexes of Ni(II) metal complexes were formed by refluxing the H₂L¹, H₂L², H₂L³, H₂L⁴, H₂L⁵, H₂L⁶, H₂L⁷, H₂L⁸ and H₂L¹⁶ ligands and NiCl₂.6H₂O (metal to ligand ratio 1:2) together in ethanol.

Structures of sixteen ligands and nine complexes formed were characterised by using the sophisticated devices and techniques which are the elemental analysis, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spectroscopy, TGA/DTA analysis and magnetic susceptibility measurements.

Key Words: Aminoglyoxime, *vic*-dioxime, glyoxime, isonitroso oxime, Ni(II) complex.

2013, xv + 191 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans ve doktora çalışmalarım boyunca bana her türlü çalışma imkanını sağlayan, değerli önerileriyle yol gösteren, her zaman desteğini ve ilgisini gördüğüm, kendisiyle çalışma fırsatına sahip olduğum için kendimi şanslı hissettiğim Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Gazi İREZ'e çok teşekkür ederim.

Herzaman yanımda olan, ilgisini, desteğini benden biran olsun bile esirgemeyen, birlikte çalışmaktan mutluluk duyduğum, yüksek lisans ve doktoranın bana kazandırdığı ablam, dostum, çalışma arkadaşım, Hocam Sayın Arş. Gör. Dr. Hasene MUTLU GENÇKAL'a çok teşekkür ederim. Güler yüzünü benden esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Dr. Tülay ÇAM'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında büyük bir hoşgörü ile NMR spektrumlarımı alan Sayın Hocam Prof. Dr. Necdet COŞKUN başta olmak üzere Arş. Gör. Dr. Meliha ÇETİN ve Arş. Gör. Dr. Yeliz ULAŞ'a teşekkür ederim.

Lisans eğitimine başladığım 1998 yılından doktora eğitimimi tamamladığım 2013 yılına kadar Uludağ Üniversitesi'ndeki tüm hocalarımdan bende emekleri büyüktür. O yüzden tüm hocalarıma çok teşekkür ederim.

İnsan kalbi ve ruhu olmadan yaşayamaz. İşte beni ben yapan kalp ve ruh, sevgili eşim Serhan PAZARLI ve canım oğlum Kaan PAZARLI. Gösterdiğiniz anlayış, destek ve duyarlılık için çok teşekkür ederim.

Doğumumdan bu zamana kadar hep yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, benim bu günlere gelmemi sağlayan, haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim annem Nurten FINDIKKAYA ve babam Emin FINDIKKAYA'ya çok teşekkür ederim. Ve günden güne daha da genişleyerek büyüyen benim bütünüyle "ben" olmamı sağlayan canım ailem. İyi ki varsınız ve ne mutlu ki benim ailesiniz. Destekleriniz ve moral kaynağım olduğunuz için başta ablalarım Ayşe OĞUZLAR ve Neşe KÜÇÜK olmak üzere hepinize sonsuz teşekkürler...

Neslihan PAZARLI

24 / 04 / 2013

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|--|--------------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| TEŞEKKÜR | iii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ | viii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | ix |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xv |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER | 2 |
| 2.1. Koordinasyon Bileşikleri | 2 |
| 2.2. Oksimler | 2 |
| 2.2.1. Oksimlerin Yapısı | 3 |
| 2.2.2. Oksimlerin Adlandırılması | 3 |
| 2.2.3. Oksimlerin Özellikleri | 4 |
| 2.2.4 Oksimlerde İzomerlik | 7 |
| 2.2.5 Oksimlerin Eldesi | 8 |
| a) Aldehit veya Ketonların Hidroksilaminhidroklorür ile Reaksiyonundan | 8 |
| b) Nitrolama Metoduyla | 10 |
| c) Nitroalkanların İndirgenmesinden | 10 |
| d) Metal-Okso Bileşikleriyle Aminoalkenlerin Oksidasyonu Yoluyla | 11 |
| e) Olefinlere NOCl Katılmasıyla | 11 |
| f) Friedel-Crafts Tipi Reaksiyonlardan Oksim Sentezi | 12 |
| g) Primer Aminlerin Yükseltgenmesinden Oksim Sentezi | 12 |
| h) Nitril Oksit Katılması | 12 |
| i) Tubingen Fotooksimasyon Reaksiyonundan | 13 |
| j) Disiyan-di-N-Oksit Katılmasıyla | 13 |
| 2.2.6. Oksimlerin Reaksiyonları | 14 |
| 2.2.7. Oksimlerin Ligant ve Kompleksleri | 20 |
| 2.2.7.1. Monooksimler | 21 |
| a) Karbonil Oksimler | 21 |
| b) Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) | 22 |
| c) İminooksimler | 23 |
| d) Piridin Oksimler | 24 |
| e) Hidroksi Oksimler | 24 |
| 2.2.7.2. Dioksimler | 24 |
| a) Halkalı Dioksimler | 25 |
| b) Halkasal Olmayan Dioksimler | 26 |
| 2.2.8. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri | 26 |
| 2.3. Kaynak Araştırması | 29 |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM | 47 |
| 3.1. Materyal | 47 |
| 3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler | 47 |
| 3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler | 47 |
| 3.1.3. Kullanılan Cihazlar | 47 |
| 3.2. Yöntem | 48 |
| 3.2.1 Hammaddelerin Sentezi | 48 |

| | |
|--|----|
| 3.2.1.1. <i>amfi</i> -Kloroglioksim Sentezi | 48 |
| 3.2.1.2. <i>anti</i> -Kloroglioksim Sentezi | 49 |
| 3.2.1.3. <i>anti</i> -Dikloroglioksim Sentezi | 49 |
| 3.2.1.4. Disiyan-di-N-oksit Sentezi | 50 |
| 3.2.1.5. İzonitrosoasetofenon Sentezi | 51 |
| 3.2.1.6. Fenilglioksim Sentezi | 51 |
| 3.2.1.7. <i>anti</i> -Klorofenilglioksim Sentezi | 52 |
| 3.2.1.8. İzonitroso-4-metil asetofenon Sentezi | 53 |
| 3.2.1.9. 4-Metilfenilglioksim Sentezi | 53 |
| 3.2.1.10. <i>anti</i> -Kloro-4-metilfenilglioksim Sentezi | 54 |
| 3.2.1.11. İzonitroso-4-metoksi asetofenon Sentezi | 55 |
| 3.2.1.12. 4-Metoksifenilglioksim Sentezi | 55 |
| 3.2.1.13. <i>anti</i> -Kloro-4-metoksifenilglioksim Sentezi | 56 |
| 3.2.1.14. İzonitroso-4-kloro asetofenon Sentezi | 57 |
| 3.2.1.15. 4-Klorofenilglioksim Sentezi | 57 |
| 3.2.1.16. <i>anti</i> -4-Klorofenilkloroglioksim Sentezi | 58 |
| 3.2.1.17. İzonitroso-4-nitro asetofenon Sentezi | 59 |
| 3.2.1.18. 4-Nitrofenilglioksim Sentezi | 59 |
| 3.2.1.19. <i>anti</i> -Kloro-4-nitrofenilglioksim Sentezi | 60 |
| 3.2.1.20. İzonitroso-2-asetilnaftalin Sentezi | 61 |
| 3.2.1.21. 2-Naftilglioksim Sentezi | 61 |
| 3.2.1.22. <i>anti</i> -2-Naftilkloroglioksim Sentezi | 62 |
| 3.2.23. İzonitroso-3-bromo asetofenon Sentezi | 63 |
| 3.2.2. Ligandların ve Ni ²⁺ Komplekslerinin Sentezi | 64 |
| 3.2.2.1. (1Z,2Z)-N ¹ ,N ² -dihidroksi-N ¹ ,N ² -di(prop-2-en-1-il)etandiimidamit (H ₂ L ¹) Ligandının Sentezi | 64 |
| 3.2.2.1.1. Bis{(1Z,2Z)-N ¹ ,N ² -dihidroksi-N ¹ ,N ² -di(prop-2-en-1-il)etandiimidamido} nikel(II) [Ni(HL ¹) ₂] Kompleksinin Sentezi | 64 |
| 3.2.2.2. (1Z,2E)-N ¹ -hidroksi-2-(hidroksiimino)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamit (H ₂ L ²) Ligandının Sentezi | 65 |
| 3.2.2.2.1. Bis{(1Z,2E)-N ¹ -hidroksi-2-(hidroksiimino)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamido} nikel(II) [Ni(HL ²) ₂] Kompleksinin Sentezi | 66 |
| 3.2.2.3.(1Z,2E)-N ¹ -hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-fenil-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamit (H ₂ L ³) Ligandının Sentezi | 67 |
| 3.2.2.3.1. Bis{(1Z,2E)-N ¹ -hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-fenil-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamido} nikel(II) [Ni(HL ³) ₂] Kompleksinin Sentezi | 68 |
| 3.2.2.4.(1Z,2E)-N ¹ -hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(4-metilfenil)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamit (H ₂ L ⁴) Ligandının Sentezi | 69 |
| 3.2.2.4.1. Bis{(1Z,2E)-N ¹ -hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(4-metilfenil)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamido} nikel(II) [Ni(HL ⁴) ₂] Komplekslerinin Sentezi | 69 |
| 3.2.2.5.(1Z,2E)-N ¹ -hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(4-metoksifenil)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamit (H ₂ L ⁵) Ligandının Sentezi | 70 |
| 3.2.2.5.1. Bis{(1Z,2E)-N ¹ -hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(4-metoksifenil)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamido} nikel(II) [Ni(HL ⁵) ₂] Komplekslerinin Sentezi | 71 |
| 3.2.2.6.(1Z,2E)-2-(4-klorofenil)-N ¹ -hidroksi-2-(hidroksiimino)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamit (H ₂ L ⁶) Ligandının Sentezi | 72 |
| 3.2.2.6.1. Bis{(1Z,2E)-2-(4-klorofenil)-N ¹ -hidroksi-2-(hidroksiimino)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamido} nikel(II) [Ni(HL ⁶) ₂] Komplekslerinin Sentezi | 73 |

| | |
|--|-----|
| 3.2.2.7.(1Z,2E)-N ¹ -hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(4-nitrofenil)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamit (H ₂ L ⁷) Ligandının Sentezi | 74 |
| 3.2.2.7.1.Bis{(1Z,2E)-N ¹ -hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(4-nitrofenil)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamido}nikel(II) [Ni(HL ⁷) ₂] Komplekslerinin Sentezi | 74 |
| 3.2.2.8(1Z,2E)-N ¹ -hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(naftalin-2-il)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimid amit (H ₂ L ⁸) Ligandının Sentezi | 75 |
| 3.2.2.8.1. Bis(1Z,2E)-N ¹ -hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(naftalin-2-il)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamido }nikel(II) [Ni(HL ⁸) ₂] Komplekslerinin Sentezi | 76 |
| 3.2.2.9. (2E)-2-(hidroksiimino)-1-(2-metilfenil)-etanon, (H ₂ L ⁹) Ligandının Sentezi | 77 |
| 3.2.2.10. (1E,2E)-N,N ¹ -dihidroksi-1-(2-metilfenil)etan-1,2-diimin, (H ₂ L ¹⁰) Ligandının Sentezi | 78 |
| 3.2.2.11. (2E)-1-(2,4-dimetilfenil)-2-(hidroksiimino)-etanon, (H ₂ L ¹¹) Ligandının Sentezi | 78 |
| 3.2.2.12. (1E,2E)-1-(2,4-dimetilfenil)-N,N ¹ -dihidroksietan-1,2-diimin, (H ₂ L ¹²) Ligandının Sentezi | 79 |
| 3.2.2.13. (2E)-2-(hidroksiimino)-1-(2-metoksifenil)-etanon, (H ₂ L ¹³) Ligandının Sentezi | 79 |
| 3.2.2.14. (2E)-1-(2,4-dimetoksifenil)-2-(hidroksiimino)-etanon, (H ₂ L ¹⁴) Ligandının Sentezi | 80 |
| 3.2.2.15. (1E,2E)-1-(2,4-dimetoksifenil)-N,N ¹ -dihidroksietan-1,2-diimin, (H ₂ L ¹⁵) Ligandının Sentezi | 81 |
| 3.2.2.16. (1E,2E)-1-(3-bromofenil)-N,N ¹ -dihidroksietan-1,2-diimin, (H ₂ L ¹⁶) Ligandının Sentezi | 81 |
| 3.2.2.16.1. Bis{(1E,2E)-1-(3-klorofenil)-N,N ¹ -dihidroksietan-1,2-diimino}nikel(II), [Ni(HL ¹⁶) ₂] Kompleksinin Sentezi | 82 |
| 4. BULGULAR ve TARTIŞMA | 84 |
| 4.1. H ₂ L ¹ Ligandı ve [Ni(HL ¹) ₂] Kompleksi | 92 |
| 4.1.1. Sentez | 92 |
| 4.1.2. Spektroskopik Karakterizasyon | 93 |
| 4.1.2.1. IR Spektroskopisi | 93 |
| 4.1.2.2. NMR Spektroskopisi | 95 |
| 4.1.2.3. Termik Özellikleri | 98 |
| 4.1.2.4. Kristal Yapısı | 99 |
| 4.2. H ₂ L ² Ligandı ve [Ni(HL ²) ₂] Kompleksi | 102 |
| 4.2.1. Sentez | 102 |
| 4.2.2. Spektroskopik Karakterizasyon | 103 |
| 4.2.2.1. IR Spektroskopisi | 103 |
| 4.2.2.2. NMR Spektroskopisi | 105 |
| 4.2.2.3. Termik Özellikleri | 108 |
| 4.2.2.4. Kristal Yapısı | 109 |
| 4.3. H ₂ L ³ Ligandı ve [Ni(HL ³) ₂] Kompleksi | 111 |
| 4.3.1. Sentez | 111 |
| 4.3.2. Spektroskopik Karakterizasyon | 112 |
| 4.3.2.1. IR Spektroskopisi | 112 |
| 4.3.2.2. NMR Spektroskopisi | 114 |
| 4.4. H ₂ L ⁴ Ligandı ve [Ni(HL ⁴) ₂] Kompleksi | 118 |
| 4.4.1. Sentez | 118 |
| 4.4.2. Spektroskopik Karakterizasyon | 119 |

| | |
|---|-----|
| 4.4.2.1. IR Spektroskopisi | 119 |
| 4.4.2.2. NMR Spektroskopisi | 121 |
| 4.4.2.3. Termik Özellikleri | 124 |
| 4.5. H ₂ L ⁵ Ligandı ve [Ni(HL ⁵) ₂] Kompleksi | 126 |
| 4.5.1. Sentez | 126 |
| 4.5.2. Spektroskopik Karakterizasyon | 127 |
| 4.5.2.1. IR Spektroskopisi | 127 |
| 4.5.2.2. NMR Spektroskopisi | 129 |
| 4.6. H ₂ L ⁶ Ligandı ve [Ni(HL ⁶) ₂] Kompleksi | 133 |
| 4.6.1. Sentez | 133 |
| 4.6.2. Spektroskopik Karakterizasyon | 134 |
| 4.6.2.1. IR Spektroskopisi | 134 |
| 4.6.2.2. NMR Spektroskopisi | 136 |
| 4.6.2.3. Termik Özellikleri | 139 |
| 4.7. H ₂ L ⁷ Ligandı ve [Ni(HL ⁷) ₂] Kompleksi | 141 |
| 4.7.1. Sentez | 141 |
| 4.7.2. Spektroskopik Karakterizasyon | 142 |
| 4.7.2.1. IR Spektroskopisi | 142 |
| 4.7.2.2. NMR Spektroskopisi | 144 |
| 4.7.2.3. Termik Özellikleri | 147 |
| 4.8. H ₂ L ⁸ Ligandı ve [Ni(HL ⁸) ₂] Kompleksi | 148 |
| 4.8.1. Sentez | 148 |
| 4.8.2. Spektroskopik Karakterizasyon | 149 |
| 4.8.2.1. IR Spektroskopisi | 149 |
| 4.8.2.2. NMR Spektroskopisi | 151 |
| 4.8.2.3. Termik Özellikleri | 154 |
| 4.9. H ₂ L ⁹ , H ₂ L ¹⁰ , H ₂ L ¹¹ ve H ₂ L ¹² Ligandları | 156 |
| 4.9.1. Sentez | 156 |
| 4.9.2. Spektroskopik Karakterizasyon | 156 |
| 4.9.2.1. IR Spektroskopisi | 156 |
| 4.9.2.2. NMR Spektroskopisi | 160 |
| 4.10. H ₂ L ¹³ , H ₂ L ¹⁴ ve H ₂ L ¹⁵ Ligandları | 165 |
| 4.10.1. Sentez | 165 |
| 4.10.2. Spektroskopik Karakterizasyon | 166 |
| 4.10.2.1. IR Spektroskopisi | 166 |
| 4.10.2.2. NMR Spektroskopisi | 168 |
| 4.11. H ₂ L ¹⁶ Ligandı ve [Ni(HL ¹⁶) ₂] Kompleksi | 172 |
| 4.11.1. Sentez | 172 |
| 4.11.2. Spektroskopik Karakterizasyon | 173 |
| 4.11.2.1. IR Spektroskopisi | 173 |
| 4.11.2.2. NMR Spektroskopisi | 174 |
| 5. SONUÇ | 177 |
| KAYNAKLAR | 179 |
| ÖZGEÇMİŞ | 191 |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| Simgeler | Açıklama |
|------------------|--|
| cm ⁻¹ | Dalga Sayısı |
| °C | Santigrad derece |
| g | Gram |
| ml | Mililitre |
| BM | Bohr Manyeton (Manyetik moment birimi) |
| pH | -log[H ₃ O] ⁺ |
| ppm | Milyonda birlik birim |

| Kısaltmalar | Açıklama |
|---------------------|---|
| AA | Allilamin (C ₃ H ₇ N) |
| der. | Derişik |
| g | Gram |
| THF | Tetrahidrofuran |
| E.N. | Erime noktası |
| EtOH | Etanol (C ₂ H ₅ OH) |
| FT-IR | Fourier transform infrared spektrofotometre |
| ¹ H-NMR | Proton nükleer manyetik rezonans |
| ¹³ C-NMR | C-13 nükleer manyetik rezonans |
| DTA | Diferansiyel Termik Analiz |
| TGA | Termogravimetrik Analiz |
| M | Metal |
| L | Ligant |
| ppm | Milyonda bir metre |
| mA | Molekül ağırlığı |
| M | Molarite |
| mL | Mililitre |
| DMSO | Dimetil dülfoksit |
| CHCl ₃ | Kloroform |

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1. Oksimlerin genel yapısı | 3 |
| Şekil 2.2. n-Bütildoksım | 3 |
| Şekil 2.3. Oksimlerde hidrojen bağı etkileşimi | 4 |
| Şekil 2.4. Oksimlerin hidrojen bağı yapmış hali | 4 |
| Şekil 2.5. <i>syn</i> -Benzaldoksımın açılme reaksiyonu | 5 |
| Şekil 2.6. <i>anti</i> -Benzaldoksımın açılme reaksiyonu | 5 |
| Şekil 2.7. Oksım tuzlarının ısıtılması sonucu imidoil klorür oluşum reaksiyonu | 6 |
| Şekil 2.8. Oksimlerin izomerleri | 7 |
| Şekil 2.9. Sikloheksandioksımdeki izomer yapılar | 8 |
| Şekil 2.10. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları | 8 |
| Şekil 2.11. α -Ketoksımilerin hidroksilamin ile reaksiyonları | 9 |
| Şekil 2.12. α -Ketoksımilerin hidrazin ile reaksiyonları | 9 |
| Şekil 2.13. Ketimlerden oksım eldesi | 9 |
| Şekil 2.14. Kloralhidratın hidroksilamin ile reaksiyonu | 9 |
| Şekil 2.15. Aktif metilen grubu içeren bileşiklerinden oksım eldesi | 10 |
| Şekil 2.16. Nitrolama yöntemiyle oksım eldesi | 10 |
| Şekil 2.17. Nitroalkanların indirgenme reaksiyonu | 10 |
| Şekil 2.18. Aminoalkenlerin oksidasyon reaksiyonu ile oksım oluşumu | 11 |
| Şekil 2.19. Olefinlere NOCl katılması | 11 |
| Şekil 2.20. Friedel-Crafts tipi reaksiyonlardan oksım eldesi | 12 |
| Şekil 2.21. Primer aminlerin yükseltgenmesinden oksım eldesi | 12 |
| Şekil 2.22. Aminlere nitril oksit katılmasıyla oksım eldesi | 13 |
| Şekil 2.23. Fotooksımasyon reaksiyonu | 13 |
| Şekil 2.24. Aminlere disiyani-di-N-oksit katılma reaksiyonu | 13 |
| Şekil 2.25. Oksimlerin ısı ve ışık etkisiyle bozunması | 14 |
| Şekil 2.26. α -Hidrojenli oksımlere ısı etkisi | 14 |
| Şekil 2.27. HCl etkisiyle <i>amfi</i> -izomerlerin <i>anti</i> -izomerlere dönüşüm reaksiyonu | 15 |
| Şekil 2.28. Beckmann çevrilmesi | 15 |
| Şekil 2.29. Aldoksımilerin amidlere dönüşümü | 16 |
| Şekil 2.30. Asetonoksımilerin hidroliz reaksiyonu | 16 |
| Şekil 2.31. Oksimlerin nükleofillerle reaksiyonları | 16 |
| Şekil 2.32. Oksimlerin hidrojen siyanür ile reaksiyonu | 16 |
| Şekil 2.33. Benzaldoksımilerin grignard reaktifleriyle reaksiyonu | 17 |
| Şekil 2.34. Oksimlerin açılme reaktifleri ile reaksiyonu | 17 |
| Şekil 2.35. Aldoksımilerin klorlanması | 18 |
| Şekil 2.36. Oksimlerin indirgenme reaksiyonları | 18 |
| Şekil 2.37. Ketoksımilerin indirgenme reaksiyonu | 18 |
| Şekil 2.38. Oksimlerin alkilasyonu | 19 |
| Şekil 2.39. Açıl türevlerinin oluşum reaksiyonu | 19 |
| Şekil 2.40. Semmler-Volf arimatizasyonu | 19 |
| Şekil 2.41. Diazonyum kenetleme reaksiyonu | 20 |
| Şekil 2.42. Monoksım komplekslerinde bağ tipleri | 21 |
| Şekil 2.43. Dioksımilerde bağ tipleri | 21 |
| Şekil 2.44. Karbonil oksımier | 22 |

| | |
|--|----|
| Şekil 2.45. Karbonil oksimlerin kompleks izomerleri | 22 |
| Şekil 2.46. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) | 22 |
| Şekil 2.47. Nitrozofenol nikel(II) kompleksi | 23 |
| Şekil 2.48. İminooksim ligandı | 23 |
| Şekil 2.49. İminooksim kompleksi | 23 |
| Şekil 2.50. Piridinooksim kompleksi | 24 |
| Şekil 2.51. Hidroksi oksimlerin metal kompleksi | 24 |
| Şekil 2.52. (a) <i>amfi</i> -Dioksimlerin Ni(II) kompleksleri | |
| (b) <i>anti</i> -Dioksimlerin Ni(II) kompleksleri | 25 |
| Şekil 2.53. Halkalı dioksimler | 25 |
| Şekil 2.54. Siklohegzanondioksimin Ni(II) kompleksi | 26 |
| Şekil 2.55. Bank ve Bekaroğlu tarafından sentezlenen dibenzo-2,3-bis(hidroksimino)-1,4,7,10-tetraaza-2,3,8,9-tetrahidrosiklododesin ligandı | 30 |
| Şekil 2.56. Bank ve Bekaroğlu tarafından sentezlenen | |
| (a) Mononükleer Pd(II) kompleksi | 30 |
| (b) (LH) ₂ M ₃ tipinde trinükleer kompleksler | 30 |
| Şekil 2.57. Serin ve Bekaroğlu tarafından sentezlenen <i>anti</i> -glioksim kompleksleri | 31 |
| Şekil 2.58. Büyüктаş ve Serin tarafından sentezlenen komplekslerin genel yapısı | 31 |
| Şekil 2.59. Gök ve Kantekin tarafından sentezlenen 5,6,13,14-dibenzo-9,10-benzo(15-crown-5)-2,3-bis(hidroksimino)-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan ligandı | 32 |
| Şekil 2.60. Kurtoğlu ve Serin tarafından sentezlenen trinükleer komplekslerin genel yapısı | 33 |
| Şekil 2.61. Kurtoğlu ve Serin tarafından sentezlenen polimerik Ni(II) kompleksinin yapısı | 33 |
| Şekil 2.62. Bilgin ve Gök tarafından sentezlenen (H ₂ L) ligandı ve Co(III) kompleksi | 34 |
| Şekil 2.63. Demirhan ve ark. tarafından sentezlenen 1,10-fenantrolin-5,6-b)-2,3-dihidroksiimino-1,4-diazin ligandının yapısı | 34 |
| Şekil 2.64. Gümüş ve Ahsen tarafından sentezlenen 8,9-bis(hidroksiimino)-7,10-diazotetrakosen (H ₂ L) ligandının yapısı | 35 |
| Şekil 2.65. Gümüş ve Ahsen tarafından sentezlenen (H ₂ L) ligandının Ni(II) ve Pd(II) komplekslerinin yapısı | 35 |
| Şekil 2.66. Kurtoğlu ve Serin tarafından sentezlenen 4-(11-kloro-3,6,9-trioksaundesikloksi) fenilaminoglioksim (LH ₂) ligandının yapısı | 36 |
| Şekil 2.67. Kurtoğlu ve Serin tarafından sentezlenen metal komplekslerinin yapısı | 36 |
| Şekil 2.68. Yıldırım ve ark. sentezlediği komplekslerin yapısı | 37 |
| Şekil 2.69. Zülfikaroğlu ve ark. tarafından sentezlenen ligandların yapısı | 38 |
| Şekil 2.70. Zülfikaroğlu ve ark. tarafından sentezlenen komplekslerin yapısı | 38 |
| Şekil 2.71. Kurtoğlu tarafından sentezlenen [NiDHDD]Cl ₂ ligandı | 39 |
| Şekil 2.72. Kurtoğlu ve Baydemir tarafından sentezlenen ligandın yapısı | 40 |
| Şekil 2.73. Kurtoğlu ve Baydemir tarafından sentezlenen komplekslerin yapısı | 40 |
| Şekil 2.74. Özkan ve ark. tarafından sentezlenen ligandların ve komplekslerin yapıları | 41 |
| Şekil 2.75. Bıyıklıoğlu ve ark. tarafından sentezlenen komplekslerin yapısı | 42 |
| Şekil 2.76. Demetgül ve Serin tarafından sentezlenen ligand | 42 |
| Şekil 2.77. Kılıç ve ark. tarafından sentezlenen <i>vic</i> -dioksim ligandları | 43 |
| Şekil 2.78. Kurtoğlu ve ark. tarafından sentezlenen <i>vic</i> -dioksim ligandının Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri | 44 |
| Şekil 2.79. Yüksel ve ark. tarafından sentezlenen <i>amphi</i> - ve <i>anti</i> - formundaki | |

| | |
|--|----|
| <i>vic</i> -dioksim ligandları | 45 |
| Şekil 2.80. Yenikaya ve ark. tarafından sentezlenen (a) H ₂ L ligandının yapısı | |
| (b) Kobalt kompleksinin yapısı | |
| (c) Nikel kompleksinin yapısı | 46 |
| Şekil 3.1. <i>amfi</i> -Kloroglioksim eldesi | 48 |
| Şekil 3.2. <i>anti</i> -Kloroglioksim eldesi | 49 |
| Şekil 3.3. <i>anti</i> -Dikloroglioksim eldesi | 49 |
| Şekil 3.4. Disiyan-di-N-oksit eldesi | 50 |
| Şekil 3.5. İzonitrosoasetofenon eldesi | 51 |
| Şekil 3.6. Fenilglioksim eldesi | 51 |
| Şekil 3.7. <i>anti</i> -Klorofenilglioksim eldesi | 52 |
| Şekil 3.8. İzonitroso-4-metil asetofenon eldesi | 53 |
| Şekil 3.9. 4-Metilfenilglioksim eldesi | 53 |
| Şekil 3.10. <i>anti</i> -Kloro-4-metilfenilglioksim eldesi | 54 |
| Şekil 3.11. İzonitroso-4-metoksi asetofenon eldesi | 55 |
| Şekil 3.12. 4-Metoksifenilglioksim eldesi | 55 |
| Şekil 3.13. <i>anti</i> -Kloro-4-metoksifenilglioksim eldesi | 56 |
| Şekil 3.14. İzonitroso-4-kloro asetofenon eldesi | 57 |
| Şekil 3.15. 4-Klorofenilglioksim eldesi | 57 |
| Şekil 3.16. <i>anti</i> -4-Klorofenilkloroglioksim eldesi | 58 |
| Şekil 3.17. İzonitroso-4-nitro asetofenon eldesi | 59 |
| Şekil 3.18. 4-Nitrofenilglioksim eldesi | 59 |
| Şekil 3.19. <i>anti</i> -Kloro-4-nitrofenilglioksim eldesi | 60 |
| Şekil 3.20. İzonitroso-2-asetilnaftalin eldesi | 61 |
| Şekil 3.21. 2-Naftilglioksim eldesi | 61 |
| Şekil 3.22. <i>anti</i> -2-Naftilkloroglioksim eldesi | 62 |
| Şekil 3.23. İzonitroso-3-bromo asetofenon eldesi | 63 |
| Şekil 3.24. H ₂ L ¹ ligandının sentezi | 64 |
| Şekil 3.25. [Ni(HL ¹) ₂] kompleksinin önerilen yapısı | 64 |
| Şekil 3.26. H ₂ L ² ligandının sentezi | 65 |
| Şekil 3.27. [Ni(HL ²) ₂] kompleksinin önerilen yapısı | 66 |
| Şekil 3.28. H ₂ L ³ ligandının sentezi | 67 |
| Şekil 3.29. [Ni(HL ³) ₂] kompleksinin önerilen yapısı | 68 |
| Şekil 3.30. H ₂ L ⁴ ligandının sentezi | 69 |
| Şekil 3.31. [Ni(HL ⁴) ₂] kompleksinin önerilen yapısı | 69 |
| Şekil 3.32. H ₂ L ⁵ ligandının sentezi | 70 |
| Şekil 3.33. [Ni(HL ⁵) ₂] kompleksinin önerilen yapısı | 71 |
| Şekil 3.34. H ₂ L ⁶ ligandının sentezi | 72 |
| Şekil 3.35. [Ni(HL ⁶) ₂] kompleksinin önerilen yapısı | 73 |
| Şekil 3.36. H ₂ L ⁷ ligandının sentezi | 74 |
| Şekil 3.37. [Ni(HL ⁷) ₂] kompleksinin önerilen yapısı | 74 |
| Şekil 3.38. H ₂ L ⁸ ligandının sentezi | 75 |
| Şekil 3.39. [Ni(HL ⁸) ₂] kompleksinin önerilen yapısı | 76 |
| Şekil 3.40. H ₂ L ⁹ ligandının sentezi | 77 |
| Şekil 3.41. H ₂ L ¹⁰ ligandının sentezi | 78 |
| Şekil 3.42. H ₂ L ¹¹ ligandının sentezi | 78 |
| Şekil 3.43. H ₂ L ¹² ligandının sentezi | 79 |
| Şekil 3.44. H ₂ L ¹³ ligandının sentezi | 79 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 3.45. H_2L^{14} ligandının sentezi | 80 |
| Şekil 3.46. H_2L^{15} ligandının sentezi | 81 |
| Şekil 3.47. H_2L^{16} ligandının sentezi | 81 |
| Şekil 3.48. 3-Bromofenilglioksim ligandının sentezi | 81 |
| Şekil 3.49. $[Ni(HL^{16})_2]$ kompleksinin önerilen yapısı | 82 |
| Şekil 4.1. (a) H_2L^1 ligandı (b) $[Ni(HL^1)_2]$ kompleksinin önerilen yapıları | 92 |
| Şekil 4.2. H_2L^1 ligandının IR spektrumu | 93 |
| Şekil 4.3. $[Ni(HL^1)_2]$ kompleksinin IR spektrumu | 94 |
| Şekil 4.4. H_2L^1 ligandının 1H -NMR spektrumu | 95 |
| Şekil 4.5. $[Ni(HL^1)_2]$ kompleksinin 1H -NMR spektrumu | 96 |
| Şekil 4.6. H_2L^1 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu | 97 |
| Şekil 4.7. $[Ni(HL^1)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu | 97 |
| Şekil 4.8. H_2L^1 ligandının TG ve DTA eğrileri | 98 |
| Şekil 4.9. $[Ni(HL^1)_2]$ kompleksinin TG ve DTA eğrileri | 99 |
| Şekil 4.10. $[Ni(HL^1)]$ kompleksinin molekül yapısı | 100 |
| Şekil 4.11. (a) H_2L^2 ligandı (b) $[Ni(HL^2)_2]$ kompleksinin önerilen yapıları | 102 |
| Şekil 4.12. H_2L^2 ligandının IR spektrumu | 103 |
| Şekil 4.13. $[Ni(HL^2)_2]$ kompleksinin IR spektrumu | 104 |
| Şekil 4.14. H_2L^2 ligandının 1H -NMR spektrumu | 105 |
| Şekil 4.15. $[Ni(HL^2)_2]$ kompleksinin 1H -NMR Spektrumu | 106 |
| Şekil 4.16. H_2L^2 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu | 107 |
| Şekil 4.17. $[Ni(HL^2)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu | 107 |
| Şekil 4.18. H_2L^2 ligandının TG ve DTA eğrileri | 108 |
| Şekil 4.19. $[Ni(HL^2)_2]$ kompleksinin TG ve DTA eğrileri | 109 |
| Şekil 4.20. H_2L^2 ligandının molekül yapısı | 110 |
| Şekil 4.21. (a) H_2L^3 ligandı (b) $[Ni(HL^3)_2]$ kompleksinin önerilen yapıları | 111 |
| Şekil 4.22. H_2L^3 ligandının IR spektrumu | 113 |
| Şekil 4.23. $[Ni(HL^3)_2]$ kompleksinin IR spektrumu | 114 |
| Şekil 4.24. H_2L^3 ligandının 1H -NMR spektrumu | 115 |
| Şekil 4.25. $[Ni(HL^3)_2]$ kompleksinin 1H -NMR Spektrumu | 116 |
| Şekil 4.26. H_2L^3 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu | 116 |
| Şekil 4.27. $[Ni(HL^3)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu | 117 |
| Şekil 4.28. (a) H_2L^4 ligandı (b) $[Ni(HL^4)_2]$ kompleksinin önerilen yapıları | 118 |
| Şekil 4.29. H_2L^4 ligandının IR spektrumu | 119 |
| Şekil 4.30. $[Ni(HL^4)_2]$ kompleksinin IR spektrumu | 120 |
| Şekil 4.31. H_2L^4 ligandının 1H -NMR spektrumu | 121 |
| Şekil 4.32. $[Ni(HL^4)_2]$ kompleksinin 1H -NMR Spektrumu | 122 |
| Şekil 4.33. H_2L^4 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu | 123 |
| Şekil 4.34. $[Ni(HL^4)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu | 124 |
| Şekil 4.35. H_2L^4 ligandının TG ve DTA eğrileri | 125 |
| Şekil 4.36. $[Ni(HL^4)_2]$ kompleksinin TG ve DTA eğrileri | 125 |
| Şekil 4.37. (a) H_2L^5 ligandı (b) $[Ni(HL^5)_2]$ kompleksinin önerilen yapıları | 126 |
| Şekil 4.38. H_2L^5 ligandının IR spektrumu | 128 |
| Şekil 4.39. $[Ni(HL^5)_2]$ kompleksinin IR spektrumu | 128 |
| Şekil 4.40. H_2L^5 ligandının 1H -NMR spektrumu | 130 |
| Şekil 4.41. $[Ni(HL^5)_2]$ kompleksinin 1H -NMR Spektrumu | 130 |
| Şekil 4.42. H_2L^5 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu | 131 |
| Şekil 4.43. $[Ni(HL^5)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu | 132 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 4.44. (a) H_2L^6 ligandı (b) $[Ni(HL^6)_2]$ kompleksinin önerilen yapıları | 133 |
| Şekil 4.45. H_2L^6 ligandının IR spektrumu | 135 |
| Şekil 4.46. $[Ni(HL^6)_2]$ kompleksinin IR spektrumu | 135 |
| Şekil 4.47. H_2L^6 ligandının 1H -NMR spektrumu | 137 |
| Şekil 4.48. $[Ni(HL^6)_2]$ kompleksinin 1H -NMR Spektrumu | 138 |
| Şekil 4.49. H_2L^6 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu | 138 |
| Şekil 4.50. $[Ni(HL^6)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu | 139 |
| Şekil 4.51. H_2L^6 ligandının TG ve DTA eğrileri | 140 |
| Şekil 4.52. (a) H_2L^7 ligandı (b) $[Ni(HL^7)_2]$ kompleksinin önerilen yapıları | 141 |
| Şekil 4.53. H_2L^7 ligandının IR spektrumu | 142 |
| Şekil 4.54. $[Ni(HL^7)_2]$ kompleksinin IR spektrumu | 143 |
| Şekil 4.55. H_2L^7 ligandının 1H -NMR spektrumu | 144 |
| Şekil 4.56. $[Ni(HL^7)_2]$ kompleksinin 1H -NMR Spektrumu | 145 |
| Şekil 4.57. H_2L^7 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu | 146 |
| Şekil 4.58. $[Ni(HL^7)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu | 147 |
| Şekil 4.59. H_2L^7 ligandının TG ve DTA eğrileri | 148 |
| Şekil 4.60. (a) H_2L^8 ligandı (b) $[Ni(HL^8)_2]$ kompleksinin önerilen yapıları | 148 |
| Şekil 4.61. H_2L^8 ligandının IR spektrumu | 150 |
| Şekil 4.62. $[Ni(HL^8)_2]$ kompleksinin IR spektrumu | 151 |
| Şekil 4.63. H_2L^8 ligandının 1H -NMR spektrumu | 152 |
| Şekil 4.64. $[Ni(HL^8)_2]$ kompleksinin 1H -NMR Spektrumu | 153 |
| Şekil 4.65. H_2L^8 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu | 153 |
| Şekil 4.66. $[Ni(HL^8)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu | 154 |
| Şekil 4.67. H_2L^8 ligandının TG ve DTA eğrileri | 155 |
| Şekil 4.68. (a) H_2L^9 ligandı (b) H_2L^{11} ligandı (c) H_2L^{10} ligandı (d) H_2L^{12} ligandının önerilen yapıları | 156 |
| Şekil 4.69. H_2L^9 ligandının IR spektrumu | 157 |
| Şekil 4.70. H_2L^{10} ligandının IR spektrumu | 158 |
| Şekil 4.71. H_2L^{11} ligandının IR spektrumu | 159 |
| Şekil 4.72. H_2L^{12} ligandının IR spektrumu | 159 |
| Şekil 4.73. H_2L^9 ligandının 1H -NMR spektrumu | 160 |
| Şekil 4.74. H_2L^{10} ligandının 1H -NMR Spektrumu | 161 |
| Şekil 4.75. H_2L^{11} ligandının 1H -NMR spektrumu | 162 |
| Şekil 4.76. H_2L^{12} ligandının 1H -NMR Spektrumu | 162 |
| Şekil 4.77. H_2L^9 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu | 163 |
| Şekil 4.78. H_2L^{10} ligandının ^{13}C -NMR spektrumu | 163 |
| Şekil 4.79. H_2L^{11} ligandının ^{13}C -NMR spektrumu | 164 |
| Şekil 4.80. H_2L^{12} ligandının ^{13}C -NMR spektrumu | 165 |
| Şekil 4.81. (a) H_2L^{13} ligandı (b) H_2L^{14} ligandı (c) H_2L^{15} ligandının önerilen yapıları | 165 |
| Şekil 4.82. H_2L^{13} ligandının IR spektrumu | 166 |
| Şekil 4.83. H_2L^{14} ligandının IR spektrumu | 167 |
| Şekil 4.84. H_2L^{15} ligandının IR spektrumu | 168 |
| Şekil 4.85. H_2L^{13} ligandının 1H -NMR spektrumu | 169 |
| Şekil 4.86. H_2L^{14} ligandının 1H -NMR Spektrumu | 169 |
| Şekil 4.87. H_2L^{15} ligandının 1H -NMR spektrumu | 170 |
| Şekil 4.88. H_2L^{13} ligandının ^{13}C -NMR spektrumu | 171 |
| Şekil 4.89. H_2L^{14} ligandının ^{13}C -NMR spektrumu | 171 |
| Şekil 4.90. H_2L^{15} ligandının ^{13}C -NMR spektrumu | 172 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 4.91. (a) H_2L^{16} ligandı (b) $[Ni(HL^{16})_2]$ kompleksinin önerilen yapıları | 172 |
| Şekil 4.92. H_2L^{16} ligandının IR spektrumu | 173 |
| Şekil 4.93. $[Ni(HL^{16})_2]$ kompleksinin IR spektrumu | 174 |
| Şekil 4.94. H_2L^{16} ligandının 1H -NMR spektrumu | 175 |
| Şekil 4.95. $[Ni(H_2L^{16})_2]$ kompleksinin 1H -NMR Spektrumu | 176 |
| Şekil 4.96. H_2L^{16} ligandının ^{13}C -NMR spektrumu | 176 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|--|-----|
| Çizelge 1. Bazı monoooksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri | 5 |
| Çizelge 2. Bazı vic-dioksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri | 6 |
| Çizelge 3.1. H_2L^1 ligandı ve $[Ni(HL^1)_2]$ kompleksinin bazı fiziksel özellikleri | 65 |
| Çizelge 3.2. H_2L^2 ligandı ve $[Ni(HL^2)_2]$ kompleksinin bazı fiziksel özellikleri | 67 |
| Çizelge 3.3. H_2L^3 ligandı ve $[Ni(HL^3)_2]$ kompleksinin bazı fiziksel özellikleri | 68 |
| Çizelge 3.4. H_2L^4 ligandı ve $[Ni(HL^4)_2]$ kompleksinin bazı fiziksel özellikleri | 70 |
| Çizelge 3.5. H_2L^5 ligandı ve $[Ni(HL^5)_2]$ kompleksinin bazı fiziksel özellikleri | 72 |
| Çizelge 3.6. H_2L^6 ligandı ve $[Ni(HL^6)_2]$ kompleksinin bazı fiziksel özellikleri | 73 |
| Çizelge 3.7. H_2L^7 ligandı ve $[Ni(HL^7)_2]$ kompleksinin bazı fiziksel özellikleri | 75 |
| Çizelge 3.8. H_2L^8 ligandı ve $[Ni(HL^8)_2]$ kompleksinin bazı fiziksel özellikleri | 77 |
| Çizelge 3.9. H_2L^9 - H_2L^6 Ligandlarının ve $[Ni(HL_{16})_2]$ kompleksinin bazı fiziksel özellikleri | 83 |
| Çizelge 4.1. H_2L^1 - H_2L^8 Ligandlarının ve Nikel Komplekslerinin FT-IR Spektrum Değerleri (cm^{-1}) | 87 |
| Çizelge 4.2. H_2L^9 - H_2L^{16} Ligandlarının ve $Ni(HL_{16})_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrum Değerleri (cm^{-1}) | 88 |
| Çizelge 4.3. H_2L^1 - H_2L^8 Ligandlarının ve Nikel Komplekslerinin 1H -NMR Spektrum Değerleri (ppm) | 88 |
| Çizelge 4.4. H_2L^9 - H_2L^{16} Ligandlarının ve $Ni(HL_{16})_2$ Kompleksinin 1H -NMR Değerleri (ppm) | 89 |
| Çizelge 4.5. H_2L^1 - H_2L^8 Ligandlarının ve Nikel Komplekslerinin ^{13}C -NMR Değerleri (ppm) | 90 |
| Çizelge 4.6. H_2L^9 - H_2L^{16} Ligandlarının ve $Ni(HL_{16})_2$ Kompleksinin ^{13}C -NMR Değerleri (ppm) | 91 |
| Çizelge 4.7. H_2L^1 ligandı ve $[Ni(HL^1)_2]$ kompleksinin termik analiz verileri | 98 |
| Çizelge 4.8. $[Ni(HL^1)_2]$ kompleksinin kristalografik verileri | 101 |
| Çizelge 4.9. $[Ni(HL^1)_2]$ kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^{\circ}$) | 101 |
| Çizelge 4.10. H_2L^2 ligandı ve $[Ni(HL^2)_2]$ kompleksinin termik analiz verileri | 108 |
| Çizelge 4.11. H_2L^2 ligandının kristalografik verileri | 110 |
| Çizelge 4.12. H_2L^2 ligandının seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^{\circ}$) | 111 |
| Çizelge 4.13. H_2L^4 ligandı ve $[Ni(HL^4)_2]$ kompleksinin termik analiz verileri | 124 |
| Çizelge 4.14. H_2L^6 ligandının termik analiz verileri | 140 |
| Çizelge 4.15. H_2L^7 ligandının termik analiz verileri | 147 |
| Çizelge 4.16. H_2L^8 ligandının termik analiz verileri | 155 |

1. GİRİŞ

Kimya alanındaki hızlı gelişmeler yeni alt dalları, organik kimya ve anorganik kimyanın oluşmasını sağlamıştır. Koordinasyon kimyası da bu iki anabilim dalının kaynaşması sonucu ortaya çıkan yeni bir bilim dalıdır. Temelleri A. Werner (1866- 1919) tarafından ortaya atılan koordinasyon kimyası yüzyıla yakın bir tarihe sahiptir (Serin 1980).

Koordinasyon bileşiklerindeki sayıların fazlalığı, yapıları, renkleri, manyetik özellikleri ve kimyasal tepkimelere yatkınlığı nedeniyle oldukça geniş bir araştırma alanına sahiptir.

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir grubunu oluşturan oksimler hem son ürün hem de ara ürün olarak kullanılmaktadır. Oksimlerin sağlık alanındaki kullanımları son derece yaygındır. Bazı çalışmalarda oksimlerin ağrı kesici etkilerinin yanı sıra bölgesel anestetik (uyuşturucu) etkilerinin de olduğu gözlenmiştir. Ayrıca oksimlerin çoğunun antimikrobiyal (bakteri öldürücü) etkilere sahip oldukları bilinerek, antibiyotik olarak kullanılmaktadır. Bazı oksim türevlerinin parazit öldürücü etkiye sahip oldukları açıklanmıştır. Aritmi (kalbin düzensiz çalışması) gibi bazı kalp hastalıklarının tedavisinde oksimlerden yararlanılmaktadır. Göz içi tansiyonunu düşürmede oksim türevlerinin etkili oldukları tesbit edilmiştir. Acil ünitelerinde, organofosforlu bileşik (böcek öldürücü maddeler) şikayeti ile gelen hastalar “atropin+ oksim” ile tedavi edilmektedir. Bazı psikiyatri hastalıklarının tedavisinde yine oksimlerden yararlanılmaktadır (Ballantyne 1991, Abdalla ve Khalili 1992, Clement 1992, DeHaven-Hudkins ve ark. 1993, Güp 2006). Özellikle allilamin türevli bileşiklerin farmakolojik özelliklerinin olduğu bilinmektedir ve bu konuda birçok araştırma yapılmaktadır (Gianni 2010, Gold ve ark. 2012).

Ayrıca çoğu *vic*-dioksim komplekslerinin çözümlülüklerinin olmayışı bu bileşiklerin gerek yapı ve gerekse reaksiyonlarının incelenmesini güçleştirmektedir. Bunu gözönüne alarak *vic*-dioksimlere çözümlülüğü arttıracak grupların katılması ilgi uyandıran bir konu haline almıştır.

Bu bağlamda literatürde bulunan bileşiklere yeni ilaveler yapmak ve elde edilen *vic*-dioksimlerin ve komplekslerinin geometrik yapılarını açıklayarak bu alandaki çalışmalara faydalı olmak çalışmanın amacını oluşturmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Koordinasyon Bileşikleri

Metal iyonlarının elektron çifti verici ligant molekülleriyle oluşturduğu komplekslerin özelliklerini inceleyen bilim dalına koordinasyon kimyası denir. Alfred Werner (1891) koordinasyon kimyasını ilk modern prensiplerle kuran kişidir. Werner'in koordinasyon kimyası üzerine teorisi 1913 yılında ona Nobel ödülünü kazandırmıştır (Basolo 1998).

Günlük hayatımızda değişik yapı ve uygulama şekilleriyle karşımıza çıkmakta olan koordinasyon bileşikleri, geniş ve çok yönlü kullanım alanlarına sahiptirler. Boyarmadde teknolojisinde, polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tarım alanında, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidant, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha bir çok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir (Karataş ve ark. 1991, Özcan ve Mirzaoğlu 1998, Köysal ve ark. 2004, Gupta ve ark. 2006, Dutta ve ark. 2009).

2.2. Oksimler

Koordinasyon kimyasında ligant olarak kullanılan oksimler, aldehit ve ketonların hidrosilaminle bir kondenzasyon ürünü olan ve yapılarında $>C=NOH$ fonksiyonel grubunu bulunduran maddelerdir (Chakravorty 1974, Serin 1980).

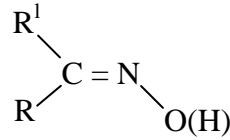
Oksimler ilk defa Werner tarafından tanımlansa da konuya ilişkin ilk çalışma 1890 yılında Hantzsch'in doktora çalışması (On the Spatial Arrangement of Atoms in Nitrogen-Containing Molecules)'dır. Oksimler koordinasyon kimyası içerisinde 1905 yılında Chugaev'in *vic*-dioksimleri tanımlamasıyla ve Tschuagef'in nikel'in gravimetrik analizinde dimetilglioksimi kullanmasıyla aktif hale gelmiştir (Constantinos ve ark. 2005, Prushan ve ark. 2005).

Oksimler ve onların metal kompleksleri sürekli bir yenisini sentezlenen geniş bir kimyasal grup olup potansiyel uygulamalarda, reaktivlik örneklerinde ve onların zengin fizikokimyasal özelliklerinden dolayı tıpta (Blower 1998, Jurisson ve Lydon 1999), biyoorganik sistemlerde (Wolkert ve Hoffman 1999), katalizde (Malmstrom 1993),

elektrokimyasal ve algılayıcı alanında meydana gelen önemli kimyasal işlemlerde (Bakır 1999) büyük ilgiye sahiptir.

2.2.1. Oksimlerin Yapısı

Oksimlerde karbon atomu nükleofilik özellik gösterirken azot atomu elektrofilik özellik göstermektedir. Yapılarında bulunan C=N ve N-O-H gruplarından dolayı çok reaktiftirler ve pek çok atom ve grupla reaksiyona girerek değişik özelliklerde bileşik oluştururlar. Şekil 2.1’de oksimlerin genel yapısı verilmiştir.

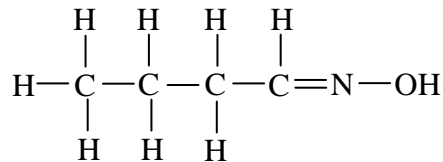


Şekil 2.1. Oksimlerin genel yapısı

2.2.2. Oksimlerin Adlandırılması

Oksim kelimesi genel bir isimlendirme olup oksi ve imin kelimelerinin birleşmesinden oluşmuştur.

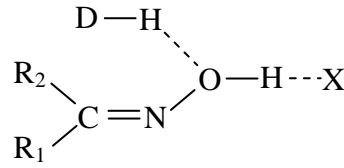
Oksimler, türetildikleri aldehit ve ketonların sonlarına oksim kelimesi eklenerek isimlendirilebildiği gibi (asetonoksim, benzofenonoksim v.b.), ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla "hidroksimino" eki ile de isimlendirilmektedir. Örneğin [CH₃C(N-OH)-COOH] bileşiği “2-hidroksiimino propiyonik asit” olarak isimlendirilir. Ayrıca oksimler nitrozo bileşiklerinin izomerizasyonundan meydana geldikleri için isimlendirilmelerinde isonitrozo ön eki de kullanılabilir (Smith 1966) (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. n-Bütildoksım

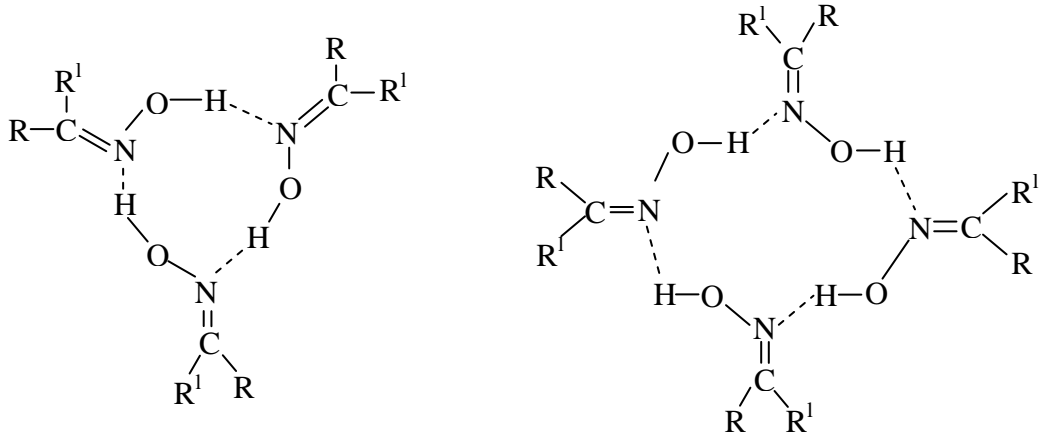
2.2.3. Oksimlerin Özellikleri

- Oksimler çoğunlukla renksiz ve oldukça toksik maddelerdir. Yapılarında bulunan aktif atomlar (N, O) sebebiyle çabuk bozulabilmektedirler. Isı ve ışık etkisine maruz kalmasalar dahi bozunup ana karbonil bileşiği ve azotlu inorganik maddelerin karışımı haline gelmektedirler. α -Hidrojenine sahip olmayan oksimler bozduklarında amonyak, azot, yapıdaki uygun keton ve imine ayrışır, fakat yapıda α -hidrojeni varsa bozunma ürünleri alkol ve nitril olmaktadır (Constantinos ve ark. 2005, Purtaş 2006).
- Sadece molekül ağırlığı küçük olan oksimler dikkate değer derecede uçucudurlar. o-Metil gruplu oksimler daha düşük erime ve kaynama noktasına sahiptirler.
- Formaldoksim ($H_2C=NOH$) ve bazı alifatik ketoksimler hariç oksimlerin çoğu kristal formdadır.
- Oksimler yapılarındaki hidroksil grubu ($-OH$) varlığından ve azot atomundan dolayı hidrojen bağı oluşumunda hem hidrojen alıcısı hem de hidrojen vericisi olarak davranabilmektedir (X: Hidrojen bağı alıcısı, D: Hidrojen donörü) (Şekil 2.3).



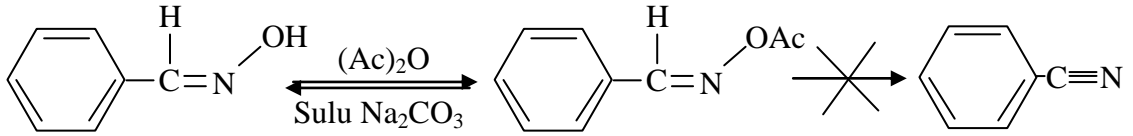
Şekil 2.3. Oksimlerde hidrojen bağı etkileşimi

Bu özelliğinden dolayı dimer, trimer ya da tetramer olarak bulunabilirler (Kukushkin ve ark. 1996, Constantinos ve ark. 2005, Purtaş 2006) (Şekil 2.4).

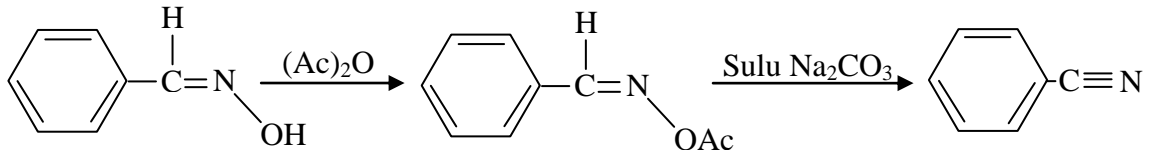


Şekil 2.4. Oksimlerin hidrojen bağı yapmış hali

➤ Oksimlerin *amphi-*, *syn-* ve *anti-* formunda bulunmaları fiziksel ve kimyasal özelliklerinde büyük değişikliklere sebep olur (Crawford ve Woo 1965). Örneğin *syn-* ve *anti-* benzaldoksimin erime noktaları farklı olduğu gibi, kimyasal reaksiyonlara karşı olan davranışları da farklıdır. *syn*-Benzaldoksimin açillenmesiyle elde edilen açil türevi zayıf baz ile tekrar orjinal oksime dönüşmesine rağmen (Şekil 2.5), *anti-* izomerinin açil türevi nitril oluşturur (Şekil 2.6).



Şekil 2.5. *syn*-Benzaldoksimin açilleme reaksiyonu



Şekil 2.6. *anti*-Benzaldoksimin açilleme reaksiyonu

➤ Basit oksimler yapılarındaki -OH grubu nedeniyle zayıf asidik özellik gösterirler. Bu nedenle seyreltik sulu NaOH'de çözünürler ve CO₂ ile çökerler. Basit oksimlerin pKa'ları 10.00–12.00 değerleri arasındadır (Hüseyinzade ve İrez 1991).

Çizelge 1. Bazı monooksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri

| Oksim | pKa |
|------------------|-------|
| Asetonoksim | 12,42 |
| 3-Pentaonoksim | 12,60 |
| Asetaldehitoksim | 12,30 |

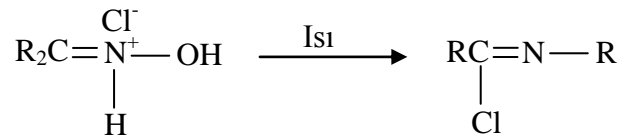
➤ *vic*-Dioksim bileşiklerinde -NOH grupları komşu karbonlara bağlı durumdadır. Yapıda bulunan α -keto grupları asit gücünü arttırdığı için *vic*-dioksim kompleksleri,

monooksim komplekslerine göre daha asidiktir. Bunların pKa'ları 7.00-10.00 arasında değişir. Ayrıca *anti*- formları *amphi*- formlarından daha asidiktir. Bazı *vic*-dioksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri Çizelge 2.'de verilmiştir.

Çizelge 2. Bazı *vic*-dioksimlerin sulu ortamdaki pKa değerleri

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

➤ Oksimler yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşu nedeniyle konsantre mineral asitlerde çözünürler, fakat su ile seyreltiklerinde çökerler. Böylece maddelerin hidroklorür tuzlarının kristalleri elde edilir (Chakravorty 1974, Karipçin 2001). Oksimler tuzları haline geldiklerinde ortamdan kolayca izole edilebilmektedir (Serin 1980, Kukushkin ve ark. 1997). Oksim tuzları ısıtıldıklarında imidoil klorürleri meydana getirirler (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Oksim tuzlarının ısıtılması sonucu imidoil klorür oluşum reaksiyonu

➤ *vic*-Dioksim komplekslerinin çözünürlüğünün az olması bu bileşiklerin gerek yapı, gerekse reaksiyonlarının incelenmesini güçleştirmektedir. *vic*-Dioksim ligandının çözünürlüğünü arttırmak ve sıvı kristal özelliği kazandırmak için ligandın temel yapısına çeşitli gruplar eklenmektedir (Chakravorty 1974, Singh ve ark. 1978).

2.2.4. Oksimlerde İzomerlik

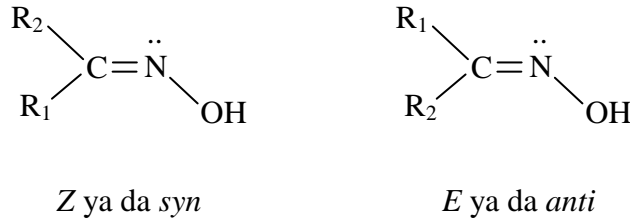
Oksimlerde (C=N) bağının varlığında karbon atomuna R veya R¹ (R ve R¹; alkil, aril, v.b) gibi farklı iki grup bağlıysa geometrik izomeri mümkündür.

Oksimler genel olarak;

a) Basit (mono) oksimler

b) *vic*-Dioksimler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

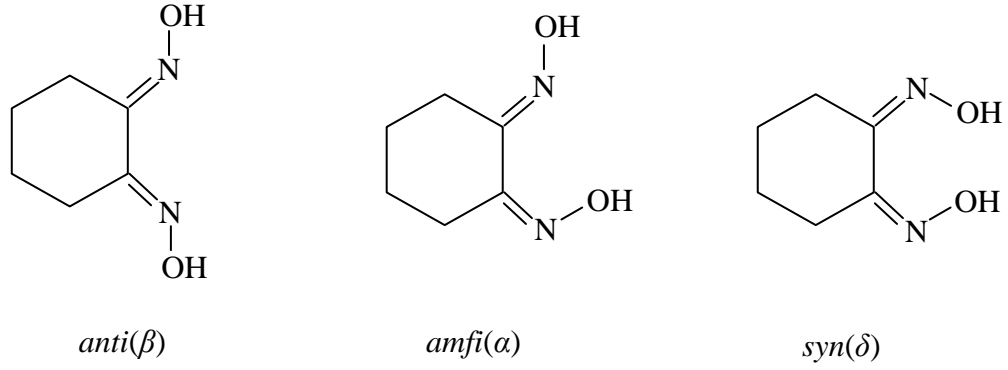
Basit oksimlerde iki izomeri vardır ve bu geometrik izomeri *syn*- ve *anti*- ön ekleri ile gösterilir. *syn*- Formunda H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunurken, *anti*-formunda bu iki grup ters taraflarda bulunmaktadır. Günümüzde *syn-anti* terminolojisi yerine *E-Z* adlandırılması kullanılmaktadır. Bu adlandırmada çift bağın etrafındaki gruplar büyüklük önceliğine göre sıralanır. Büyük gruplar çift bağ düzleminin aynı tarafında ise *Z* (Zusammen: beraber), zıt tarafında ise *E* (Entgegen: karşı) olarak adlandırılır (Migridrichian 1957, Singh ve ark. 1978, Solomons 1992, Constantinos 2005) (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Oksimlerin izomerleri

Oksimlerin *E* ve *Z* stereoizomerlerinden biri daima daha karardır. Kararsız olan diğr izomer ise nadiren kendiliğinden, bazen brom, asitler, alkaliler ile çoğunlukla ise UV ışınları etkisiyle kararlı olan diğr izomerine dönüşürler (Hamuryudan 1974).

Dioksim ve türevlerinin geometrik izomerleri ise moleküldeki OH gruplarının yerlerine bağılı olarak *syn*-, *anti*- ve *amfi*- yapılarını gösterirler. Genellikle bunların kararlılık sırası *anti*>*amfi*>*syn* şeklindedir, fakat bazı istisnalar vardır (Özkan ve ark. 2005). Şekil 2.9'da sikloheksandioksimdeki ayrı izomer yapılar verilmiştir.



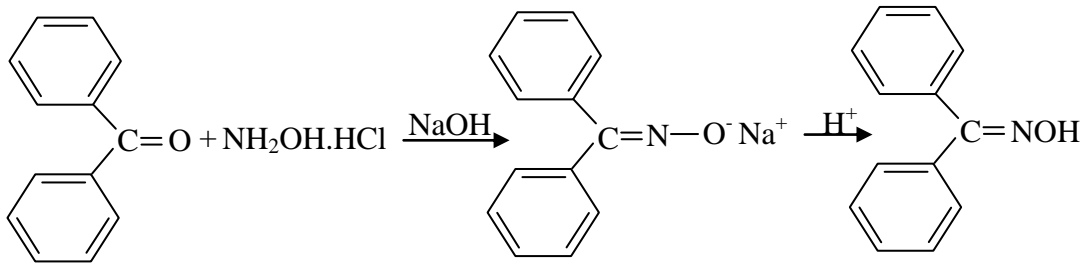
Şekil 2.9. Sikloheksandioksimdeki izomer yapılar

Dioksim izomerlerinin birbirine dönüşüm enerjileri de yapıya bağlı olarak değişir ve genellikle düşüktür. Bu yüzden bunları birbirinden ayırmak güç olmakla beraber günümüzde gelişen ayırma teknikleriyle birçoğunu ayırmak mümkün olmaktadır. Nitekim, bu güne kadar yapılan çalışmalarda elde edilen yeni *vic*-dioksim türevlerinden ancak pek azında yalnız *anti*- ve *amphi*-formunu ayırmak ve spektroskopik olarak karakterize etmek mümkün olmuştur (Wipf ve ark. 2005).

2.2.5. Oksimlerin Eldesi

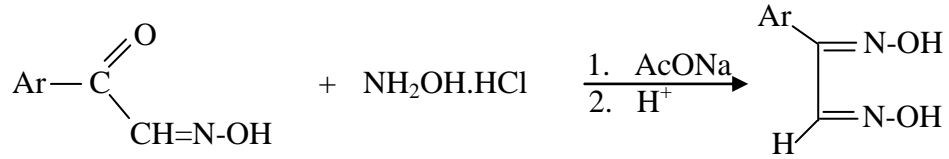
a) Aldehit veya Ketonların Hidroksilaminhidroklorür ile Reaksiyonundan

Hidroksilamin ile aldehit ya da ketonların reaksiyona girmesiyle oksimler oluşur. Bu reaksiyonda yüksek verimlerin elde edilmesi başlangıç maddelerine ve ortamın bazikliğine bağlıdır. Reaksiyon başladığında ortam asidiktir, ortamın nötralize edilmesiyle birlikte oksim oluşumu gerçekleşmektedir (Petree ve ark. 1978, Krbecek ve Casey 1994, Kukushkin ve ark. 2000, Murari ve ark. 2004, Constantinos ve ark. 2005) (Şekil 2.10).



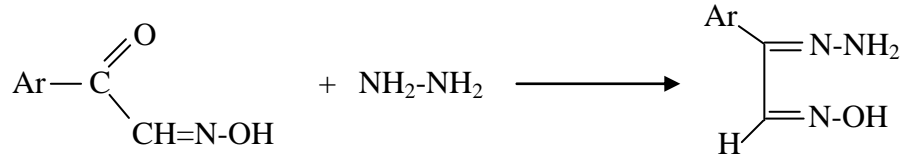
Şekil 2.10. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları

α -Ketoksimlerin karbonil grubunun hidroksilamin ile reaksiyonundan *vic*-dioksimler elde edilir (Şekil 2.11).



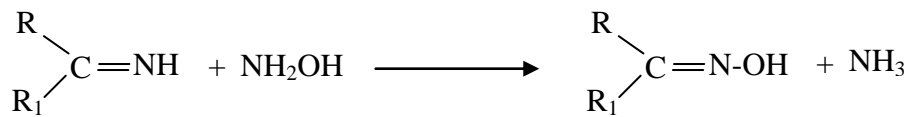
Şekil 2.11. α -Ketoksimlerin hidroksilamin ile reaksiyonları

Ayrıca α -ketoksimler hidroksilamin ile olduğu gibi hidrazin, dietilentriamin, 1,3-propandiamin vb. bileşikler ile de reaksiyona girerek imin grubu içeren çeşitli oksim türevlerini verirler (Şekil 2.12).



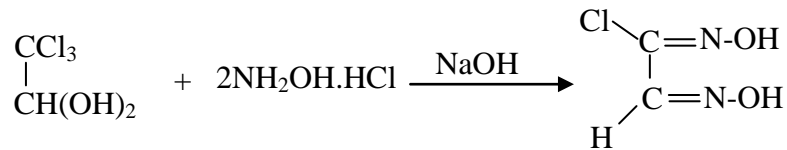
Şekil 2.12. α -Ketoksimlerin hidrazin ile reaksiyonları

Oksimlerin eldesinde hidroksilamin ile ketiminlerin reaksiyonu ketonlardan daha kolaydır (Kurtoğlu 1999) (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Ketiminlerden oksim eldesi

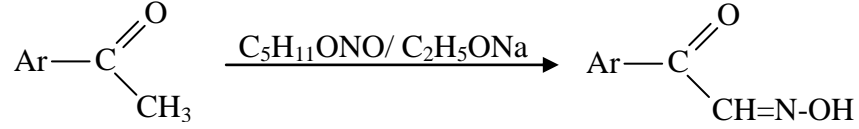
vic-Dioksimlerin önemli bir üyesi olan kloroglioksim, kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan elde edilir (Britzinger ve Titzmann, 1952) (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Kloralhidratın hidroksilamin ile reaksiyonu

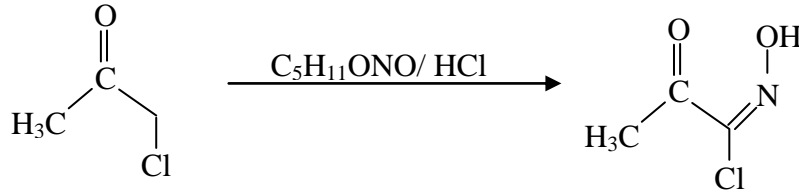
b) Nitrolama Metoduyla

α -Ketoksimlerin (isonitroso oksimler) hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen grubu içeren bileşiklerden yararlanılır (Amarasekara 2005) (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Aktif metilen grubu içeren bileşiklerden oksim eldesi

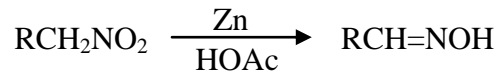
Keton grubuna komşu CH_2 içeren zincirli bileşiklerde HCl 'li ortamda keton grubu korunarak alkinitrit ile oksimler elde edilebilir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Nitrolama yöntemiyle oksim eldesi

c) Nitroalkanların İndirgenmesinden

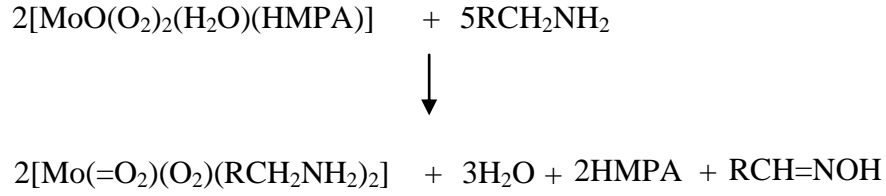
α -Hidrojenine sahip alifatik nitro bileşikleri indirgenğinde oksim bileşikleri oluşur. İndirgeyici olarak Sn(II) ve Cr(II) gibi düşük oksidasyon basamağındaki metal iyonları kullanılmaktadır (Milios ve ark. 2006). Şekil 2.17'de oluşum reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 2.17. Nitroalkanların indirgenme reaksiyonu

d) Metal-Okso Bileşikleri ile Aminoalkenlerin Oksidasyonu Yoluyla

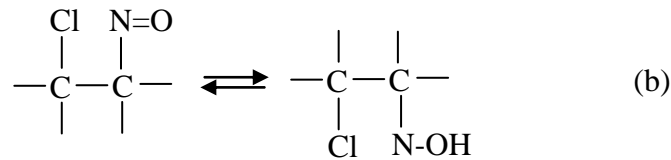
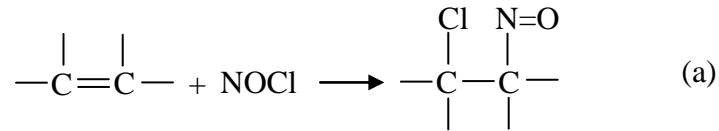
Peroksomolibdenyum bileşikleri gibi metal okso bileşikleri yükseltgeyici ortamda (H_2O_2) aminlerle reaksiyona girerek oksimleri vermekteler. H_2O_2 burada katalizör etkisi yapmaktadır (Kukushkin 1999). Şekil 2.18’de bu reaksiyon verilmiştir.



Şekil 2.18. Aminoalkenlerin oksidasyon reaksiyonu ile oksim oluşumu

e) Olefinlere NOCl Katılmasıyla

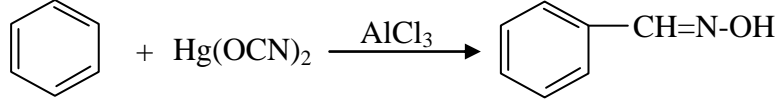
Olefinlere NOCl katılmasında ilk ürün her zaman bir β -halonitrozo bileşiktir. Ancak bu durum yalnızca birbirini izleyen C ve N atomları varlığında ve H atomu yok ise (a) karardır. Eğer hidrojen atomu var ise (b) nitrozo bileşiği oksime tautomarize olur (Constantinos ve ark. 2006) (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Olefinlere NOCl katılması

f) Friedel-Crafts Tipi Reaksiyonlardan Oksim Sentezi

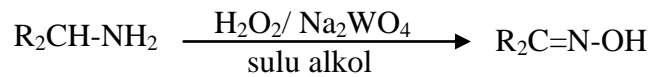
Tek basamaklı bir reaksiyon olmasına rağmen bu sentez oksim eldesinde pek kullanılmamaktadır (Serin, 1980) (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. Friedel-Crafts tipi reaksiyonlardan oksim eldesi

g) Primer Aminlerin Yükseltgenmesinden Oksim Sentezi

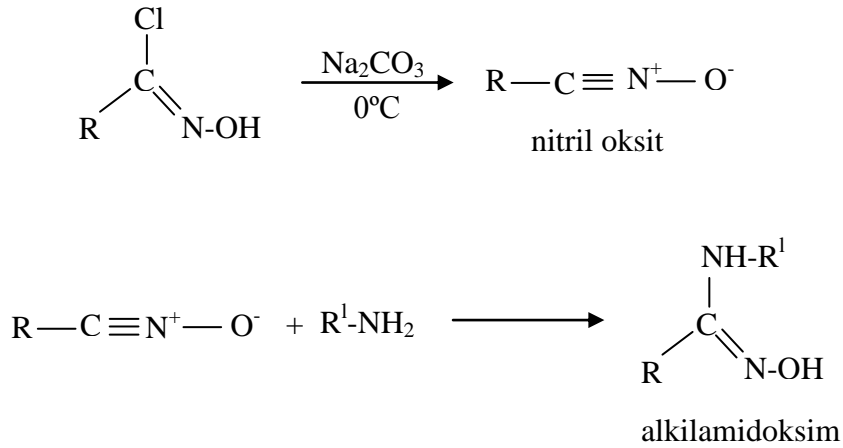
Bu yöntem için hidrojen peroksit (H_2O_2) ya da caros asidi (H_2SO_5) kullanılmaktadır. Bunun dışında ultraviyole ışığı altında aminlerin yükseltgenmesiyle de uygun keton yapıları oluşabilmektedir. Genellikle primer aminlerin yükseltgenmesi ile nitroso bileşikleri oluşmaktadır. Yapıda α hidrojeni varsa tautomerik oksim bileşiği oluşabilmektedir. Ayrıca yapısında elementel oksijen bulunduran tungsten metalinin katalizör olarak kullanıldığı yükseltgeme işlemleriyle de oksim bileşikleri elde edilebilmektedir (Armor 1985, Lijser ve ark. 2002) (Şekil 2.21).



Şekil 2.21. Primer aminlerin yükseltgenmesinden oksim eldesi

h) Nitril Oksit Katılması

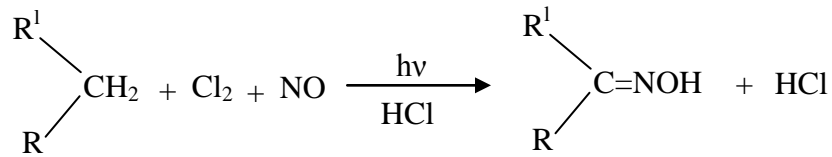
Nitril oksitler, soğuk ve bazik ortamda monoklorür oksimlerin reaksiyonundan elde edilir. Bunlar çözelti ortamında kararludur ve oldukça aktif maddelerdir. Nitril oksitlerin çözeltilerine mono ve diaminlerin katılmasıyla monoamidoksimler sentezlenir (Grundman ve Grunanger 1971) (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. Aminlere nitrit oksit katılmasıyla oksim eldesi

i) Tubingen Fotooksimasyon Reaksiyonundan

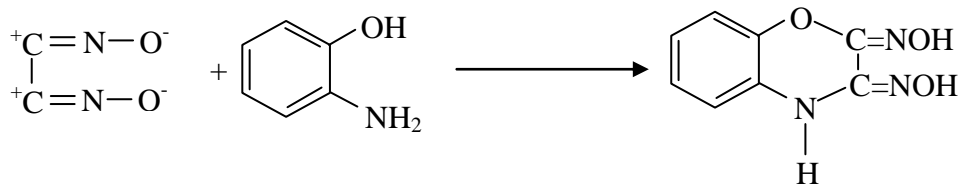
Alkan veya sikloalkanlar ile gaz nitrik oksit ve klorun reaksiyonundan oksimler elde edilir (Şekil 2.23). Müller, bu yöntemle göre sikloheksandan % 90 verimle sikloheksanon oksimi elde etmiştir (Müller 1968).



Şekil 2.23. Fotooksimasyon reaksiyonu

j) Disiyan-di-N-Oksit Katılmasıyla

Disiyan-di-N-oksit katılma reaksiyonları, bu maddenin çok kararlı olmaması ve hızlı bir şekilde patlayarak başka ürünlere dönüşmesinden dolayı tehlikeli bir metot olarak bilinmektedir (Grundman ve ark. 1965) (Şekil 2.24).

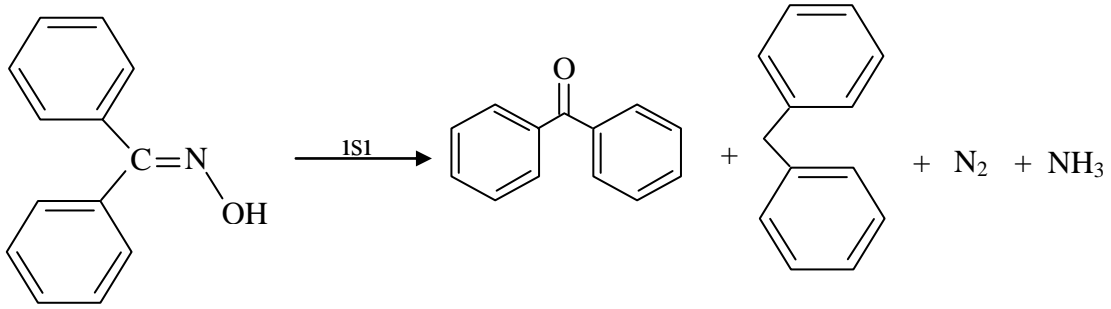


Şekil 2.24. Aminlere disiyan-di-N-oksit katılma reaksiyonu

Bu reaksiyonlar diklorglioksimin metilen klorür, kloroform, toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonunun 0 °C'nin altında 1 N Na₂CO₃ çözeltisi ile reaksiyonundan elde edilen disiyan-di-N-oksit çözeltisinin -10 °C'de söz konusu maddelere katılması ile gerçekleştirilmektedir.

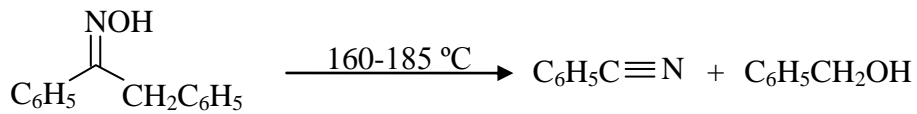
2.2.6. Oksimlerin Reaksiyonları

Oksimler uzun süre ışık, hava veya yüksek ısıya maruz kaldıklarında bazı bozunmalar sonucunda ana karbonil bileşiği ve azotlu anorganik karışım maddeleri meydana gelebilir. Benzofenonoksim ısı tesiriyle bozduğunda azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır (Smith, 1966) (Şekil 2.25).



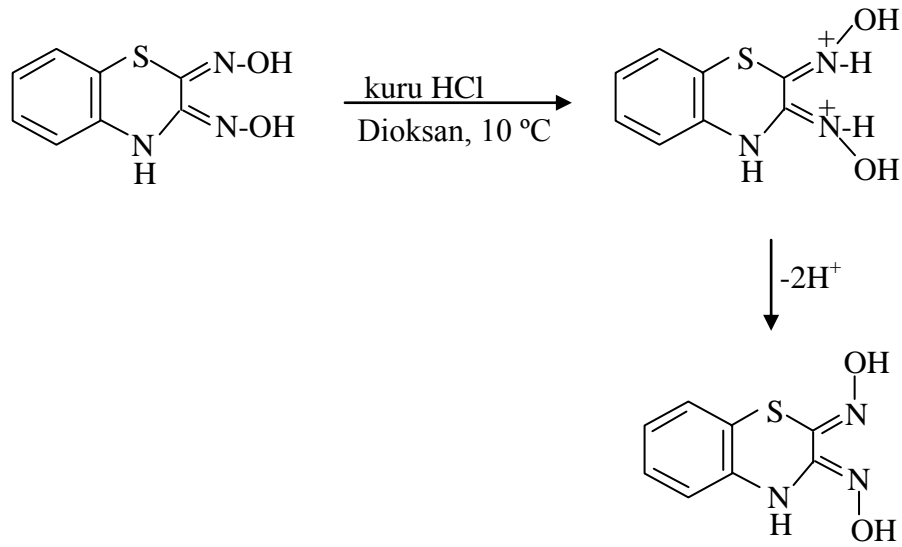
Şekil 2.25. Oksimlerin ısı ve ışık etkisiyle bozunması

α -Hidrojeni taşıyan oksimler ısı etkisiyle alkol ve nitrile ayrışır (Şekil 2.26).



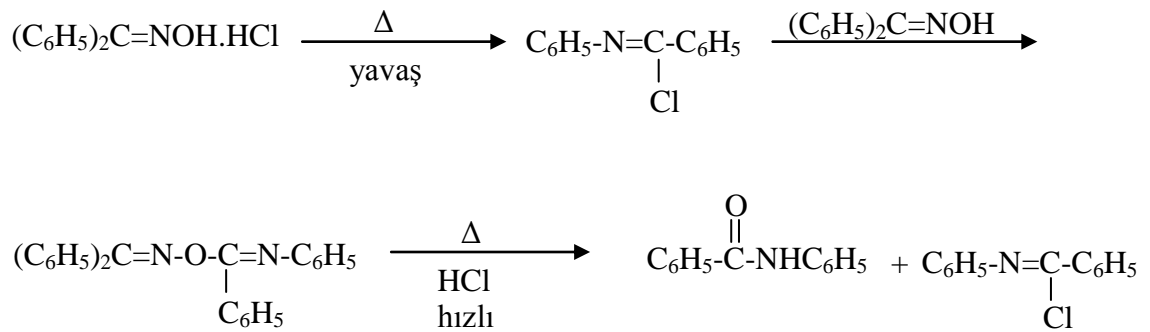
Şekil 2.26. α -Hidrojenli oksimlere ısı etkisi

Kuvvetli mineral asitlerle, kolaylıkla izole edilebilen oksim tuzları meydana gelir. İzomer dönüşümlerinde asit etkisinden faydalanılır. *amfi*- İzomer HCl ile etkileştirildiğinde *anti*- izomerine dönüşür (Gök ve Serin 1988) (2.27).



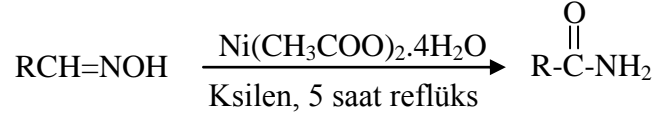
Şekil 2.27. HCl etkisiyle *amfi*-izomerlerin *anti*-izomerlere dönüşüm reaksiyonu

Oksimlerin hidroklorür tuzları ısıtıldıklarında Beckmann çevrilmesine uğrarlar. Başlangıçta HCl yavaş olarak çevrilme sağlar daha sonra reaksiyon kendiliğinden hızlanarak imidoilklorür oluşur. Oksimlerin hidroksil grubu H_2SO_4 ve H_3PO_4 gibi kuvvetli asitlerle esterleştirilebilir. BF_3 ve $AlCl_3$ gibi Lewis asitleri Beckmann çevrilmesini hızlandırır (Smith 1966) (Şekil 2.28).



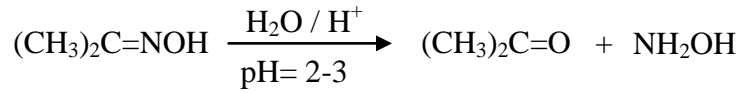
Şekil 2.28. Beckmann çevrilmesi

Aldoksimler kuvvetli asitlerle ısıtıldıklarında amidlere, amidler de su kaybederek nitrillere çevrilebilirler (Şekil 2.29). Aldoksimlerin amidlere dönüşmesinde nikel asetat bileşiği katalizör etkisi yapar.



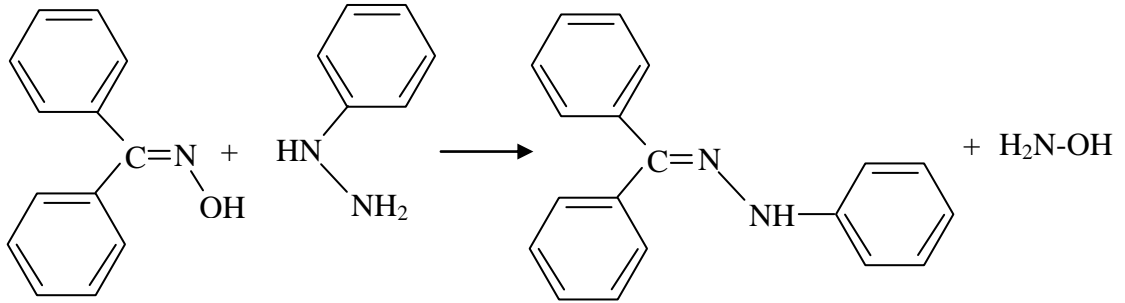
Şekil 2.29. Aldoksimlerin amidlere dönüşümü

Seyreltik asitler ise ketoksim ve aldoksimleri hidrolizleyerek hidroksilamin ve karbonil bileşiğine dönüştürürler. Reaksiyon hızı pH'a bağlıdır. Asetonoksim için reaksiyon hızı pH=2-3 arasında maksimumdur. pH=5 de ise sıfıra yaklaşır. o-Alkil oksimler ise daha güç hidroliz olurlar (Şekil 2.30).



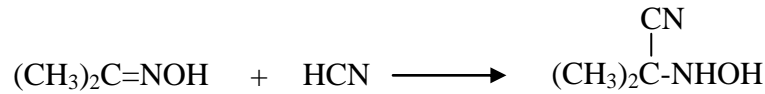
Şekil 2.30. Asetonoksimin hidroliz reaksiyonu

Nükleofilik özelliğe sahip birçok reaktif, oksimlerle kolaylıkla reaksiyona girebilir. Bu reaksiyon nitronlarda daha hızlı, o-alkil oksimlerde daha yavaş gerçekleşir. Fenilhidrazin nükleofili kullanıldığında reaksiyon denge halinde olsa dahi reaktif fazlasının kullanılmasıyla denge bozulur (Purtaş 2006) (Şekil 2.31).



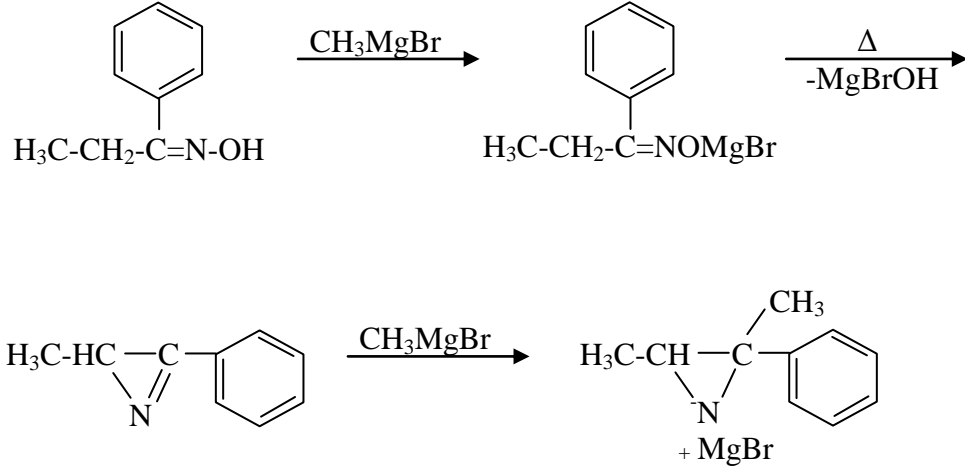
Şekil 2.31. Oksimlerin nükleofillerle reaksiyonları

Hidrojen siyanür, oksimlerle reaksiyona girerek α -hidroksilamino nitrilleri oluşturur (Şekil 2.32).



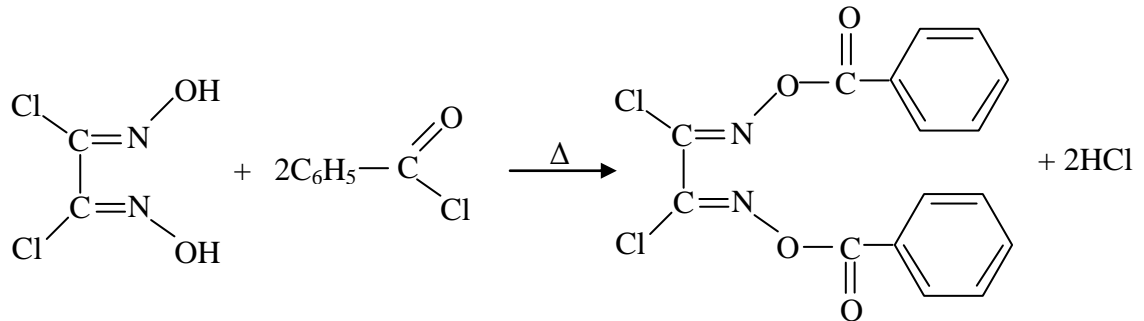
Şekil 2.32. Oksimlerin hidrojen siyanür ile reaksiyonu

Oksimler Grignard reaktifleri ile de reaksiyon verirler. α -Hidrojenler varlığındaki reaksiyonlarda aziridin magnezyum türevleri elde edilir. Grignard bileşiğinin parçalanması ile birinci basamakta tuz oluştuğundan bunu takip eden reaksiyonlar için daha kuvvetli şartlar gerekir (Smith 1966) (Şekil 2.33).



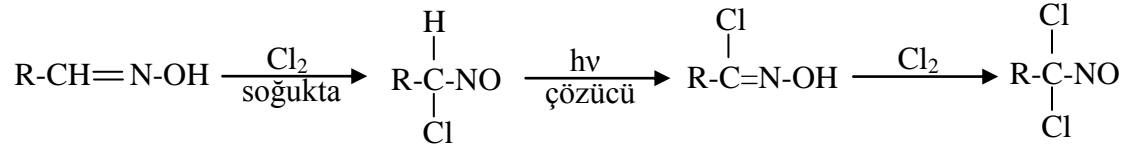
Şekil 2.33. Benzaldoksimin grignard reaktifleriyle reaksiyonu

Oksimler açılme reaktifleri ile reaksiyona girerek açıl türevlerini oluştururlar. Reaksiyon genellikle kolay meydana gelir. Böylece oksimlerin astil, pikril ve benzoil türevleri elde edilebilir. Açılasyon reaksiyonundan o-açıl türevleri ele geçer. N-açıl türevleri kararsız olup çevrilme reaksiyonuna uğrayarak o-açıl yapısına dönüşürler. Oluşan bu açıl türevleri çok kararsız bileşikler olduklarından bazik ortamda hidrolize uğrayarak oksimleri oluştururlar (Freeman 1979) (Şekil 2.34).



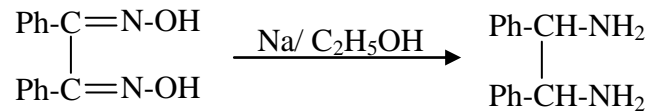
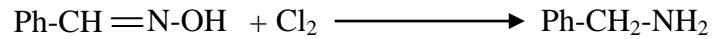
Şekil 2.34. Oksimlerin açılme reaktifleri ile reaksiyonu

Oksimler halojenlerle halonitrozo bileşiklerini oluştururlar. Aldoksimlerin klorlanması ile klornitrozo bileşiği ve reaksiyonun devamında hidroksamik asit klorürleri meydana gelir. Klorlamaya devam edildiği takdirde rengin sararması ile birlikte bozunma ürünü olarak 1,1-diklornitrozo bileşikleri oluşur (Rheinboldt ve Denold 1927, Willey ve Wakafield 1960) (Şekil 2.35).



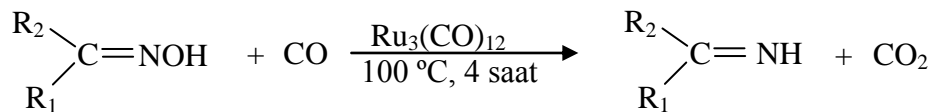
Şekil 2.35. Aldoksimlerin klorlanması

Oksimler, çeşitli reaktiflerle imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilirler. Reaksiyon hızlı olmazsa primer aminle imin arasında bir denge oluşarak sekonder amin oluşabilmektedir. *vic*-Dioksimlerde kolayca diaminlere indirgenebilir (Gök 1980) (Şekil 2.36).



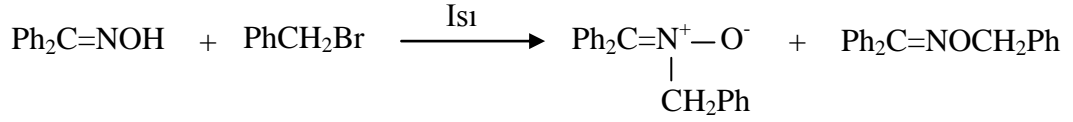
Şekil 2.36. Oksimlerin indirgenme reaksiyonları

Ayrıca ketoksimler rutenyum komplekslerinin katalizörlüğünde ketiminlere indirgenir (Şekil 2.37).



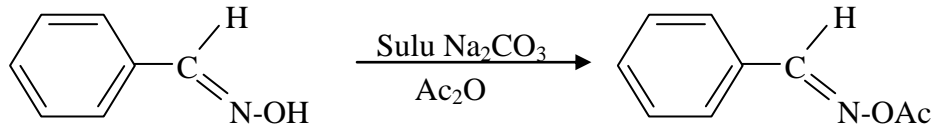
Şekil 2.37. Ketoksimlerin indirgenme reaksiyonu

Oksimlere N- veya O- uçlarından alkilasyon, açilasyon veya arilasyon yapılabilmektedir. Bu yolla oksimlere değişik fonksiyonel gruplar takılabilmektedir (Şekil 2.38).

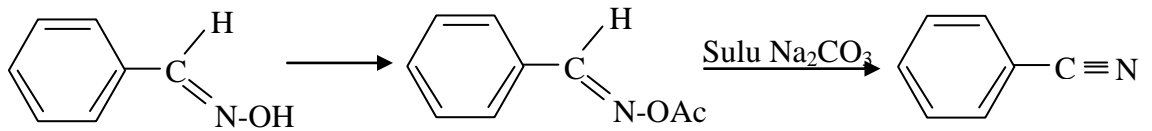


Şekil 2.38. Oksimlerin alkilasyonu

Oksimler, açilleme reaktifleri ile de reaksiyona girerek o-açıl türevlerini oluştururlar. Farklı geometrik izomeriye sahip oksimler, farklı izomerik açıl türevlerini verirler. *syn* İzomerinin açıl türevi, zayıf baz ile tekrar orijinal oksime dönüşmesine rağmen, *anti* izomerinin açıl türevi nitril oluşturur (Smith 1966) (Şekil 2.39).

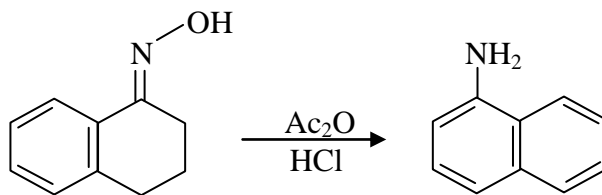


Ac: Açıl grubu



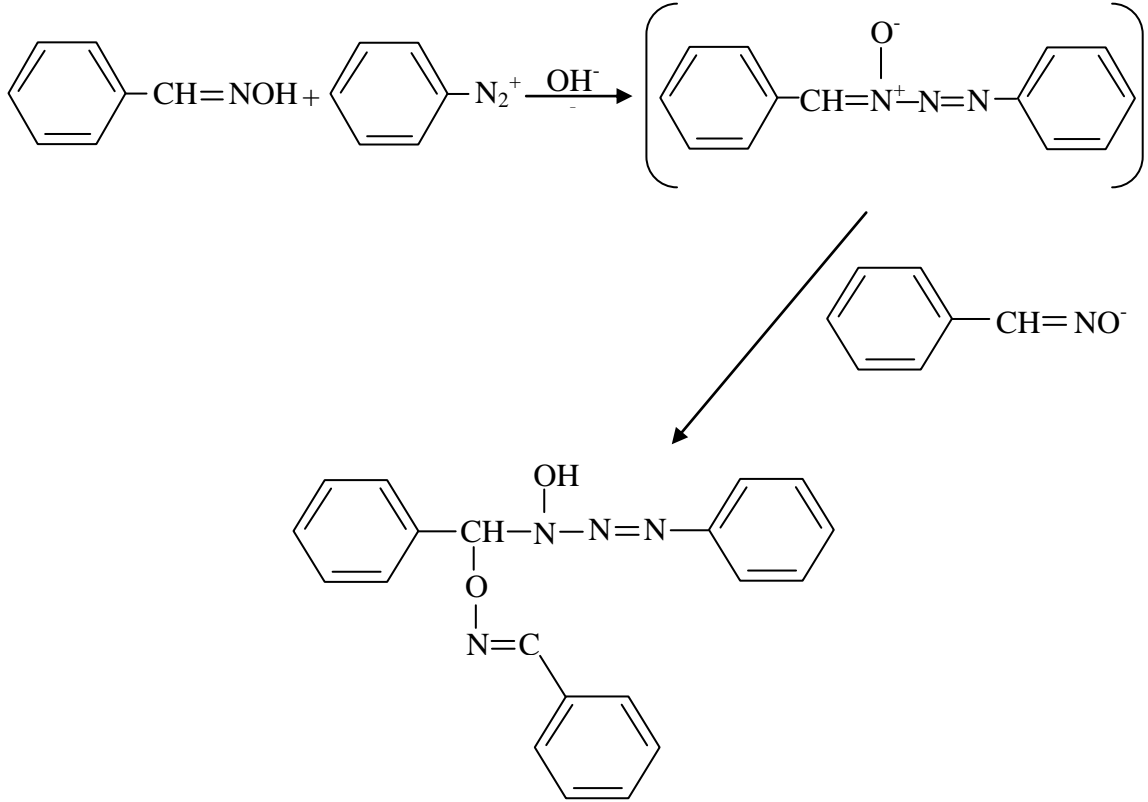
Şekil 2.39. Açıl türevlerinin oluşum reaksiyonu

Sikloheksanon oksimler asidik ortamda açilleme reaktifleri ile muamele edilir ise çok kademeli dehidratasyona uğrayarak aromatik aminleri verirler. Bu reaksiyon Semmler-Volf aromatisasyonu olarak bilinmektedir (Şekil 2.40).



Şekil 2.40. Semmler-Volf aromatisasyonu

Diazonyum bileşikleri bazik ortamda oksimlere karşı elektrofil olarak davranır. Reaksiyon ortamında bakır bileşikleri bulunduğu takdirde oksim hidrojeni diazonyum bileşiminin aril grubu ile yer değiştirerek serbest radikal oluşturur (Macit 1996) (Şekil 2.41).



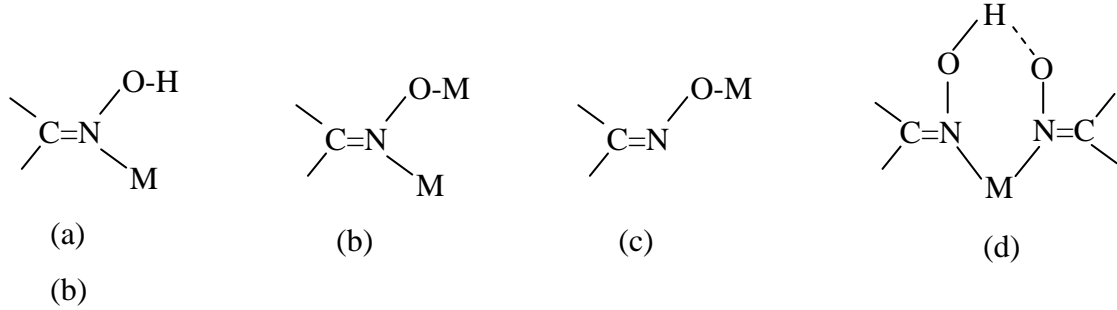
Şekil 2.41. Diazonyum kenetleme reaksiyonu

2.2.7. Oksimlerin Ligant ve Kompleksleri

Oksim kompleksleri üzerindeki çalışmalar Hantzsch ile başlamış ve 1905 yılında L. Tschugaeft tarafından nikel dimetilgliksim kompleksinin izole edilmesinden sonra daha da önem kazanarak günümüze kadar değişik şekillerde devam etmiştir (Kurtoğlu 1999, Jones 2004).

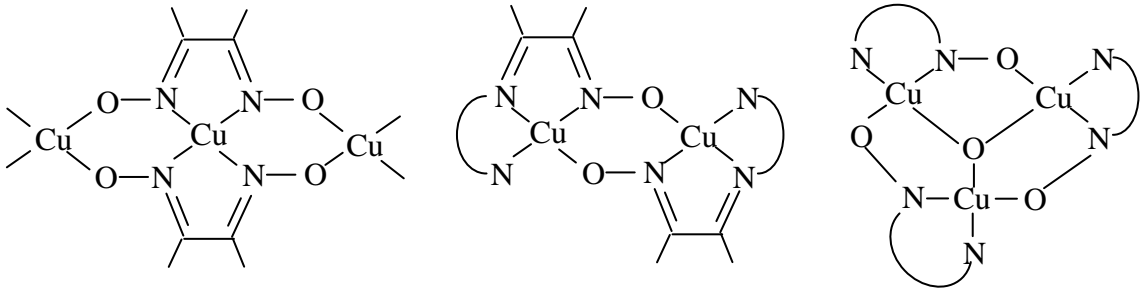
Oksimler, metallerle kompleks oluştururken metale hem N hem de O ucundan bağlanabilmektedirler. Oksimlerin bu özelliği onlara önemli ölçüde kimyasal reaktivite artışı sağlamaktadır.

Mono oksimler, ligant olarak davranan oksim grubunun azot yada oksijen üzerinden veya her iki atom üzerinden bağ yapması sonucu dört farklı olasılıkla kompleks oluşturabilmektedirler (Chakravorty 1974) (Şekil 2.42).



Şekil 2.42. Monooksım komplekslerinde bağ tipleri

Dioksimlerde ise oksimato grubu (=N-O-), iki metal iyonu arasında azot ve deprotonize oksijen üzerinde köprü oluşturarak bi- ve tri-nükleer kompleksler vermektedir (Şekil 2.43).

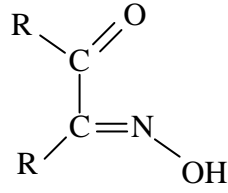


Şekil 2.43. Dioksimlerde bağ tipleri

2.2.7.1. Monooksimler

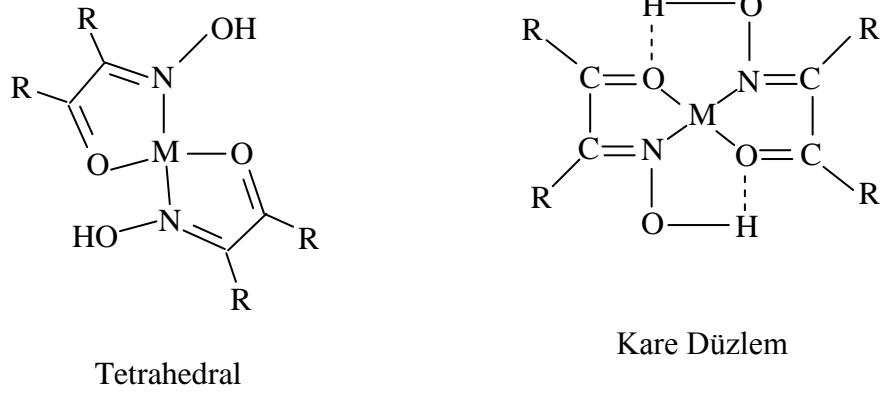
a) Karbonil Oksimler

Komşu karbonlar üzerinde karbonil ve oksim grubu bulunduran bileşiklerdir (Chakravorty 1974, Schmidt 1984, Theodore ve ark. 1994, Karipçin ve ark. 2002) (Şekil 2.44).



Şekil 2.44. Karbonil oksimler

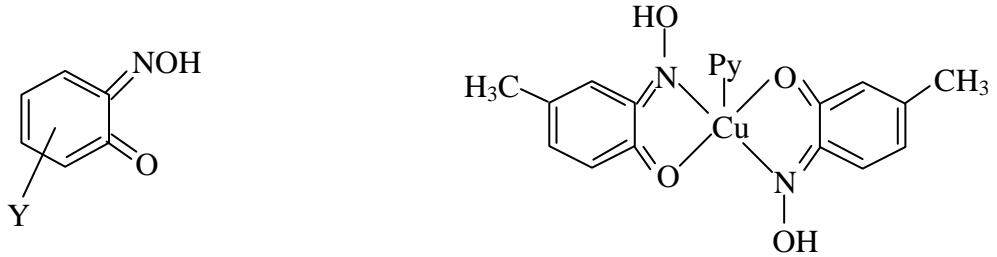
Karbonil oksimler, Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile $(LH)_2M$ şeklinde ve genellikle kare düzlem veya tetrahedral yapıda olan kompleksler oluşturur (Chakravorty 1974) (Şekil 2.45).



Şekil 2.45. Karbonil oksimlerin kompleks izomerleri

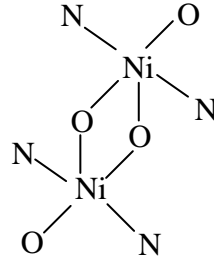
b) Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler)

Nitrozofenoller halkalı yapıda olan bileşiklerdir. Cu(II) ile tetrahedral yapıda kompleksler oluşturur. Ortamda piridin bulunması halinde ise oluşan komplekslerin kare piramidal yapıda oldukları X-ışınları analizi ile belirlenmiştir (Chakravorty 1974, Schmidt 1984) (Şekil 2.46).



Şekil 2.46. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) (Y= H, CH₃....)

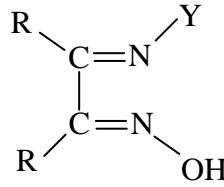
Ni(II) ile ise kompleksin yapısının dimerik olduğu anlaşılmıştır (Chakravorty 1974, Schmidt 1984) (Şekil 2.47).



Şekil 2.47. Nitrozofenol nikel(II) kompleksi

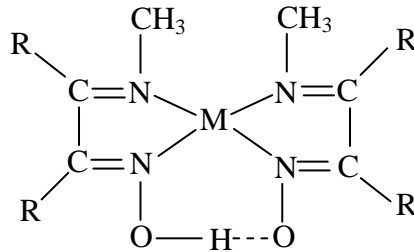
c) İminoksimler

İminoksimler, içerdikleri donör grup sayısına bağlı olarak metal iyonlarına, iki, üç veya dört dişli ligandlar halinde bağlanarak kompleksler oluştururlar. Bağlanma, imin üzerindeki -Y grubuna göre değişiklik gösterir (Chakravorty 1974, Gnichtel ve Möller 1981, Schmidt 1984) (Şekil 2.48).



Şekil 2.48. İminooksim ligandı

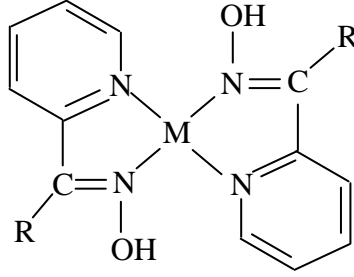
Y: CH₃ olması durumunda metal atomuna bağlanma azot atomları üzerinden olur ve iki dişli ligand olarak davranır (Migrdichian 1957, Schmidt 1984) (Şekil 2.49).



Şekil 2.49. İminooksim kompleksi

d) Piridin Oksimler

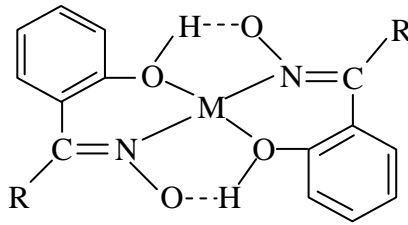
Piridin oksimlerde bağlanma, halkadaki ve oksim grubundaki azotlar üzerinden olur (Chakravorty 1974, Schmidt 1984) (Şekil 2.50).



Şekil 2.50. Piridinoksim kompleksi

e) Hidroksi Oksimler

Bu oksimler metallere oksijen ve azot atomları üzerinden bağlanarak iki dişli ligand olarak davranırlar (Chakravorty 1974, Schmidt 1984) (Şekil 2.51).



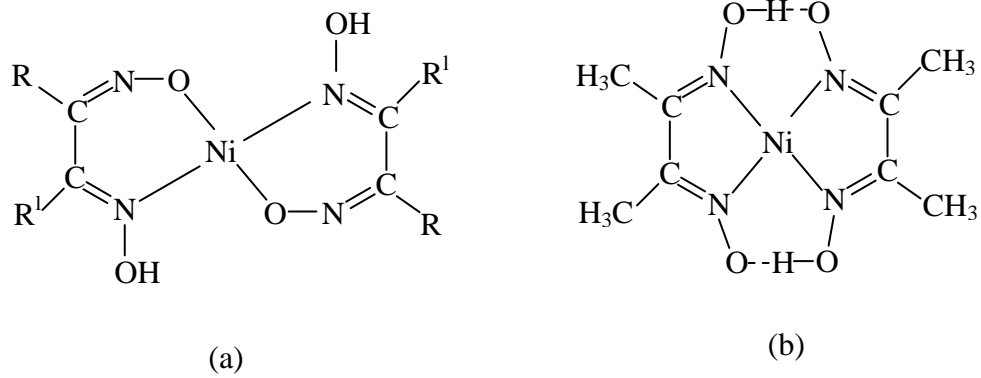
Şekil 2.51. Hidroksi oksimlerin metal kompleksi

2.2.7.2. Dioksimler

Yapılarında iki tane “-C=NOH” grubu bulunduran bileşiklere dioksim bileşikleri denir. Dioksimlerin metallere koordinasyonu, dioksimin *anti*- veya *amphi*- durumunda olmasına bağlı olarak değişir.

anti-Dioksim ligandlarından sentezlenen Ni(II) kompleksleri N atomları üzerinden bağlanarak kare düzlem yapı oluşturur ve kırmızı renklidir (Şekil 2.52 (a)). *amphi*-Dioksim ligandlarından sentezlenen Ni(II) kompleksleri ise N ve O atomları üzerinden

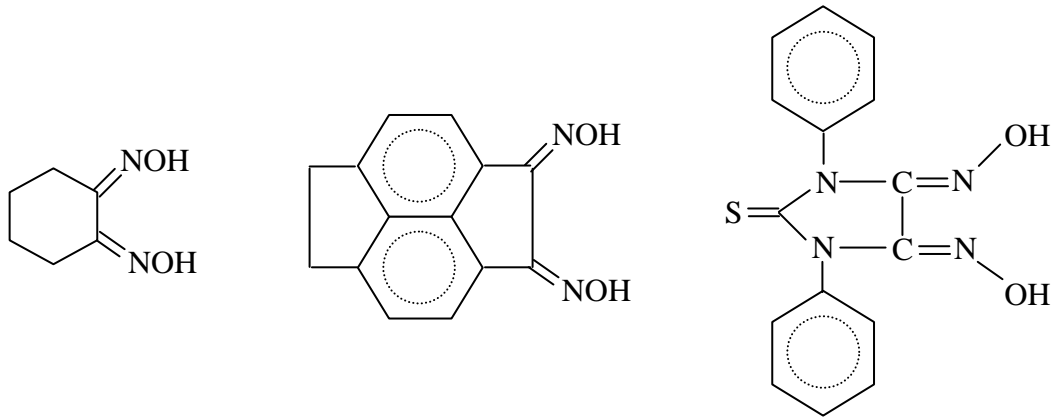
bağlanır ve sarı-yeşil renklidir (Şekil 2.52 (b)) (Gök 1980, Gnichtel ve Möller 1981, Macit 1996, Deveci 2006).



Şekil 2.52. (a) *amfi*-Dioksimlerin Ni(II) kompleksleri
(b) *anti*-Dioksimlerin Ni(II) kompleksleri

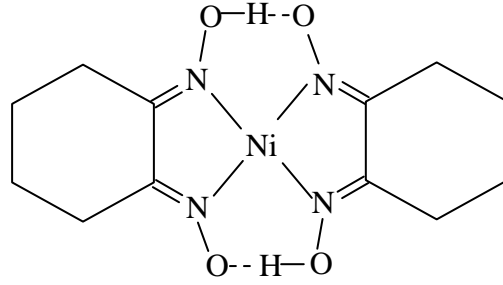
a) Halkalı Dioksimler

Halkalı dioksimler halka üzerinde birbirine komşu iki tane oksim grubu bulunduran bileşiklerdir (Serin ve Gök 1994) (Şekil 2.53).



Şekil 2.53. Halkalı dioksimler

Halkalı dioksimlerden siklohegzanondioksimin (Nioksim) nikel(II) kompleksi kırmızı renkli olup diyamanyetik özellik gösteren kare düzlem yapıdadır. Komplekste metal/ ligand oranı 1:2'dir ve nikel(II) iyonu azot atomlarından bağlanmıştır (Meyer ve ark. 1969) (Şekil 2.54).



Şekil 2.54. Siklohegzanondioksimin Ni(II) kompleksi

b) Halkasal Olmayan Dioksimler

Bu dioksim bileşikleri monokloroglioksim ve dikloroglioksimin $-NH_2$, $-SH$ ve $-OH$ gibi grupları içeren bileşiklerle etkileştirilmesi sonucu elde edilirler. Dikloroglioksimden elde edilen oksim ligandları simetrik yapıya sahiptir (Sevindir ve Mirzaoğlu 1993, Macit 1996). Halkasal olmayan dioksimlerin en önemli üyelerinden biri *vic*-dioksimlerdir.

2.2.8. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Spektroskopik tekniklerin gelişmesi ile oksimlerin yapısı hakkında daha fazla bilgi sahibi olunmuş, izomerlerin birbirlerine dönüşümleri geniş ölçüde incelenmiştir. X-ışını difraksiyon (kırınım) çalışmaları ile birçok oksimin ve metal komplekslerinin yapıları kesin olarak belirlenmiştir. X-ışını çalışmalarının yanı sıra yapı aydınlatmada UV-Vis, FT-IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, elementel analiz, TGA/DTA ve magnetik alınganlık ölçümleri de yaygın olarak kullanılmaktadır.

Infrared (FT-IR)

Oksim bileşiklerinin IR spektrumları incelendiğinde, seyreltik çözeltilerde O-H titreşim bandlarının $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında, gaz fazda ise $3600-3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni ise, $-OH$ grubunun serbest olmasıdır (Koçak ve Bekaroğlu, 1984). *vic*-Dioksimlerde (O-H) grupları birbirlerine göre üç farklı pozisyonda bulunurlar. *anti*-Dioksimler *amfi*-yapılarına nazaran daha yüksek frekansta

bulunmaktadır (Avram ve Mateescu 1972, Koçak ve Bekaroğlu 1985, Uçan ve Mirzaoğlu 1990).

Doymuş, konjuge olmayan oksimlerde $\sigma(\text{C}=\text{N})$ bandı $1685\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ de görülürse de *vic*-dioksimlerde söz konusu band 1600 cm^{-1} yakınlarına kadar kayabilir. *anti*-Glioksimlerde $\sigma(\text{C}=\text{N})$ titreşiminin 1620 cm^{-1} civarında zayıf bir band olarak görülmesi merkez simetrik bir yapıya sahip olmalarından ileri gelmektedir.

Komplekslerde metale bağlanmanın oksim oksijenleri üzerinden olması durumunda, titreşim frekans değerlerinde azda olsa kaymalar olur. Karbon ve azot üzerinde değişik fonksiyonel grup olması halinde, konjugasyona bağlı olarak $\text{C}=\text{N}$ gerilme bandları, çok az bir kayma ile $1610\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir (Keeney ve Asare 1984).

$\text{C}=\text{N}$ bağının gerilim frekansının değişimi metal–oksim komplekslerinin metal–ligant bağının sağlamlığını yorumlamada önemli bir parametredir. Oksimler geçiş metalleri ile hem σ verici hem de π alıcı etkileşime girerler. $\text{C}=\text{N}$ bağındaki gerilim, σ donör bağının kuvveti, π metal–ligand geri bağının varlığı ve moleküller arası hidrojen köprüsünün etkisi ile açıklanır. Kompleksin sağlamlığı arttıkça, $\text{C}=\text{N}$ bağının titreşim frekansı daha büyük dalga boylarına kayar (Keeney ve Asare 1984).

vic-Dioksimlerde $\sigma(\text{N}-\text{O})$ bandı $970\text{-}925\text{ cm}^{-1}$ arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterir (Brown 1955). $\text{N}-\text{O}$ frekansı konjugasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez. Ancak oksim grubuna bağlı substitüentlerin niteliğine göre değişir. Örneğin; $\sigma(\text{N}-\text{O})$ bandı dimetilglioksimlerde 952 cm^{-1} , *anti*-kloroglioksimlerde 978 cm^{-1} , *anti*-dikloroglioksimlerde 1000 cm^{-1} 'dir (Avram ve Mateescu 1972, Gül ve Bekaroğlu 1982).

^1H - NMR ve ^{13}C - NMR

^1H -NMR spektrumlarında oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymalar, oksim grubuna bağlı substitüentlere göre karakteristik olan değerler göstermiştir. Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tespit edilen OH kimyasal kayma değerleri $11,0\text{-}10,0$ ppm arasındadır (Ramanujam ve Alexander 1987).

Monooksimlerde, O-H protonlarına ait ^1H -NMR pikleri yaklaşık $9,00\text{-}13,00$ ppm arasında gözlenir (Karataş ve ark. 1991).

Dioksimlerde O-H protonlarının çevrelerine bağlı olarak *anti*-, *syn*- ve *amphi*-geometrik izomer durumlarına göre ^1H -NMR piklerinde farklılık gözlenir. *anti*-Dioksimler için 10.00 ppm'in üzerinde geniş bir singlet gözlenmesine karşılık, *amphi*-dioksimlerde O-H---N hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle protonlardan bir tanesi daha zayıf alana kaymakta, diğerisi normal yerinde çıkmaktadır. Böylelikle –OH protonları için iki tane singlet grlmektedir (Bekaroğlu, 1990, Uçan ve Mirzaoğlu 1990). *syn*-Dioksimlerde ise, komşu oksijenle etkileştiğinden birbirine yakın iki tane singlet gözlenir. Bu protonlar D_2O ilavesi durumunda dteryumla yer değiştirirler ve ^1H - NMR pikleri kaybolur (Karataş ve ark. 1991).

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

UV-VİS

Oksimlerin UV-Vis spektrumlarında en önemli ve karakteristik absorpsiyon bandı 250-300 nm aralığında gözlenen C=N grubunun $n\rightarrow\pi^*$ elektronik geçişine ait banttır. Oksimlerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde $n\rightarrow\pi^*$ geçişine ait bandlar bir miktar uzun dalga boyuna kaymaktadır. Kompleks geometrilerinin açıklanmasında yararlı ipuçları veren d-d geçişlerinin UV-Vis spektrumlarında oksimlerin absorpsiyon şiddetlerinin düşük, organik çözücülerde çözünürlüklerinin de az olması bu geçişlerin gözlenmesini zorlaştırmaktadır. Ayrıca kompleksin d-d geçişlerine ait bandlar, ligandlara ait bandlarla akışabildiklerinden ayırt edilmeleri oldukça güçleşmektedir.

Alkil sbstitue glioksimler 0,1 N NaOH çözeltisinde oda sıcaklığında dayanıklıdırlar. Fakat bu durum zamana bağlı olarak değişir. *anti*-Kloroglioksim de bu durum küçük bir değişiklikle kendini gösterir. *amphi*-İzomer halinde tüm spektrum hemen hemen bütünüyle değişir ve 2,5 saat sonunda *anti*-kloroglioksim spektrumuyla aynı hale gelir. 0,1 N NaOH çözeltisindeki *anti*-kloroglioksim zamana bağlı olarak yavaşça azalan bir spektrum verir (Steinkopf ve Jurgens 1911).

Termal Özellikleri

Termogravimetrik yöntemler, örnek maddenin kütesinin sıcaklıkla değişiminin, termik terazi kullanılarak ölçülmesi tekniğine dayanır. Gün geçtikçe kullanım alanı artan termal yöntemler ile *vic*-dioksim bileşiklerinin kinetik parametreleri (E^* , ΔS^* , n , A) hesaplanabilmektedir. Oksim ligandı ve komplekslerinin bozunma basamakları ve bozunma ürünleri DTA/TGA tekniği kullanılarak belirlenebilir (Arslan ve ark. 2002, Varhelyi ve ark. 2006).

X-Işınları

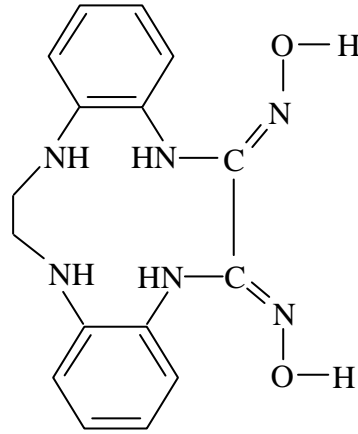
Günümüzde *vic*-dioksimlerin yapıları yaygın olarak X-ışınları kristalografi yöntemi ile aydınlatılmaktadır. Bu komplekslerde genel olarak metal iyonu ile iki dioksim molekülündeki dört azot atomu aynı düzlemededir. Oluşan moleküller arası hidrojen köprüleri kompleksin kararlılığını artırır ve çözünmelerini engeller.

Köprü oluşturan hidrojen atomunun iki oksijen atomuna uzaklığı birbirine eşittir. X-ışınları analizi ile iki oksijen atomu arasındaki uzaklık 224 pm olarak ölçülmüştür. Bu tür komplekslerde C=N ve N-O bağ uzunlukları sırasıyla, 130 pm ve 134 pm olarak bulunmuştur. Bu değerler serbest oksim ligandlarıyla karşılaştırıldığında, N-O bağ uzunluğunun kompleks oluşumu sonucu oldukça kısaldığı, C=N bağ uzunluğunun ise pek fazla değişmediği görülmüştür (Koçak ve Bekaroğlu, 1985).

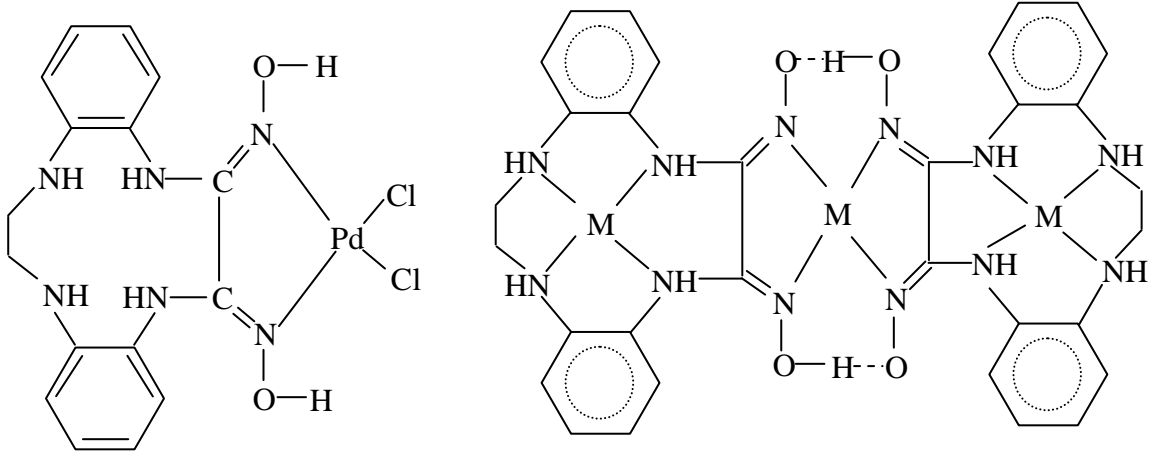
2.3. Kaynak Araştırması

Koordinasyon bileşiklerinin yapılarının aydınlatılması ve reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi, biyokimya, ilaç kimyası, boyar maddeler, polimer kimyası ve tarım gibi birçok alanda öneminin artmasına neden olmuştur. Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir grubunu oluşturan *vic*-dioksimlerin ligand ve kompleksleri ile ilgili günümüze kadar pek çok çalışma yapılmakta ve yapı aydınlatılmasında yaygın olarak IR, NMR spektroskopisi metotları, elementel analiz ve X-ışınları kırınımı tekniği kullanılmaktadır (Karataş ve ark. 1991, Özcan ve Mirzaoğlu 1998, Köysal ve ark. 2004, Gupta ve ark. 2006, Dutta ve ark. 2009). Aşağıda günümüze kadar sentezi yapılmış bazı *vic*-dioksim ligand ve kompleksleri verilmiştir:

Bank ve Bekaroğlu (1983), *anti*-dikloroglioksim, 1,2-bis(oaminofenilamino)etan ve sodyum bikarbonatın etanol içerisindeki reaksiyonundan dibenzo-2,3-bis(hidroksimino)-1,4,7,10-tetraaza-2,3,8,9-tetrahidrosiklododesin ligandını sentezlemişlerdir. Ligandın oda sıcaklığında Pd(II) ile mononükleer kompleksini ve Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd(II) ve UO₂(VI) ile (LH)₂M₃ formüllü trinükleer komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligand ve komplekslerin yapıları UV-VİS, IR ve elementel analiz sonuçları temel alınarak aydınlatılmıştır. Bileşiklerin önerilen yapıları Şekil 2.55, Şekil 2.56 (a), Şekil 2.56 (b)'de gösterilmiştir.



Şekil 2.55. Bank ve Bekaroğlu tarafından sentezlenen dibenzo-2,3-bis(hidroksimino)-1,4,7,10-tetraaza-2,3,8,9-tetrahidrosiklododesin ligandı



M= Cu(II), Ni(II), Pd(II), UO₂(VI)

(a)

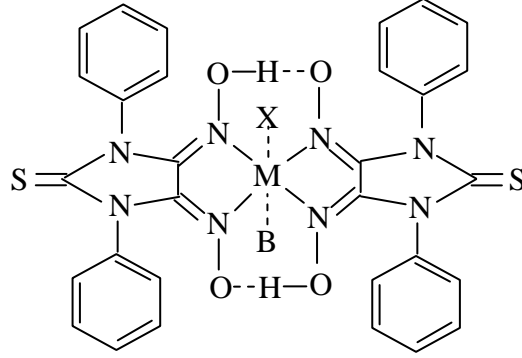
(b)

Şekil 2.56 Bank ve Bekaroğlu tarafından sentezlenen

(a) Mononükleer Pd(II) kompleks

(b) (LH)₂M₃ tipinde trinükleer kompleksler

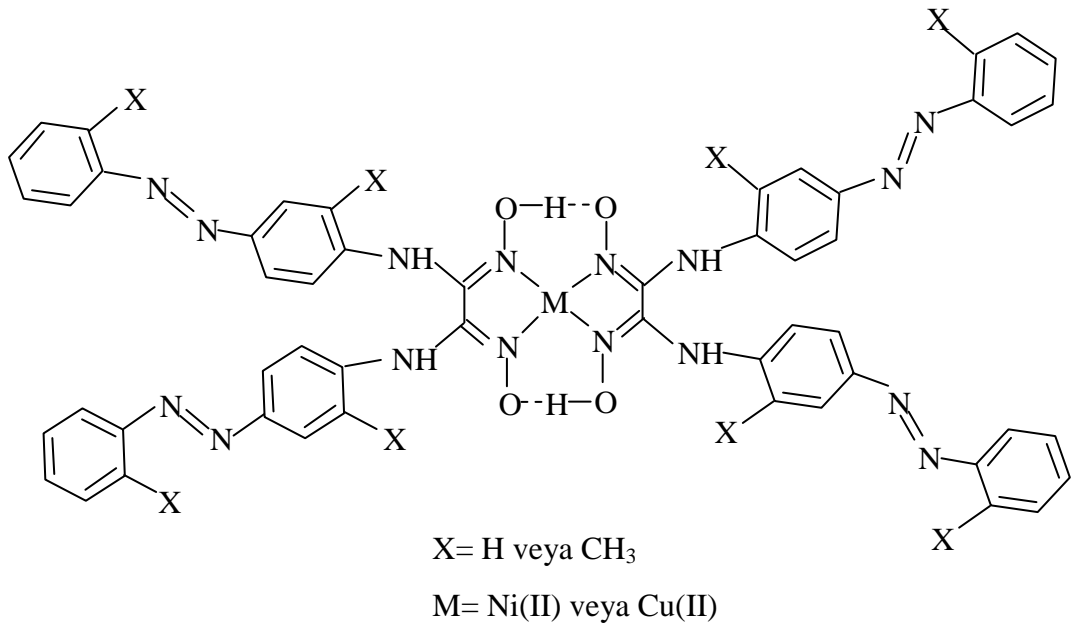
Serin ve Bekaroğlu (1983), disiyan-di-N-oksit bileşiğini kullanarak 1,3-difenil-2-tiyooksa-4,5-bis(hidroksimino)-imidazolin ligandını sentezlemiş ve bu dioksim ligandının *anti*- ve *amphi*- formlarını izole etmişlerdir. Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin *anti*- ve *amphi*- formlarını hazırlayarak çeşitli spektroskopik ve analitik metodlarla yapılarını aydınlatmışlardır (Şekil 2.57).



M: Ni(II), Cu(II), Co(II), B= (C₅H₅)₃P, X= Cl

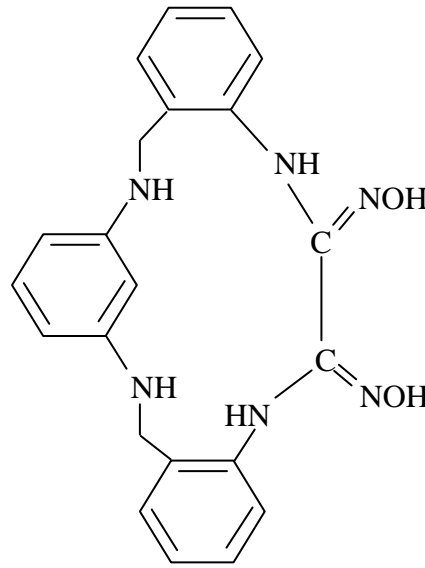
Şekil 2.57. Serin ve Bekaroğlu tarafından sentezlenen *anti*-glioksim kompleksleri

Büyüktaş ve Serin (1994), 4-aminoazobenzen ve 2,3-dimetil-4-aminoazobenzen'in *anti*-dikloroglioksim ile reaksiyonundan iki yeni *vic*-dioksim bileşiğini ve onların Ni(II) ve Cu(II) ile komplekslerini sentezlemişlerdir. *vic*-Dioksim ligandları ve komplekslerinin yapı tayininde magnetik süsebtibilite, ¹H-NMR, IR, UV-VİS ve atomik absorpsiyon spektroskopisinden yararlanılmıştır.



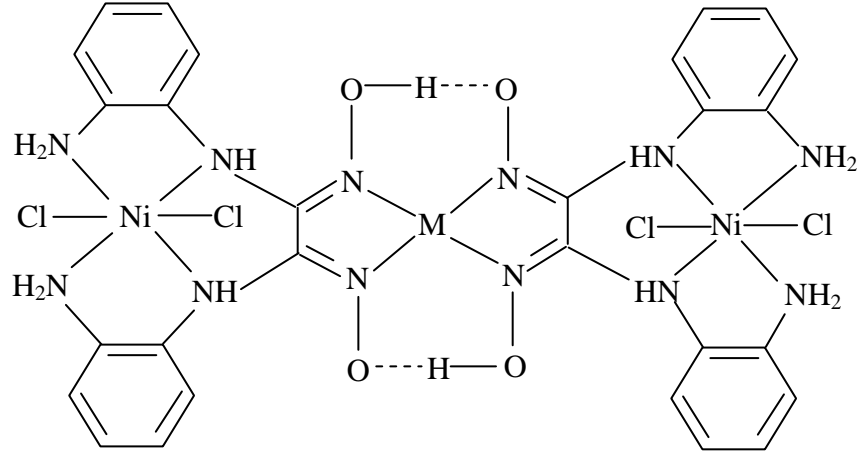
Şekil 2.58. Büyüktaş ve Serin tarafından sentezlenen komplekslerin genel yapısı

Gök ve Kantekin (1997), 1,2-bis(o-nitrobenzilidenimino)benzo(15-crown-5)'in indirgenmesi sonucu elde edilen 2,3,10,11-dibenzo-6,7-benzo(15-crown5)-1,5,8,12-terazadodekanın (E,E)-dioksim ile reaksiyona girmesini sağlayarak 5,6,13,14-dibenzo-9,10-benzo(15-crown-5)-2,3-bis(hidroksimino)-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan ligandını ve bu ligandın kobalt (III) ve rutenyum(II) ile metal/ligand oranı 1:2 olan mononükleer kompleksleri sentezlemişlerdir. Maddelerin yapı tayininde $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR, UV-VİS, elementel analiz sonuçlarını kullanmışlardır. Bileşiğin önerilen yapısı Şekil 2.59'da gösterilmiştir.

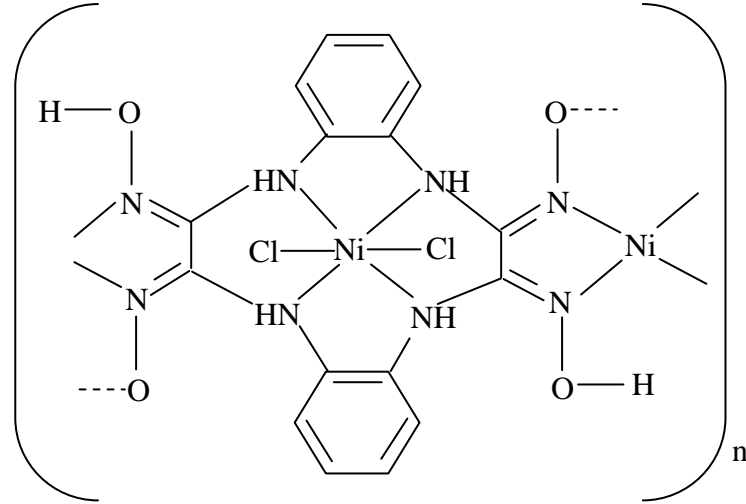


Şekil 2.59. Gök ve Kantekin tarafından sentezlenen 5,6,13,14-dibenzo-9,10-benzo(15-crown-5)-2,3-bis(hidroksimino)-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan ligandı

Kurtoğlu ve Serin (2001), dikloro-[*N,N'*-bis-(1,2-diaminobenzen)]-nikel(II) ile *anti*-dikloroglioksimin reaksiyonundan sırasıyla di- ve tetraoksim grupları taşıyan dikloro-[*N,N*-bis(2-aminofenil)diaminoglioksim]nikel(II), $[\text{Ni}(\text{LH}_2)\text{Cl}_2]$ ve {dikloro-[5,6:11,12-dibenzo-2,3,8,9-tetra-(hidroksimino)-1,4,7,10-tetraazasiklododekan]}-nikel(II) $[(\text{LH}_4)\text{Cl}_2]$ bileşiklerini sentezlemişlerdir. $[(\text{LH}_2)\text{Cl}_2]$ ligandının Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile trinükleer komplekslerini ve $[(\text{LH}_4)\text{Cl}_2]$ ligandının Ni(II) ile polinükleer komplekslerini elde etmişlerdir. Oksim bileşiklerinin yapıları elementel analiz, IR, UV-VİS ve iletkenlik ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

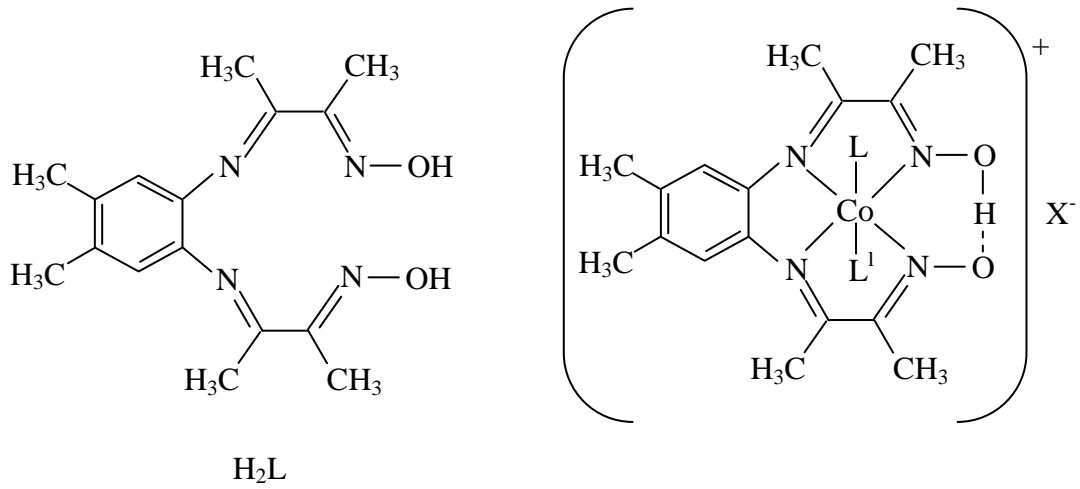


Şekil 2.60. Kurtoğlu ve Serin tarafından sentezlenen trinükleer komplekslerin genel yapısı



Şekil 2.61. Kurtoğlu ve Serin tarafından sentezlenen polimerik Ni(II) kompleksinin yapısı

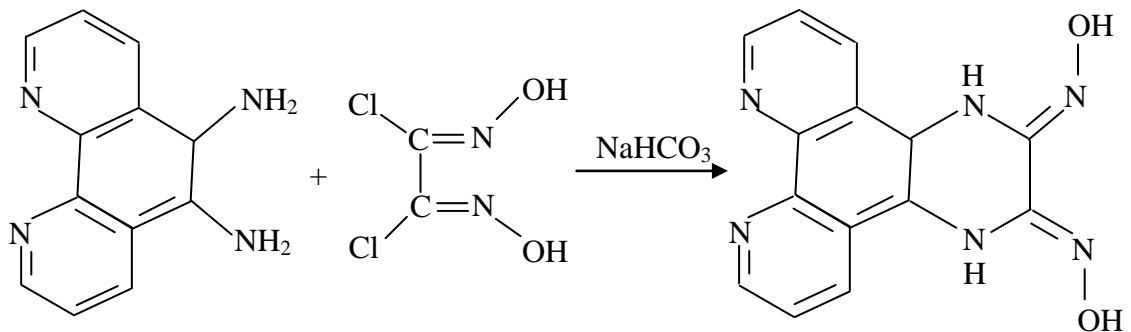
Bilgin ve Gök (2001), 4,5-dimetil-2,3-diamino benzen ile diasetil monoooksim'in katılma reaksiyonundan 2',3',3,8-tetra-metil-5,6-benzo-4,7-diazodeka-3,7-dien-2,9-dion dioksim (H_2L) ligandını elde etmişlerdir. Daha sonra bu ligandın çeşitli kobalt (II) ve kobalt (III) tuzları ile komplekslerini sentezlemişlerdir. Oktahedral kobalt(III) kompleksleri benzil klorür ve piridin ya da benzil klorür ve süstitüe piridin'in reaksiyonundan hazırlanmış benzil grubu içeren ligandlardan oluşturulmuştur. Ligand ve metal kompleksin yapıları, elementel analiz, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve IR ile aydınlatılmıştır.



(3): $L^I = Br$, $L^{II} = Br$, $X = -$; (4): $L^I = Br$, $L^{II} = CN^-$, $X = -$; (5): $L^I = \text{piridin}$, $L^{II} = CN^-$, $X = Br^-$; (6): $L^I = 2\text{-metil piridin}$, $L^{II} = CN^-$, $X = Br^-$; (7): $L^I = 4\text{-metil piridin}$, $L^{II} = CN^-$, $X = Br^-$; (8): $L^I = 2,6\text{-dimetil piridin}$, $L^{II} = CN^-$, $X = Br^-$; (9): $L^I = \text{piridin}$, $L^{II} = \text{benzil}$, $X = ClO_4^-$

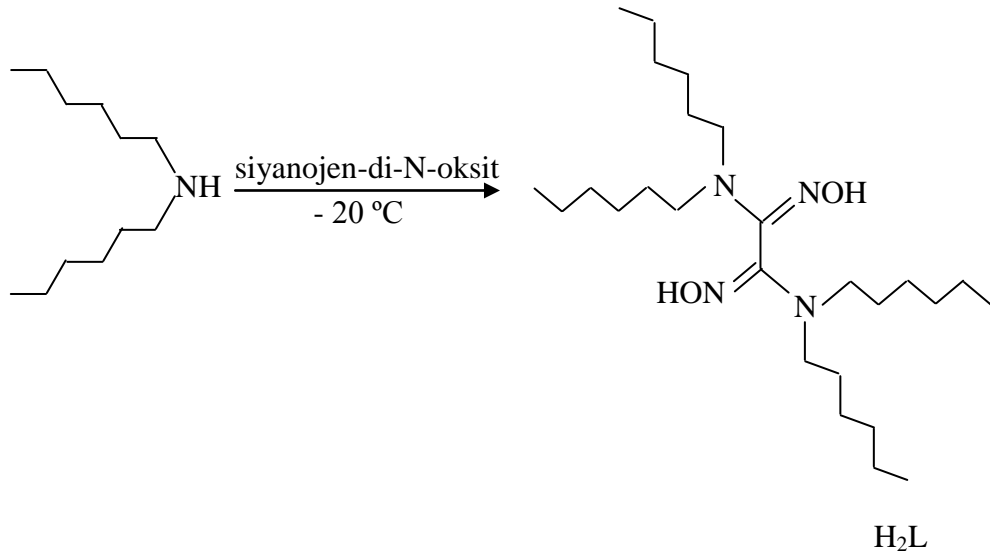
Şekil 2.62. Bilgin ve Gök tarafından sentezlenen (H_2L) ligandı ve Co(III) kompleksi

Demirhan ve ark. (2002), 5,6-diamino-1,10-fenantrolin ile *anti*-diklorogliksim'in reaksiyonundan yeni bir dioksim ligandı olan 1,10-fenantrolin-(5,6-b)-2,3-dihidroksiimino-1,4-diazini sentezlemişlerdir. Bu ligandın metal/ligand oranı 1:1 olan Ni(II), Co(II) ve Cu(II) polimerik komplekslerini hazırlamışlardır. Bileşiklerin yapılarını IR, $^1H\text{-NMR}$, elementel analiz ve manyetik ölçümle aydınlatmışlardır.

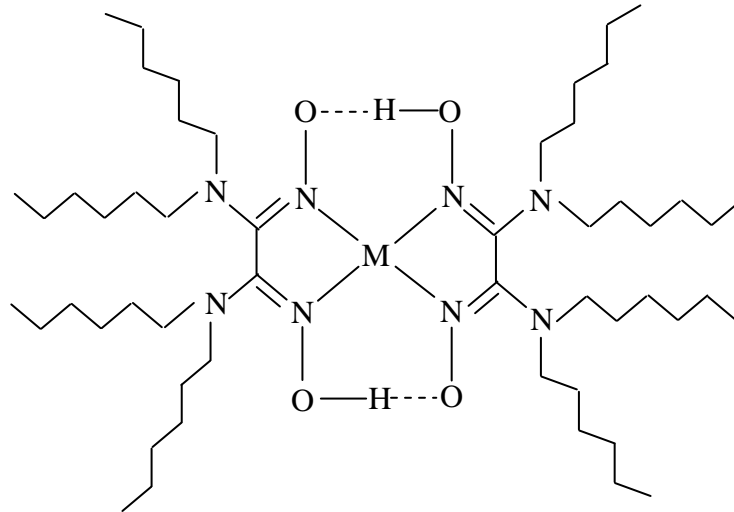


Şekil 2.63. Demirhan ve ark. tarafından sentezlenen 1,10-fenantrolin-(5,6-b)-2,3-dihidroksiimino-1,4-diazin ligandının yapısı

Gümüş ve Ahsen (2002), diheksilamin ile siyanojen-di-N-oksitin reaksiyonundan 8,9-bis(hidroksiimino)-7,10-diazotetrakosen (H_2L) ligandını sentezlemişlerdir. Ligandın metal/ligand oranı 1:2 olan Ni(II) ve Pd(II) komplekslerini elde etmişlerdir. Ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR, MS ve UV-VİS spektrumu ile aydınlatılmıştır.



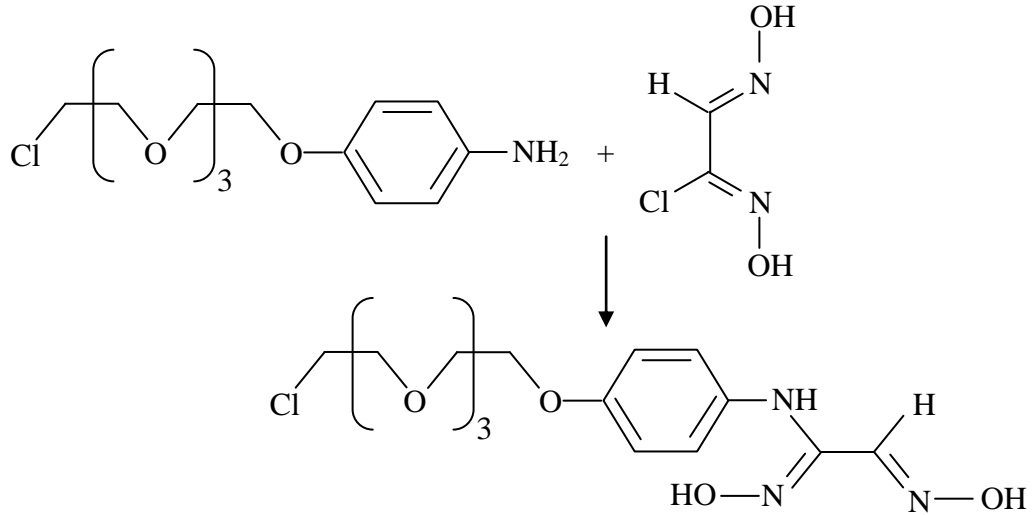
Şekil 2.64. Gümüş ve Ahsen tarafından sentezlenen 8,9-bis(hidroksiimino)-7,10-diazotetrakosen (H_2L) ligandının yapısı



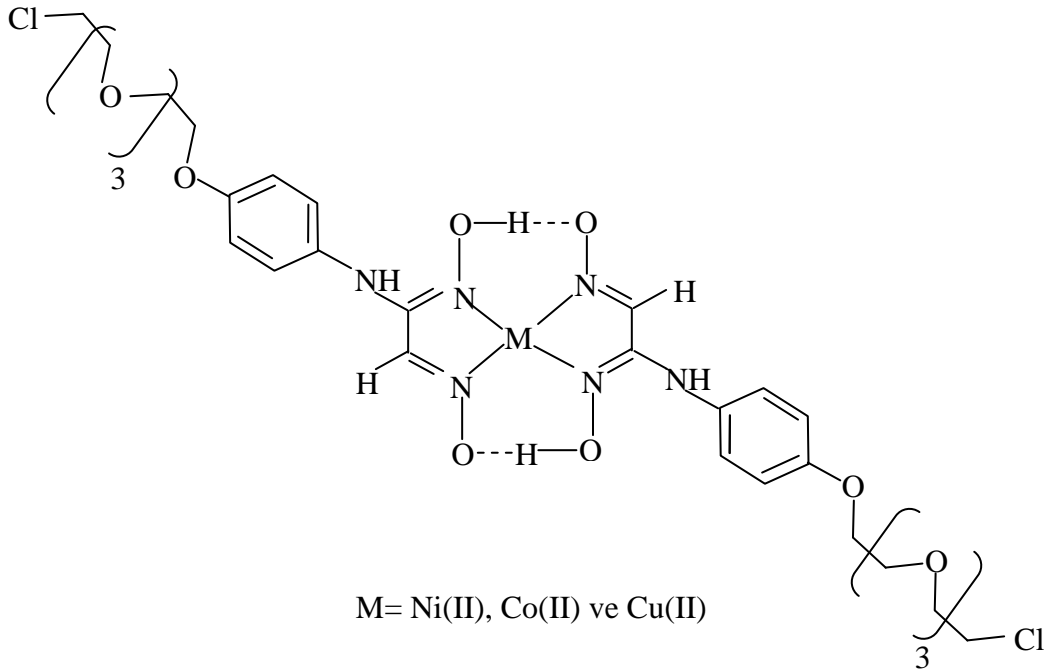
$M(HL)_2$, $M = Ni(II)$ ve $Pd(II)$

Şekil 2.65. Gümüş ve Ahsen tarafından sentezlenen (H_2L) ligandının Ni(II) ve Pd(II) komplekslerinin yapısı

Kurtoğlu ve Serin (2002), aromatik primer amin grubu içeren 1-amino-4-(11-kloro-3,6,9-trioksaundesiklosi)benzen ile *anti*-klorogliksimin tepkimesinden etilenoksi grubu içeren 4-(11-kloro-3,6,9-trioksaundesiklosi) fenilaminogliksim ligandını (LH₂) ve bu ligandın metal/ligand oranı 1:2 olan Ni(LH)₂, Cu(LH)₂ ve Co(LH)₂ şeklindeki komplekslerini sentezlemişlerdir. Oksim ligandı (LH₂) ve komplekslerinin yapıları ¹H-NMR, IR, UV-VİS ve elementel analiz sonuçları ile açıklanmıştır.

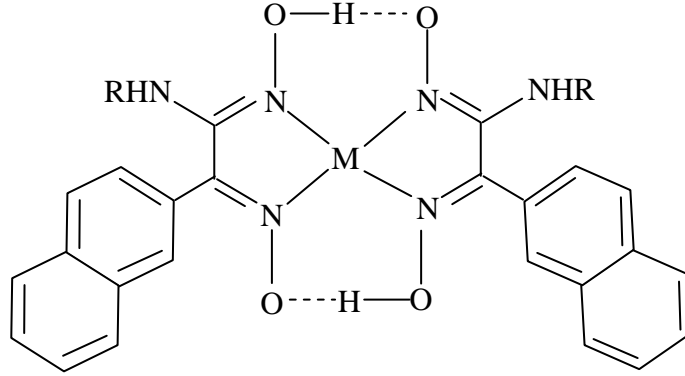


Şekil 2.66. Kurtoğlu ve Serin tarafından sentezlenen 4-(11-kloro-3,6,9-trioksaundesiklosi) fenilaminogliksim (LH₂) ligandının yapısı



Şekil 2.67. Kurtoğlu ve Serin tarafından sentezlenen metal komplekslerinin yapısı

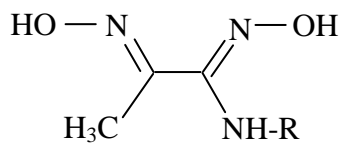
Yıldırım ve ark. (2003), aril ya da alkil aminlerle *anti*-2-naftilglioksimin reaksiyonu sonucu simetrik olmayan yeni oksim ligandlarını [(anilin-2-naftilglioksim (L_1H_2), benzilamino-2- naftilglioksim (L_2H_2), p-toluidin-2-naftilglioksim (L_3H_2), 1-naftilamino-2-naftilglioksim (L_4H_2)] ve bu ligandların metal/ligand oranı 1:2 olan Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligandların ve komplekslerin yapılarını 1H -NMR, IR ve elementel analiz teknikleri ile aydınlatmışlardır.



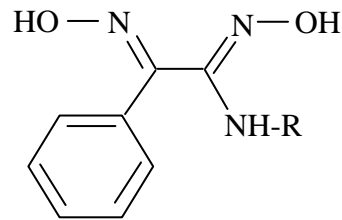
R= C_6H_5 (L^1H_2), R= $C_6H_5-CH_2$ (L^2H_2) R= p- $CH_3-C_6H_5$ (L^3H_2), R= 1- $C_{10}H_7$ (Naftilamin) (L^4H_2) M= Cu(II), Ni(II) ve Co(II). $2H_2O$

Şekil 2.68. Yıldırım ve ark.'nın sentezlediği komplekslerin yapısı

Zülfikaroğlu ve ark. (2003), klorometilglioksim ve klorofenilglioksim'in süstitüe aromatik aminlerden altı yeni *vic*-dioksim ligandlarını *N*-(3,4-etilfenil)aminometil glioksim (L_1H_2), *N*-(3-kloro-4-metilfenil)aminometilglioksim(L_2H_2), *N*-(2,6-dimetilfenil)aminometilglioksim (L_3H_2), *N*-(3,4-dimetilfenil)aminofenil glioksim(L_4H_2), *N*-(3-kloro-4-metilfenil)aminofenil glioksim (L_5H_2), *N*-(2,6-dimetilfenil)aminofenilglioksim (L_6H_2) ve bu ligandların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu yeni ligandların ve metal komplekslerinin yapıları IR, UV-VİS, 1H -NMR, manyetik ölçüm ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır.



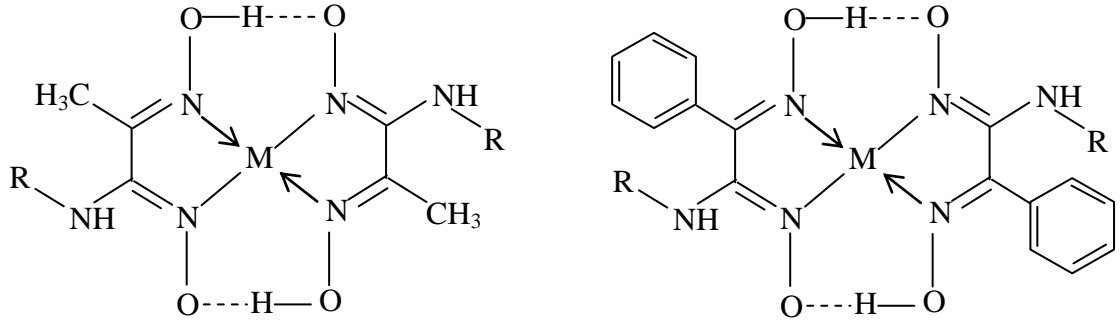
L^1H_2, L^2H_2, L^3H_2



L^4H_2, L^5H_2, L^6H_2

- L¹H₂= N-(3,4-Dimetilfenil)aminometilgliksim, R= 3,4-Dimetilfenil
L²H₂= N-(3-Kloro-4-metilfenil)aminometilgliksim, R= 3-Kloro-4-metilfenil
L³H₂= N-(2,6-Dimetilfenil)aminometilgliksim, R= 2,6-Dimetilfenil
L⁴H₂= N-(3,4-Dimetilfenil)aminofenilgliksim, R= 3,4-Dimetilfenil
L⁵H₂= N-(3-Kloro-4-metilfenil)aminofenilgliksim, R= 3-Kloro-4-metilfenil
L⁶H₂= N-(2,6-Dimetilfenil)aminofenilgliksim, R= 2,6-Dimetilfenil

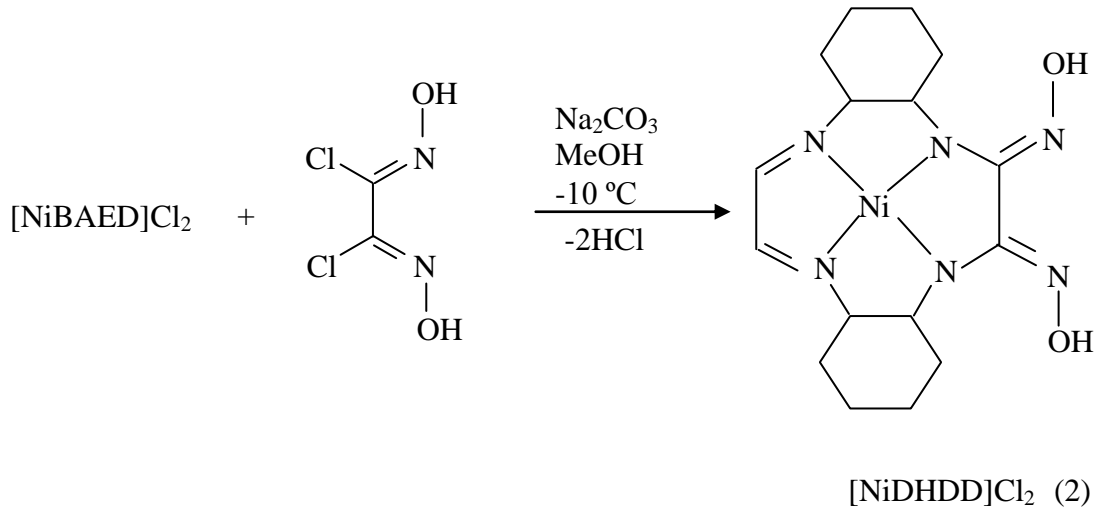
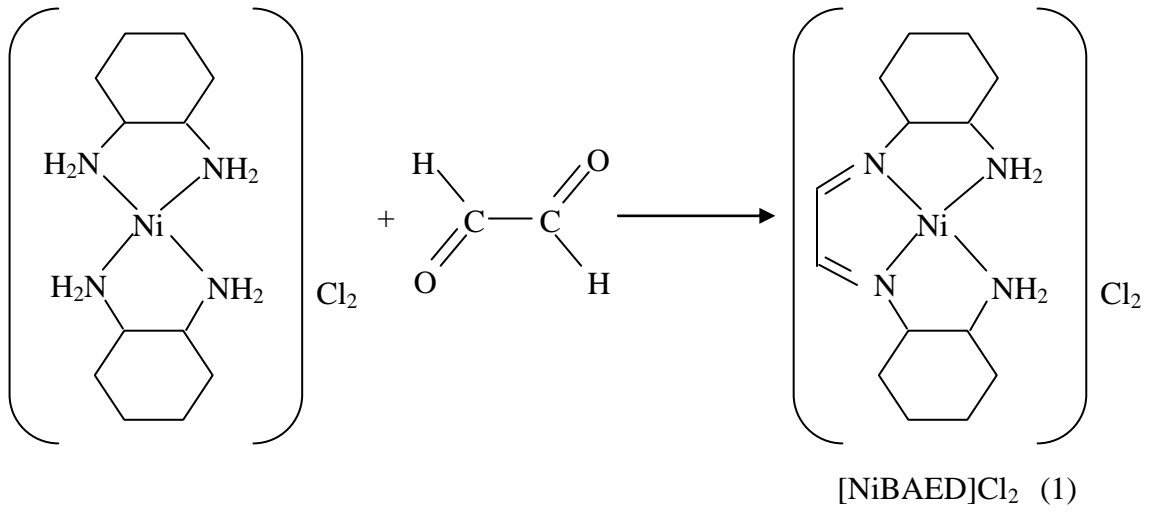
Şekil 2.69. Zülfikaroğlu ve ark. tarafından sentezlenen ligandların yapısı



M= Ni(II), Cu(II) ve Co(II)

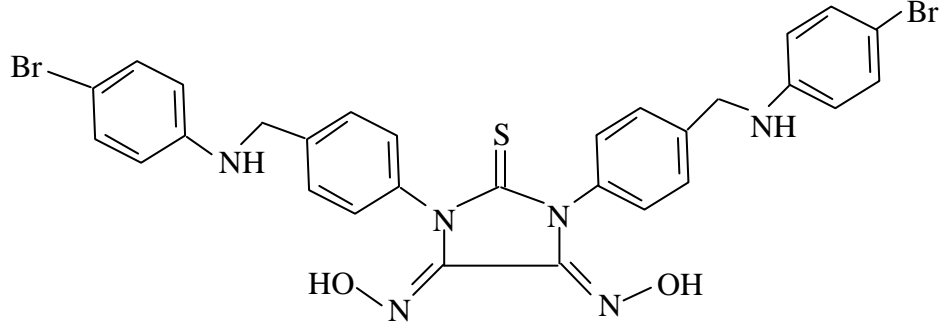
Şekil 2.70. Zülfikaroğlu ve ark. tarafından sentezlenen komplekslerin yapısı

Kurtoğlu (2004) [N,N'-bis-(2-aminosikloheksil)-etandialdiminnikel(II)]klorür, [NiBAED]Cl₂ ile *anti*-diklorogliksimin -10 °C'deki template kondensasyon reaksiyonu sonucu yeni bir *vic*-dioksim ligandı olan [5,6;11,12-di(sikloheksil)2,3-bis(hidroksiimino)-8,9-diimino-1,4-diazasiklododekannikel(II)] klorür, [NiDHDDCl₂] (2)'ü sentezlemiştir. Kompleksler, elemental analiz, manyetik süsseptibilite, IR ve elektronik spektral çalışmalar ile karakterize edilmiştir. Ayrıca DMF çözeltisi içerisindeki molar iletkenlik çalışmalarından komplekslerin elektrolitik oldukları bulunmuştur.

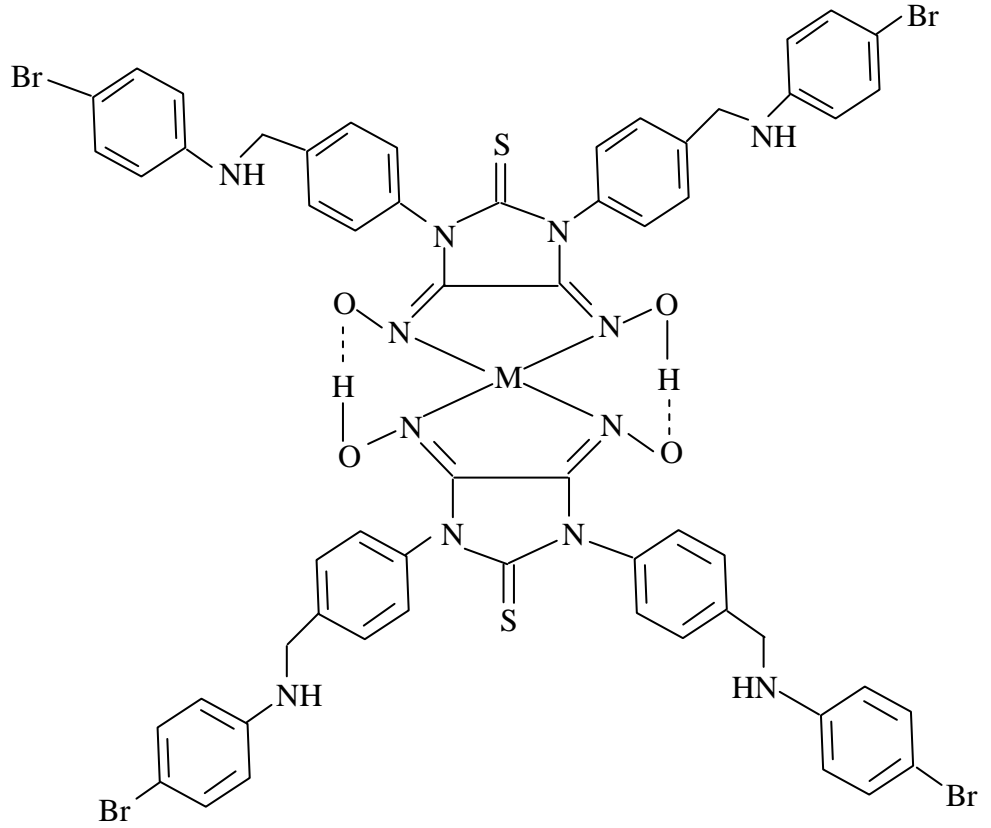


Şekil 2.71. Kurtoğlu tarafından sentezlenen [NiDHDD]Cl₂ ligandı

Kurtoğlu ve Baydemir (2004), *N,N'*-bis{4-[(4-bromofenilamino)metilen]fenil}tiyoüre ve (*E,E*)-diklorogliksimin reaksiyonundan (*4E,5E*)-1,3-bis{4-[(4-bromofenilamino)metilen]fenil}-2-tiyooksiimidazolin-4,5-dion dioksim (bmdH₂) ligandını sentezlemişler ve ligandın [M(bmdH)₂] şeklinde M= Ni(II), Co(II) ve Cu(II) mononükleer komplekslerini hazırlamışlardır. *vic*-Dioksim ligandı ve komplekslerinin yapıları IR, ¹H-NMR ve UV-VİS spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.



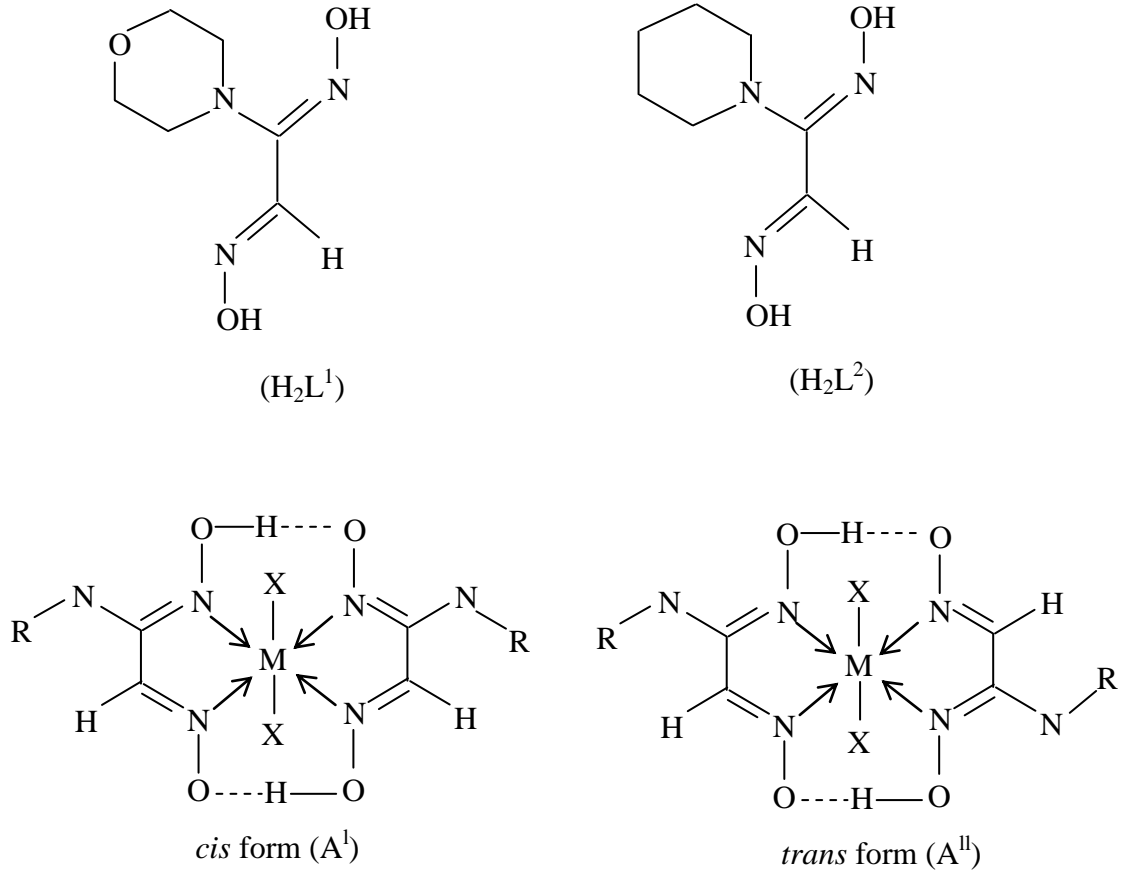
Şekil 2.72. Kurtoğlu ve Baydemir tarafından sentezlenen ligandın yapısı



Şekil 2.73. Kurtoğlu ve Baydemir tarafından sentezlenen komplekslerin yapısı

Özkan ve ark. (2005), sekonder aminler (morpholin ve piperidin) ile *anti*-klorogliksimin reaksiyonu sonucu iki yeni ligand (morpholinegliksim (H_2L^1) ve piperidingliksim (H_2L^2)) ve onların metal/ligand oranı 1:2 olan Co(II), Ni(II) ve Cu(II)

komplekslerini elde etmişlerdir. Ligandların ve komplekslerin yapıları elementel analiz, IR, UV-VIS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektra, iletkenlik, manyetik süseptibilite ölçümleri ve termogravimetrik analizler ile aydınlatılmıştır.

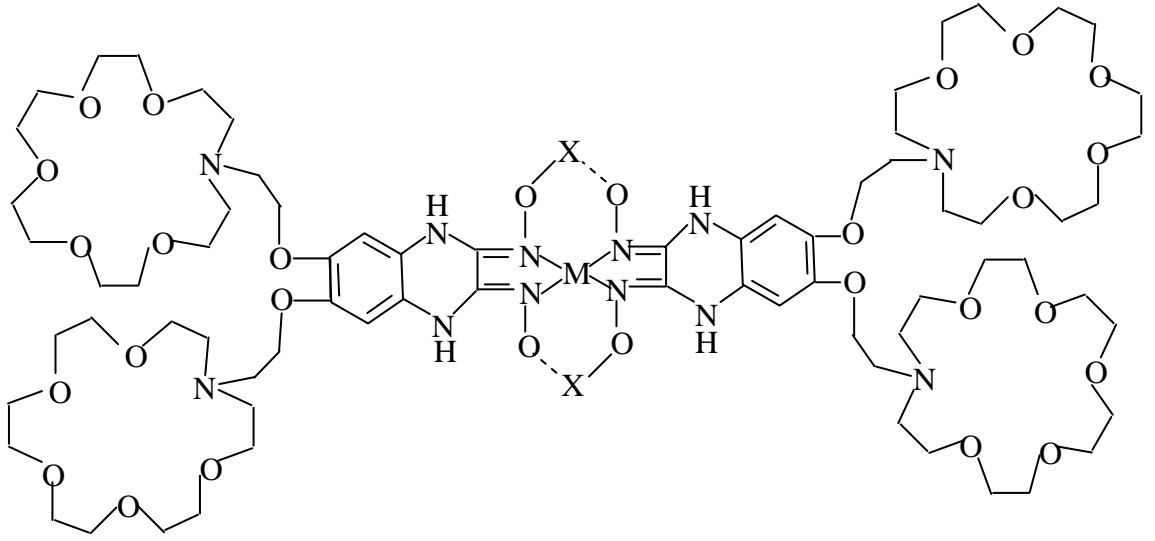


M= Co²⁺, Ni²⁺ ve Cu²⁺; X= H₂O

H₂L¹ için R= C₄H₈O ve H₂L² için R= C₅H₁₀

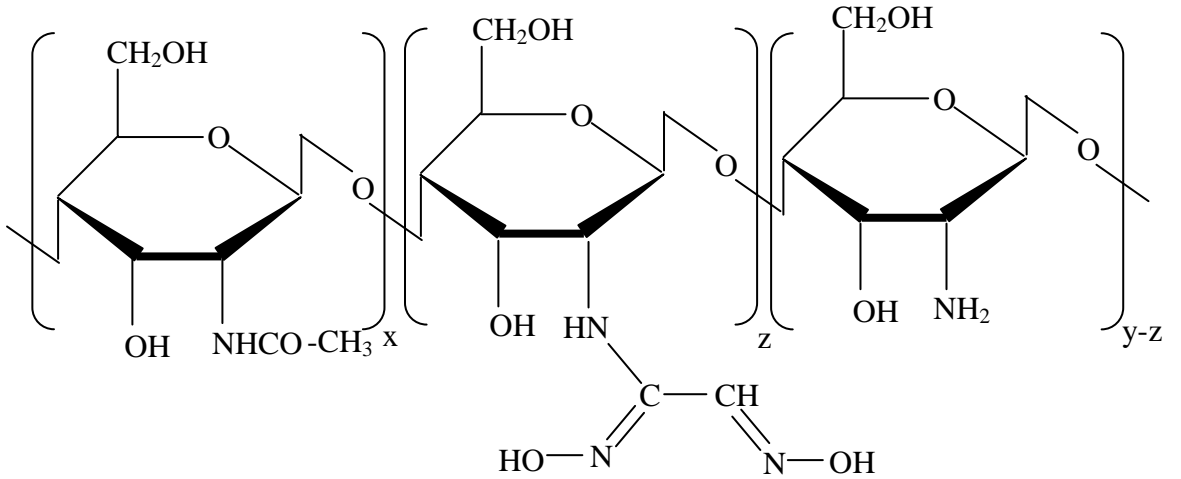
Şekil 2.74. Özkan ve ark. tarafından sentezlenen ligandların ve komplekslerin yapıları

Bıyıkhoğlu ve ark. (2007), yaptıkları çalışmada azacrown birimi içeren yeni bir *vic*-dioksim ligandını ve bu ligandın metal/ligand oranı 1:2 olan mononükleer Ni(II) ve Cu(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin yapılarını elementel analiz, manyetik süseptibilite ölçümleri, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR ve kütle analizleriyle aydınlatmışlardır.



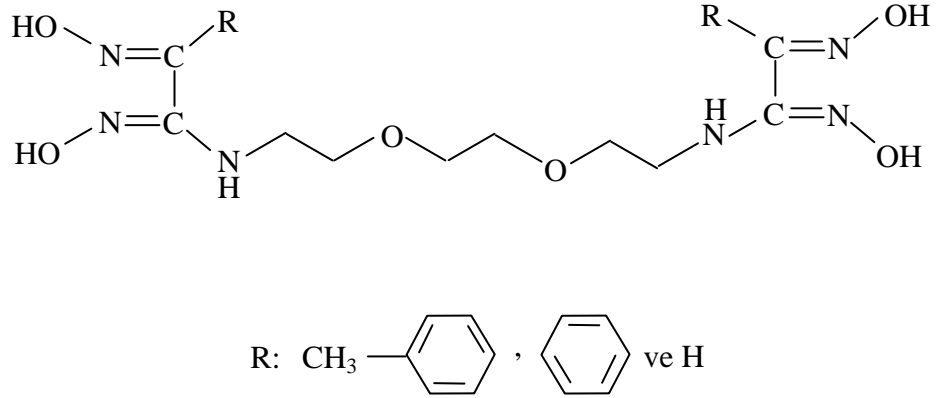
Şekil 2.75. Bıyıklıoğlu ve ark. tarafından sentezlenen komplekslerin yapısı

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



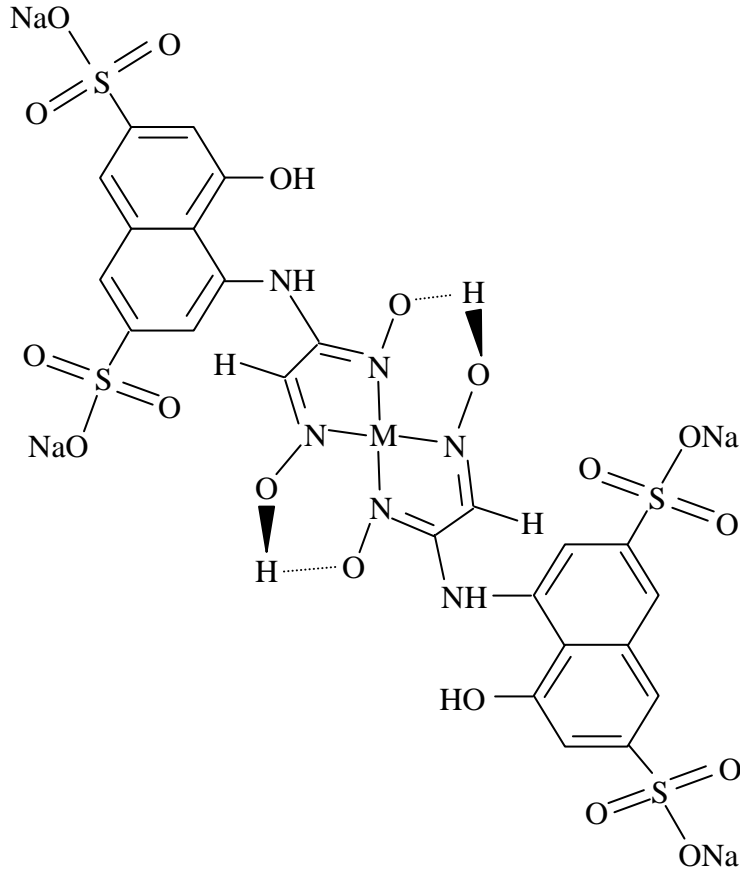
Şekil 2.76. Demetgöl ve Serin tarafından sentezlenen ligand

Kılıç ve ark. (2008), alifatik primer amin grubu içeren 1,8-diamino-3,6-dioksa oktan ile *anti*-klorogliksim türevlerinin tepkimesinden yeni tip *vic*-dioksim ligandları sentezlemişlerdir. Bu dioksim ligandlarının Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile polimerik komplekslerini izole etmişler ve yapılarını analitik ve spektroskopik yöntemlerle aydınlatmışlardır.



Şekil 2.77. Kılıç ve ark. tarafından sentezlenen *vic*-dioksim ligandları

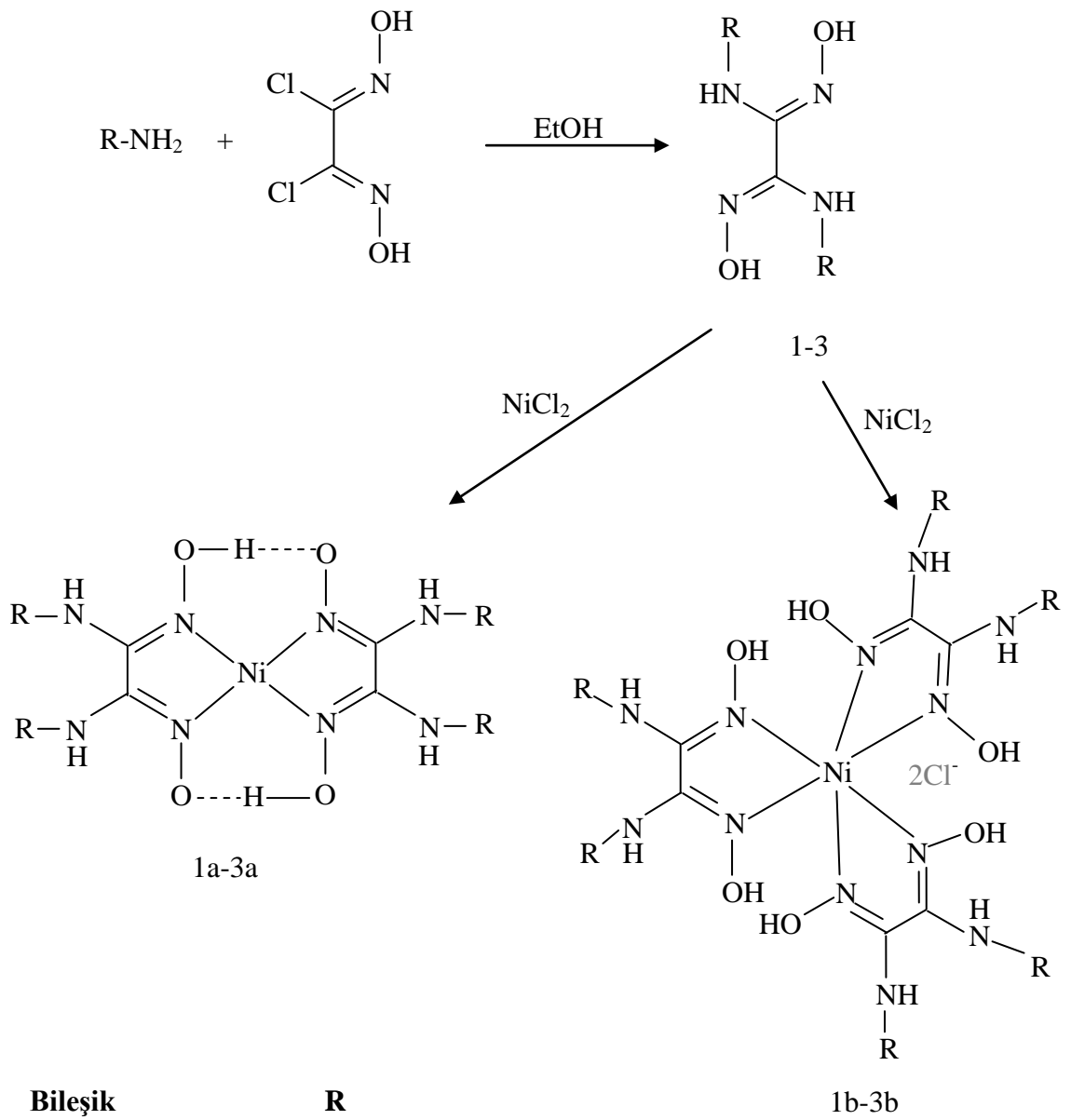
Kurtoğlu ve ark (2008), disodyum-4-hidroksi-5-[[*(1E,2E)*-*N*-hidroksi-2-(hidroksimino)etanimidol]amin]naftalen-2,7-disulfonat *vic*-dioksim ligandını ve bu ligandın Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri için metal/ligand oranının 1:2, Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri için ise oranın 1:1 olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin antimikrobiyal özelliklerinin incelendiği rapor edilmiştir.



M= Ni(II) ve Cu(II)

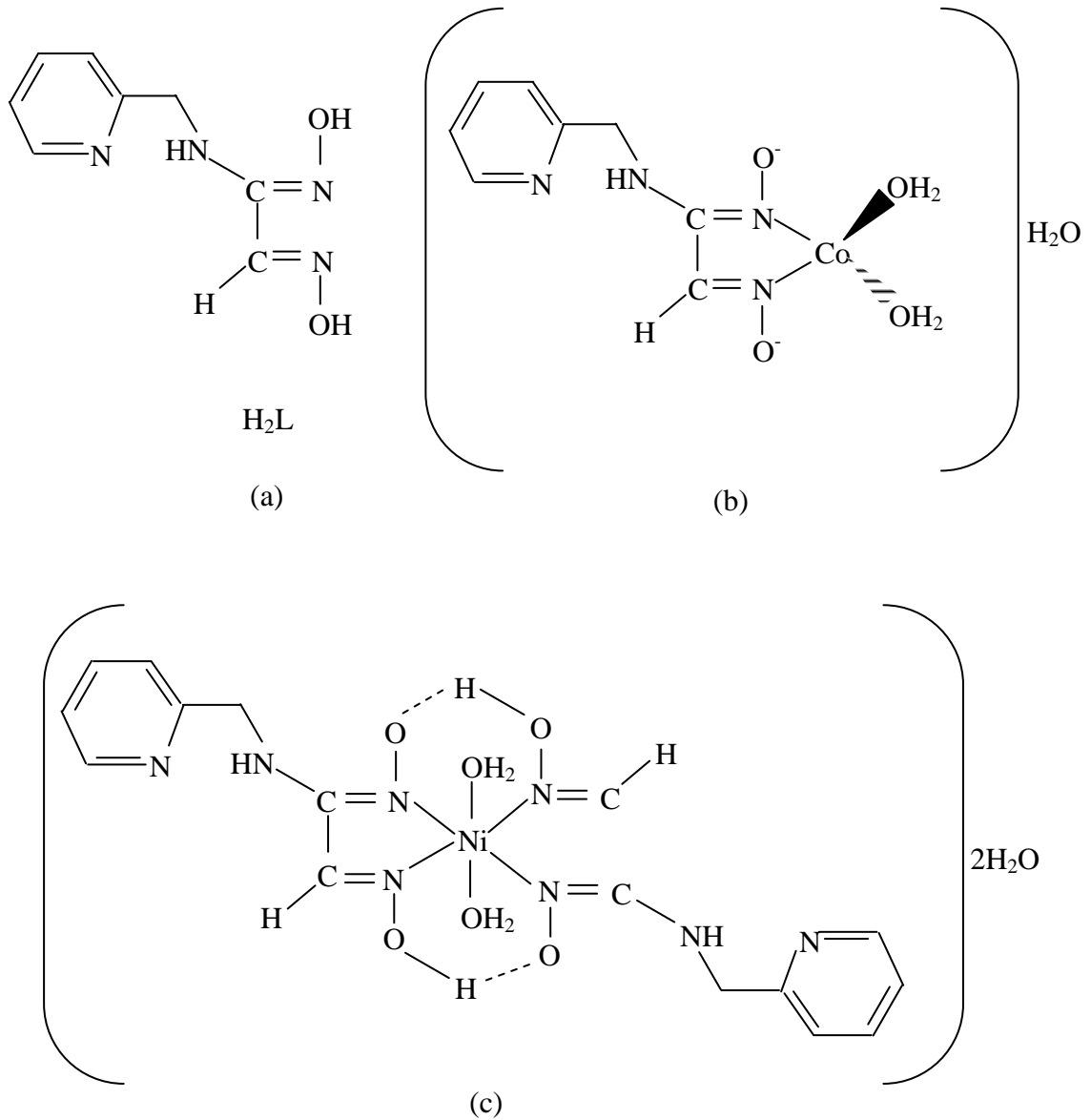
Şekil 2.78. Kurtoğlu ve ark. tarafından sentezlenen *vic*-dioksim ligandının Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri

Yüksel ve ark. (2008), N,N'-bis[allilamino]glioksim, N,N'-bis[anilino]glioksim ve N,N'-bis[1,2,3,4-tetrahidro-5-naftalinamino]glioksim ligandlarını sentezlemişlerdir. Bu ligandların NiCl₂ ile pH=5 civarında turuncu-kırmızı renkli *anti*- formlu kompleksleri (1a-3a), asidik ortamda (pH=2 civarında) yeşil renkli *amfi*- formlu kompleksleri (1b-3b) elde edilmiştir. Komplekslerin yapı analizi X-ışınları difraksiyon metodu ile belirlenmiştir.



Şekil 2.79. Yüksel ve ark. tarafından sentezlenen *amphi*- ve *anti*- formundaki *vic*-dioksim ligandları

Yenikaya ve ark. (2009), *anti*-monokloroglioksim ile 2-aminometilpiridinin reaksiyonundan (1*Z*,2*E*)-*N*-hidroksil-(2-hidroksiimino)-*N'*-(piridin-2-il-metil) propanimidamid (H_2L) ligandını ve bu ligandın Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligandın yapısını 1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, elementel analiz tekniklerini kullanarak, komplekslerin yapılarını ise IR, elementel analiz, ICP-OES, manyetik duyarlılık ve iletkenlik metotlarını kullanılarak aydınlatmışlardır.



Şekil 2.80. Yenikaya ve ark. tarafından sentezlenen

- (a) H_2L ligandının yapısı
- (b) Kobalt kompleksinin yapısı
- (c) Nikel kompleksinin yapısı

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, damlatma hunileri, ayırma hunileri, huniler, beherler, büretler ve geri soğutucular
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar
- Tartım için hassas terazi
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 °C arasını gösteren dijital termometre
- Su banyoları
- Kriyostat
- Manyetik alınganlık ölçümleri için ölçüm tüpleri
- pH ölçümleri için elektrotlar
- Rotary evaporatör
- UV Lamba

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Allilamin kullanılmadan önce distillenmiş ve taze olarak kullanılmıştır.
- Sodyum metali, bütil nitrit, asetofenon, 4-metil asetofenon, 4-metoksi asetofenon, 4-kloro asetofenon, 4-nitro asetofenon, 2-asetilnaftalen, hidroksilamin hidroklorür, kloral hidrat, sodyum hidroksit, sülfürik asit, hidroklorik asit, diklormetan, potasyum permanganat, etanol, kloroform, tetrahidrofuran.
- Kullanılan bütün kimyasal maddeler Merck, Fluka, Aldrich ve Sigma firmalarından alındı ve alındığı şekilde kullanıldı.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

FT-IR Spektrofotometresi: Thermo Nicolet 6700 FT-IR Spektrometre
U.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

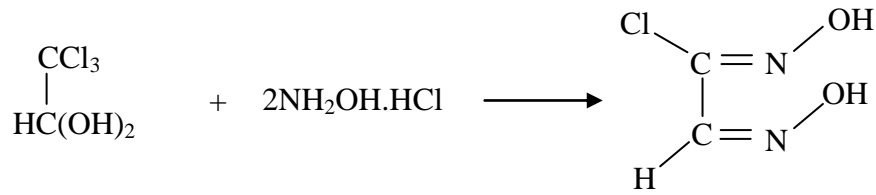
NMR Spektrofotometresi: Varian AS 400 NMR Spektrometre
U.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

| | |
|--------------------------|--|
| TGA /DTA Spektroskopisi: | Seiko Exstar TG/DTA 6200 Termal Analiz Cihazı U.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü |
| Elementel Analiz: | Costech marka Elementel Analiz Cihazı TÜBİTAK Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı |
| Manyetik Alınganlık: | Sherwood marka Magnetic Susceptibility Balance MK1 U.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü |
| pH Ölçümleri: | Ino Lab. pH Ion Level 2 pHmetre U.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü |
| Erime Noktası: | Buchi B-540 Dijital Erime Noktası Tayin Cihazı U.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü |

3.2. Yöntem

3.2.1. Hammaddelerin Sentezi

3.2.1.1. *amfi*-Klorogliksim Sentezi



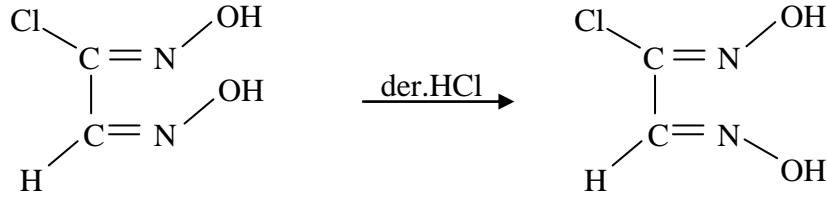
Şekil 3.1. *amfi*-Klorogliksim eldesi

amfi-Klorogliksim literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi (Houben ve Kauffmann 1913, Ponzio ve Baldracco 1930).

0,45 mol (31,5 g) Hidroksilamin hidroklorür'ün (NH₂OH.HCl) 100 mL sudaki çözeltisine devamlı karıştırılarak 0,22 mol (24,0 g) Na₂CO₃ yavaş yavaş ilave edilir. Karışıma 0,16 mol (25,0 g) kloralhidrat katılarak bir gece kendi halinde bekletilir. Derişik çözeltide tabakalar halinde kristaller oluşur. Kriyostat ile sıcaklığı -5 °C'yi aşmayacak şekilde soğutulan çözeltiliye 0,62 mol (27,0 g) NaOH'in 50 mL sudaki çözeltisi damla damla ilave edilir. Çözeltiye yine aynı sıcaklıkta 32 mL % 98'lik H₂SO₄ yavaş yavaş ilave edildiğinde pH= 3,5 civarında beyaz renkli bir çökelek oluşur. Oluşan

madde nuçeden süzülür ve kurutulur. Daha sonra dietileter ile ekstrakte edilir. Dietileter buharlaştırıldığında madde iğnecik kristaller halinde elde edilir. Kristallendirilen madde daha sonra süzülerek oda koşullarında kurutulur.

3.2.1.2. *anti*-Klorogliksim Sentezi

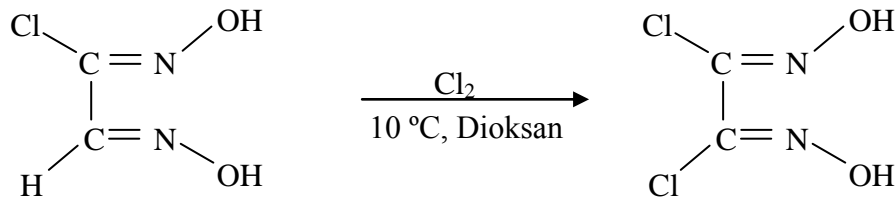


Şekil 3.2. *anti*-Klorogliksim eldesi

anti-Klorogliksim literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi (Houben ve Kauffmann 1913, Ponzio ve Baldrocco 1930).

0,24 mol (29,4 g) *amfi*-klorogliksim 190 mL % 36,5'luk HCl'de çözülür. Çözünen madde belli bir süre sonra çökmeye başlar. Çökmenin tamamlanması için ortam soğutulur, çöken madde süzülür ve kurutulur.

3.2.1.3. *anti*-Diklorogliksim Sentezi

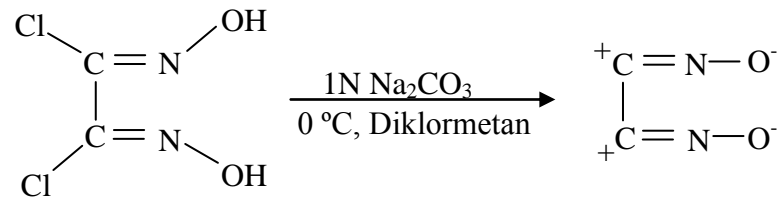


Şekil 3.3. *anti*-Diklorogliksim eldesi

Bazı şartları değiştirilerek literatürde verildiği şekilde klorlama işlemi yapıldı (Houben ve Kauffmann 1913, Ponzio ve Baldrocco 1930).

10 g kuru *anti*-kloroglioksim toz haline getirildikten sonra 70 mL dioksanda çözülerek yıkama şişesine aktarılır. Kriyostat ile 10 °C civarına soğutulan çözeltilerden Cl₂ gazı geçirilir. Klor gazının geçirilmesi güneş ışığında veya ultra-viole lamba altında yapılır ve çökelek oluşumu gözleninceye kadar devam edilir. Çökelek oluşumu sona erdikten sonra klor gazı geçirmeye son verilerek yeşilimsi olan renk sarı oluncaya kadar hava geçirilir. Soğuk su banyosunda 15-20 dk bekletildikten sonra süzülür, birkaç defa dioksan ve su ile yıkanarak desikatörde kurutulur. Eğer klorlama ultra-viole (UV) lambası altında yapılmış ise oluşan çökelti *anti*- ve *amfi*- karışımı halindedir. Derişik HCl yardımıyla tüm çökelek *amfi*- halden *anti*- hale geçilir. Bunun için, 29,5 g dikloroglioksim 190 mL % 36,5'lik HCl'de çözülür, çözünen madde biraz sonra çökmeye başlar. Soğuk ortamda tamamen çöker, çöken madde süzülür ve kurutulur.

3.2.1.4. Disiyan-di-N-oksit Sentezi

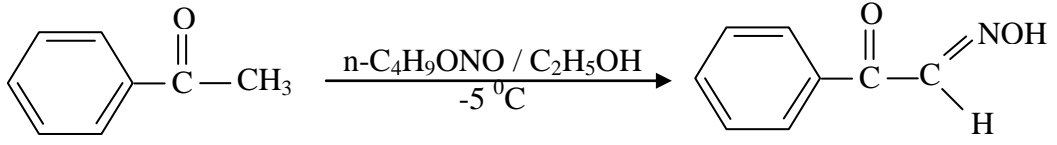


Şekil 3.4. Disiyan-di-N-oksit eldesi

Disiyan-di-N-oksit literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi (Grudmann 1963).

10 mmol (1,57 g) *anti*-dikloroglioksimin 50 mL diklormetandaki süspansiyonu -5 °C'ye soğutulur. Buna 0 °C de 50 mL 1N Na₂CO₃ çözeltilisinden ilave edilir. Sararan çözelti sıcaklık 0 °C'yi aşmayacak şekilde çok dikkatli olarak (aksi halde 0 °C üzerinde hızla bozunarak patlar) bir miktar karıştırıldıktan sonra ayırma hunisine alınır. Su fazı gül kırmızısı renk alan çözelti hafif bir şekilde çalkalandığında fazlar belirgin hale gelir. Alttaki diklormetanlı faz bekletilmeden alınarak hazırlanmış olan reaksiyon karışımına -10 °C de ilave edilir.

3.2.1.5. İzonitrosoasetofenon Sentezi

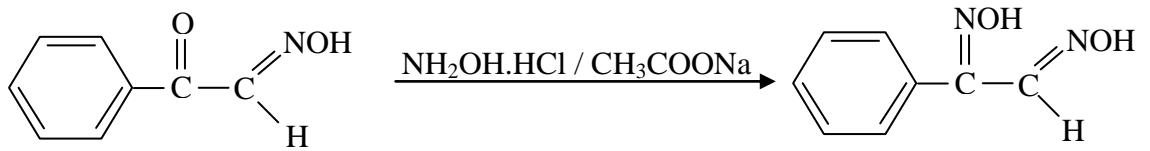


Şekil 3.5. İzonitrosoasetofenon eldesi

İzonitrosoasetofenon literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi (Prager ve ark. 1925, Britzinger ve Titzmann 1952).

88 mmol (2,03 g) sodyum metali 100 mL mutlak etanolde çözülür. Üzerine sıcaklık -5°C 'yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak 88 mmol (8,24 g) butilnitrit damla damla 20-30 dakikada ilave edilir. Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam ettikten sonra, üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 77 mmol (9,24 g) asetofenon 20-30 dakikada damlatılır. Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırmaya devam edilir. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı-kırmızı kristaller süzülür, eterle birkaç kez yıkandıktan sonra asgari miktarda suda çözülür ve asetik asitle asitlendirilir. Oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su (1/1) karışımından kristallendirilir. Kristallendirilen madde daha sonra süzülerek desikatörde kurutulur.

3.2.1.6. Fenilgliksim Sentezi

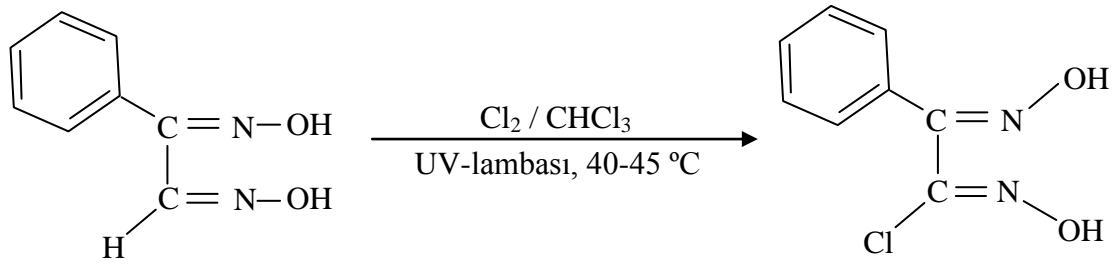


Şekil 3.6. Fenilgliksim eldesi

Fenilgliksim literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi (Britzinger ve Titzmann 1952, Burakevich ve ark. 1971).

0,071 mol (4,95 g) hidroksilamin hidroklorür (NH₂OH.HCl) ile 0,071 mol (9,68 g) sodyum asetatın 250 mL etil alkoldeki çözeltisine 0,071 mol (10,65 g) izonitrosoasetofenonun etil alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş damlatılır. Karışım geri soğutucu altında 4 saat kaynatılır. Çözeltinin yarısı evaporatörde uzaklaştırılır. Geriye kalan çözeltiliye yaklaşık iki katı hacimde su eklenerek madde kristallendirilir. Oluşan kristaller süzülerek oda koşullarında kurumaya bırakılır.

3.2.1.7. *anti*-Klorofenilglioksim Sentezi

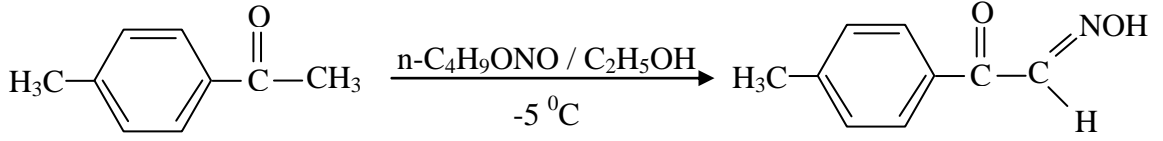


Şekil 3.7. *anti*-Klorofenilglioksim eldesi

Bazı şartları değiştirilerek literatürde verildiği şekilde klorlama işlemi yapıldı (Britzinger ve Titzmann 1952, Uçan ve Mirzaoğlu 1990).

6,0 g kuru fenilglioksim kristalleri havanda iyice öğütülür ve 100 mL kloroform içerisinde süspansiyon haline getirilerek güneş ışığı altında yarım saat kuru Cl₂ gazı geçirilir. Yavaş yavaş fenilglioksim kirli beyaz renge dönmeye başlar ve daha sonra UV ışığı altında Cl₂ gazı geçirmeye 1,5 saat daha devam edilir. Karışımın sıcaklığı 40-45 °C civarına geldikten sonra tamamen beyazlaşarak katı halde kabın dibinde toplanır. Klorlama tamamlanınca karışım soğutulur. Çökelti süzülüp kloroform ile yıkanır, etil alkolde çözülüp iki katı su ilave edilerek kristallendirilir. Oluşan kristaller oda koşullarında karanlık bir ortamda kurumaya bırakılır.

3.2.1.8. İzonitroso-4-metil asetofenon Sentezi

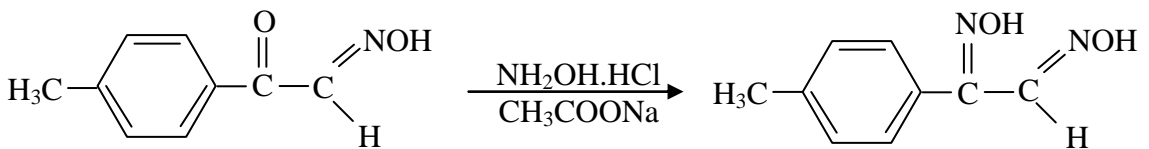


Şekil 3.8. İzonitroso-4-metil asetofenon eldesi

İzonitroso-4-metil asetofenon literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi (Prager ve ark. 1925, Britzinger ve Titzmann 1952).

88 mmol (2,03 g) sodyum metali 50 mL mutlak etanolde çözülür. Üzerine sıcaklık -5 °C'yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak 88 mmol (8,24 g) butilnitrit damla damla 20-30 dakikada ilave edilir. Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam ettikten sonra, üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 77 mmol (10,33 g) 4-metil asetofenon 20-30 dakikada damlatılır. Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırmaya devam edilir. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı-kırmızı kristaller süzülür, eterle birkaç kez yıkandıktan sonra asgari miktarda suda çözülür ve asetik asitle asitlendirilir. Oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su (1/1) karışımından kristallendirilir. Kristallendirilen madde daha sonra süzülerek desikatörde kurutulur.

3.2.1.9. 4-Metilfenilgliksim Sentezi

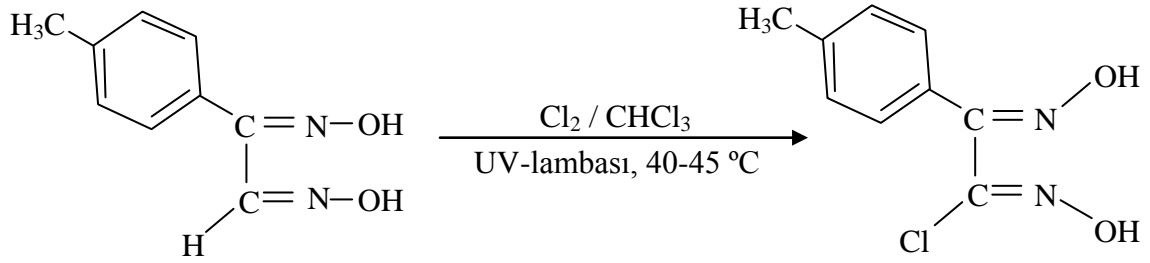


Şekil 3.9. 4-Metilfenilgliksim eldesi

4-Metilfenilgliksim literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi (Britzinger ve Titzmann 1952, Burakevich ve ark. 1971).

0,071 mol (4,95 g) hidroksilamin hidroklorür (NH₂OH.HCl) ile 0,071 mol (9,68 g) sodyum asetatın 250 mL etil alkoldeki çözeltisine 0,071 mol (11,64 g) izonitroso-4-metil asetofenonun etil alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş damlatılır. Karışım geri soğutucu altında 4 saat kaynatılır. Çözeltinin yarısı evaporatörde uzaklaştırılır. Geriye kalan çözeltiliye yaklaşık iki katı hacimde su eklenerek madde kristallendirilir. Oluşan kristaller süzülerek oda koşullarında kurumaya bırakılır.

3.2.1.10. *anti*-Kloro-4-metilfenilgliksim Sentezi

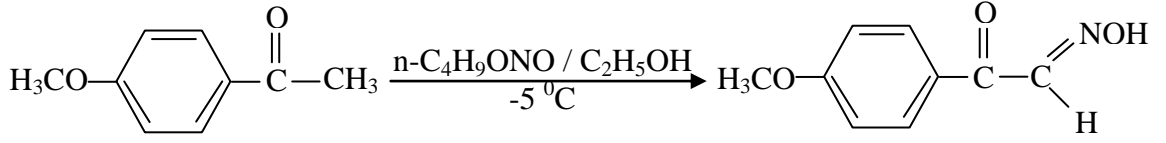


Şekil 3.10. *anti*-Kloro-4-metilfenilgliksim eldesi

Bazı şartları değiştirilerek literatürde verildiği şekilde klorlama işlemi yapıldı (Britzinger ve Titzmann 1952, Uçan ve Mirzaoğlu 1990).

10,0 g kuru 4-metilfenilgliksim kristalleri havanda iyice öğütülür ve 100 mL kloroform içerisinde süspansiyon haline getirilerek güneş ışığı altında yarım saat kuru Cl₂ gazı geçirilir. Yavaş yavaş 4-metilfenilgliksim kirli beyaz renge dönmeye başlar ve daha sonra UV ışığı altında Cl₂ gazı geçirmeye 1,5 saat daha devam edilir. Karışımın sıcaklığı 40-45 °C civarına geldikten sonra tamamen beyazlaşarak katı halde kabın dibinde toplanır. Klorlama tamamlanınca karışım soğutulur. Çökelti süzülüp kloroform ile yıkanır, etil alkolde çözülüp iki katı su ilave edilerek kristallendirilir. Oluşan kristaller oda koşullarında karanlık bir ortamda kurumaya bırakılır.

3.2.1.11. İzonitroso-4-metoksi asetofenon Sentezi

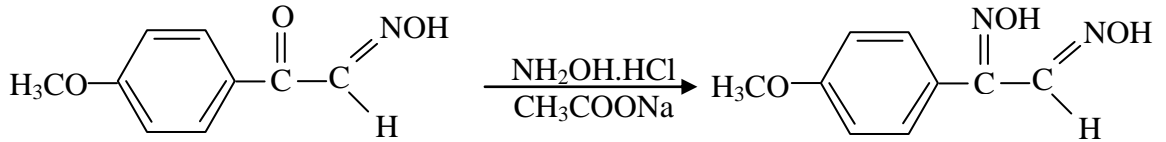


Şekil 3.11. İzonitroso-4-metoksi asetofenon eldesi

İzonitroso-4-metoksi asetofenon literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi (Prager ve ark. 1925, Britzinger ve Titzmann 1952, Demir 2006).

100 mmol (2,30 g) sodyum metali 100 mL mutlak etanolde çözülerek üzerine sıcaklık -5 °C'yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak 100 mmol (10,30 g) butilnitrit damla damla 20-30 dakikada ilave edilir. Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam ettikten sonra, üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 100 mmol (15,00 g) 4-metoksi asetofenon 20-30 dakikada ilave edilir. Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırmaya devam edilir. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı-kırmızı kristaller süzülür, eterle birkaç kez yıkandıktan sonra asgari miktarda suda çözülür ve asetik asitle asitlendirilir. Oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su (1/1) karışımından kristallendirilir. Kristallendirilen madde daha sonra süzülerek desikatörde kurutulur.

3.2.1.12. 4-Metoksifenilgliksim Sentezi

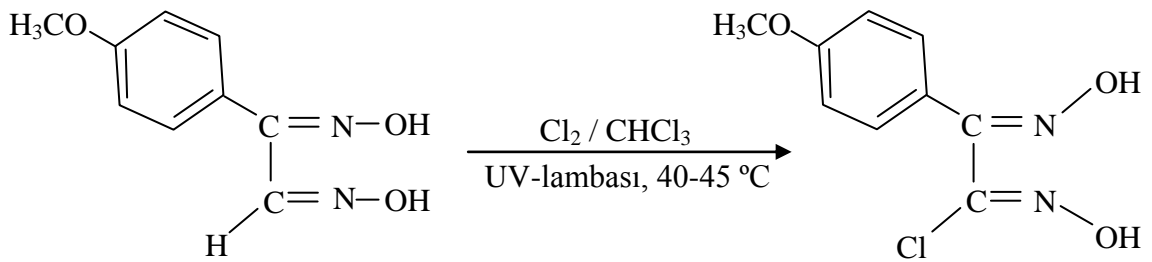


Şekil 3.12. 4-Metoksifenilgliksim eldesi

4-Metoksifenilgliksim literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi (Britzinger ve Titzmann 1952, Burakevich ve ark. 1971).

0,100 mol (6,95 g) hidroksilamin hidroklorür (NH₂OH.HCl) ile 0,100 mol (8,20 g) sodyum asetatın 250 mL etil alkoldeki çözeltisine 0,100 mol (18,00 g) isonitroso-4-metoksi asetofenonun etil alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş damlatılır. Karışım geri soğutucu altında 4 saat kaynatılır. Çözeltinin yarısı evaporatörde uzaklaştırılır. Geriye kalan çözeltiliye yaklaşık iki katı hacimde su eklenerek madde kristallendirilir. Oluşan kristaller süzülerek oda koşullarında kurumaya bırakılır.

3.2.1.13. *anti*-Kloro-4-metoksifenilglioksim Sentezi

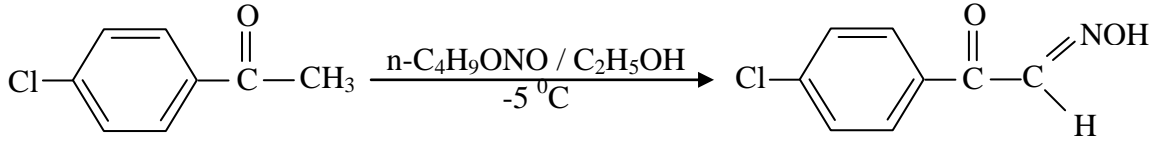


Şekil 3.13. *anti*-Kloro-4-metoksifenilglioksim eldesi

Bazı şartları değiştirilerek literatürde verildiği şekilde klorlama işlemi yapıldı (Britzinger ve Titzmann 1952, Uçan ve Mirzaoğlu 1990).

10,0 g kuru 4-metoksifenilglioksim kristalleri havanda iyice öğütülür ve 100 mL kloroform içerisinde süspansiyon haline getirilerek güneş ışığı altında yarım saat kuru Cl₂ gazı geçirilir. Yavaş yavaş 4-metoksifenilglioksim kirliliğe beyaz renge dönmeye başlar ve daha sonra UV ışığı altında Cl₂ gazı geçirmeye 1,5 saat daha devam edilir. Karışımın sıcaklığı 40-45 °C civarına geldikten sonra tamamen beyazlaşarak katı halde kabın dibinde toplanır. Klorlama tamamlanınca karışım soğutulur. Çökelti süzülüp kloroform ile yıkanır, etil alkolde çözülüp iki katı su ilave edilerek kristallendirilir. Oluşan kristaller oda koşullarında karanlık bir ortamda kurumaya bırakılır.

3.2.1.14. İzonitroso-4-kloro asetofenon Sentezi

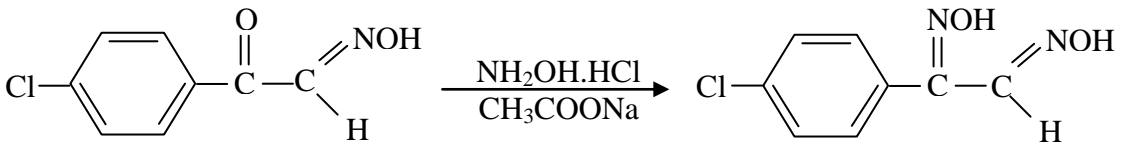


Şekil 3.14. İzonitroso-4-kloro asetofenon eldesi

İzonitroso-4-kloro asetofenon literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi (Prager ve ark. 1925, Britzinger ve Titzmann 1952).

88 mmol (2,03 g) sodyum metali 100 mL mutlak etanolde çözülerek üzerine sıcaklık -5°C 'yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak 88 mmol (8,24 g) butilnitrit damla damla 20-30 dakikada ilave edilir. Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam ettikten sonra, üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 77 mmol (11,90 g) 4-kloro asetofenon 20-30 dakikada damlatılır. Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırmaya devam edilir. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı-kırmızı kristaller süzülür, eterle birkaç kez yıkandıktan sonra asgari miktarda suda çözülür ve asetik asitle asitlendirilir. Oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su (1/1) karışımından kristallendirilir. Kristallendirilen madde daha sonra süzülerek desikatörde kurutulur.

3.2.1.15. 4-Klorofenilgliksim Sentezi

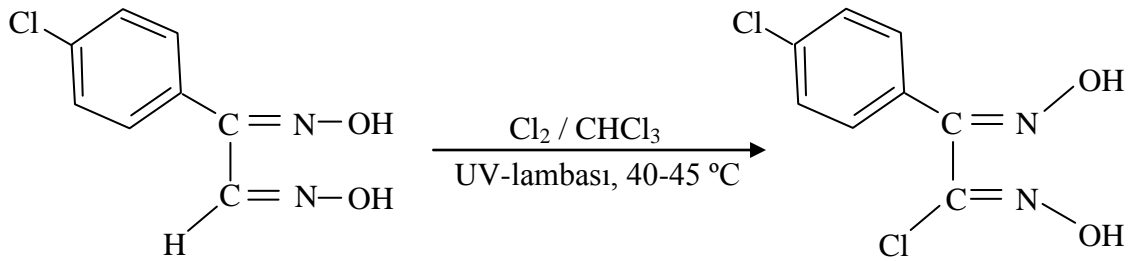


Şekil 3.15. 4-Klorofenilgliksim eldesi

4-Klorofenilgliksim literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi (Britzinger ve Titzmann 1952, Burakevich ve ark. 1971).

0,071 mol (4,95 g) hidroksilamin hidroklorür (NH₂OH.HCl) ile 0,071 mol (9,68 g) sodyum asetatın 250 mL etil alkoldeki çözeltisine 0,071 mol (13,09 g) isonitroso-4-kloro asetofenonun etil alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş damlatılır. Karışım geri soğutucu altında 4 saat kaynatılır. Çözeltinin yarısı evaporatörde uzaklaştırılır. Geriye kalan çözeltiliye yaklaşık iki katı hacimde su eklenerek madde kristallendirilir. Oluşan kristaller süzülerek oda koşullarında kurumaya bırakılır.

3.2.1.16. *anti*-4-Klorofenilklorogliksim Sentezi

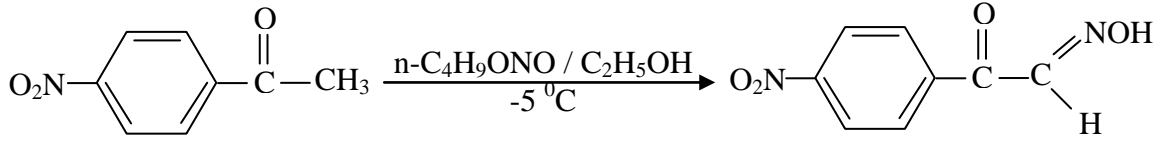


Şekil 3.16. *anti*-4-Klorofenilklorogliksim eldesi

Bazı şartları değiştirilerek literatürde verildiği şekilde klorlama işlemi yapıldı (Britzinger ve Titzmann 1952, Uçan ve Mirzaoğlu 1990).

10,0 g kuru 4-klorofenilgliksim kristalleri havanda iyice öğütülür ve 100 mL kloroform içerisinde süspansiyon haline getirilerek güneş ışığı altında yarım saat kuru Cl₂ gazı geçirilir. Yavaş yavaş 4-klorofenilgliksim kirli beyaz renge dönmeye başlar ve daha sonra UV ışığı altında Cl₂ gazı geçirmeye 1,5 saat daha devam edilir. Karışımın sıcaklığı 40-45 °C civarına geldikten sonra tamamen beyazlaşarak katı halde kabın dibinde toplanır. Klorlama tamamlanınca karışım soğutulur. Çökelti süzülüp kloroform ile yıkanır, etil alkolde çözülüp iki katı su ilave edilerek kristallendirilir. Oluşan kristaller oda koşullarında karanlık bir ortamda kurumaya bırakılır.

3.2.1.17. İzonitroso-4-nitro asetofenon Sentezi

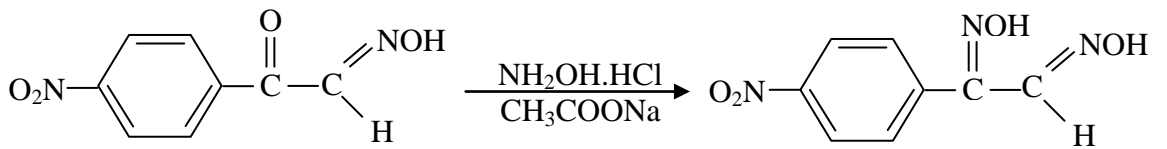


Şekil 3.17. İzonitroso-4-nitro asetofenon eldesi

İzonitroso-4-nitro asetofenon literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi (Prager ve ark. 1925, Britzinger ve Titzmann 1952).

88 mmol (2,03 g) sodyum metali 100 mL mutlak etanolde çözülerek üzerine sıcaklık -5°C 'yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak 88 mmol (8,24 g) butilnitrit damla damla 20-30 dakikada ilave edilir. Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam ettikten sonra, üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 77 mmol (12,72 g) 4-nitro asetofenon 20-30 dakikada ilave edilir. Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırmaya devam edilir. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı-kırmızı kristaller süzülür, eterle birkaç kez yıkandıktan sonra asgari miktarda suda çözülür ve asetik asitle asitlendirilir. Oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su (1/1) karışımından kristallendirilir. Kristallendirilen madde daha sonra süzülerek desikatörde kurutulur.

3.2.1.18. 4-Nitrofenilgliksim Sentezi

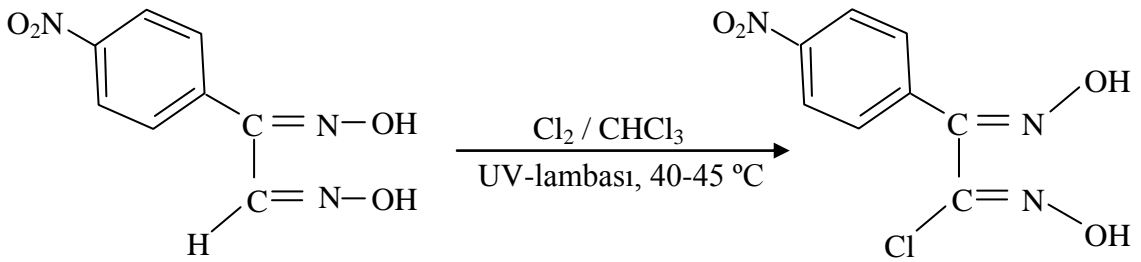


Şekil 3.18. 4-Nitrofenilgliksim eldesi

4-Nitrofenilgliksim literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi (Britzinger ve Titzmann 1952, Burakevich ve ark. 1971).

0,071 mol (4,95 g) hidroksilamin hidroklorür (NH₂OH.HCl) ile 0,071 mol (9,68 g) sodyum asetatın 250 mL etil alkoldeki çözeltisine 0,071 mol (13,84 g) izonitroso-4-nitro asetofenonun etil alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş damlatılır. Karışım geri soğutucu altında 4 saat kaynatılır. Çözeltinin yarısı evaporatörde uzaklaştırılır. Geriye kalan çözeltiliye yaklaşık iki katı hacimde su eklenerek madde kristallendirilir. Oluşan kristaller süzülerek oda koşullarında kurumaya bırakılır.

3.2.1.19. *anti*-Kloro-4-nitrofenilglioksim Sentezi

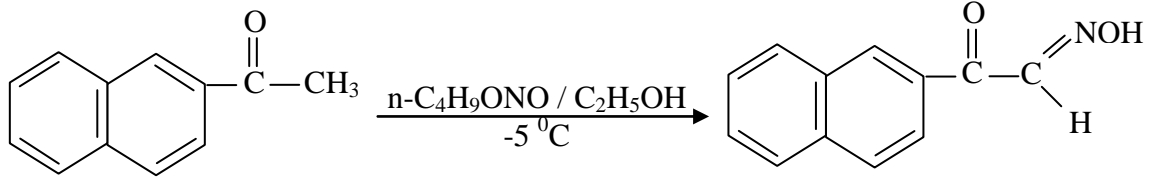


Şekil 3.19. *anti*-Kloro-4-nitrofenilglioksim eldesi

Bazı şartları değiştirilerek literatürde verildiği şekilde klorlama işlemi yapıldı (Britzinger ve Titzmann 1952, Uçan ve Mirzaoğlu 1990).

6,0 g kuru 4-nitrofenilglioksim kristalleri havanda iyice öğütülür ve 100 mL kloroform içerisinde süspansiyon haline getirilerek güneş ışığı altında yarım saat kuru Cl₂ gazı geçirilir. Yavaş yavaş 4-nitrofenilglioksim kirli beyaz renge dönmeye başlar ve daha sonra UV ışığı altında Cl₂ gazı geçirmeye 1,5 saat daha devam edilir. Karışımın sıcaklığı 40-45 °C civarına geldikten sonra tamamen beyazlaşarak katı halde kabın dibinde toplanır. Klorlama tamamlanınca karışım soğutulur. Çökelti süzülüp kloroform ile yıkanır, etil alkolde çözülüp iki katı su ilave edilerek kristallendirilir. Oluşan kristaller oda koşullarında karanlık bir ortamda kurumaya bırakılır.

3.2.1.20. İzonitroso-2-asetilnaftalin Sentezi

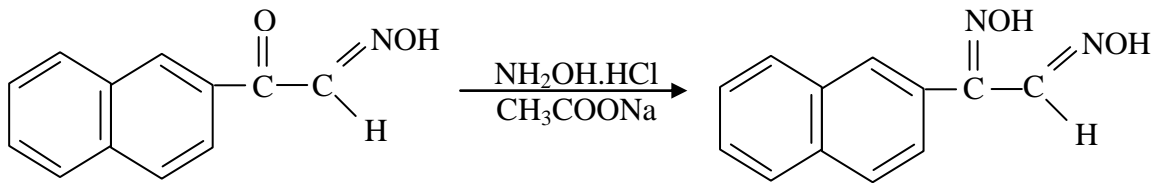


Şekil 3.20. İzonitroso-2-asetilnaftalin eldesi

İzonitroso-2-asetilnaftalin literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi (Prager ve ark. 1925, Britzinger ve Titzmann 1952).

88 mmol (2,03 g) sodyum metali 50 mL mutlak etanolde çözülerek üzerine sıcaklık -5 °C'yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak 88 mmol (8,24 g) butilnitrit damla damla 20-30 dakikada ilave edilir. Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam ettikten sonra, üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 77 mmol (13,11 g) 2-asetilnaftalin 20-30 dakikada ilave edilir. Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırmaya devam edilir. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı-kırmızı kristaller süzülür, eterle birkaç kez yıkandıktan sonra asgari miktarda suda çözülür ve asetik asitle asitlendirilir. Oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su (1/1) karışımından kristallendirilir. Kristallendirilen madde daha sonra süzülerek desikatörde kurutulur.

3.2.1.21. 2-Naftilgliksim Sentezi

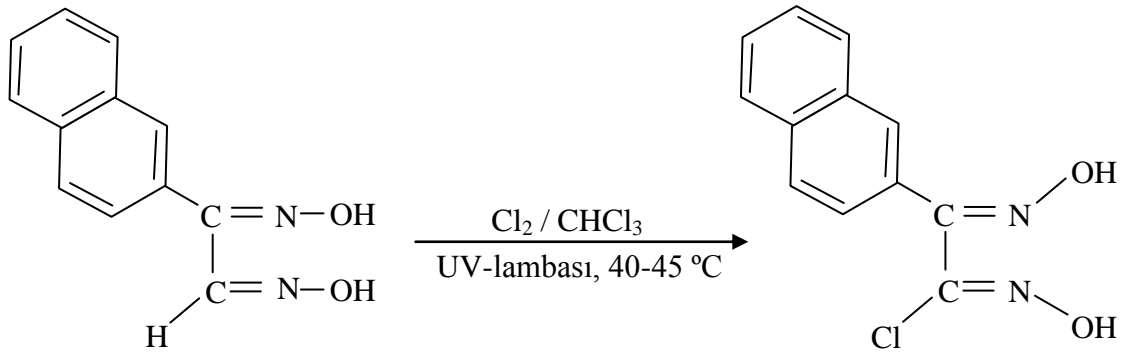


Şekil 3.21. 2-Naftilgliksim eldesi

2-Naftilgliksim literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi (Britzinger ve Titzmann 1952, Burakevich ve ark. 1971).

0,071 mol (4,95 g) hidroksilamin hidroklorür (NH₂OH.HCl) ile 0,071 mol (9,68 g) sodyum asetatın 250 mL etil alkoldeki çözeltisine 0,071 mol (14,20 g) isonitroso-2-asetilnaftalinin etil alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş damlatılır. Karışım geri soğutucu altında 4 saat kaynatılır. Çözeltinin yarısı evaporatörde uzaklaştırılır. Geriye kalan çözeltiliye yaklaşık iki katı hacimde su eklenerek madde kristallendirilir. Oluşan kristaller süzülerek oda koşullarında kurumaya bırakılır.

3.2.1.22. *anti*-2-Naftilklorogliksim Sentezi

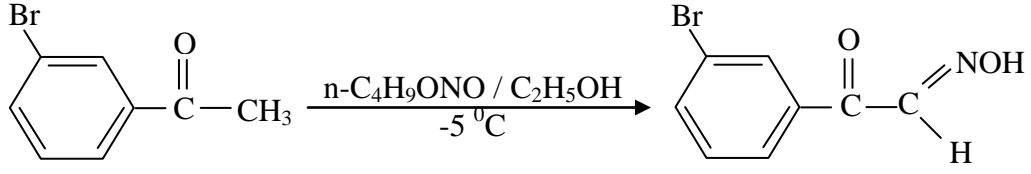


Şekil 3.22. *anti*-2-Naftilklorogliksim eldesi

Bazı şartları değiştirilerek literatürde verildiği şekilde klorlama işlemi yapıldı (Britzinger ve Titzmann 1952, Uçan ve Mirzaoğlu 1990).

6,0 g kuru 2-naftilgliksim kristalleri havanda iyice öğütülür ve 100 mL kloroform içerisinde süspansiyon haline getirilerek güneş ışığı altında yarım saat kuru Cl₂ gazı geçirilir. Yavaş yavaş 2-naftilgliksim kirli beyaz renge dönmeye başlar ve daha sonra UV ışığı altında Cl₂ gazı geçirmeye 1,5 saat daha devam edilir. Karışımın sıcaklığı 40-45 °C civarına geldikten sonra tamamen beyazlaşarak katı halde kabın dibinde toplanır. Klorlama tamamlanınca karışım soğutulur. Çökelti süzülüp kloroform ile yıkanır, etil alkolde çözülüp iki katı su ilave edilerek kristallendirilir. Oluşan kristaller oda koşullarında karanlık bir ortamda kurumaya bırakılır.

3.2.1.23. İzonitroso-3-bromo asetofenon Sentezi

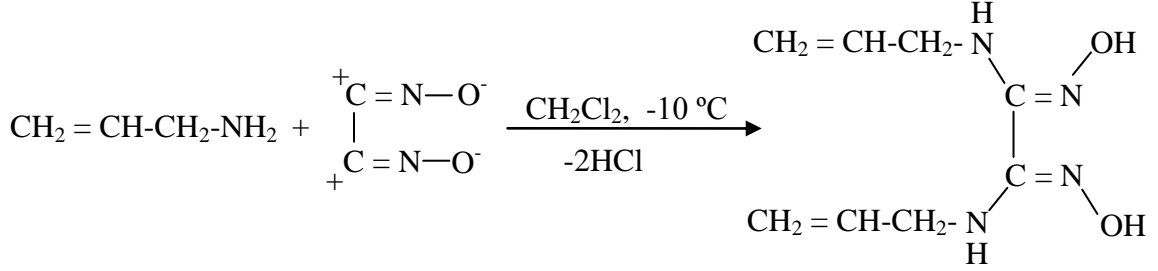


Şekil 3.23. İzonitroso-3-bromo asetofenon eldesi

88 mmol (2,03 g) sodyum metali 100 mL mutlak etanolde çözülerek üzerine sıcaklık -5°C 'yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak 88 mmol (8,24 g) butilnitrit damla damla 20-30 dakikada ilave edilir. Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam ettikten sonra, üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 77 mmol (15,33 g) 3-bromo asetofenon 20-30 dakikada damlatılır. Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırmaya devam edilir. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı-kırmızı kristaller süzülür, eterle birkaç defa yıkanır, asgari miktarda suda çözülür. Çözelti asetik asitle asitlendirilir, oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su (1/1) karışımından kristallendirilir. Kristallendirilen madde daha sonra süzülür ve etüvde kurutulur.

3.2.2. Ligandların ve Ni²⁺ Komplekslerinin Sentezi

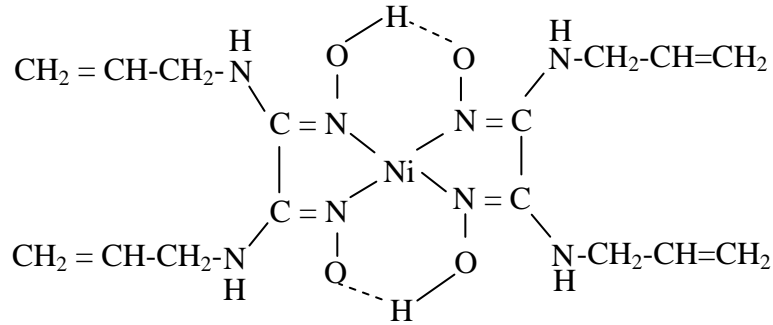
3.2.2.1. (1Z,2Z)-N¹,N²-dihidroksi-N¹,N²-di(prop-2-en-1-il)etandiimidamit, (H₂L¹) Ligandının Sentezi



Şekil 3.24. H₂L¹ ligandının sentezi

-10 °C'deki kriyostat içerisinde soğutulan 20 mmol (1,5 mL) allilaminin 50 mL diklorometan içerisindeki çözeltisine aynı sıcaklıkta daima karıştırılarak 10 mmol (1,57 g) *anti*-diklorogliksim'in 0 °C de Na₂CO₃ ile muamelesinden elde edilen disiyan-di-N-oksit çözeltisi hızlı bir şekilde ilave edildi. Çözelti bu koşullarda 4 saat daha karıştırıldı. Daha sonra 4 °C'ye ayarlı bir buzdolabında 24 saat bekletilen çözelti oda koşullarında karanlık bir ortamda kristallenmeye bırakıldı. Yaklaşık 3 gün sonunda yağimsı madde içerisinde oluşan ligant etil alkol ile yeniden kristallendirildi.

3.2.2.1.1. Bis{(1Z,2Z)-N¹,N²-dihidroksi-N¹,N²-di(prop-2-en-1-il)etandiimidamido}nikel(II), [Ni(HL¹)₂] Kompleksinin Sentezi



Şekil 3.25. [Ni(HL¹)₂] kompleksinin önerilen yapısı

2 mmol (0,39 g) H_2L^1 ligandının 10 mL mutlak etanoldeki çözeltisine, 1 mmol (0,23 g) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzunun 5 mL sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi. İlave işlemi tamamlandıktan yarım saat sonra çözeltinin pH'ı 3,2 olarak ölçüldü. 2 saat daha karıştırmaya devam edildikten sonra pH, 0,1M'lık NaOH çözeltisi ile 6,5 civarına getirildi. Kırmızı renkli çözelti 5 saat daha karıştırılarak sonra oda koşullarında karanlık bir ortamda kristallendirmeye bırakıldı. Yaklaşık 2 gün sonra oluşan kırmızı renkli kompleks etil alkol ile yeniden kristallendirildi.

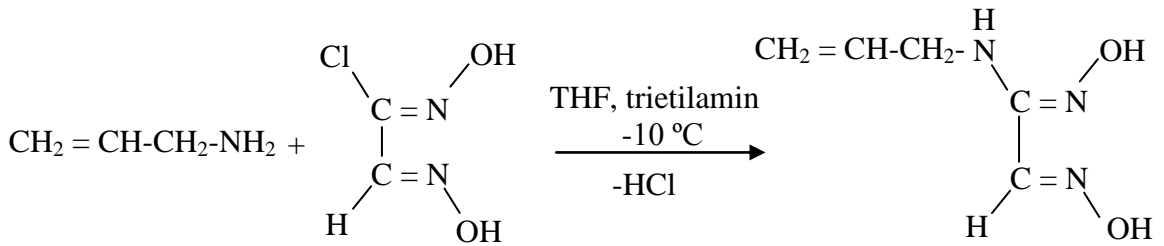
Kristal olarak elde edilen H_2L^1 ligandı ve $[Ni(HL^1)_2]$ kompleksinin renk, verim, erime noktası ve elementel analiz değerleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. H_2L^1 ligandı ve $[Ni(HL^1)_2]$ kompleksinin bazı fiziksel özellikleri

| Bileşik | M_A (g/mol) | Renk | E.N. (°C)* | Verim (%) | Elementel Analiz % hesaplanan (bulunan) | | |
|--|------------------|---------|---------------|--------------|--|----------------|------------------|
| | | | | | C | H | N |
| H_2L^1 $C_8H_{14}N_4O_2$ | 198,22 | Beyaz | 162,9 | 75 | 48,47 (48,42) | 7,12 (7,13) | 28,26 (27,85) |
| $Ni(HL^1)_2$ $C_{16}H_{26}N_8O_4Ni$ | 453,12 | Kırmızı | 144,5 | 83 | 42,41 (42,48) | 5,78 (5,72) | 24,73 (24,48) |

*Bozunma Noktası

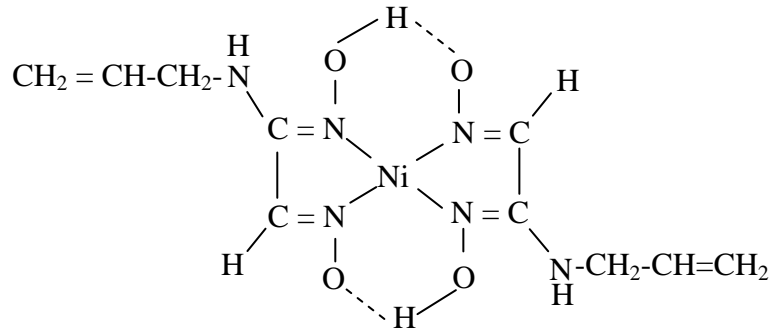
3.2.2.2. (1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamit, (H_2L^2) Ligandının Sentezi



Şekil 3.26. H_2L^2 ligandının sentezi

-10 °C'deki kriyostat içerisinde soğutulan 20 mmol (1,5 mL) allilaminin 40 mL tetrahidrofuran içerisindeki çözeltisine aynı sıcaklıkta daima karıştırılarak 20 mmol (2,8 mL) trietilaminin 10 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi ilave edildi. Bu karışımın üzerine aynı sıcaklıkta 20 mmol (3,00 g) *anti*-klorogliksim'in 50 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi 5 saat boyunca damla damla ilave edildi. Çözelti bu koşullarda 2 saat daha karıştırıldı. Oda koşullarına alınan çözelti 1 gün boyunca karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra süzülerek 4 °C'ye ayarlı bir buzdolabında karanlık bir ortamda kristallenmeye bırakıldı. Yaklaşık bir hafta sonra yağimsı madde içerisinde oluşan ligant etil alkol ile yeniden kristallendirildi.

3.2.2.2.1. Bis{(1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamido}nikel(II), [Ni(HL²)₂] Kompleksinin Sentezi



Şekil 3.27. [Ni(HL²)₂] kompleksinin önerilen yapısı

2 mmol (0,29 g) H₂L² ligandının 10 mL mutlak etanoldeki çözeltisine, 1 mmol (0,23 g) NiCl₂.6H₂O metal tuzunun 5 mL sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi. İlave işlemi tamamlandıktan yarım saat sonra çözeltinin pH'ı 5,4 olarak ölçüldü. Kırmızı renkli çözelti 6 saat daha karıştırılarak oda koşullarında karanlık bir ortamda kristallendirmeye bırakıldı. Yaklaşık 3 gün sonra oluşan kırmızı renkli kompleks etil alkol ile yeniden kristallendirildi.

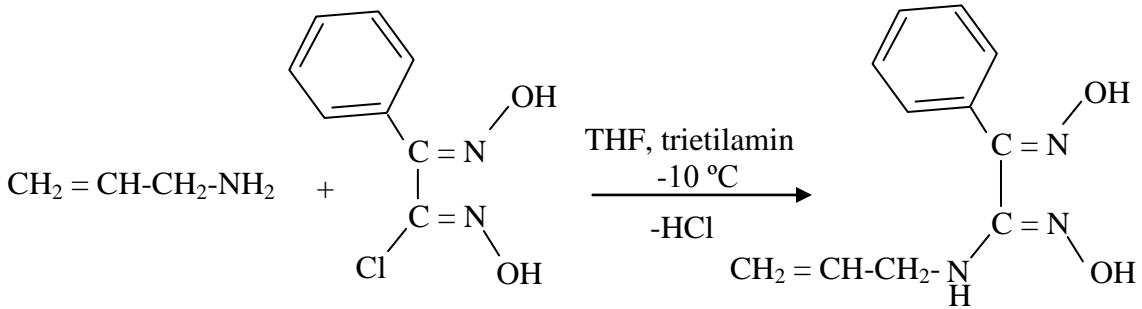
Kristal olarak elde edilen H₂L² ligandı ve [Ni(HL²)₂] kompleksinin renk, verim, erime noktası ve elementel analiz değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. H_2L^2 ligandı ve $[Ni(HL^2)_2]$ kompleksinin bazı fiziksel özellikleri

| Bileşik | M_A (g/mol) | Renk | E.N. (°C)* | Verim (%) | Elementel Analiz % hesaplanan (bulunan) | | |
|--|------------------|---------|---------------|--------------|--|----------------|------------------|
| | | | | | C | H | N |
| H_2L^2 $C_5H_9N_3O_2$ | 143,14 | Renksiz | 145,7 | 41 | 41,95 (41,90) | 6,34 (6,30) | 29,35 (28,98) |
| $Ni(HL^2)_2$ $C_{10}H_{16}N_6O_4Ni$ | 342,96 | Kırmızı | 205,4 | 94 | 35,02 (35,15) | 4,70 (4,68) | 24,50 (24,20) |

*Bozunma Noktası

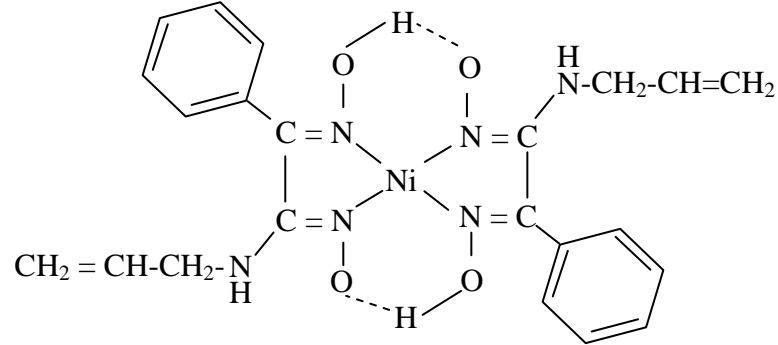
3.2.2.3. (1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-fenil-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamit, (H_2L^3) Ligandının Sentezi



Şekil 3.28. H_2L^3 ligandının sentezi

-10 °C'deki kriyostat içerisinde soğutulan 20 mmol (1,5 mL) allilaminin 40 mL tetrahidrofuran içerisindeki çözeltisine aynı sıcaklıkta daima karıştırılarak 20 mmol (2,8 mL) trietilaminin 10 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi ilave edildi. Bu karışımın üzerine aynı sıcaklıkta 20 mmol (4,00 g) *anti*-klorofenilgliksim'in 50 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi 5 saat boyunca damla damla ilave edildi. Çözelti bu koşullarda 2 saat daha karıştırıldı. Oda koşullarına alınan çözelti 1 hafta boyunca karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra süzülerek 4 °C'ye ayarlı bir buzdolabında karanlık bir ortamda kristallenmeye bırakıldı. 4-5 gün sonra yağimsı madde içerisinde oluşan ligant etil alkolde yeniden kristallendirildi.

3.2.2.3.1. Bis{(1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-fenil-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamido}nikel(II), [Ni(HL³)₂] Kompleksinin Sentezi



Şekil 3.29. [Ni(HL³)₂] kompleksinin önerilen yapısı

2 mmol (0,44 g) H₂L³ ligandının 15 mL mutlak etanoldeki çözeltisine, 1 mmol (0,23 g) NiCl₂.6H₂O metal tuzunun 5 mL sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi. İlave işlemi tamamlandıktan yarım saat sonra çözeltinin pH'ı 5,2 olarak ölçüldü. Kırmızı renkli çözelti 6 saat daha karıştırılarak oda koşullarında karanlık bir ortamda kristallendirmeye bırakıldı. Yaklaşık 3 gün sonra oluşan kırmızı renkli kompleks etil alkol ile yeniden kristallendirildi.

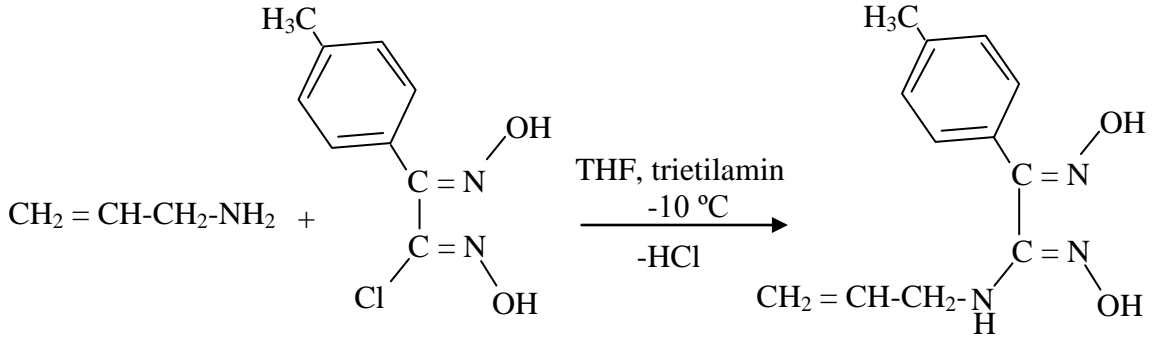
Kristal olarak elde edilen H₂L³ ligandı ve [Ni(HL³)₂] kompleksinin renk, verim, erime noktası ve elementel analiz değerleri Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. H₂L³ ligandı ve [Ni(HL³)₂] kompleksinin bazı fiziksel özellikleri

| Bileşik | M _A (g/mol) | Renk | E.N. (°C)* | Verim (%) | Elementel Analiz % hesaplanan (bulunan) | | |
|---|---------------------------|---------|---------------|--------------|--|----------------|------------------|
| | | | | | C | H | N |
| H ₂ L ³ C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂ | 219,24 | Renksiz | 86,2 | 12 | 60,26 (60,50) | 5,98 (6,04) | 19,16 (19,09) |
| Ni(HL ³) ₂ C ₂₂ H ₂₄ N ₆ O ₄ Ni | 495,16 | Kırmızı | 217,5 | 52 | 53,36 (53,25) | 4,88 (4,76) | 16,97 (16,89) |

*Bozunma Noktası

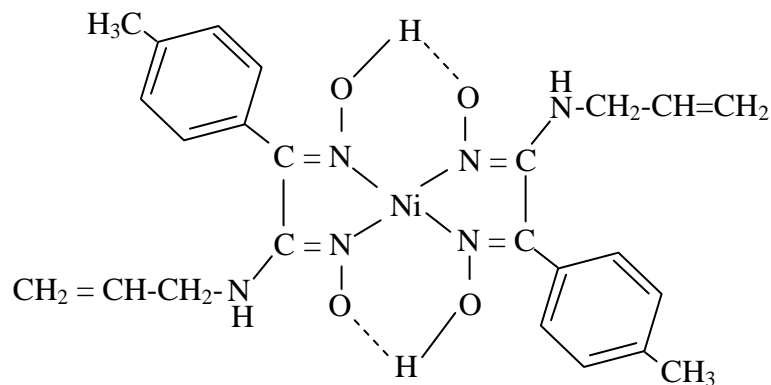
3.2.2.4. (1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(4-metilfenil)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamit (H₂L⁴) Ligandının Sentezi



Şekil 3.30. H₂L⁴ ligandının sentezi

-10 °C'deki kriyostat içerisinde soğutulan 20 mmol (1,5 mL) allilaminin 40 mL tetrahidrofuran içerisindeki çözeltisine aynı sıcaklıkta daima karıştırılarak 20 mmol (2,8 mL) trietilaminin 10 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi ilave edildi. Bu karışımın üzerine aynı sıcaklıkta 20 mmol (4,00 g) *anti*-kloro-4-metilfenilglioksimin 50 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi 5 saat boyunca damla damla ilave edildi. Çözelti bu koşullarda 2 saat daha karıştırıldı. Oda koşullarına alınan çözelti 1 hafta boyunca karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra süzülerek 4 °C'ye ayarlı bir buzdolabında karanlık bir ortamda kristallenmeye bırakıldı. Yaklaşık 3 gün sonra yağimsı madde içerisinde oluşan ligand etil alkolde çözüldükten sonra soğuk su ilavesiyle çöktürüldü ve etil alkol ile yeniden kristallendirildi.

3.2.2.4.1. Bis{(1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(4-metilfenil)-N-(prop-2-en-1-il) etandiimidamido}nikel(II), [Ni(HL⁴)₂] Kompleksinin Sentezi



Şekil 3.31. [Ni(HL⁴)₂] kompleksinin önerilen yapısı

2 mmol (0,47 g) H_2L^4 ligandının 15 mL mutlak etanoldeki çözeltisine, 1 mmol (0,23 g) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzunun 5 mL sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi. İlave işlemi tamamlandıktan yarım saat sonra çözeltinin pH'ı 5,5 olarak ölçüldü. Kırmızı renkli çözelti 6 saat daha karıştırılarak oda koşullarında karanlık bir ortamda kristallendirmeye bırakıldı. Yaklaşık 3 gün sonra oluşan kırmızı renkli kompleks etil alkol ile yeniden kristallendirildi.

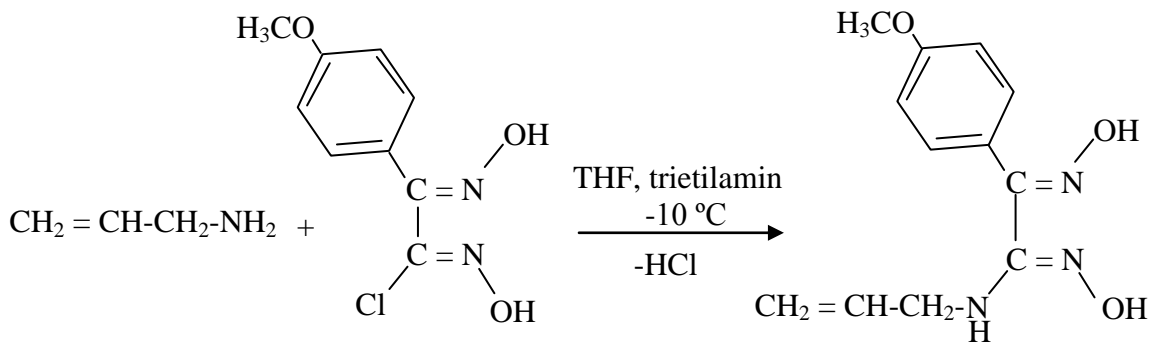
Kristal olarak elde edilen H_2L^4 ligandı ve $[Ni(HL^4)_2]$ kompleksinin renk, verim, erime noktası ve elementel analiz değerleri Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. H_2L^4 ligandı ve $[Ni(HL^4)_2]$ kompleksinin bazı fiziksel özellikleri

| Bileşik | M_A (g/mol) | Renk | E.N. (°C)* | Verim (%) | Elementel Analiz % hesaplanan (bulunan) | | |
|--|------------------|---------|---------------|--------------|--|----------------|------------------|
| | | | | | C | H | N |
| H_2L^4 $C_{12}H_{15}N_3O_2$ | 233,27 | Beyaz | 91,0 | 73 | 61,78 (61,63) | 6,48 (6,46) | 18,01 (17,89) |
| $Ni(HL^4)_2$ $C_{24}H_{28}N_6O_4Ni$ | 523,21 | Kırmızı | 214,7 | 83 | 55,09 (55,13) | 5,39 (5,34) | 16,06 (16,27) |

*Bozunma Noktası

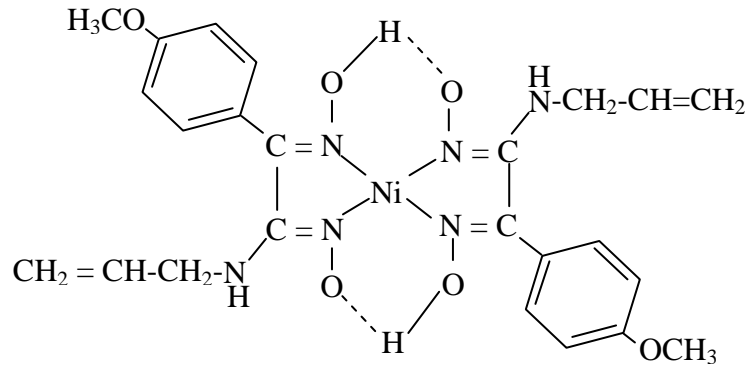
3.2.2.5. (1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(4-metoksifenil)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamit, (H_2L^5) Ligandının Sentezi



Şekil 3.32. H_2L^5 ligandının sentezi

-10 °C'deki kriyostat içerisinde soğutulan 20 mmol (1,5 mL) allilaminin 40 mL tetrahidrofuran içerisindeki çözeltisine aynı sıcaklıkta daima karıştırılarak 20 mmol (2,8 mL) trietilaminin 10 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi ilave edildi. Bu karışımın üzerine aynı sıcaklıkta 20 mmol (4,00 g) *anti*-kloro-4-metoksifenilglioksim'in 50 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi 5 saat boyunca damla damla ilave edildi. Çözelti bu koşullarda 2 saat daha karıştırıldı. Oda koşullarına alınan çözelti 1 hafta boyunca karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra süzülerek 4 °C'ye ayarlı bir buzdolabında karanlık bir ortamda kristallenmeye bırakıldı. Yaklaşık 3 gün sonra yağimsı madde içerisinde oluşan ligant etil alkolde çözüldükten sonra soğuk su ilavesiyle çöktürüldü ve etil alkol ile yeniden kristallendirildi.

3.2.2.5.1. Bis{(1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(4-metoksifenil)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamido}nikel(II), [Ni(HL⁵)₂] Kompleksinin Sentezi



Şekil 3.33. [Ni(HL⁵)₂] kompleksinin önerilen yapısı

2 mmol (0,50 g) H₂L⁵ ligandının 15 mL mutlak etanoldeki çözeltisine, 1 mmol (0,23 g) NiCl₂.6H₂O metal tuzunun 5 mL sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi. İlave işlemi tamamlandıktan yarım saat sonra çözeltinin pH'ı 5,3 olarak ölçüldü. Kırmızı renkli çözelti 6 saat daha karıştırıldıktan sonra oda koşullarında karanlık bir ortamda kristallendirmeye bırakıldı. Yaklaşık 3 gün sonra oluşan kırmızı renkli kompleks etil alkol ile yeniden kristallendirildi.

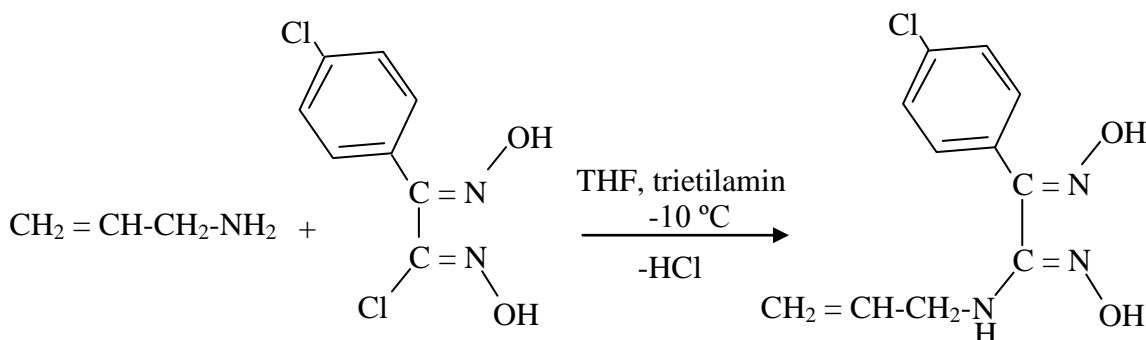
Kristal olarak elde edilen H₂L⁵ ligandı ve [Ni(HL⁵)₂] kompleksinin renk, verim, erime noktası ve elementel analiz değerleri Çizelge 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.5. H₂L⁵ ligandı ve [Ni(HL⁵)₂] kompleksinin bazı fiziksel özellikleri

| Bileşik | M _A (g/mol) | Renk | E.N. (°C)* | Verim (%) | Elementel Analiz % hesaplanan (bulunan) | | |
|---|---------------------------|---------|---------------|--------------|--|----------------|------------------|
| | | | | | C | H | N |
| H ₂ L ⁵ C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₃ | 249,27 | Beyaz | 104,8 | 35 | 57,82 (57,63) | 6,06 (6,09) | 16,86 (16,48) |
| Ni(HL ⁵) ₂ C ₂₄ H ₂₈ N ₆ O ₆ Ni | 555,21 | Kırmızı | 246,0 | 58 | 51,92 (51,54) | 5,08 (4,97) | 15,14 (15,06) |

*Bozunma Noktası

3.2.2.6. (1Z,2E)-2-(4-klorofenil)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamit, (H₂L⁶) Ligandının Sentezi

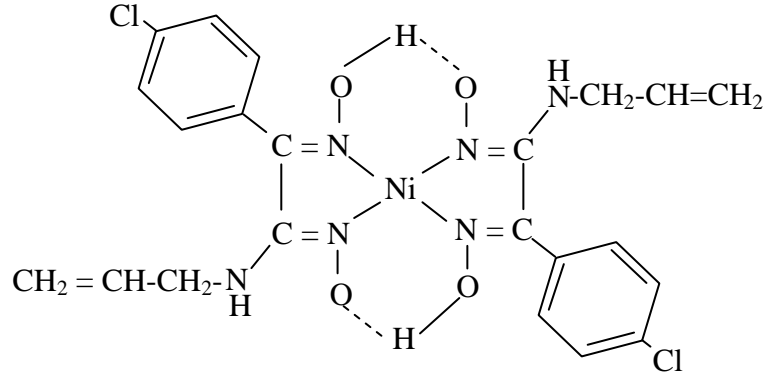


Şekil 3.34. H₂L⁶ ligandının sentezi

-10 °C’deki kriyostat içerisinde soğutulan 20 mmol (1,5 mL) allilaminin 40 mL tetrahidrofuran içerisindeki çözeltisine aynı sıcaklıkta daima karıştırılarak 20 mmol (2,8 mL) trietilaminin 10 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi ilave edildi. Bu karışımın üzerine aynı sıcaklıkta 20 mmol (4,00 g) *anti*-4-klorofenilglikloksim’in 50 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi 5 saat boyunca damla damla ilave edildi. Çözelti bu koşullarda 2 saat daha karıştırıldı. Oda koşullarına alınan çözelti 1 hafta boyunca karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra süzülerek 4 °C’ye ayarlı bir buzdolabında karanlık bir ortamda kristallenmeye bırakıldı. Yaklaşık 3 gün sonra yağimsı madde

içerisinde oluşan ligant etil alkolde çözüldükten sonra soğuk su ilavesiyle çöktürüldü ve etil alkol ile yeniden kristallendirildi.

3.2.2.6.1. Bis{(1Z,2E)-2-(4-klorofenil)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamido}nikel(II), [Ni(HL⁶)₂] Kompleksinin Sentezi



Şekil 3.35. [Ni(HL⁶)₂] kompleksinin önerilen yapısı

2 mmol (0,51 g) H₂L⁶ ligandının 15 mL mutlak etanoldeki çözeltisine, 1 mmol (0,23 g) NiCl₂.6H₂O metal tuzunun 5 mL sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi. İlave işlemi tamamlandıktan yarım saat sonra çözeltinin pH'ı 5,2 olarak ölçüldü. Kırmızı renkli çözelti 6 saat daha karıştırıldıktan sonra oda koşullarında karanlık bir ortamda kristallendirmeye bırakıldı. Yaklaşık 3 gün sonra oluşan kırmızı renkli kompleks etil alkol ile yeniden kristallendirildi.

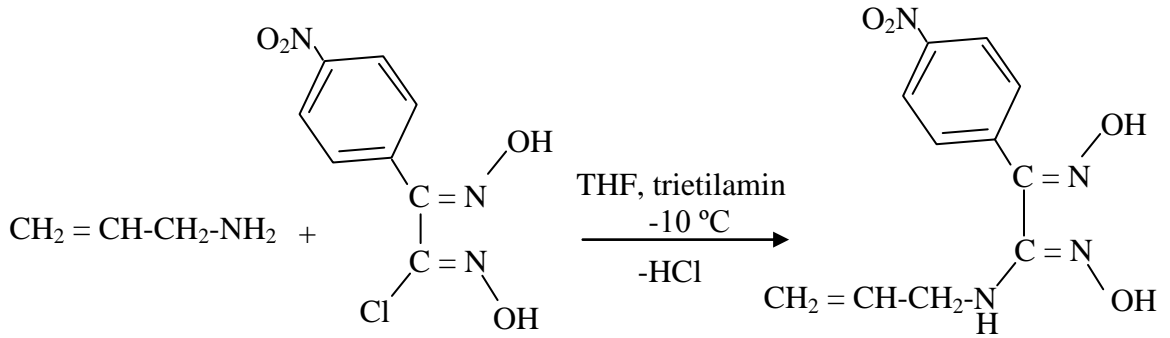
Kristal olarak elde edilen H₂L⁶ ligandı ve [Ni(HL⁶)₂] kompleksinin renk, verim, erime noktası ve elementel analiz değerleri Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. H₂L⁶ ligandı ve [Ni(HL⁶)₂] kompleksinin bazı fiziksel özellikleri

| Bileşik | M _A (g/mol) | Renk | E.N. (°C)* | Verim (%) | Elementel Analiz | | |
|---|---------------------------|---------|---------------|--------------|------------------------|----------------|------------------|
| | | | | | % hesaplanan (bulunan) | | |
| | | | | | C | H | N |
| H ₂ L ⁶ C ₁₁ H ₁₂ N ₃ O ₂ Cl | 253,68 | Beyaz | 126,9 | 68 | 52,08 (52,36) | 4,77 (4,65) | 16,56 (16,54) |
| Ni(HL ⁶) ₂ C ₂₂ H ₂₂ N ₆ O ₄ Cl ₂ Ni | 564,04 | Kırmızı | 254,1 | 74 | 46,85 (46,67) | 3,93 (3,87) | 14,90 (14,86) |

*Bozunma Noktası

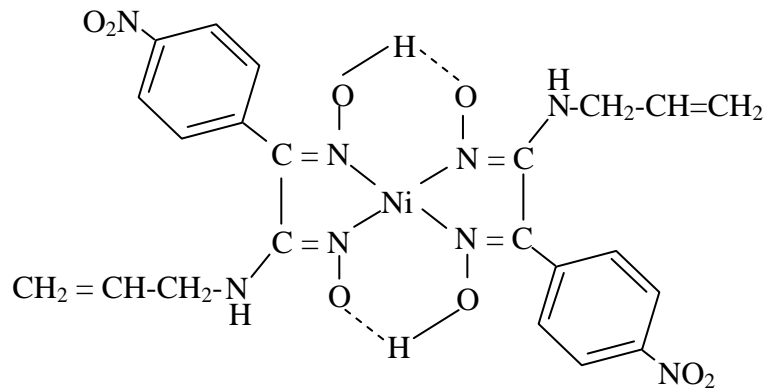
3.2.2.7.(1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(4-nitrofenil)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamit, (H₂L⁷) Ligandının Sentezi



Şekil 3.36. H₂L⁷ ligandının sentezi

-10 °C'deki kriyostat içerisinde soğutulan 20 mmol (1,5 mL) allilaminin 40 mL tetrahidrofuran içerisindeki çözeltisine aynı sıcaklıkta daima karıştırılarak 20 mmol (2,8 mL) trietilaminin 10 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi ilave edildi. Bu karışımın üzerine aynı sıcaklıkta 20 mmol (4,00 g) *anti*-kloro-4-metoksifenilglioksim'in 50 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi 5 saat boyunca damla damla ilave edildi. Çözelti bu koşullarda 2 saat daha karıştırıldı. Oda koşullarına alınan çözelti 1 hafta boyunca karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra süzülerek 4 °C'ye ayarlı bir buzdolabında karanlık bir ortamda kristallenmeye bırakıldı. Yaklaşık 3 gün sonra yağimsı madde içerisinde oluşan ligant etil alkolde çözüldükten sonra soğuk su ilavesiyle çöktürüldü ve etil alkol ile yeniden kristallendirildi.

3.2.2.7.1. Bis{(1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(4-nitrofenil)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamido}nikel(II), [Ni(HL⁷)₂] Kompleksinin Sentezi



Şekil 3.37. [Ni(HL⁷)₂] kompleksinin önerilen yapısı

2 mmol (0,53 g) H_2L^7 ligandının 15 mL mutlak etanoldeki çözeltisine, 1 mmol (0,23 g) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzunun 5 mL sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi. İlave işlemi tamamlandıktan yarım saat sonra çözeltinin pH'ı 5,6 olarak ölçüldü. Kırmızı renkli çözelti 6 saat daha karıştırıldıktan sonra oda koşullarında karanlık bir ortamda kristallendirmeye bırakıldı. Yaklaşık 3 gün sonra oluşan kırmızı renkli kompleks etil alkol ile yeniden kristallendirildi.

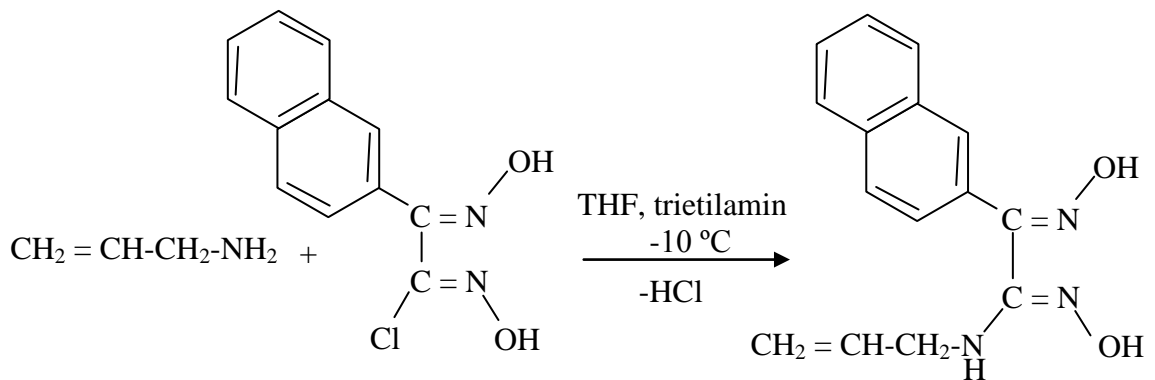
Kristal olarak elde edilen H_2L^7 ligandı ve $[Ni(HL^7)_2]$ kompleksinin renk, verim, erime noktası ve elementel analiz değerleri Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. H_2L^7 ligandı ve $[Ni(HL^7)_2]$ kompleksinin bazı fiziksel özellikleri

| Bileşik | M_A (g/mol) | Renk | E.N. (°C)* | Verim (%) | Elementel Analiz % hesaplanan (bulunan) | | |
|--|------------------|---------|---------------|--------------|--|----------------|------------------|
| | | | | | C | H | N |
| H_2L^7 $C_{11}H_{12}N_4O_4$ | 264,24 | Turuncu | 98,7 | 52 | 50,00 (49,73) | 4,58 (4,54) | 21,20 (21,05) |
| $Ni(HL^7)_2$ $C_{22}H_{22}N_8O_8Ni$ | 585,15 | Kırmızı | 213,9 | 58 | 45,16 (44,93) | 3,79 (3,75) | 19,15 (19,23) |

*Bozunma Noktası

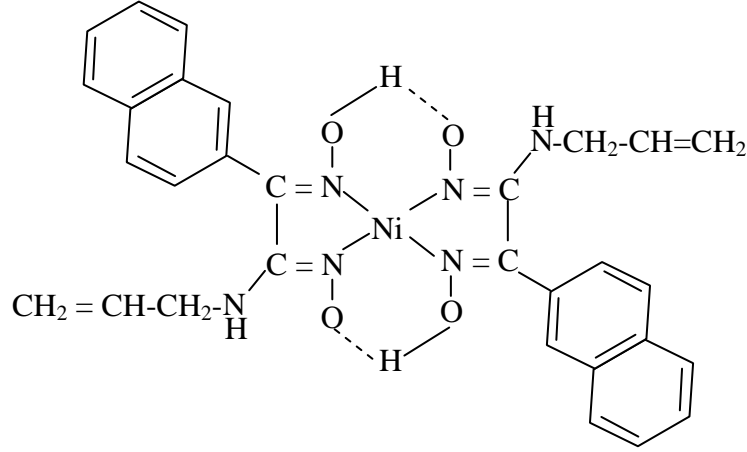
3.2.2.8.(1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(naftalin-2-il)-N-(prop-2-en-1-il) etandiimid amit, (H_2L^8) Ligandının Sentezi



Şekil 3.38. H_2L^8 ligandının sentezi

-10 °C'deki kriyostat içerisinde soğutulan 20 mmol (1,5 mL) allilaminin 40 mL tetrahidrofuran içerisindeki çözeltisine aynı sıcaklıkta daima karıştırılarak 20 mmol (2,8 mL) trietilaminin 10 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi ilave edildi. Bu karışımın üzerine aynı sıcaklıkta 20 mmol (4,00 g) *anti*-2-naftilklorogliksim'in 50 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi 5 saat boyunca damla damla ilave edildi. Çözelti bu koşullarda 2 saat daha karıştırıldı. Oda koşullarına alınan çözelti 1 hafta boyunca karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra süzülerek 4 °C'ye ayarlı bir buzdolabında karanlık bir ortamda kristallenmeye bırakıldı.

3.2.2.8.1. Bis{(1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(naftalin-2-il)-N-(prop-2-en-1-il) etandiimid amido}nikel(II), [Ni(HL⁸)₂] Kompleksinin Sentezi



Şekil 3.39. [Ni(HL⁸)₂] kompleksinin önerilen yapısı

2 mmol (0,54 g) H₂L⁸ ligandının 15 mL mutlak etanoldeki çözeltisine, 1 mmol (0,23 g) NiCl₂.6H₂O metal tuzunun 5 mL sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi. İlave işlemi tamamlandıktan yarım saat sonra çözeltinin pH'ı 5,5 olarak ölçüldü. Kırmızı renkli çözelti 6 saat daha karıştırıldıktan sonra oda koşullarında karanlık bir ortamda kristallendirmeye bırakıldı. Yaklaşık 3 gün sonra oluşan kırmızı renkli kompleks etil alkol ile yeniden kristallendirildi.

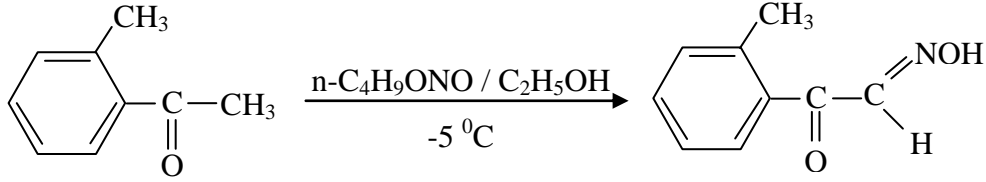
Kristal olarak elde edilen H₂L⁸ ligandı ve [Ni(HL⁸)₂] kompleksinin renk, verim, erime noktası ve elementel analiz değerleri Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.8. H₂L⁸ ligandı ve [Ni(HL⁸)₂] kompleksinin bazı fiziksel özellikleri

| Bileşik | M _A (g/mol) | Renk | E.N. (°C)* | Verim (%) | Elementel Analiz | | |
|---|---------------------------|---------|---------------|--------------|------------------------|----------------|------------------|
| | | | | | % hesaplanan (bulunan) | | |
| | | | | | C | H | N |
| H ₂ L ⁸ C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂ | 269,30 | Beyaz | 124,7 | 39 | 66,90 (66,98) | 5,61 (5,58) | 15,60 (15,54) |
| Ni(HL ⁸) ₂ C ₃₀ H ₂₈ N ₆ O ₄ Ni | 595,28 | Kırmızı | 228,4 | 69 | 60,53 (60,29) | 4,74 (4,69) | 14,12 (14,09) |

*Bozunma Noktası

3.2.2.9. (2E)-2-(hidroksiimino)-1-(2-metilfenil)-etanon, (H₂L⁹) Ligandının Sentezi

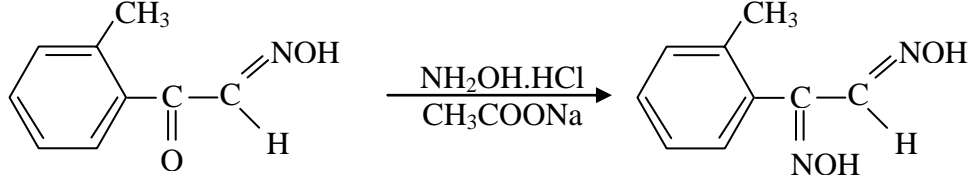


Şekil 3.40. H₂L⁹ ligandının sentezi

88 mmol (2,03 g) sodyum metali 50 mL mutlak etanolde çözüldü. Üzerine sıcaklık -5 °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 ettikten sonra, üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 77 mmol (10,33 g) 2-metil asetofenon 20-30 dakikada damlatıldı. Bu karışım oda koşullarında 2 gün karıştırıldı. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı-kırmızı kristaller süzülüp, eterle birkaç kez yıkandıktan sonra asgari miktarda suda çözüldü. Çözelti asetik asitle asitlendirildi ve oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su (1/1) karışımından kristallendirildi. Kristallendirilen ligant süzülüp, su ile yıkanarak oda koşullarında kurumaya bırakıldı.

3.2.2.10. (1E,2E)-N,N¹-dihidroksi-1-(2-metilfenil)etan-1,2-diimin, (H₂L¹⁰)

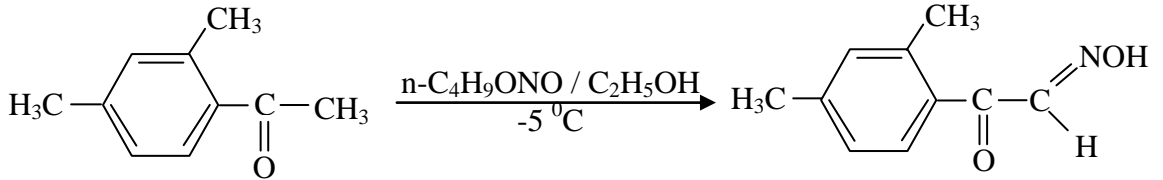
Ligandının Sentezi



Şekil 3.41. H₂L¹⁰ ligandının sentezi

0,071 mol (4,95 g) hidroksilamin hidroklorür (NH₂OH.HCl) ile 0,071 mol (9,68 g) sodyum asetatın 250 mL etil alkoldeki çözeltisine 0,071 mol (11,58 g) izonitroso-2-metil asetofenonun etil alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş damlatıldı. Daha sonra karışım geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Çözeltinin yarısı evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan çözeltiliye yaklaşık iki katı hacimde su eklenerek madde kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülerek oda koşullarında kurumaya bırakıldı.

3.2.2.11. (2E)-1-(2,4-dimetilfenil)-2-(hidroksiimino)-etanon, (H₂L¹¹) Ligandının Sentezi



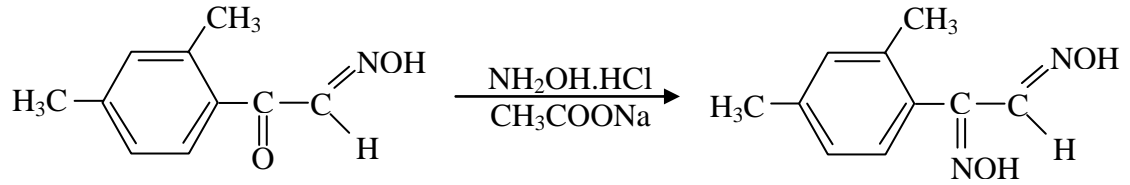
Şekil 3.42. H₂L¹¹ ligandının sentezi

88 mmol (2,03 g) sodyum metali 50 mL mutlak etanolde çözüldü. Üzerine sıcaklık -5 °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 ettikten sonra, üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 77 mmol (11,41 g) 2,4-dimetil asetofenon 20-30 dakikada damlatıldı. Bu karışım oda koşullarında 2 gün karıştırıldı. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı-kırmızı kristaller süzüldü, eterle

birkaç kez yıkandıktan sonra asgari miktarda suda çözüldü. Çözelti asetik asitle asitlendirildi ve oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su (1/1) karışımından kristallendirildi. Kristallendirilen ligant süzüldü, su ile yıkanarak oda koşullarında kurumaya bırakıldı.

3.2.2.13. (1E,2E)-1-(2,4-dimetilfenil)-N,N¹-dihidroksietan-1,2-diimin, (H₂L¹²)

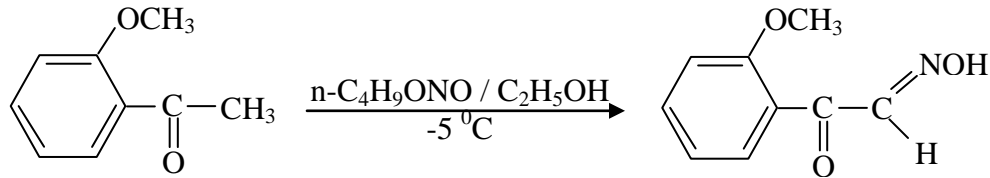
Ligandının Sentezi



Şekil 3.43. H₂L¹² ligandının sentezi

0,071 mol (4,95 g) hidroksilamin hidroklorür (NH₂OH.HCl) ile 0,071 mol (9,68 g) sodyum asetatın 250 mL etil alkoldeki çözeltisine 0,071 mol (21,17 g) izonitroso-2,4-dimetil asetofenonun etil alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş damlatıldı. Daha sonra karışım geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Çözeltinin yarısı evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan çözeltiliye yaklaşık iki katı hacimde su eklenerek madde kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülerek oda koşullarında kurumaya bırakıldı.

2.2.2.11. (2E)-2-(hidroksiimino)-1-(2-metoksifenil)-etanon, (H₂L¹³) Ligandının Sentezi

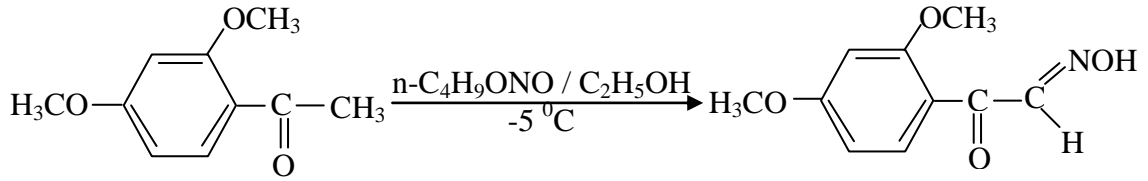


Şekil 3.44. H₂L¹³ ligandının sentezi

100 mmol (2,30 g) sodyum metali 100 mL mutlak etanolde çözülerek üzerine sıcaklık -5°C 'yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak 100 mmol (10,30 g) butilnitrit damla damla 20-30 dakikada ilave edildi. Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam ettikten sonra, üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 100 mmol (15,00 g) 2-metoksi asetofenon 20-30 dakikada ilave edildi. Bu karışım oda koşullarında iki gün karıştırıldı. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı-kırmızı kristaller süzüldü, eterle birkaç kez yıkandıktan sonra asgari miktarda suda çözüldü. Çözelti asetik asitle asitlendirildi ve oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su (1/1) karışımından kristallendirildi. Kristallendirilen ligand süzüldü, su ile yıkanarak oda koşullarında kurumaya bırakıldı.

3.2.2.14. (2E)-1-(2,4-dimetoksifenil)-2-(hidroksiimino)-etanon, (H_2L^{14})

Ligandının Sentezi

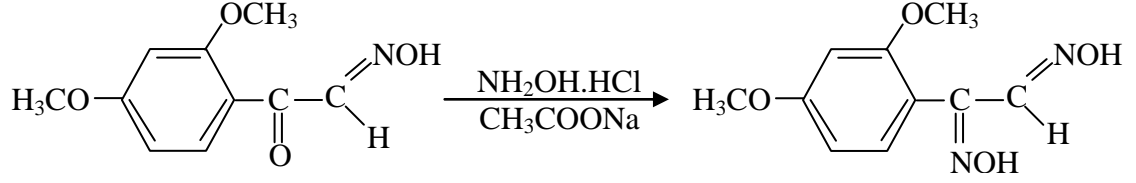


Şekil 3.45. H_2L^{14} ligandının sentezi

100 mmol (2,30 g) sodyum metali 100 mL mutlak etanolde çözülerek üzerine sıcaklık -5°C 'yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak 100 mmol (10,30 g) butilnitrit damla damla 20-30 dakikada ilave edildi. Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam ettikten sonra, üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 100 mmol (18,02 g) 2,4-dimetoksi asetofenon 20-30 dakikada ilave edildi. Bu karışım oda koşullarında 2 gün karıştırıldı. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı-kırmızı kristaller süzüldü, eterle birkaç kez yıkandıktan sonra asgari miktarda suda çözüldü. Çözelti asetik asitle asitlendirildi ve oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su (1/1) karışımından kristallendirildi. Kristallendirilen ligand süzüldü, su ile yıkanarak oda koşullarında kurumaya bırakıldı.

3.2.2.15. (1E,2E)-1-(2,4-dimetoksifenil)-N,N¹-dihidroksietan-1,2-diimin, (H₂L¹⁵)

Ligandının Sentezi

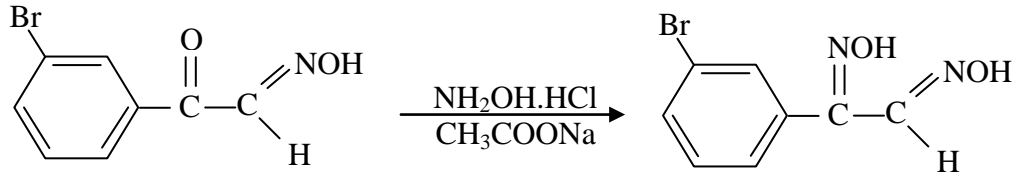


Şekil 3.46. H₂L¹⁵ ligandının sentezi

0,071 mol (4,95 g) hidroksilamin hidroklorür (NH₂OH.HCl) ile 0,071 mol (9,68 g) sodyum asetatın 250 mL etil alkoldeki çözeltisine 0,071 mol (14,85 g) izonitroso-2,4-dimetoksi asetofenonun etil alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş damlatıldı. Daha sonra karışım geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Çözeltinin yarısı evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan çözeltiliye yaklaşık iki katı hacimde su eklenerek madde kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülerek oda koşullarında kurumaya bırakıldı.

3.2.2.16. (1E,2E)-1-(3-bromofenil)-N,N¹-dihidroksietan-1,2-diimin, (H₂L¹⁶)

Ligandının Sentezi

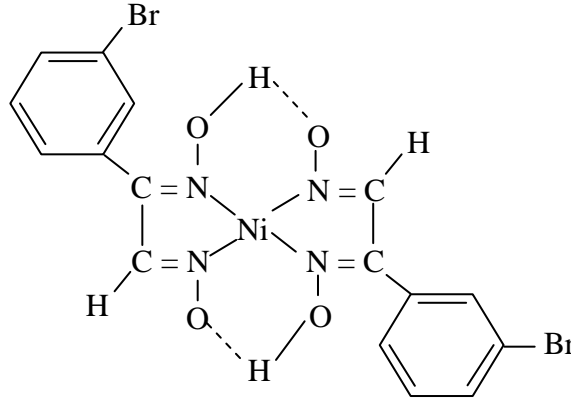


Şekil 3.47. H₂L¹⁶ ligandının sentezi

0,071 mol (4,95 g) hidroksilamin hidroklorür (NH₂OH.HCl) ile 0,071 mol (9,68 g) sodyum asetatın 250 mL etil alkoldeki çözeltisine 0,071 mol 16,19 g izonitroso-3-bromo asetofenonun etil alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş damlatıldı. Karışım geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Çözeltinin yarısı evaporatörde uzaklaştırıldı. Geriye

kalan çözeltiye yaklaşık iki katı hacimde su eklenerek madde kristallendirildi. Kristaller süzülerek oda koşullarında kurumaya bırakıldı.

3.2.2.16. 1. Bis{(1E,2E)-1-(3-klorofenil)-N,N¹-dihidroksietan-1,2-diimino}nikel(II), [Ni(HL¹⁶)₂] Kompleksinin Sentezi



Şekil 3.49. [Ni(HL¹⁶)₂] kompleksinin önerilen yapısı

2 mmol (0,49 g) H₂L¹⁶ ligandının 20 mL mutlak etanoldeki çözeltisine, 1 mmol (0,23 g) NiCl₂.6H₂O metal tuzunun 5 mL sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi. İlave işlemi tamamlandıktan yarım saat sonra çözeltinin pH'ı 5,3 olarak ölçüldü. Kırmızı renkli çözelti 6 saat daha karıştırıldı. Çöken kırmızı-turuncu renkli kompleks süzüldü, su ile yıkandıktan sonra desikatörde kurumaya bırakıldı.

H₂L⁹-H₂L¹⁶ ligandlarının ve [Ni(HL¹⁶)₂] kompleksinin renk, verim, erime noktası ve elemental analiz değerleri Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Çizelge 3.9. H_2L^9 - H_2L^{16} ligandlarının ve $[Ni(HL^{16})_2]$ kompleksinin bazı fiziksel özellikleri

| Bileşik | M_A (g/mol) | Renk | E.N. (°C) | Verim (%) | Elementel Analiz % hesaplanan (bulunan) | | |
|---|------------------|--------------|--------------|--------------|--|----------------|------------------|
| | | | | | C | H | N |
| H_2L^9 $C_9H_9NO_2$ | 163,18 | Açık sarı | 104,7 | 45 | 66,24 (66,13) | 5,56 (5,52) | 8,58 (8,53) |
| H_2L^{10} $C_9H_{10}N_2O_2$ | 178,19 | Beyaz | 178,3 | 36 | 60,66 (60,45) | 5,66 (5,57) | 15,72 (15,64) |
| H_2L^{11} $C_{10}H_{11}NO_2$ | 177,20 | Açık sarı | 77,6 | 52 | 67,78 (67,85) | 6,26 (6,26) | 7,90 (7,82) |
| H_2L^{12} $C_{10}H_{12}N_2O_2$ | 192,22 | Beyaz | 125,4 | 73 | 62,49 (62,38) | 6,29 (6,24) | 14,57 (14,63) |
| H_2L^{13} $C_9H_9NO_3$ | 179,17 | Açık sarı | 100,4 | 26 | 60,33 (60,27) | 5,06 (4,99) | 7,82 (7,79) |
| H_2L^{14} $C_{10}H_{11}NO_3$ | 193,20 | Açık sarı | 145,3 | 49 | 62,17 (63,23) | 5,74 (5,71) | 7,25 (7,31) |
| H_2L^{15} $C_{10}H_{12}N_2O_4$ | 224,22 | Beyaz | 122,0 | 64 | 53,57 (53,51) | 5,39 (5,30) | 12,49 (12,52) |
| H_2L^{16} $C_8H_7N_2O_2Br$ | 243,06 | Beyaz | 119,8 | 58 | 39,53 (39,61) | 2,90 (2,87) | 11,52 (11,48) |
| $[Ni(HL^{16})_2]$ $C_{16}H_{12}N_4O_4Br_2Ni$ | 542,79 | Turuncu | 250< | 76 | 35,40 (35,33) | 2,23 (2,21) | 10,32 (10,28) |

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışma anlaşılması açısından dört kısımda incelenebilir:

Birinci kısımda; kloralhidrat ve hidroksilamin hidroklorürden çıkılarak *anti*-klorogliksim, *anti*-diklorogliksim ve disiyan-di-N-oksit literatüre göre sentezlenmiştir (Houben ve Kauffmann 1913, Ponzio ve Baldrocco 1930, Grudmann 1963). Daha sonra allilamin'in diklorometan içerisinde disiyan-di-N-oksit ile -10 °C'deki reaksiyonundan H_2L^1 monomer ligandı sentezlenmiş ve bu ligandın $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzu ile alkollü ortamda metal/ligand oranı 1:2 olan kırmızı renkli kompleksi elde edilmiştir.

İkinci kısımda; allilamin'in tetrahidrofuran içerisinde *anti*-klorogliksim ile -10 °C'deki reaksiyonundan H_2L^2 monomer ligandı ve bu ligandın $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzu ile alkollü ortamda metal/ligand oranı 1:2 olan kırmızı renkli kompleksi elde edilmiştir.

Üçüncü kısımda; asetofenon, 4-metil asetofenon, 4-metoksi asetofenon, 4-kloro asetofenon, 4-nitro asetofenon, 2-asetil naftalen literatürde belirtildiği gibi sodyum etoksit ortamında butilnitrit ile reaksiyona sokularak izonitrosoasetofenon, izonitroso-4-metil asetofenon, izonitroso-4-metoksi asetofenon, izonitroso-4-kloro asetofenon, izonitroso-4-nitro asetofenon ve izonitroso-2-asetilnaftalin elde edilmiştir (Prager ve ark. 1925, Britzinger ve Titzmann 1952).

İzonitrosoasetofenon, izonitroso-4-metil asetofenon, izonitroso-4-metoksi asetofenon, izonitroso-4-kloro asetofenon, izonitroso-4-nitro asetofenon ve izonitroso-2-asetilnaftalin yine literatürde ifade edildiği gibi sodyum asetatlı ortamda $NH_2OH \cdot HCl$ ile sırasıyla fenilgliksim, 4-metilfenilgliksim, 4-metoksifenilgliksim, 4-klorofenilgliksim, 4-nitrofenilgliksim ve 2-naftilgliksim'e dönüştürülmüştür (Britzinger ve Titzmann 1952, Burakevich ve ark. 1971).

Elde edilen bu bileşiklerin kloroform içerisindeki süspansiyonlarından 2-3 saat UV ışığı altında Cl_2 gazı geçirilmesiyle *anti*-klorofenilgliksim, *anti*-4-klorofenilklorogliksim, *anti*-kloro-4-metoksifenilgliksim, *anti*-kloro-4-klorofenilgliksim, *anti*-kloro-4-nitrofenilgliksim ve *anti*-2-naftilklorogliksim elde edilmiştir (Britzinger ve Titzmann 1952, Uçan ve Mirzaoğlu 1990).

Daha sonra allilamin'in sırasıyla tetrahidrofuran içerisinde *anti*-klorofenilgliksim, *anti*-kloro-4-metilfenilgliksim, *anti*-kloro-4-metoksifenilgliksim, *anti*-4-klorofenilklorogliksim, *anti*-kloro-4-nitrofenilgliksim ve *anti*-2-naftilklorogliksim

ile -10 °C'deki reaksiyonlarından H₂L³, H₂L⁴, H₂L⁵, H₂L⁶, H₂L⁷, H₂L⁸ monomer ligandları ve bu ligandların NiCl₂.6H₂O metal tuzu ile alkollü ortamda metal/ligand oranı 1:2 olan kırmızı renkli kompleksleri elde edilmiştir.

Kondenzasyon reaksiyonları sonucunda açığa çıkan HCl'i tutmak için trietilamin kullanılmıştır.

Dördüncü kısımda; 2-metil asetofenon, 2-metoksi asetofenon, 2,4-dimetil asetofenon, 2,4-dimetoksi asetofenon, 3-brom asetofenon sodyum etoksit ortamında butilnitrit ile reaksiyona sokularak (2E)-2-(hidroksiimino)-1-(2-metilfenil)-etanon (H₂L⁹), (2E)-2-(hidroksiimino)-1-(2-metoksifenil)-etanon (H₂L¹³), (2E)-1-(2,4-dimetilfenil)-2-(hidroksiimino)-etanon (H₂L¹¹), (2E)-1-(2,4-dimetoksifenil)-2-(hidroksiimino)-etanon (H₂L¹⁴) ve izonitroso-3-bromoasetofenon karbonil oksimleri elde edilmiştir. H₂L⁹, H₂L¹¹, H₂L¹⁴, izonitroso-3-bromoasetofenonun sodyum asetatlı ortamda NH₂OH.HCl ile tepkimesinden (1E,2E)-N,N¹-dihidroksi-1-(2-metilfenil)etan-1,2-diimin (H₂L¹⁰), (1E,2E)-1-(2,4-dimetilfenil)-N,N¹-dihidroksietan-1,2-diimin (H₂L¹²), (1E,2E)-1-(2,4-dimetoksifenil)-N,N¹-dihidroksietan-1,2-diimin (H₂L¹⁵) ve *anti*-3-bromofenilglioksim (H₂L¹⁶) ligandları elde edilmiştir. H₂L₁₆ ligandının NiCl₂.6H₂O metal tuzu ile alkollü ortamda metal:ligand oranı 1:2 olan turuncu/kırmızı renkli kompleksi elde edilmiştir. Elde edilen bütün ligandlar uygun çözücülerde kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Ligandlar güneş ışığı ve ortamın sıcaklığına bağlı olarak polimerleşme eğilimindedirler. O yüzden ligandlar buzdolabında ve üzerleri kapatılarak saklanmıştır. Ligandlar su hariç genellikle tüm çözücülerde çözünmektedir. Komplekslerin çözünürlükleri ligandlara nazaran daha azdır.

Sentezlenen bu 16 adet ligand ve 9 adet nikel kompleksinin yapıları; elementel analiz, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, manyetik süsseptibilite, DTA/TGA Analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak ligandlar ve kompleksler için yapılar önerilmiştir. Sentezlenen ligant ve nikel komplekslerinin adları aşağıda verilmiştir.

H₂L¹: (1Z,2Z)-N¹,N²-dihidroksi-N¹,N²-di(prop-2-en-1-il)etandiimidamit

[Ni(HL¹)₂]: Bis{(1Z,2Z)-N¹,N²-dihidroksi-N¹,N²-di(prop-2-en-1-il)etandiimidamido}nikel(II)

H₂L²: (1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamit

[Ni(HL²)₂]: Bis{(1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimid amido}nikel(II)

H₂L³: (1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-fenil-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamit

[Ni(HL³)₂]: Bis{(1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-fenil-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamido}nikel(II)

H₂L⁴: (1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(4-metilfenil)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamit

[Ni(HL⁴)₂]: Bis{(1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(4-metilfenil)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamido}nikel(II)

H₂L⁵: (1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(4-metoksifenil)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamit

[Ni(HL⁵)₂]: Bis{(1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(4-metoksifenil)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamido}nikel(II)

H₂L⁶: (1Z,2E)-2-(4-klorofenil)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamit

[Ni(HL⁶)₂]: Bis{(1Z,2E)-2-(4-klorofenil)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamido}nikel(II)

H₂L⁷: (1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(4-nitrofenil)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamit

[Ni(HL⁷)₂]: Bis{(1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(4-nitrofenil)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamido}nikel(II)

H₂L⁸: (1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(naftalin-2-il)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamit

[Ni(HL⁸)₂]: Bis{(1Z,2E)-N¹-hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-(naftalin-2-il)-N-(prop-2-en-1-il)etandiimidamido}nikel(II)

H₂L⁹: (2E)-2-(hidroksiimino)-1-(2-metilfenil)-etanon

H₂L¹⁰: (1E,2E)-N,N¹-dihidroksi-1-(2-metilfenil)etan-1,2-diimin

H₂L¹¹: (2E)-1-(2,4-dimetilfenil)-2-(hidroksiimino)-etanon

H₂L¹²: (1E,2E)-1-(2,4-dimetilfenil)-N,N¹-dihidroksietan-1,2-diimin

H₂L¹³: (2E)-2-(hidroksiimino)-1-(2-metoksifenil)-etanon

H₂L¹⁴: (2E)-1-(2,4-dimetoksifenil)-2-(hidroksiimino)-etanon

H₂L¹⁵: (1E,2E)-1-(2,4-dimetoksifenil)-N,N¹-dihidroksietan-1,2-diimin

H₂L¹⁶: (1E,2E)-1-(3-bromofenil)-N,N¹-dihidroksietan-1,2-diimin

[Ni(HL¹⁶)₂]: Bis{(1E,2E)-1-(3-klorofenil)-N,N¹-dihidroksietan-1,2-diimino} nikel(II)

Daha anlaşılır olması açısından sentezlenen ligandlar iki grup halinde çizelgelendirilmiştir. H₂L¹-H₂L⁸ ligandlarının ve nikel komplekslerinin FT-IR spektrum değerleri Çizelge 4.1.'de, H₂L⁹-H₂L¹⁶ ligandlarının ve [Ni(HL¹⁶)₂] kompleksinin FT-IR spektrum değerleri Çizelge 4.2.'de, H₂L¹-H₂L⁸ ligandlarının ve nikel komplekslerinin ¹H-NMR spektrum değerleri Çizelge 4.3.'de, H₂L⁹-H₂L¹⁶ ligandlarının ve [Ni(HL¹⁶)₂] kompleksinin ¹H-NMR spektrum değerleri Çizelge 4.4.'de, H₂L¹-H₂L⁸ ligandlarının ve nikel komplekslerinin ¹³C-NMR spektrum değerleri Çizelge 4.5.'de ve H₂L⁹-H₂L¹⁶ ligandlarının ve [Ni(HL¹⁶)₂] kompleksinin ¹³C-NMR spektrum değerleri Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

Çizelge 4.1. H₂L¹-H₂L⁸ Ligandlarının ve Nikel Komplekslerinin FT-IR Spektrum Değerleri (cm⁻¹)

| Bileşik | OH | O-H-O | NH | C=N | C=C | Ar(CH) | N-O | =CH ₂ | =CH | -CH ₂ - |
|-----------------------------------|--------------|-------|------|--------------|------|--------|------|------------------|------|--------------------|
| H ₂ L ¹ | 3244 | — | 3358 | 1659 | 1642 | — | 923 | 3011 | 2987 | 2921 |
| Ni(HL ¹) ₂ | 3236 3324 | 1761 | 3389 | 1593 1619 | 1639 | — | 912 | 3008 | 2979 | 2926 |
| H ₂ L ² | 3219 | — | 3352 | 1622 | 1642 | — | 928 | 3011 | 2957 | 2857 |
| Ni(HL ²) ₂ | 3083 | 1691 | 3335 | 1551 | 1642 | — | 910 | 3019 | 2925 | 2852 |
| H ₂ L ³ | 3305 | — | 3453 | 1605 | 1638 | 3064 | 990 | 3023 | 2933 | 2811 |
| Ni(HL ³) ₂ | 3312 | 1742 | 3423 | 1598 | 1641 | 3105 | 955 | 3031 | 2972 | 2918 |
| H ₂ L ⁴ | 3250 | — | 3387 | 1659 | 1641 | 3044 | 923 | 2990 | 2917 | 2856 |
| Ni(HL ⁴) ₂ | 3064 | 1784 | 3314 | 1597 | 1642 | 3032 | 914 | 2970 | 2919 | 2860 |
| H ₂ L ⁵ | 3261 | — | 3462 | 1608 | 1639 | 3014 | 1004 | 2954 | 2925 | 2836 |
| Ni(HL ⁵) ₂ | 3159 | 1746 | 3423 | 1594 | 1643 | 3041 | 998 | 2953 | 2931 | 2839 |
| H ₂ L ⁶ | 3097 | — | 3338 | 1605 | 1641 | 3052 | 929 | 2970 | 2884 | 2825 |
| Ni(HL ⁶) ₂ | 3072 | 1763 | 3326 | 1603 | 1637 | 3041 | 917 | 2971 | 2901 | 2823 |
| H ₂ L ⁷ | 3232 | — | 3336 | 1658 | 1639 | 3083 | 967 | 2999 | 2911 | 2866 |
| Ni(HL ⁷) ₂ | 3387 | 1757 | 3453 | 1597 | 1641 | 3070 | 958 | 3005 | 2925 | 2848 |
| H ₂ L ⁸ | 3321 | — | 3410 | 1599 | 1642 | 3048 | 961 | 3015 | 2954 | 2909 |
| Ni(HL ⁸) ₂ | 3172 | 1748 | 3271 | 1585 | 1643 | 3043 | 932 | 3011 | 2954 | 2908 |

Çizelge 4.2. H₂L⁹-H₂L¹⁶ Ligandlarının ve [Ni(HL¹⁶)₂] Kompleksinin FT-IR Spektrum Değerleri (cm⁻¹)

| Bileşik | OH | C=N | C=O | Ar(CH) | N-O | CH ₃ | OCH ₃ | H-C=N |
|------------------------------------|--------------|--------------|------|--------|------|-----------------|------------------|-------|
| H ₂ L ⁹ | 3290 | 1599 | 1676 | 3054 | 979 | 2965 1381 | — | 2902 |
| H ₂ L ¹⁰ | 3232 | 1583 1623 | — | 3019 | 918 | 2958 1386 | — | 2892 |
| H ₂ L ¹¹ | 3232 | 1608 | 1691 | 3043 | 991 | 2978 1379 | — | 2926 |
| H ₂ L ¹² | 3228 | 1608 1636 | — | 3025 | 940 | 2963 1390 | — | 2905 |
| H ₂ L ¹³ | 3239 | 1598 | 1691 | 3073 | 923 | — | 2917 | 2905 |
| H ₂ L ¹⁴ | 3203 | 1611 | 1660 | 3011 | 989 | — | 2916 | 2885 |
| H ₂ L ¹⁵ | 3216 | 1583 1619 | — | 3101 | 1001 | — | 2923 | 2926 |
| H ₂ L ¹⁶ | 3196 3264 | 1567 1618 | — | 3097 | 958 | — | — | 2917 |
| Ni(HL ¹⁶) ₂ | 3421 | 1563 | — | 3063 | 919 | — | — | 2949 |

Çizelge 4.3. H₂L¹-H₂L⁸ Ligandlarının ve Nikel Komplekslerinin ¹H-NMR Değerleri (ppm)

| Grup | OH | NH | O-H--O | Ar(CH) | =CH ₂ | =CH- | -CH ₂ - | -CH ₃ | -OCH ₃ |
|-----------------------------------|----------------|------|----------------|---------------|------------------|---------------|--------------------|------------------|-------------------|
| H ₂ L ¹ | 9,66 | 5,79 | — | — | 4,99 5,07 | 5,74- 5,84 | 3,57 | — | — |
| Ni(HL ¹) ₂ | — | 6,30 | 16,92 | — | 5,08 | 5,82 | 4,06 | — | — |
| H ₂ L ² | 10,28 11,34 | 5,63 | — | — | 4,97 5,02 | 5,75- 5,84 | 3,97 | — | — |
| Ni(HL ²) ₂ | — | 5,06 | 14,09 14,14 | — | 5,10 | 5,78 | 4,66 | — | — |
| H ₂ L ³ | 9,87 11,60 | 5,81 | — | 7,32- 7,49 | 5,27 5,38 | 5,67 5,91 | 3,60 | — | — |
| Ni(HL ³) ₂ | — | 5,64 | 10,34 12,83 | 8,12- 8,26 | 5,08 | 5,82 | 3,66 | — | — |
| H ₂ L ⁴ | gözlenemedi | 5,39 | — | 7,14- 7,64 | 4,94 5,06 | 5,55 5,63 | 3,48 | 2,33 | — |
| Ni(HL ⁴) ₂ | gözlenemedi | 6,66 | — | 7,18- 7,27 | 4,96 | 5,65 | 3,60 | 2,32 | — |
| H ₂ L ⁵ | 9,91 11,08 | 5,81 | — | 7,33- 7,86 | 4,96 5,08 | 5,62 5,77 | 3,39 | — | 3,90 |
| Ni(HL ⁵) ₂ | — | 5,82 | 12,18 12,36 | 7,27- 8,12 | 5,07 | 5,89 | 3,59 | — | 3,93 |

Çizelge 4.3. H₂L¹-H₂L⁸ Ligandlarının ve Nikel Komplekslerinin ¹H-NMR Değerleri (ppm) (devam)

| | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|----------------|------|----------------|---------------|--------------|--------------|------|---|---|
| H ₂ L ⁶ | 9,94 11,76 | 5,86 | — | 7,42- 7,93 | 4,94 5,03 | 5,68 5,78 | 3,64 | — | — |
| Ni(HL ⁶) ₂ | — | 5,81 | 11,98 12,12 | 7,21- 8,23 | 5,08 | 5,73 | 3,51 | — | — |
| H ₂ L ⁷ | 11,65 12,13 | 5,90 | — | 7,57- 8,25 | 4,98 5,08 | 5,75 5,85 | 3,78 | — | — |
| Ni(HL ⁷) ₂ | — | 5,72 | 12,72 15,14 | 7,44- 8,93 | 4,98 | 5,78 | 3,96 | — | — |
| H ₂ L ⁸ | 11,98 12,05 | 5,85 | — | 7,49- 8,51 | 5,26 5,33 | 5,83 5,90 | 3,41 | — | — |
| Ni(HL ⁸) ₂ | — | 5,93 | 14,94 15,09 | 7,83- 8,84 | 5,02 | 5,85 | 3,44 | — | — |

Çizelge 4.4. H₂L⁹-H₂L¹⁶ Ligandlarının ve [Ni(HL¹⁶)₂] Kompleksinin ¹H-NMR Değerleri (ppm)

| Grup | OH | Ar(CH) | <u>H</u> -C=N | -CH ₃ | -OCH ₃ |
|------------------------------------|----------------|---------------|---------------|------------------|-------------------|
| H ₂ L ⁹ | 12,69 | 7,22- 7,46 | 7,85 | 2,26 | — |
| H ₂ L ¹⁰ | 11,75 11,84 | 7,15- 7,25 | 8,47 | 2,15 | — |
| H ₂ L ¹¹ | 12,59 | 7,04- 7,73 | 7,85 | 2,26 2,28 | — |
| H ₂ L ¹² | 10,84 | 6,46- 7,09 | 7,11 | 1,99 | — |
| H ₂ L ¹³ | 12,58 | 6,94- 7,49 | 7,60 7,62 | — | 3,78 |
| H ₂ L ¹⁴ | 12,54 | 6,96- 7,38 | 7,78 | — | 3,92 |
| H ₂ L ¹⁵ | 10,56 | 6,35- 6,58 | 6,93 | — | 3,77 |
| H ₂ L ¹⁶ | 12,20 | 7,28- 7,85 | 8,42 | — | — |
| Ni(HL ¹⁶) ₂ | 11,81 12,15 | 7,52- 8,06 | 8,30 8,48 | — | — |

Çizelge 4.5. H₂L¹-H₂L⁸ Ligandlarının ve Nikel Komplekslerinin ¹³C-NMR Değerleri (ppm)

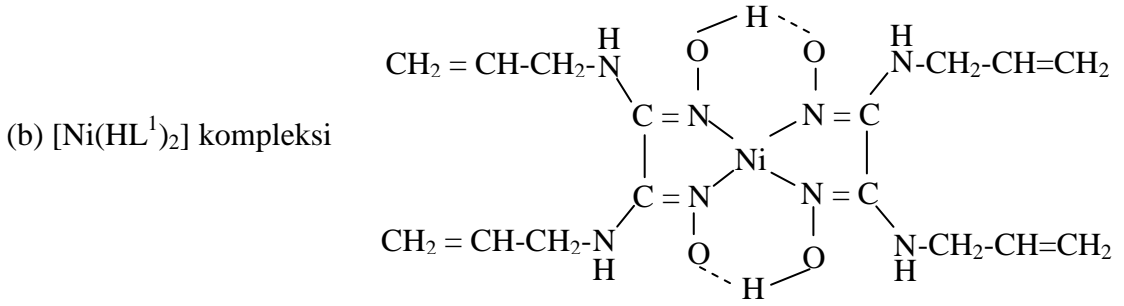
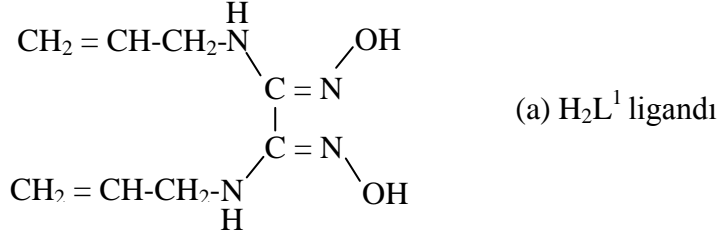
| Grup | C _{arom.} | =CH ₂ | =CH- | -CH ₂ - | C=N | -CH ₃ | -OCH ₃ |
|-----------------------------------|--------------------|------------------|--------|--------------------|------------------|------------------|-------------------|
| H ₂ L ¹ | — | 115,23 | 137,48 | 45,24 | 147,07 | — | — |
| Ni(HL ¹) ₂ | — | 115,22 | 136,98 | 46,48 | 143,97 | — | — |
| H ₂ L ² | — | 114,58 | 138,15 | 45,30 | 144,20 144,20 | — | — |
| Ni(HL ²) ₂ | — | 115,81 | 136,81 | 44,96 | 132,56 141,21 | — | — |
| H ₂ L ³ | 120,24- 132,27 | 115,07 | 137,80 | 45,34 | 148,24 151,09 | — | — |
| Ni(HL ³) ₂ | 123,96- 144,58 | 115,23 | 136,87 | 44,93 | 148,54 150,86 | — | — |
| H ₂ L ⁴ | 127,06- 140,03 | 116,04 | 135,17 | 45,58 | 148,09 151,98 | 21,51 | — |
| Ni(HL ⁴) ₂ | 126,45- 139,47 | 115,44 | 136,83 | 46,06 | 144,00 151,05 | 21,50 | — |
| H ₂ L ⁵ | 129,63- 141,08 | 115,76 | 135,02 | 45,88 | 148,31 150,63 | — | 51,23 |
| Ni(HL ⁵) ₂ | 129,11- 139,91 | 115,87 | 135,53 | 45,93 | 148,06 152,28 | — | 51,65 |
| H ₂ L ⁶ | 120,24- 132,27 | 115,07 | 137,80 | 45,34 | 148,24 151,09 | — | — |
| Ni(HL ⁶) ₂ | 129,45- 164,65 | 116,08 | 135,69 | 45,76 | 147,14 150,53 | — | — |
| H ₂ L ⁷ | 123,27- 152,54 | 115,08 | 138,02 | 45,53 | 147,70 150,54 | — | — |
| Ni(HL ⁷) ₂ | 123,30- 151,88 | 115,83 | 136,58 | 46,35 | 147,93 150,38 | — | — |
| H ₂ L ⁸ | 126,38- 141,83 | 115,55 | 133,37 | 45,79 | 148,25 151,17 | — | — |
| Ni(HL ⁸) ₂ | 127,43- 138,32 | 115,61 | 134,27 | 45,92 | 147,54 152,26 | — | — |

Çizelge 4.6. H₂L⁹-H₂L¹⁶ Ligandlarının ¹³C-NMR Değerleri (ppm)

| Grup | C _{arom.} | C=N | C=O | -CH ₃ | -OCH ₃ |
|--------------------------------|--------------------|------------------|-------------|------------------|-------------------|
| H ₂ L ⁹ | 125,56- 137,94 | 149,48 | 194,60 | 20,09 | — |
| H ₂ L ¹⁰ | 125,70- 136,84 | 140,98 152,50 | — | 20,06 | — |
| H ₂ L ¹¹ | 126,88- 149,46 | 168,95 | 193,73 | 21,31 | — |
| H ₂ L ¹² | 105,13- 154,28 | 158,64 161,31 | — | 20,11 | — |
| H ₂ L ¹³ | 112,80- 158,48 | 167,81 | gözlenemedi | — | 56,08 |
| H ₂ L ¹⁴ | 132,16- 152,03 | 159,89 | 191,21 | — | 57,14 58,08 |
| H ₂ L ¹⁵ | 105,57- 156,92 | 153,84 162,13 | — | — | 56,11 56,23 |
| H ₂ L ¹⁶ | 121,47- 149,96 | 147,91 152,00 | — | — | — |

4.1. H₂L¹ Ligandı ve [Ni(HL¹)₂] Kompleksi

4.1.1. Sentez



Şekil 4.1. (a) H₂L¹ ligandı (b) [Ni(HL¹)₂] kompleksinin önerilen yapıları

Bölüm 3'te H₂L¹ ligandının ve onun nikel kompleksi [Ni(HL¹)₂]'nin sentezleri açıklanmıştır. Çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilen ligandın ve nikel kompleksinin değerlendirme aşamasında literatürde kaydına rastlanmıştır (Andrianov ve Ereemeev 1991, Yüksel ve ark. 2008).

H₂L₁ ligandının NiCl₂.6H₂O metal tuzu ile reaksiyonu sonucunda [Ni(HL¹)₂] ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) nikel kompleksi sentezlenmiştir. Kompleksin metal/ligand oranı 1:2 dir.

Liganda Ni(II) tuzu ilavesi sonrasında çözeltinin pH'ının belirgin bir şekilde düşmesi (pH=7,1'den 3,2'e) yeni oluşumun olduğunu ve kompleksin oluşumu sırasında H⁺ iyonunun kompleks yapıdan ayrıldığını göstermektedir. Burada iki dioksim molekülünden birer proton kopması sonucu iki adet O-H---O köprüsü oluşmuştur. Ayrıca, manyetik ölçüm sonucu diyamanyetik olduğu tespit edilen kompleks kırmızı renklidir. Bütün bu bilgiler kompleksin dsp² hibrit tipinde ve karadüzlem olduğunu göstermektedir (İrez ve Bekaroğlu 1983, Musluoğlu ve Bekaroğlu 1996).

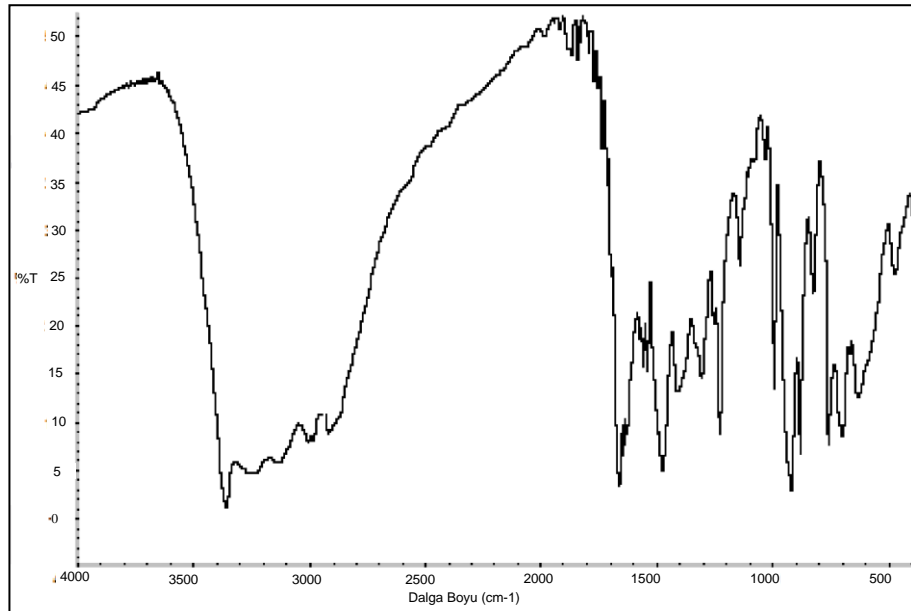
4.1.2. Spektroskopik Karakterizasyon

4.1.2.1. IR Spektroskopisi

H_2L^1 ligandı ve $[Ni(HL^1)_2]$ kompleksinin IR spektrum değerleri Çizelge 4.1'de ve IR spektrumları da sırasıyla Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de verilmiştir. IR spektrumları KBr diskleriyle alınmıştır.

Ligandın IR spektrumunda 3358 cm^{-1} 'de görülen pik $\nu(N-H)$ grubuna ait piktir. Aminoglioksim ligandları için karakteristik pikler olan O-H, C=N ve N-O gerilme pikleri sırasıyla 3244 cm^{-1} , 1659 cm^{-1} ve 923 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu değerler literatürde *vic*-dioksimler için verilen değerlerle uyum içerisindedir (Demirhan ve ark. 2002, Kantekin ve ark. 2007, Kurtoğlu ve ark. 2008, Yüksel 2008).

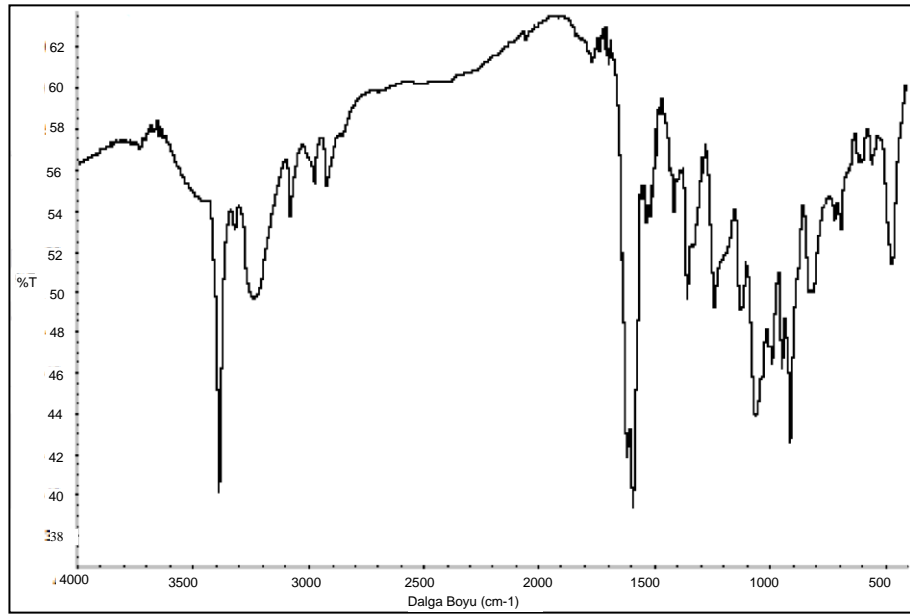
Liganda bulunan allilik kısmının $=CH_2$, $-CH=$ ve $-CH_2-$ gruplarının allilaminin IR spektrum değerlerinden çok fazla değişiklik göstermemesi ve allil grubu ($-CH=CH_2$) için karakteristik olan 3011 cm^{-1} ve 2987 cm^{-1} 'de ikili pikin gözlenmesi, bu grubun polimerleşmediğini ve ligandın monomer olduğunu gösterir (Erdik 1993, Herrebout ve ark 2003). Ayrıca, ligandın IR spektrumunda 1642 cm^{-1} 'de görülen $>C=C<$ pikinin varlığı da H_2L^1 ligandının monomer olduğunu destekler (bkz. Çizelge 4.1).



Şekil 4.2. H_2L^1 ligandının IR spektrumu

H_2L^1 ligandının IR spektrumunda 3244 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan OH gerilme titreşim piki, komplekste $3236\text{-}3324\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Ayrıca ligandda gözlenmeyen ve komplekste 1761 cm^{-1} 'de gözlenen eğilme titreşimleri de hidrojen köprüsünün varlığını göstermektedir (Çukurovalı ve Taş 1998, Kurtoğlu ve Serin 2001, Yüksel ve ark. 2008). H_2L^1 ligandının IR spektrumunda 1659 cm^{-1} 'de gözlenen azometin gruplarına ait $\nu(C=N)$ piklerinin komplekste 1593 cm^{-1} ve 1619 cm^{-1} değerlerine kayması Ni^{2+} 'nin oksim azotu üzerinde N,N' şelat oluşturduğunu göstermektedir (Özcan ve Mirzaoğlu 1998, Taş ve ark. 2004). Ayrıca ligandda 923 cm^{-1} 'de gözlenen N-O gerilme titreşimi, kompleks de 912 cm^{-1} 'de gözlenmiş ve N-O bağı üzerindeki elektron yoğunluğunun azalması N-O gerilme titreşiminde azalmaya neden olmuştur (Karapınar 2005, Yüksel ve ark. 2008).

Ligandın allilik grubu için karakteristik olan $=CH_2$, $=CH$ ve $-CH_2-$ piklerinin komplekste 3008 cm^{-1} , 2979 cm^{-1} ve 2926 cm^{-1} 'de aynen görülmesi, $\nu(C=C)$ pikinin 1639 cm^{-1} 'de çıkması polimerleşmenin olmadığı ve allilik grubunun Ni^{2+} ile koordinasyona katılmadığını göstermektedir (bkz. Çizelge 4.1).

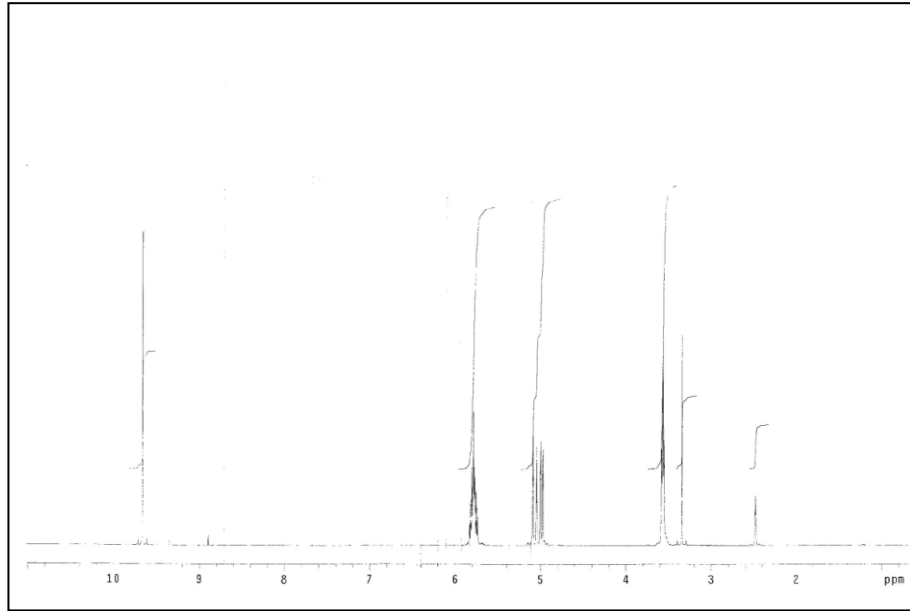


Şekil 4.3. $[Ni(HL^1)_2]$ kompleksinin IR spektrumu

4.1.2.2. NMR Spektroskopisi

H_2L^1 ligandı ve $[Ni(HL^1)_2]$ kompleksinin 1H -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de, ^{13}C -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de verilmiştir. H_2L^1 ligandının ve nikel kompleksinin NMR spektrumları DMSO- d_6 içerisinde alınmıştır.

H_2L^1 ligandının 1H -NMR değerleri incelendiğinde, simetrik olan ligandın $-OH$ protonlarının pikleri 9,66 ppm’de aynı çevrede buldukları için singlet tek pik olarak ortaya çıkmıştır. Bu da bize ligandın *anti*-formunda olduğunu göstermektedir (Musluoğlu ve Bekaroğlu 1996, Özcan ve ark. 2002, Özkan ve ark. 2005, Güp 2006, Yüksel ve ark. 2008). Karakteristik diğer bir grup olan N-H grubuna ait pik 5,79 ppm’de gözlenmektedir. Ayrıca bu piklerin D_2O ilavesi ile kaybolması O-H ve N-H protonlarına ait olduğunu gösterir. Ligandın allilik kısmındaki $-CH=$ protonları 5,74 ppm – 5,84 ppm’de multipler olarak, $=CH_2$ protonları 4,99 ppm ve 5,07 ppm’de dublet-dublet olarak ve $-CH_2-$ protonları triplet olarak 3,57 ppm’de gözlenmiştir (Güp 2006, Yüksel ve ark. 2008, Gümüş ve ark 2012). Bütün bu 1H -NMR spektrumları önerilen yapıyı desteklemektedir (bkz. Çizelge 4.3).

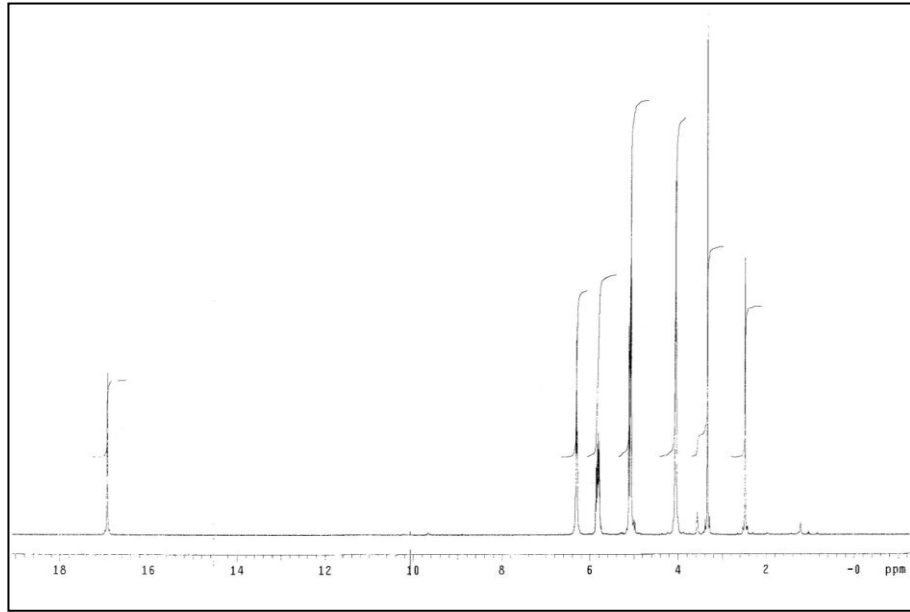


Şekil 4.4. H_2L^1 ligandının 1H -NMR spektrumu

H_2L^1 ligandının nikel kompleksinde ise; ligandın 1H -NMR spektrumunda 9,66 ppm’de singlet olarak gözlenen $-OH$ piki kaybolup yerine 16,92 ppm (2H)’de singlet halinde bir pik gözlenmiş ve D_2O ilavesiyle bu pik kaybolmuştur. Komplekste zayıf alanda ortaya

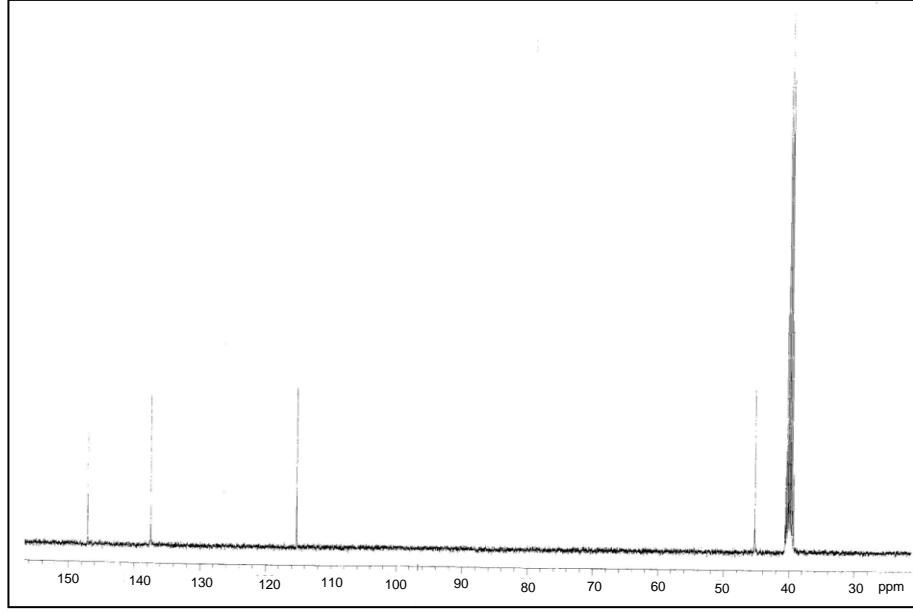
çıkan bu pik molekül içi hidrojen köprüsünün (O-H...O) oluştuğunu göstermektedir (Ahsen ve ark. 1987, Taş ve ark. 1998, Yüksel ve ark. 2008). Ayrıca D₂O ilavesiyle kaybolan diğer bir pik olan N-H proton piki 6,30 ppm (2H)'de singlet şeklinde gözlenmiştir.

H₂L¹ ligandının ¹H-NMR spektrumunda allil grubundaki; -CH₂-, -CH= ve =CH₂ pikleri sırasıyla 3,57 ppm'de triplet, 5,74 ppm – 5,84 ppm'de multipler ve 5,07 ppm ve 4,99 ppm'de dublet-dublet olarak gözlenmiştir. Bu pikler nikel kompleksinde 4,06 ppm, 5,82 ppm ve 5,08 ppm'de gözlenmişlerdir. Piklerin değerlerinde değişiklik olmaması allilik grubunun koordinasyona girmediğini, kompleksleşmede Ni²⁺'nin oksim azotu üzerindeki N,N' üzerinden şelat oluşturduğunu göstermektedir (Özcan ve Mirzaoğlu 1998, Taş ve ark. 2004, Yüksel ve ark. 2008).



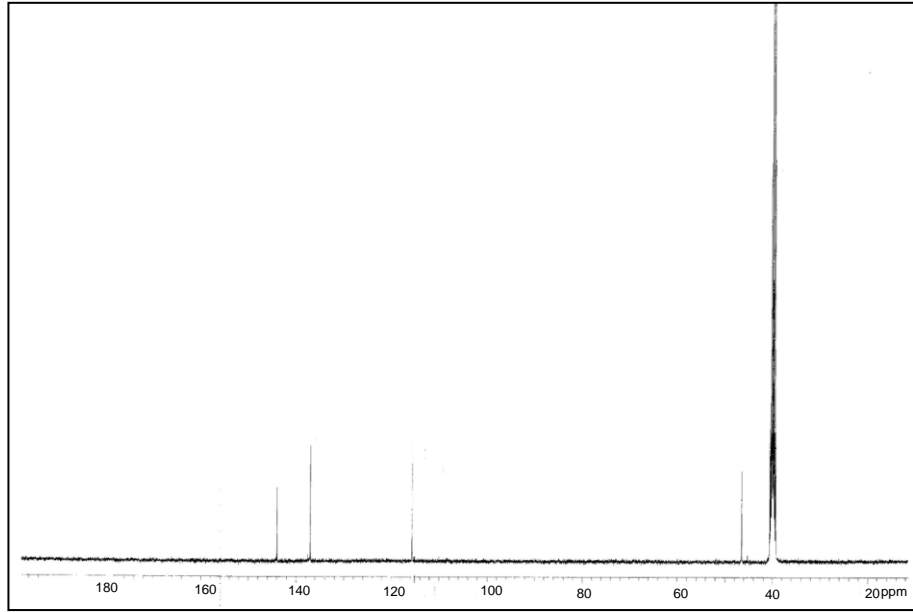
Şekil 4.5. [Ni(HL¹)₂] kompleksinin ¹H-NMRspektrumu

Simetrik H₂L¹ ligandının ¹³C-NMR spektrumunda önerilen yapısı ile uyumlu olarak dört farklı pik gözlenmiştir. Bu pikler 147,07 ppm'de gözlenen C=N grubuna ait pik ve sırasıyla 137,48 ppm, 115,23 ppm ve 45,24 ppm'de gözlenen -CH=, =CH₂ ve -CH₂- gruplarına ait piklerdir (Erdik 1993, Güp 2001, Yüksel ve ark. 2008). Bu da yapının Şekil 4.1. (a)'da önerildiği gibi olduğunu desteklemektedir (Çizelge bkz. 4.5).



Şekil 4.6. H_2L^1 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

Kompleksin ^{13}C -NMR spektrumunda ise önerilen yapısı ile uyumlu olarak dört farklı pik gözlenmiştir.



Şekil 4.7. $[Ni(HL^1)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

Simetrik H_2L^1 ligandının ^{13}C -NMR spektrumunda 147,07 ppm'de gözlenen C=N grubuna ait pik, nikel kompleksinde 143,97 ppm'de gözlenmiştir. Değerin nikel kompleksinde değişmesi Ni^{2+} iyonunun oksim azotu üzerindeki N,N' üzerinden

bağlandığını göstermektedir (Park ve ark. 1998, Yüksel ve ark. 2008). H_2L^1 ligandının allil yani $=CH_2$, $-CH=$ ve $-CH_2-$ grupları değerlerinde kompleks oluşumundan sonra çok fazla değişiklik meydana gelmemiştir. Bu da allilik grubunun kompleksleşmede bir etkinliğinin olmadığını göstermektedir (Erdik 1993). Tüm bu sonuçlar kompleks yapısının Şekil 4.1.(b)'de önerildiği gibi olduğunu desteklemektedir (bkz. Çizelge 4.5).

4.1.2.3. Termik Özellikleri

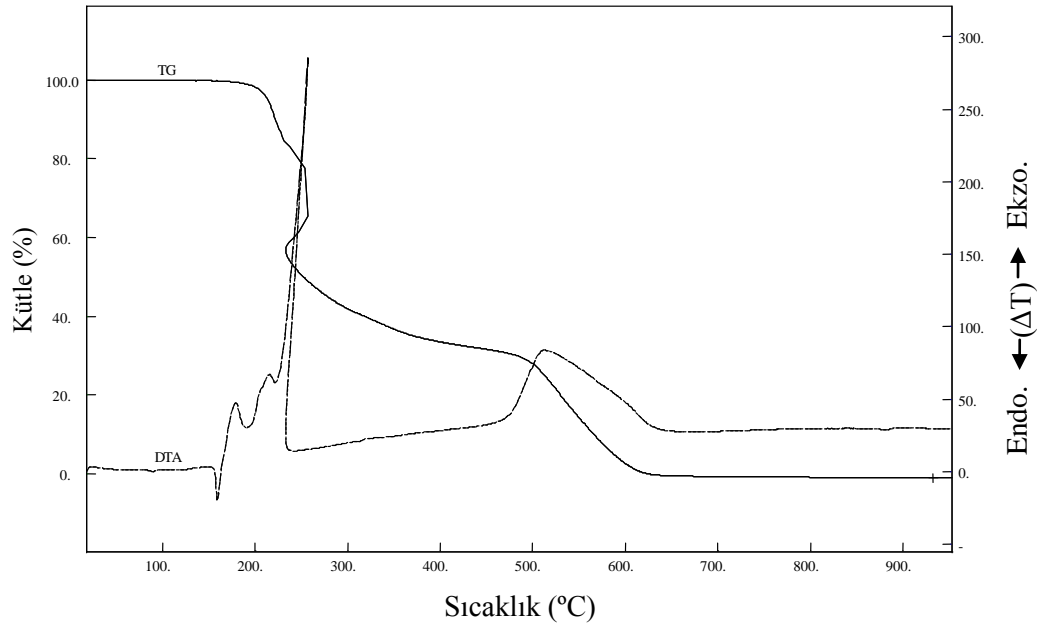
H_2L^1 ligandı ve $[Ni(HL^1)_2]$ kompleksinin termik analiz verileri Çizelge 4.7'de ve TG ve DTA eğrileri ise sırasıyla Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da görülmektedir.

Çizelge 4.7. H_2L_1 ligandı ve $[Ni(HL_1)_2]$ kompleksinin termik analiz verileri

| Bileşik | Sıcaklık aralığı (°C) | DTA _{mak} (°C) ^a | Kütle Kaybı (%) | Toplam Kütle Kaybı (%) ^b | Kalan madde |
|----------------|-----------------------|--------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|-------------|
| H_2L^1 | — | 164 (+) | — | — | — |
| | 170 – 449 | 176 (-), 210 (-), 225 (-) | 68,3 | — | — |
| | 449 – 650 | 507 (-) | 31,7 | 100 (100) | — |
| $[Ni(HL^1)_2]$ | — | 142 (+) | — | — | — |
| | 170 – 377 | 189 (-), 361(-) | 52,5 | — | — |
| | 377 – 938 | 385 (-), 426 (-) | 27,6 | 80,1 (83,5) | NiO |

^a (+) ve (-) Endotermik ve ekzotermik basamakları gösterir.

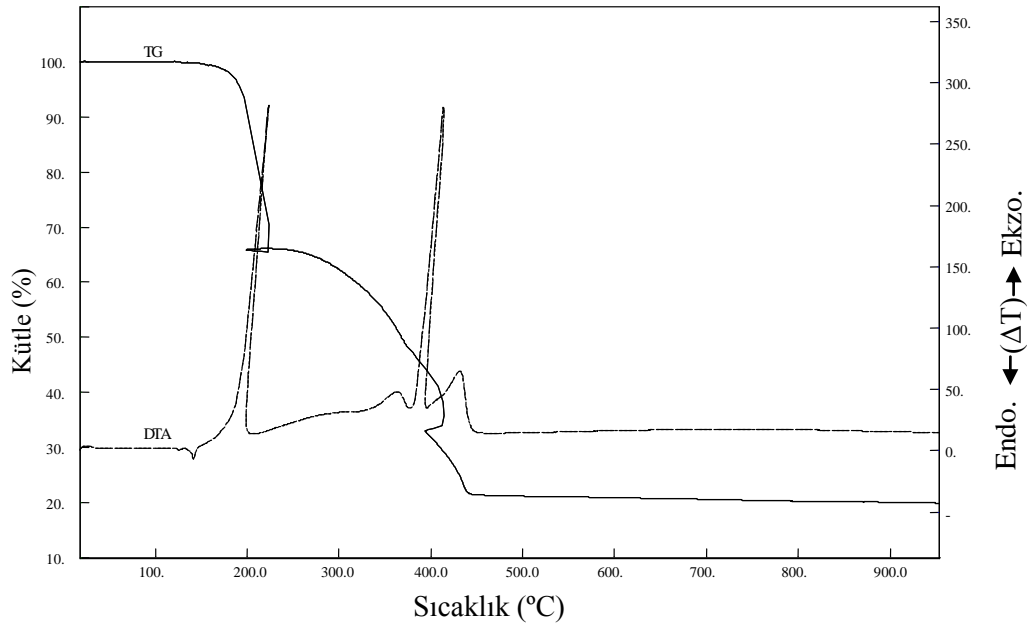
^b Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.



Şekil 4.8. H_2L^1 ligandının TG ve DTA eğrileri

H_2L^1 ligandı 164 °C’de bozunmaya başlar. 164-245 °C sıcaklık aralığında % 48,2’lik kütle kaybı, 245-449 °C sıcaklık aralığında % 20,1’lik kütle kaybı, 449-650 °C sıcaklık aralığında % 31,7’lik kütle kaybı H_2L^1 ligandının % 100’lük bozunmasına karşılık gelmektedir. 164 °C’de bir endotermik DTA piki, 176 °C, 210 °C, 225 °C ve 507 °C dört ekzotermik DTA piki gözlenmiştir. Bu da Şekil 4.1’de önerilen yapısını desteklemektedir.

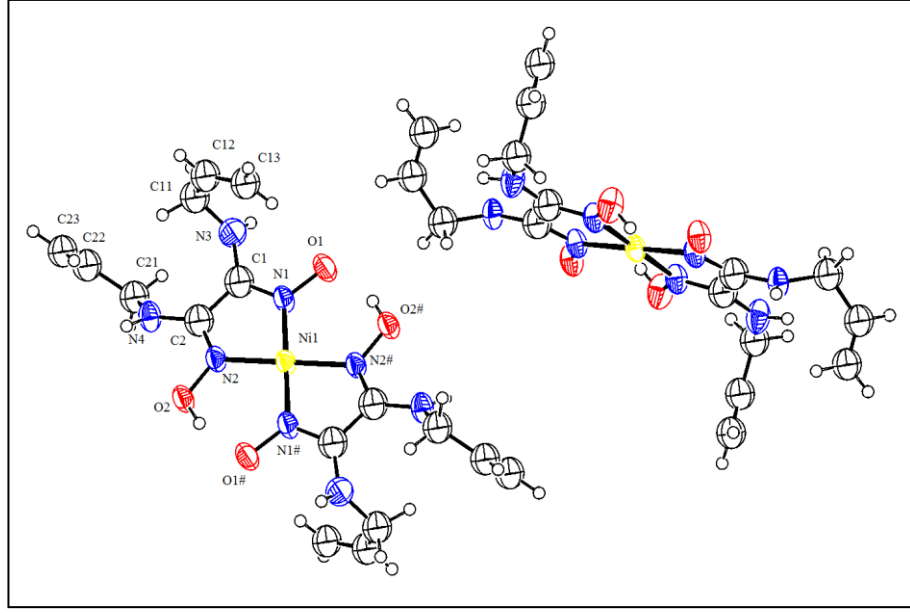
$[Ni(HL^1)_2]$ kompleksinin bozunması % 80,1 (hesap. % 83,5)’lik kütle kaybı ile 142-448 °C arasında gerçekleşmektedir. DTA eğrisinde 189 °C ve 385 °C’de şiddetli ekzotermik, 361 °C ve 426 °C’de küçük ekzotermik pikler görülmektedir (Şekil 4.9) Komplekste son ürün olarak NiO oluşur.



Şekil 4.9. $[Ni(HL^1)_2]$ kompleksinin TG ve DTA eğrileri

4.1.2.4. Kristal Yapısı

$[Ni(HL^1)_2]$ kompleksinin etil alkol çözeltisinden kristallendirilmesi sonucunda yapısı X-ışınları ile aydınlatılmış olup molekül yapısı Şekil 4.10’da görülmektedir. Çizelge 4.8’de komplekse ait kristalografik veriler ve Çizelge 4.9’da ise seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları listelenmiştir.



Şekil 4.10. [Ni(HL¹)] kompleksinin molekül yapısı

[Ni(HL¹)₂] molekülü sentrosimetriktir. Kompleksin birim hücresi kristalografik olarak bağımsız iki kompleks molekülü içerir ve her biri inversiyon merkezi çevresinde düzenlenmiştir. Nikel(II) iyonu kare-düzlem çevrede bulunur ve dört azot atomuna bağlıdır. Ni-N (oksim) bağ uzunlukları 1,867(3)-1,861(3) Å ve bağ açıları N1-Ni-N2 82,35 (14)° ve N1-Ni-N2# [97,65 (14)°, #: 1-x, 1-y, 2-z]'dir. Oksimik oksijen atomları dioksimlerin [(E,E)-Ni(LH)₂] tipi komplekslerinde bulunan O-H---O hidrojen bağlanmasına sahiptir [O1-O2# = 2,490(2) Å ve O3---O4# = 2,466(2) Å] (Yüksel ve ark. 2008).

Çizelge 4.8. [Ni(HL¹)₂] kompleksinin kristalografik verileri

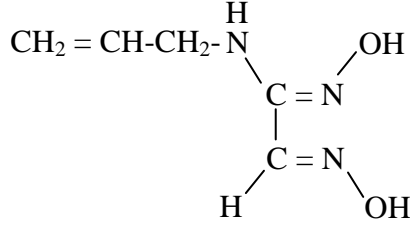
| [Ni(HL ¹) ₂] | |
|--|---|
| Kimyasal Formül | C ₁₆ H ₂₆ N ₈ NiO ₄ |
| Formül Kütlesi | 453,14 |
| T (K) | 293 |
| Kristal Sistemi | Triklinik |
| Uzay Grubu | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| <i>a</i> (Å) | 4,8532(2) |
| <i>b</i> (Å) | 13,3149(6) |
| <i>c</i> (Å) | 16,7402(7) |
| α (°) | 106,777(4) |
| β (°) | 90,167(4) |
| γ (°) | 95,162(4) |
| Birim Hücre Hacmi V (Å) ³ | 1031,03(8) |
| Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z) | 2 |
| Hesaplanan Yoğunluk D _x (g cm ⁻³) | 1,460 |
| Elektron sayısı F(000) | 476,0 |
| Çizgisel Soğurma Katsayısı μ (mm ⁻¹) | 0,981 |
| T _{min.} ; T _{mak.} | 0,654; 1,000 |
| h, k, l aralığı (°) | -6/6, -18/18, -23/23 |
| $\Theta_{\text{mak.}}$ (°) | 30,510 |
| Toplanan Yansıma Sayısı | 6277 |
| Parametre Sayısı | 177 |
| R ₁ [I>2 σ] | 0,1090 |
| wR ₂ | 0,3184 |
| S | 1,037 |

Çizelge 4.9. [Ni(HL¹)₂] kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

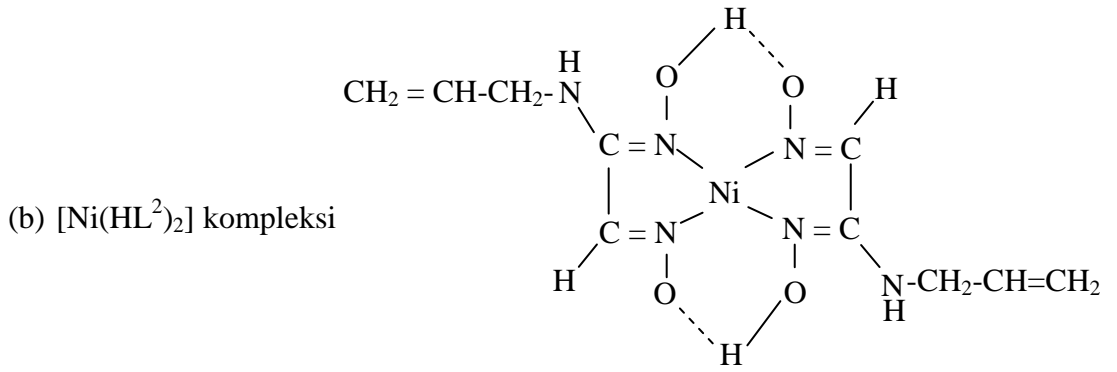
| Bağ Uzunlukları | | | |
|-----------------|------------|------------|------------|
| O1-N1 | 1,382 (4) | C1-N1 | 1,290 (5) |
| O2-N2 | 1,351 (4) | C2-N2 | 1,302 (5) |
| C1-N3 | 1,356 (5) | N3-C11 | 1,446 (6) |
| C2-N4 | 1,370 (5) | N4-C21 | 1,458 (5) |
| C1-C2 | 1,486 (5) | Ni-N1 | 1,867 (3) |
| | | Ni-N2 | 1,861 (3) |
| Bağ Açıları | | | |
| N1-Ni-N2 | 82,35 (14) | N1#-Ni-N2# | 97,65 (14) |

4.2. H_2L^2 Ligandı ve $[Ni(HL^2)_2]$ Kompleksi

4.2.1. Sentez



(a) H_2L^2 ligandı



(b) $[Ni(HL^2)_2]$ kompleksi

Şekil 4.11. (a) H_2L^2 ligandı (b) $[Ni(HL^2)_2]$ kompleksinin önerilen yapıları

Bölüm 3'te H_2L^2 ligandının ve onun nikel kompleksi $[Ni(HL^2)_2]$ 'nin sentezleri açıklanmıştır. Literatürde kaydına rastlanmayan bu ligandın ve nikel kompleksinin yapısı çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir.

H_2L^2 ligandının $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzu ile reaksiyonu sonucunda $[Ni(HL^2)_2]$ ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) nikel kompleksi sentezlenmiştir. Kompleksin metal:ligand oranı 1/2 dir.

Kompleks oluşumu sırasında çözeltinin pH'ı 5,4 olarak ölçülmüştür. Metal iyonlarının bu pH'larda *vic*-dioksimlerin azot atomlarıyla koordinasyona girdiği bilinmektedir. Ayrıca manyetik ölçüm sonucu diyamanyetik olduğu tespit edilen kompleks kırmızı renklidir. Bütün bu bilgiler kompleksin dsp^2 hibrit tipinde ve karadüzlem olduğunu göstermektedir (İrez ve Bekaroğlu 1983, Musluoğlu ve Bekaroğlu 1996, Güp 2001).

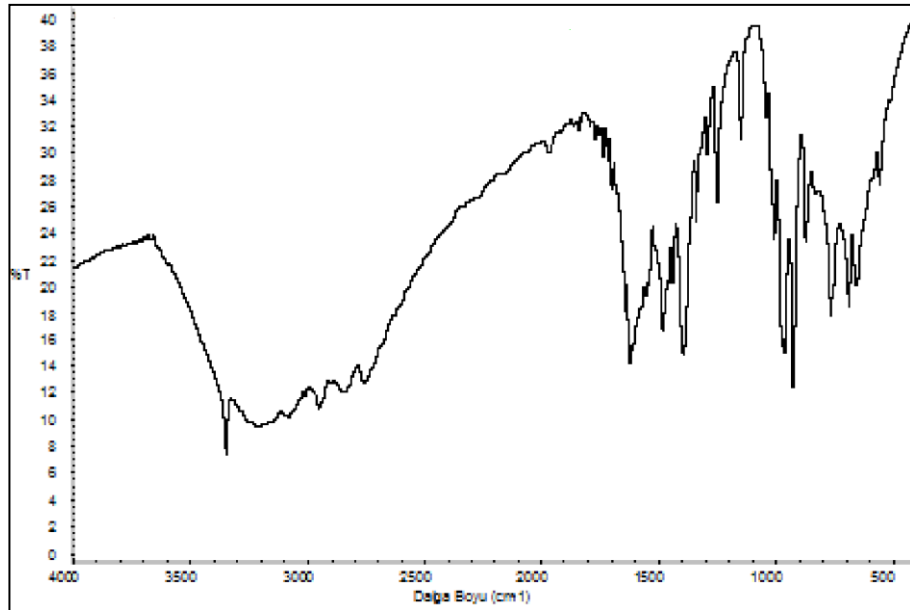
4.2.2. Spektroskopik Karakterizasyon

4.2.2.1. IR Spektroskopisi

H_2L^2 ligandı ve $[Ni(HL^2)_2]$ kompleksinin IR spektrum değerleri Çizelge 4.1’de ve IR spektrumları da sırasıyla Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de verilmiştir. IR spektrumları KBr diskleriyle alınmıştır.

Ligandın IR spektrumunda 3352 cm^{-1} de görülen pik $\nu(N-H)$ grubuna ait piktir. Aminogliksim ligandları için karakteristik pikler olan O-H, C=N ve N-O gerilme pikleri sırasıyla 3219 cm^{-1} , 1622 cm^{-1} ve 928 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Bu değerler literatürde *vic*-dioksimler için verilen değerlerle uyum içerisindedir. Bununla birlikte oksim grubuna bağlı aldehit H’nin, IR gerilme titreşimi 2903 cm^{-1} ’de gözlenmiştir (Demirhan ve ark. 2002, Sarıkavaklı ve İrez 2005, Kantekin ve ark. 2007, Kurtoğlu ve ark. 2008).

Ligandda bulunan allilik kısmının $=CH_2$, $-CH=$ ve $-CH_2-$ gruplarının allilaminin IR spektrum değerlerinden çok fazla değişiklik göstermemesi ve allil grubu ($-CH=CH_2$) için karakteristik olan 3011 ve 2957 cm^{-1} ’de ikili pikin gözlenmesi, bu grubun polimerleşmediğini ve ligandın monomer olduğunu gösterir (Erdik 1993, Herrebut ve ark 2003). Ayrıca, IR spektrumunda 1642 cm^{-1} ’de görülen $>C=C<$ pikinin varlığı da ligandın monomer olduğunu destekler (bkz. Çizelge 4.1).

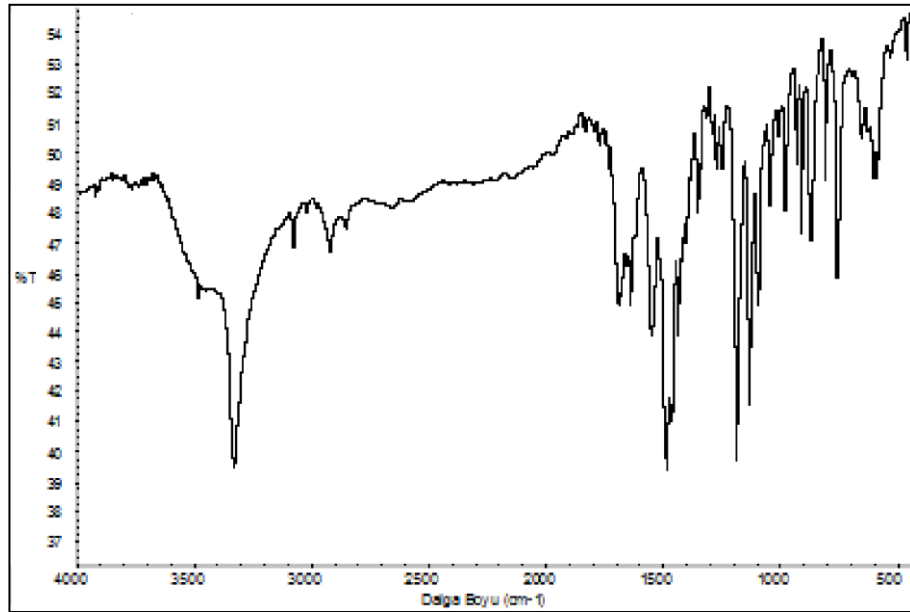


Şekil 4.12. H_2L^2 ligandının IR spektrumu

H_2L^2 ligandının IR spektrumunda 3219 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan OH gerilme titreşim piki, komplekste 3083 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ayrıca liganda gözlenmeyen ve komplekste 1691 cm^{-1} 'de gözlenen eğilme titreşimleri de hidrojen köprüsünün varlığını göstermektedir (Çukurovalı ve Taş 1998, Kurtoğlu ve Serin 2001, Güp 2006, Gümüş 2012).

H_2L^2 ligandının IR spektrumunda 1622 cm^{-1} 'de gözlenen azometin gruplarına ait $\nu(C=N)$ piklerinin komplekste 1551 cm^{-1} değerine kayması metalin oksim azotu üzerinde N,N' şelat oluşturduğunu göstermektedir (Özcan ve Mirzaoğlu 1998, Taş ve ark. 2004). Ayrıca liganda 928 cm^{-1} 'de gözlenen N-O gerilme titreşimi, kompleks de 910 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. N-O bağı üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasının N-O gerilme titreşiminde azalmaya neden olduğu söylenebilir (Karapınar 2005).

Ligandın allilik grubu için karakteristik olan $=CH_2$, $=CH$ ve $-CH_2-$ piklerinin komplekste 3019 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} ve 2852 cm^{-1} 'de aynen görülmesi allilik grubunun kompleksleşme sırasında polimerleşmediğini göstermektedir. Ayrıca, kompleksin IR spektrumunda 1642 cm^{-1} 'de görülen $>C=C<$ pikinin varlığı da kompleksin monomer olduğunu destekler (bkz. Çizelge 4.1).

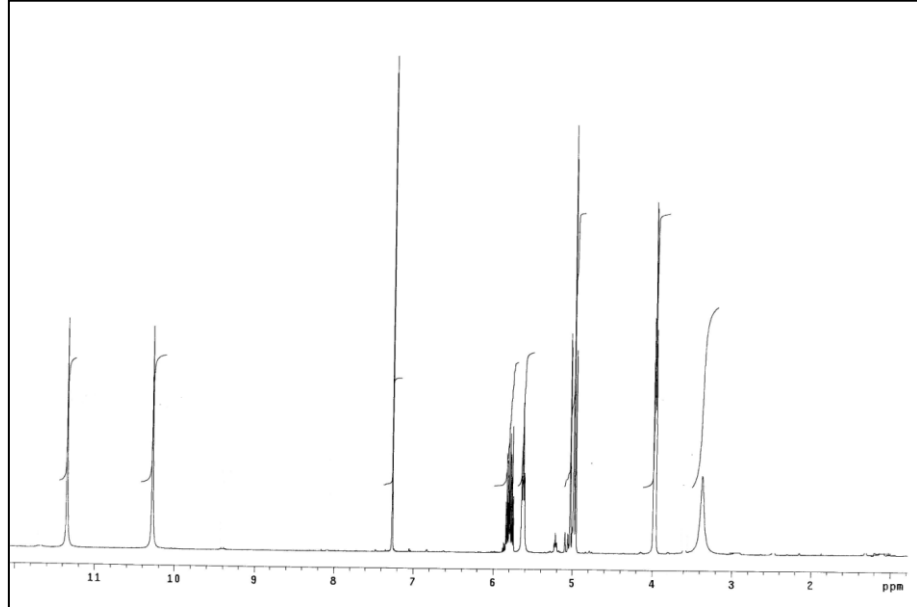


Şekil 4.13. $[Ni(HL^2)_2]$ kompleksinin IR spektrumu

4.2.2.2. NMR Spektroskopisi

H_2L^2 ligandı ve $[Ni(HL^2)_2]$ kompleksinin 1H -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de, ^{13}C -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de verilmiştir. H_2L^2 ligandının ve nikel kompleksinin NMR spektrumları DMSO- d_6 içerisinde alınmıştır.

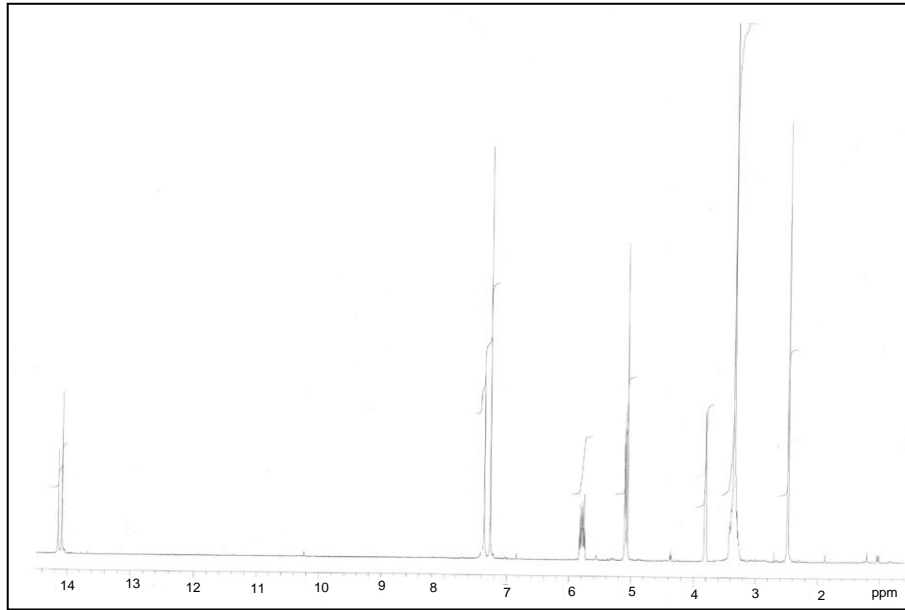
H_2L^2 ligandının 1H -NMR spektrum değerleri incelendiğinde, -OH protonları için birer singlet halinde 10,28 ppm (1H) ve 11,34 ppm (1H)’de bir kimyasal kayma değeri gözlenmiştir. Bunun yanında N-H protonunun kimyasal kayma değeri 5,63 ppm (1H)’de singlet olarak görülmüştür. Bu kimyasal değerler, D_2O çözeltisi ilavesiyle kaybolmaktadır. -OH protonlarında iki ayrı kimyasal kayma değerinin gözlenmesi, *anti*-formundaki oksim gruplarına farklı sübstitüentlerin bağlı olduğunu gösterir (Earnshaw 1968, Taş ve ark. 1998). Ligandın allilik kısmındaki -CH= protonları 5,75 ppm – 5,84 ppm’de multipler olarak, =CH₂ protonları 5,02 ppm ve 4,97 ppm’de dublet-dublet olarak ve -CH₂- protonları triplet olarak 3,97 ppm’de gözlenmiştir. Ayrıca HC=N- protonu 7,26 ppm’de singlet olarak gözlenmiştir. Bütün bu 1H -NMR spektrumları önerilen yapıyı desteklemektedir (Güp 2006) (bkz. Çizelge 4.3).



Şekil 4.14. H_2L^2 ligandının 1H -NMR spektrumu

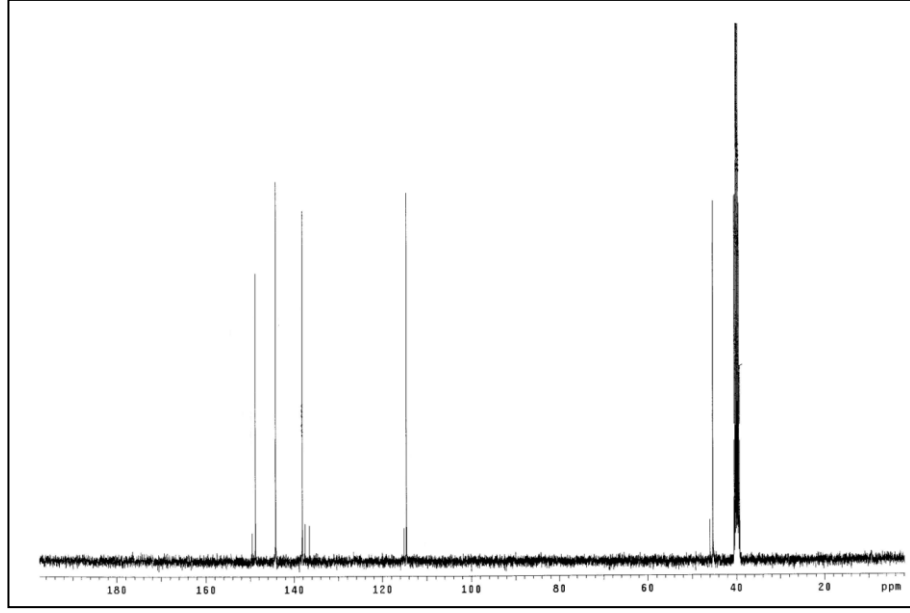
Kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, H_2L^2 ligandın da 10,28 ppm ve 11,34 ppm'de singlet olarak gözlenen OH pikleri kaybolup yerine 14,09 ppm ve 14,14 ppm'de singlet halinde iki pik gözlenmiş ve D_2O ilavesiyle bu pikler kaybolmuştur. Komplekste zayıf alanda ortaya çıkan bu pikler molekül içi hidrojen köprüsünün ($\text{O-H}\cdots\text{O}$) oluştuğunu göstermektedir (Ahsen ve ark. 1987, Taş ve ark. 1998). Ayrıca D_2O ilavesiyle kaybolan diğer bir pik olan N-H proton piki 5,06 ppm (2H)'de singlet şeklinde gözlenmiştir.

H_2L^2 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda allil grubundaki; $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{}$ ve $=\text{CH}_2$ pikleri sırasıyla 3,97 ppm'de triplet, 5,75 ppm – 5,84 ppm'de multipler ve 4,97 ppm ve 5,02 ppm'de dublet-dublet olarak gözlenmiştir. Bu pikler nikel kompleksinde 4,66 ppm, 5,78 ppm ve 5,10 ppm'de gözlenmiştir. Piklerin değerlerinde değişiklik olmaması allilik grubunun koordinasyona girmediğini, kompleksleşmede Ni^{2+} 'nin oksim azotu üzerindeki N,N' üzerinden şelat oluşturduğunu göstermektedir (Özcan ve Mirzaoğlu 1998, Taş ve ark. 2004).



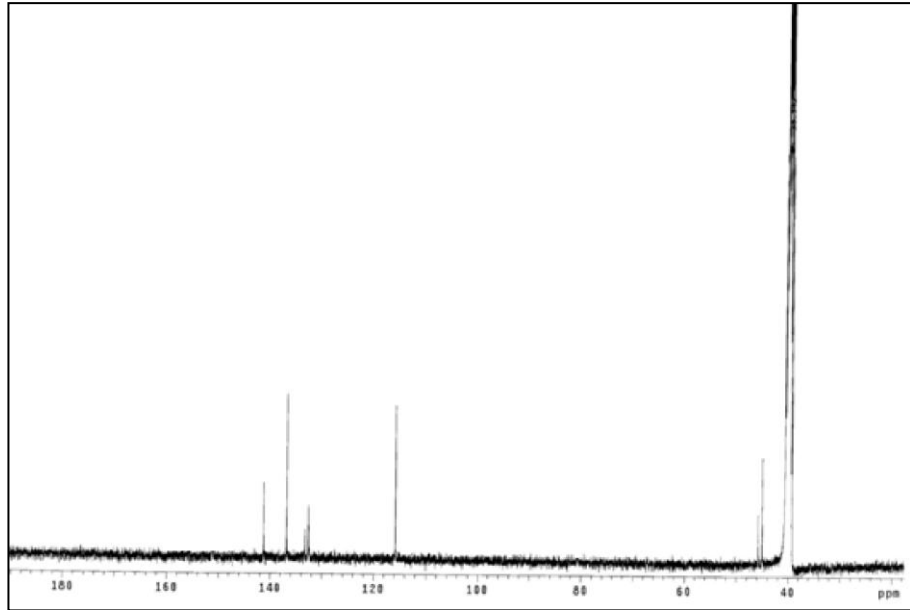
Şekil 4.15. $[\text{Ni}(\text{HL}^2)_2]$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

H_2L^2 ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 144,20 ppm ve 148,77 ppm'de gözlenen pikler $\text{C}=\text{N}$ gruplarına aittir. Sırasıyla 138,15 ppm, 114,58 ppm ve 45,30 ppm'de gözlenen allilik grubuna ait $-\text{CH}=\text{}$, $=\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_2-$ pikleridir. Bu da yapının şekil 4.11 (a)'da önerildiği gibi olduğunu desteklemektedir (Erdik 1993) (bkz. Çizelge 4.5).



Şekil 4.16. H_2L^2 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

Ligandın ^{13}C -NMR spektrumunda 144,20 ppm ve 148,77 ppm'de gözlenen C=N grubuna ait pikler, nikel kompleksinde 132,56 ppm ve 141,21 ppm'de gözlenmiştir. Değerin nikel kompleksinde değişmesi Ni^{2+} iyonunun oksim azotu üzerindeki N,N' üzerinden bağlandığını göstermektedir (Park ve ark. 1998). H_2L^2 ligandının allil yani =CH₂, -CH= ve -CH₂- grupları değerlerinde kompleks oluşumundan sonra çok fazla değişiklik meydana gelmemiştir. Bu da allilik grubunun kompleks oluşumunda bir etkinliğinin olmadığını göstermektedir (Erdik 1993).



Şekil 4.17. $[Ni(HL^2)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

4.2.2.3. Termik Özellikleri

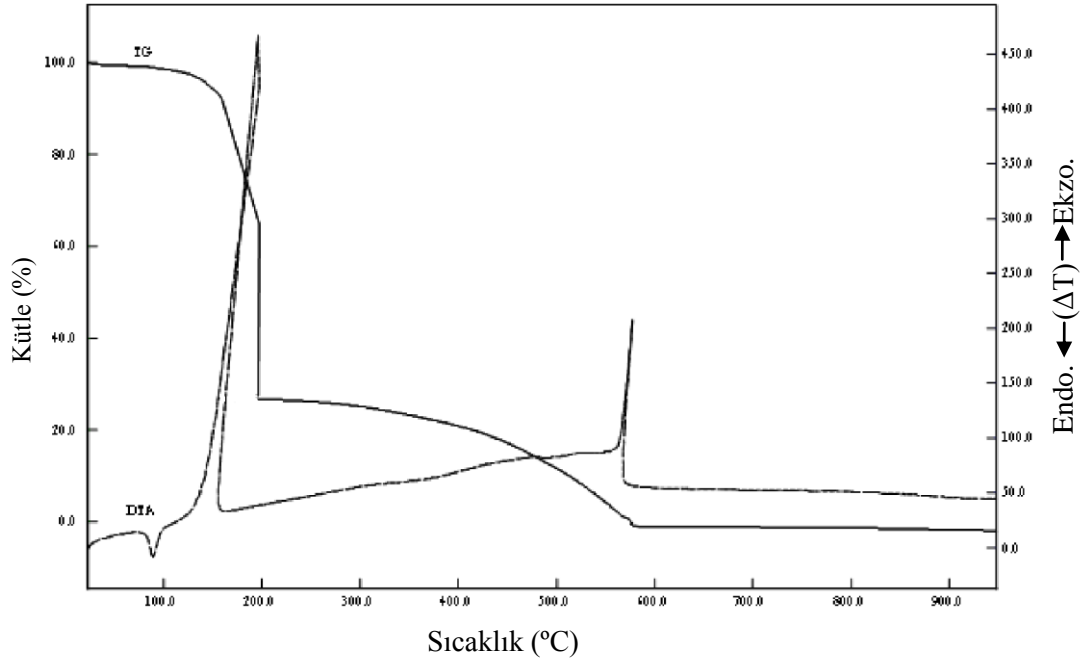
H_2L^2 ligandı ve $[Ni(HL^2)_2]$ kompleksinin termik analiz verileri Çizelge 4.10’da ve TG ve DTA eğrileri ise sırasıyla Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da görülmektedir.

Çizelge 4.10. H_2L^2 ligandı ve $[Ni(HL^2)_2]$ kompleksinin termik analiz verileri

| Bileşik | Sıcaklık aralığı (°C) | DTA _{mak} (°C) ^a | Kütle Kaybı (%) | Toplam Kütle Kaybı (%) ^b | Kalan madde |
|----------------|-----------------------|--------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|-------------|
| H_2L^2 | — | 92 (+) | — | — | — |
| | 117 – 158 | 146 (-) | 28,8 | — | — |
| | 158 – 579 | 565 (-) | 71,2 | 100 (100) | — |
| $[Ni(HL^2)_2]$ | — | 227 (-) | — | — | — |
| | 235 – 381 | 276 (-) | 46,5 | — | — |
| | 381 – 944 | 438 (-) | 32,8 | 79,3 (78,2) | NiO |

^a (+) ve (-) Endotermik ve ekzotermik basamakları gösterir.

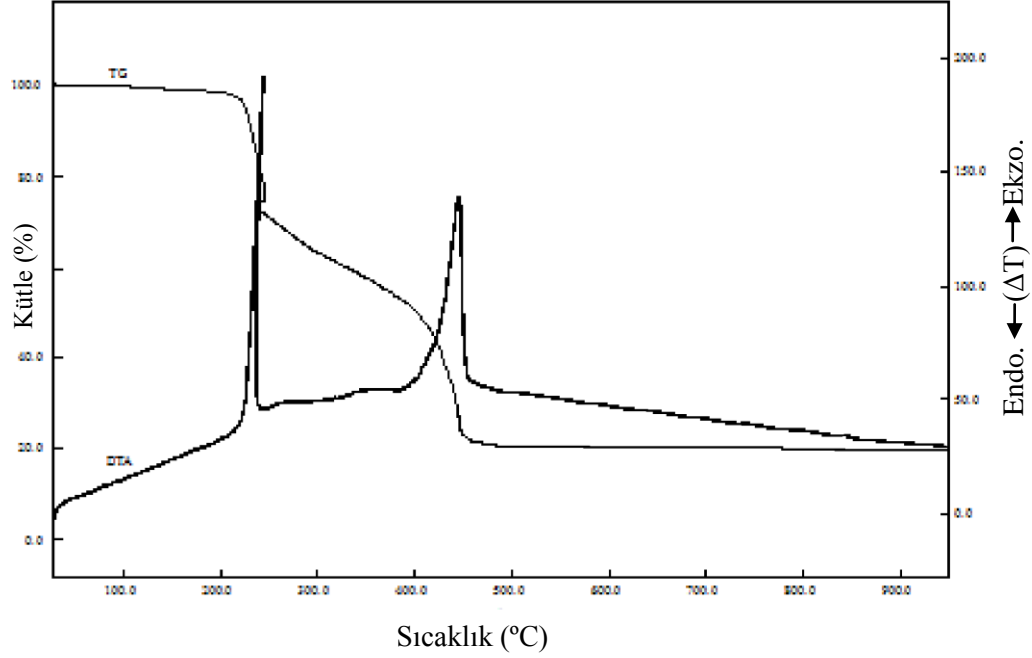
^b Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.



Şekil 4.18. H_2L^2 ligandının TG ve DTA eğrileri

H_2L^2 ligandı 145 °C’de bozunmaya başlar. 117-158 °C sıcaklık aralığında % 28,8’lik kütle kaybı, 158-579 °C sıcaklık aralığında % 71,2’lik kütle kaybı H_2L^2 ligandının

% 100'lük bozunmasına karşılık gelmektedir. 92 °C'de bir endotermik DTA piki, 146 °C ve 565 °C iki ekzotermik DTA piki gözlenmiştir. Bu da ligandın Şekil 4.11'de önerilen yapısını desteklemektedir.

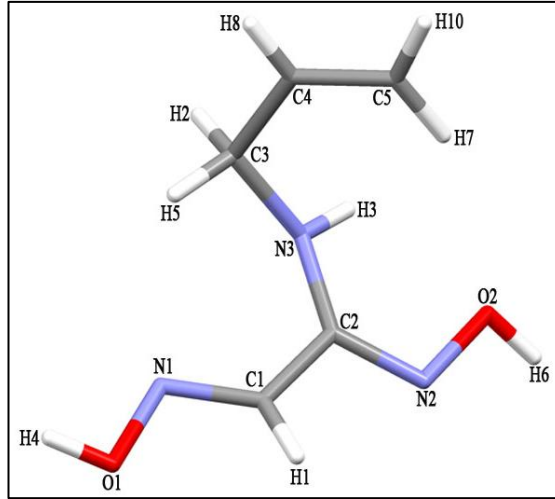


Şekil 4.19. [Ni(HL²)₂] kompleksinin TG ve DTA eğrileri

[Ni(HL²)₂] kompleksinin bozunması % 79,3 (hesap. % 78,2)'lik kütle kaybı ile 235-494 °C arasında gerçekleşmektedir. DTA eğrisinde 227 °C ve 438 °C'de şiddetli ekzotermik, 276 °C'de küçük ekzotermik pikler görülmektedir (Şekil 4.19). Komplekste son ürün olarak NiO oluşur.

4.2.2.4. Kristal Yapısı

H₂L² ligandının etil alkol çözeltisinden kristallendirilmesi sonucunda yapısı X-ışınları ile aydınlatılmış olup molekül yapısı Şekil 4.20'de görülmektedir. Çizelge 4.11'de komplekse ait kristalografik veriler ve Çizelge 4.12'de ise seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları listelenmiştir.



Şekil 4.20. H₂L² ligandının molekül yapısı

Çizelge 4.11. H₂L² ligandının kristalografik verileri

| H ₂ L ² | |
|--|---|
| Kimyasal Formül | C ₅ H ₉ N ₃ O ₂ |
| Formül Kütlesi | 143,15 |
| T (K) | 293 |
| Kristal Sistemi | Monoklinik |
| Uzay Grubu | P2 ₁ /c |
| <i>a</i> (Å) | 11.0699 (13) |
| <i>b</i> (Å) | 4.2943 (3) |
| <i>c</i> (Å) | 14.7438 (18) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 91.165(10) |
| γ (°) | 90 |
| Birim Hücre Hacmi <i>V</i> (Å) ³ | 700,74(13) |
| Birim Hücredeki Molekül Sayısı (<i>Z</i>) | 4 |
| Hesaplanan Yoğunluk <i>D_x</i> (g cm ⁻³) | 1,357 |
| Elektron sayısı <i>F</i> (000) | 304,0 |
| <i>h, k, l</i> aralığı (°) | -13/13, -5/5, -18/18 |
| Toplanan yansıma sayısı | 6394 |
| <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) | 1124 |
| Θ _{min.} ; Θ _{mak.} aralığı (°) | 1,8-26,5 |
| Δρ _{min.} ; Δρ _{mak.} (e/Å ³) | -0,12-0,15 |
| R[F ² > 2σ(F ²)] | 0,035 |
| wR (F ²) | 0,093 |
| <i>S</i> | 1,02 |

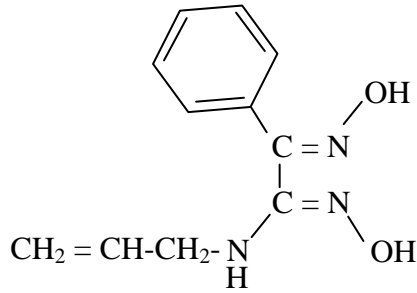
Çizelge 4.12. H_2L^2 ligandının seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

| Bağ Uzunlukları | | | |
|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| C1—N1 | 1.2568 (17) | C4—C5 | 1.288 (3) |
| C1—C2 | 1.450 (2) | C4—H8 | 0.88 (2) |
| C1—H1 | 0.927 (16) | C5—H7 | 1.00 (2) |
| C2—N2 | 1.2873 (16) | C5—H10 | 0.94 (3) |
| C2—N3 | 1.3463 (18) | N1—O1 | 1.3872 (15) |
| C3—N3 | 1.4427 (19) | N2—O2 | 1.3972 (14) |
| C3—C4 | 1.478 (3) | N3—H3 | 0.804 (17) |
| C3—H2 | 0.92 (2) | O1—H4 | 0.85 (2) |
| C3—H5 | 1.007 (19) | O2—H6 | 0.83 (2) |
| N1—C1—C2 | 122.35 (12) | C5—C4—H8 | 119.0 (14) |
| N1—C1—H1 | 120.5 (9) | C3—C4—H8 | 114.6 (14) |
| C2—C1—H1 | 117.1 (9) | C4—C5—H7 | 119.2 (14) |
| Bağ Açılı | | | |
| N3—H3...O2 | 111.6 (14) | O2—H6...N2 ⁱⁱ | 176.1 (18) |
| O1—H4...N1 ⁱ | 166 (2) | | |

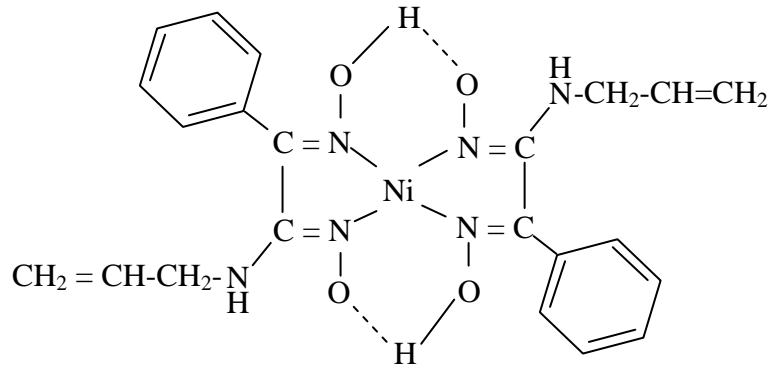
Simetri kodları: (i) $-x, y+1/2, -z+3/2$; (ii) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$.

4.3. H_2L^3 Ligandı ve $[Ni(HL^3)_2]$ Kompleksi

4.3.1. Sentez



(b) $[Ni(HL^3)_2]$ kompleksi



Bölüm 3'te H_2L^3 ligandının ve onun nikel kompleksi $[Ni(HL^3)_2]$ 'nin sentezleri açıklanmıştır. Literatürde kaydına rastlanmayan bu ligandın ve nikel kompleksinin yapısı çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir.

H_2L^3 ligandının $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzu ile reaksiyonu sonucunda $[Ni(HL^3)_2]$ ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) nikel kompleksi sentezlenmiştir. Kompleksin metal:ligand oranı 1/2 dir.

Kompleks oluşumu sırasında çözeltinin pH'ı 5,2 olarak ölçülmüştür. Metal iyonlarının bu pH'larda *vic*-dioksimlerin azot atomlarıyla koordinasyona girdiği bilinmektedir. Ayrıca manyetik ölçüm sonucu diyamanyetik olduğu tespit edilen kompleks kırmızı renklidir. Bütün bu bilgiler kompleksin dsp^2 hibrit tipinde ve karadüzlem olduğunu göstermektedir (İrez ve Bekaroğlu 1983, Musluoğlu ve Bekaroğlu 1996, Güp 2001).

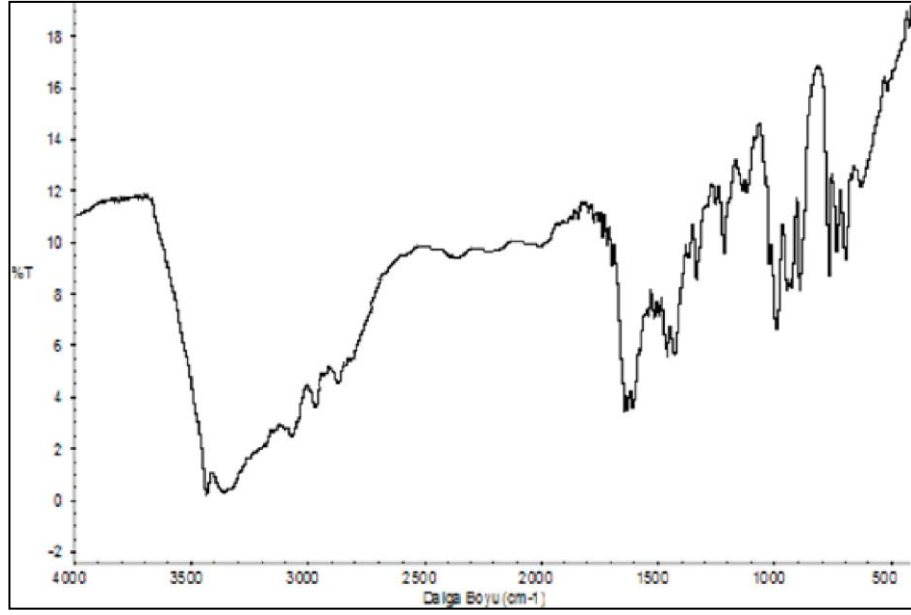
4.3.2. Spektroskopik Karakterizasyon

4.3.2.1. IR Spektroskopisi

H_2L^3 ligandı ve $[Ni(HL^3)_2]$ kompleksinin IR spektrum değerleri Çizelge 4.1.'de ve IR spektrumları da sırasıyla Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de verilmiştir. IR spektrumları KBr diskleriyle alınmıştır.

Ligandın IR spektrumunda 3453 cm^{-1} de görülen pik $\nu(N-H)$ grubuna ait piktir. Aminogliksim ligandları için karakteristik pikler olan O-H, C=N ve N-O gerilme pikleri sırasıyla 3305 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} ve 990 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu değerler literatürde *vic*-dioksimler için verilen değerlerle uyum içerisindedir. Ayrıca ligandın yapısında bulunan aromatik CH'lara ait pik 3064 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (Demirhan ve ark. 2002, Sarıkavaklı ve İrez 2005, Kantekin ve ark. 2007, Kurtoğlu ve ark. 2008) (bkz. Çizelge 4.1).

Ligantta bulunan allilik kısmının $=CH_2$, $-CH=$ ve $-CH_2-$ gruplarının allilaminin IR spektrum değerlerinden çok fazla değişiklik göstermemesi ve allil grubu ($-CH=CH_2$) için karakteristik olan 3023 ve 2933 cm^{-1} 'de ikili pikin gözlenmesi, bu grubun polimerleşmediğini ve ligandın monomer olduğunu gösterir (Erdik 1993, Herrebout ve ark 2003). Ayrıca, IR spektrumunda 1638 cm^{-1} 'de görülen $>C=C<$ pikinin varlığı da ligandın monomer olduğunu destekler (bkz. Çizelge 4.1).



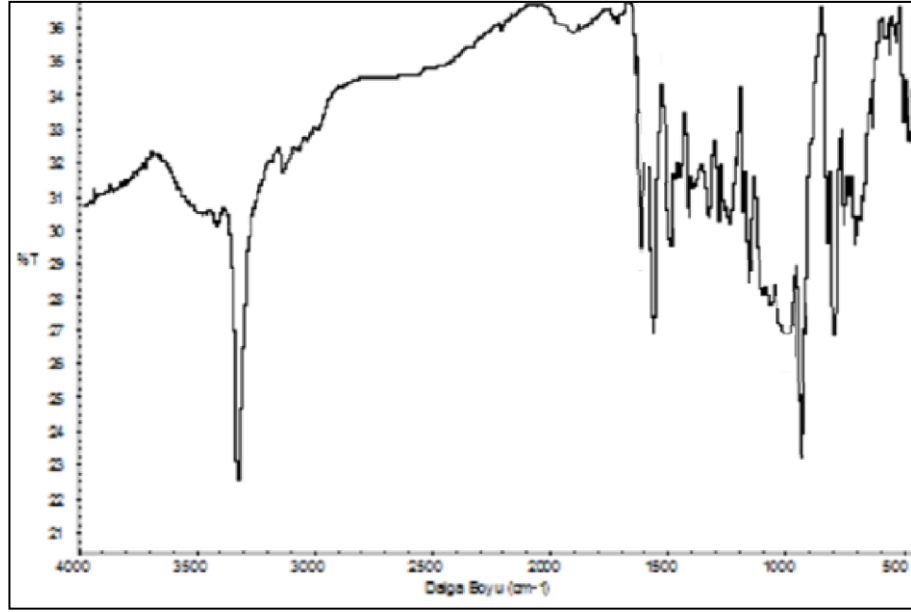
Şekil 4.22. H₂L³ ligandının IR spektrumu

H₂L³ ligandının IR spektrumunda 3305 cm⁻¹'de gözlenen yayvan OH gerilme titreşim piki, komplekste 3312 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Ayrıca liganda gözlenmeyen ve komplekste 1742 cm⁻¹'de gözlenen eğilme titreşimleri de hidrojen köprüsünün varlığını göstermektedir (Çukurovalı ve Taş 1998, Kurtoğlu ve Serin 2001, Güp 2006, Gümüş 2012).

H₂L³ ligandının IR spektrumunda 1605 cm⁻¹'de gözlenen azometin gruplarına ait $\nu(\text{C}=\text{N})$ piklerinin komplekste 1598 cm⁻¹ değerine kayması metalin oksim azotu üzerinde N,N' şelat oluşturduğunu göstermektedir (Özcan ve Mirzaoğlu 1998, Taş ve ark. 2004). Ayrıca liganda 990 cm⁻¹'de gözlenen N-O gerilme titreşimi, kompleks de 955 cm⁻¹'de gözlenmiştir. N-O bağı üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasının N-O gerilme titreşiminde azalmaya neden olduğu söylenebilir (Karapınar 2005).

Kompleksteki aromatik CH'lara ait pik 3105 cm⁻¹'de gözlenmektedir (Demirhan ve ark. 2002, Sarıkavaklı ve İrez 2005, Kantekin ve ark. 2007).

Ligandın allilik grubu için karakteristik olan =CH₂, =CH ve -CH₂- piklerinin komplekste 3031 cm⁻¹, 2972 cm⁻¹ ve 2918 cm⁻¹'de aynen görülmesi allilik grubunun kompleksleşme sırasında polimerleşmediğini göstermektedir. Ayrıca, kompleksin IR spektrumunda 1641 cm⁻¹'de görülen >C=C< pikinin varlığı da kompleksin monomer olduğunu destekler (bkz. Çizelge 4.1).

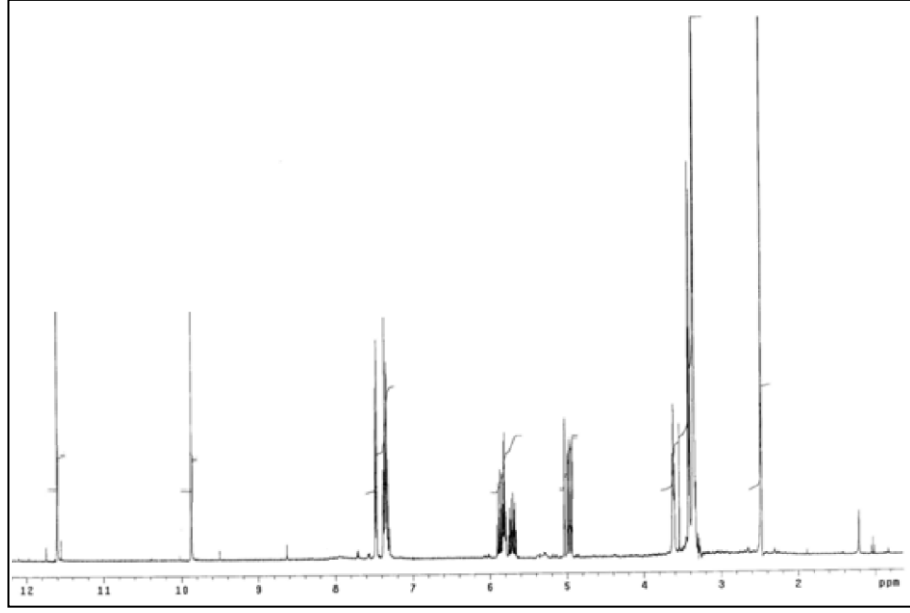


Şekil 4.23. [Ni(HL³)₂] kompleksinin IR spektrumu

4.3.2.2. NMR Spektroskopisi

H₂L³ ligandı ve [Ni(HL³)₂] kompleksinin ¹H-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’de, ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de verilmiştir. H₂L³ ligandının ve nikel kompleksinin NMR spektrumları DMSO-d₆ içerisinde alınmıştır.

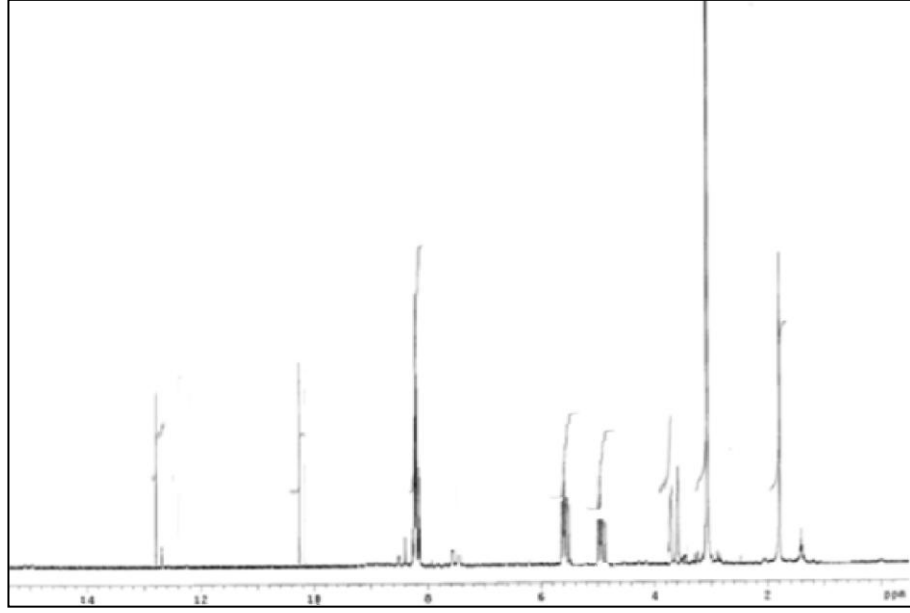
H₂L³ ligandının ¹H-NMR spektrum değerleri incelendiğinde, -OH protonları için birer singlet halinde 9,87 ppm (1H) ve 11,60 ppm (1H)’de bir kimyasal kayma değeri gözlenmiştir. Bunun yanında N-H protonunun kimyasal kayma değeri 5,81 ppm (1H)’de singlet olarak görülmüştür. Bu kimyasal değerler, D₂O çözeltisi ilavesiyle kaybolmaktadır. -OH protonlarında iki ayrı kimyasal kayma değerinin gözlenmesi, *anti*-formundaki oksim gruplarına farklı süstitüentlerin bağlı olduğunu gösterir (Earnshaw 1968, Taş ve ark. 1998). Ligandın allilik kısmındaki -CH= protonları 5,67 ppm – 5,91 ppm’de multipler olarak, =CH₂ protonları 5,27 ppm ve 5,38 ppm’de dublet-dublet olarak ve -CH₂- protonları triplet olarak 3,60 ppm’de gözlenmiştir. Ayrıca aromatik C-H’ a ait pikler 7,32 ppm- 7,49 ppm’de multipler olarak görülmektedir. Bütün bu ¹H-NMR spektrumları önerilen yapıyı desteklemektedir (Güp 2006).



Şekil 4.24. H₂L³ ligandının ¹H-NMR spektrumu

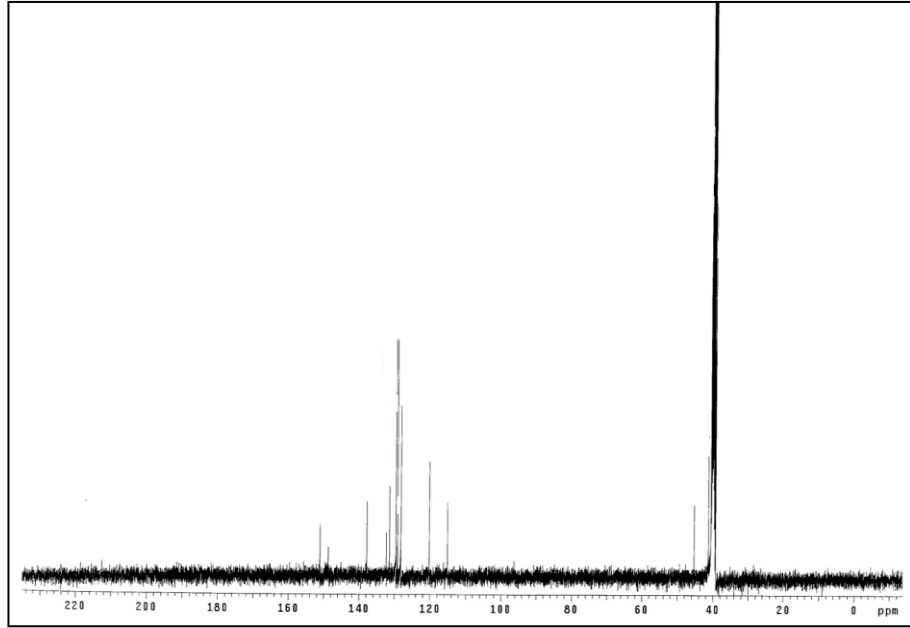
Kompleksin ¹H-NMR spektrumunda, H₂L³ ligandın da 9,87 ppm ve 11,60 ppm'de singlet olarak gözlenen OH pikleri kaybolup yerine 10,34 ppm ve 12,83 ppm'de singlet halinde iki pik gözlenmiş ve D₂O ilavesiyle bu pikler kaybolmuştur. Komplekste zayıf alanda ortaya çıkan bu pikler molekül içi hidrojen köprüsünün (O-H...O) oluştuğunu göstermektedir (Ahsen ve ark. 1987, Taş ve ark. 1998). Ayrıca D₂O ilavesiyle kaybolan diğer bir pik olan N-H proton piki 5,64 ppm (2H)'de singlet şeklinde gözlenmiştir.

H₂L³ ligandının ¹H-NMR spektrumunda allil grubundaki; -CH₂-, -CH= ve =CH₂ pikleri sırasıyla 3,60 ppm'de triplet, 5,67 ppm – 5,91 ppm'de multipler ve 5,27 ppm ve 5,38 ppm'de dublet-dublet olarak gözlenmiştir. Bu pikler nikel kompleksinde 3,66 ppm, 5,82 ppm ve 5,08 ppm'de gözlenmişlerdir. Piklerin değerlerinde değişiklik olmaması allilik grubunun koordinasyona girmediğini, kompleksleşmede Ni²⁺'nin oksim azotu üzerindeki N,N' üzerinden şelat oluşturduğunu göstermektedir (Özcan ve Mirzaoğlu 1998, Taş ve ark. 2004). Ayrıca aromatik C-H'a ait pikler 8,12 ppm- 8,26 ppm'de multipler olarak görülmektedir.



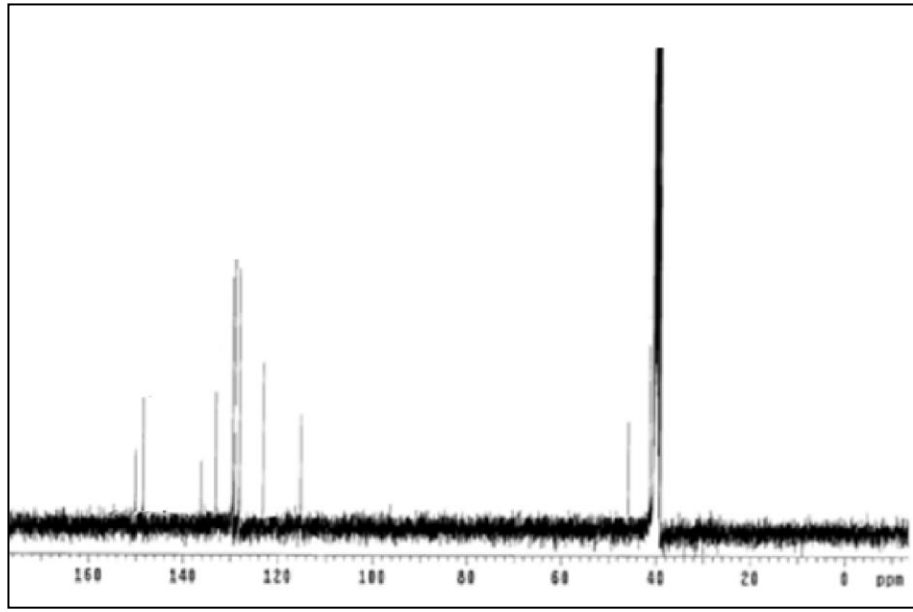
Şekil 4.25. $[\text{Ni}(\text{HL}^3)_2]$ kompleksinin ^1H -NMR Spektrumu

H_2L^3 ligandının ^{13}C -NMR spektrumunda 148,24 ppm ve 151,09 ppm'de gözlenen pikler C=N gruplarına aittir. Sırasıyla 137,80 ppm, 115,07 ppm ve 45,34 ppm'de gözlenen allilik grubuna ait $-\text{CH}=\text{}$, $=\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_2-$ pikleridir. Ayrıca aromatik karbonlara ait pikler 120,24 ppm- 132,27 ppm arasında gözlenmektedir. Bu da yapının şekil 4.21 (a)'da önerildiği gibi olduğunu desteklemektedir (Erdik 1993) (bkz. Çizelge 4.5).



Şekil 4.26. H_2L^3 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

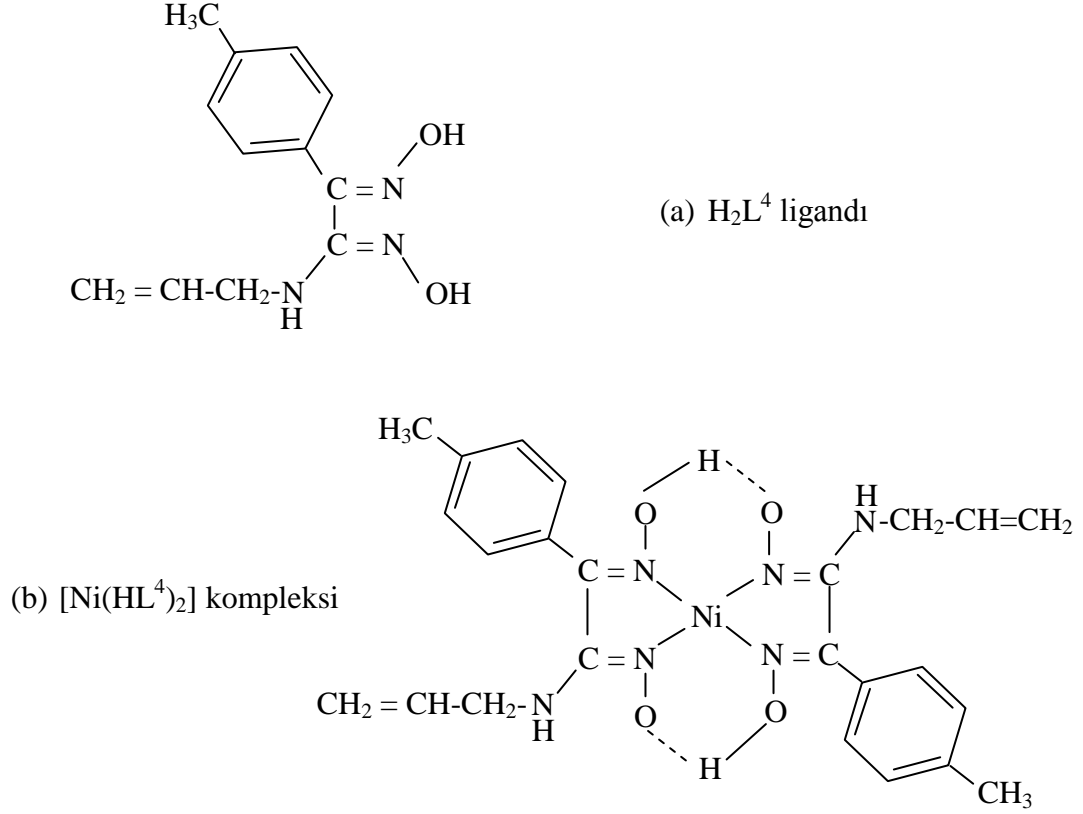
Ligandın ^{13}C -NMR spektrumunda 148,24 ppm ve 151,09 ppm'de gözlenen C=N grubuna ait pikler, nikel kompleksinde 148,54 ppm ve 150,86 ppm'de gözlenmiştir. Değerin nikel kompleksinde değişmesi Ni^{2+} iyonunun oksim azotu üzerindeki N,N' üzerinden bağlandığını göstermektedir (Park ve ark. 1998). Kompleksin aromatik karbonlarına ait pikler 123,96 ppm-144,58 ppm arasında gözlenmektedir. H_2L^3 ligandının =CH₂, -CH= ve -CH₂- gruplarının değerlerinde kompleks oluşumu sonrasında değişiklik olmaması allilik grubunun kompleksleşmede bir etkinliğinin olmadığını göstermektedir (Erdik 1993).



Şekil 4.27. $[\text{Ni}(\text{HL}^3)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

4.4. H₂L⁴ Ligandı ve [Ni(HL⁴)₂] Kompleksi

4.4.1. Sentez



Şekil 4.28. (a) H₂L⁴ ligandı (b) [Ni(HL⁴)₂] kompleksinin önerilen yapıları

Bölüm 3'te H₂L⁴ ligandının ve onun nikel kompleksi [Ni(HL⁴)₂]'nin sentezleri açıklanmıştır. Literatürde kaydına rastlanmayan bu ligandın ve nikel kompleksinin yapısı çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir.

H₂L⁴ ligandının NiCl₂.6H₂O metal tuzu ile reaksiyonu sonucunda [Ni(HL⁴)₂] ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) nikel kompleksi sentezlenmiştir. Kompleksin metal:ligand oranı 1/2 dir.

Kompleks oluşumu sırasında çözeltinin pH'ı 5,4 olarak ölçülmüştür. Metal iyonlarının bu pH'larda *vic*-dioksimlerin azot atomlarıyla koordinasyona girdiği bilinmektedir. Ayrıca manyetik ölçüm sonucu diyamanyetik olduğu tespit edilen kompleks kırmızı renklidir. Bütün bu bilgiler kompleksin dsp² hibrit tipinde ve karadüzlem olduğunu göstermektedir (İrez ve Bekaroğlu, 1983, Musluoğlu ve Bekaroğlu 1996, Güp 2001).

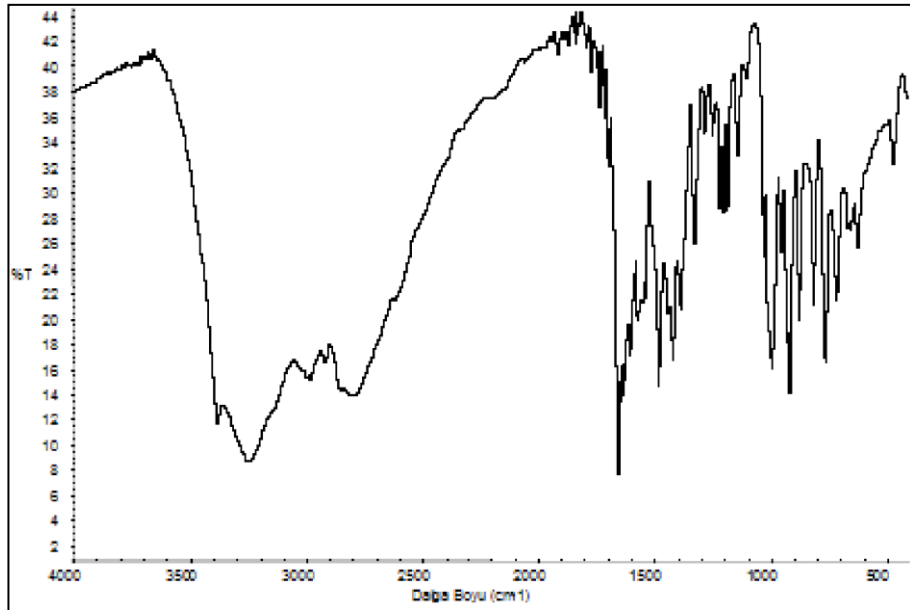
4.4.2. Spektroskopik Karakterizasyon

4.4.2.1. IR Spektroskopisi

H_2L^4 ligandı ve $[Ni(HL^4)_2]$ kompleksinin IR spektrum değerleri Çizelge 4.1.'de ve IR spektrumları da sırasıyla Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da verilmiştir. IR spektrumları KBr diskleriyle alınmıştır.

Ligandın IR spektrumunda 3387 cm^{-1} de görülen pik $\nu(N-H)$ grubuna ait piktir. Aminogliksim ligandları için karakteristik pikler olan O-H, C=N ve N-O gerilme pikleri sırasıyla 3250 cm^{-1} , 1659 cm^{-1} ve 923 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu değerler literatürde *vic*-dioksimler için verilen değerlerle uyum içerisindedir. Ayrıca ligandın yapısında bulunan aromatik CH'lara ait pik 3044 cm^{-1} 'de ve benzen grubuna bağlı $-CH_3$ grubu 2808 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (Demirhan ve ark. 2002, Sarıkavaklı ve İrez 2005, Kantekin ve ark. 2007, Kurtoğlu ve ark. 2008) (bkz. Çizelge 4.1).

Ligandda bulunan allilik kısmının $=CH_2$, $-CH=$ ve $-CH_2-$ gruplarının allilaminin IR spektrum değerlerinden çok fazla değişiklik göstermemesi ve allil grubu ($-CH=CH_2$) için karakteristik olan 2990 ve 2917 cm^{-1} 'de ikili pikin gözlenmesi, bu grubun polimerleşmediğini ve ligandın monomer olduğunu gösterir (Erdik 1993, Herrebut ve ark 2003). Ayrıca, IR spektrumunda 1641 cm^{-1} 'de görülen $>C=C<$ pikinin varlığı da ligandın monomer olduğunu destekler (bkz. Çizelge 4.1).

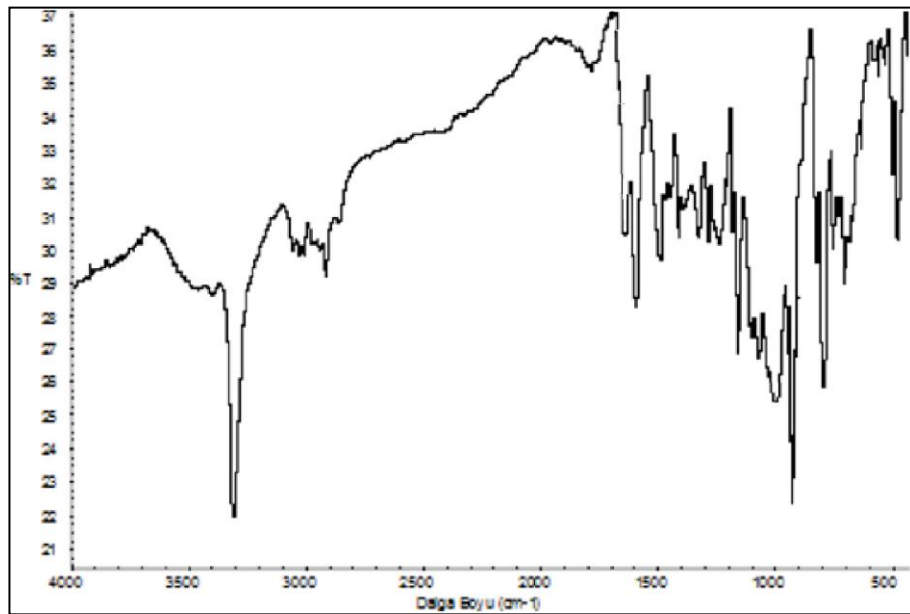


Şekil 4.29. H_2L^4 ligandının IR spektrumu

H_2L^4 ligandının IR spektrumunda 3250 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan OH gerilme titreşim piki, komplekste 3064 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ayrıca liganda gözlenmeyen ve komplekste 1784 cm^{-1} 'de gözlenen eğilme titreşimleri de hidrojen köprüsünün varlığını göstermektedir (Çukurovalı ve Taş 1998, Kurtoğlu ve Serin 2001, Güp 2006, Gümüş 2012).

H_2L^4 ligandının IR spektrumunda 1659 cm^{-1} 'de gözlenen azometin gruplarına ait $\nu(C=N)$ piklerinin komplekste 1597 cm^{-1} değerine kayması metalin oksim azotu üzerinde N,N' şelat oluşturduğunu göstermektedir (Özcan ve Mirzaoğlu 1998, Taş ve ark. 2004). Ayrıca liganda 923 cm^{-1} 'de gözlenen N-O gerilme titreşimi, kompleks de 914 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. N-O bağı üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasının N-O gerilme titreşiminde azalmaya neden olduğu söylenebilir (Karapınar 2005).

Kompleksteki aromatik CH'lara ait pik 3032 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (Demirhan ve ark. 2002, Sarıkavaklı ve İrez 2005, Kantekin ve ark. 2007). Ligandın allilik grubu için karakteristik olan $=CH_2$, $=CH$ ve $-CH_2-$ piklerinin komplekste 2970 cm^{-1} , 2919 cm^{-1} ve 2860 cm^{-1} 'de aynen görülmesi allilik grubunun kompleksleşme sırasında polimerleşmediğini göstermektedir. Ayrıca, kompleksin IR spektrumunda 1642 cm^{-1} 'de görülen $>C=C<$ pikinin varlığı da kompleksin monomer olduğunu destekler (bkz. Çizelge 4.1).



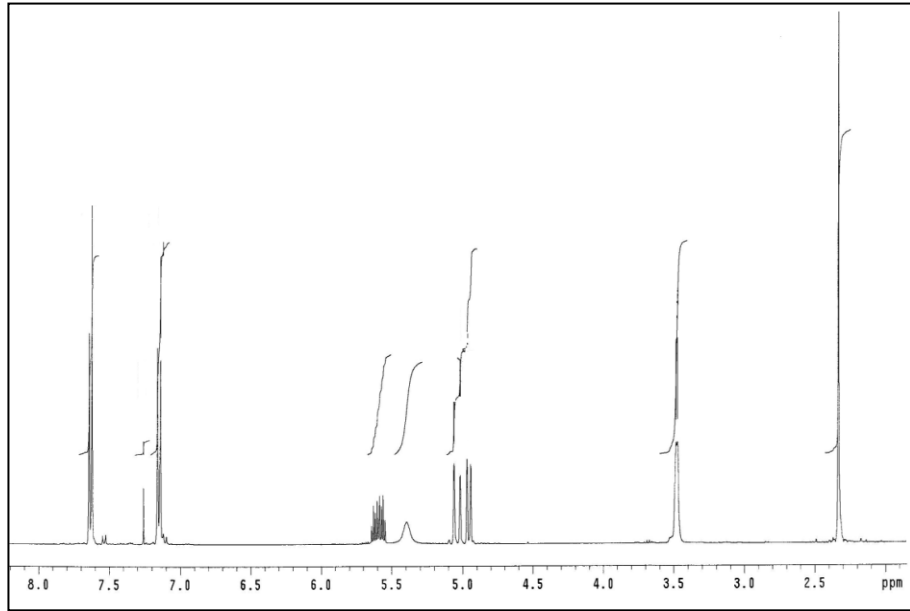
Şekil 4.30. $[Ni(HL^4)_2]$ kompleksinin IR spektrumu

4.4.2.2. NMR Spektroskopisi

H_2L^4 ligandı ve $[Ni(HL^4)_2]$ kompleksinin 1H -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de, ^{13}C -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.33 ve Şekil 4.34’de verilmiştir. H_2L^4 ligandının NMR spektrumları $CDCl_3$ ve nikel kompleksinin NMR spektrumları $DMSO-d_6$ içerisinde alınmıştır.

H_2L^4 ligandının 1H -NMR spektrum değerleri incelendiğinde, -OH protonları gözlenememiştir. Bunun yanında N-H protonunun kimyasal kayma değeri 5,39 ppm (1H)’de singlet olarak görülmüştür. Bu kimyasal değerler, D_2O çözeltisi ilavesiyle kaybolmaktadır (Earnshaw 1968, Taş ve ark. 1998).

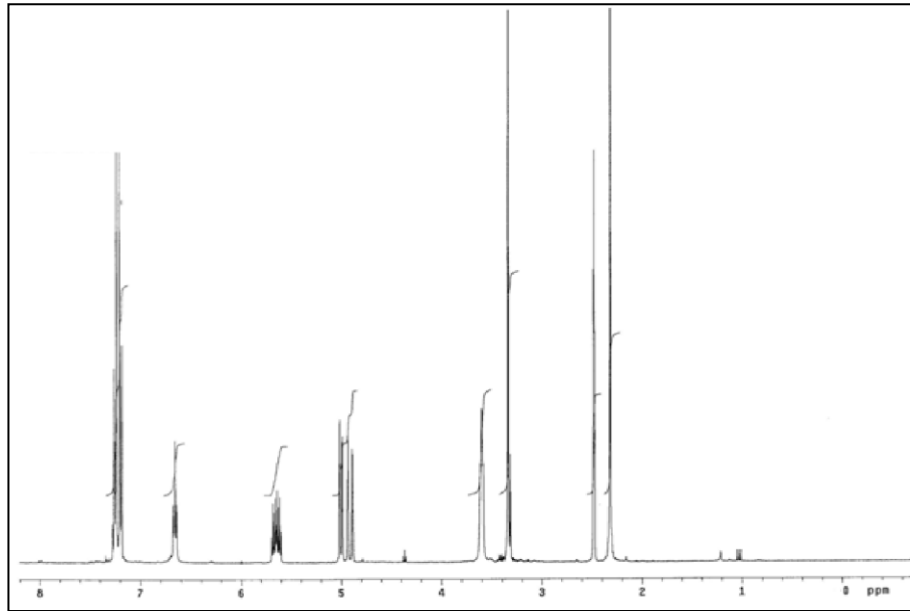
Ligandın allilik kısmındaki -CH= protonları 5,55 ppm – 5,63 ppm’de multipler olarak, =CH₂ protonları 4,94 ppm ve 5,06 ppm’de dublet-dublet olarak ve -CH₂- protonları triplet olarak 3,48 ppm’de gözlenmiştir. Ayrıca aromatik C-H’ a ait pikler 7,14 ppm – 7,64 ppm’de ve benzen grubuna bağlı -CH₃ grubu 2,33 ppm’de singlet olarak görülmektedir. Bütün bu 1H -NMR spektrumları önerilen yapıyı desteklemektedir (Güp 2006).



Şekil 4.31. H_2L^4 ligandının 1H -NMR spektrumu

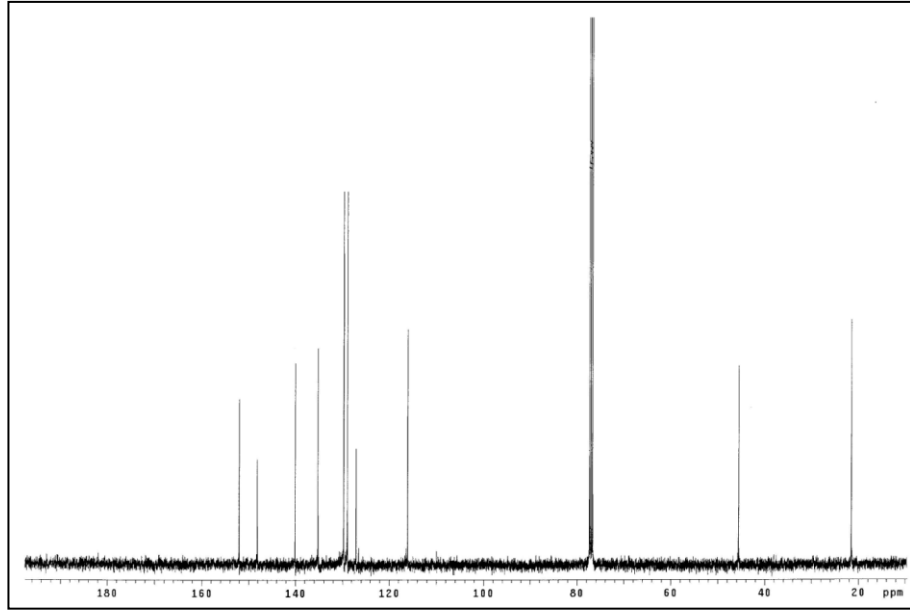
Kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, $-\text{OH}$ pikleri gözlenememiştir. D_2O ilavesiyle kaybolan N-H proton piki $6,66 \text{ ppm}$ (2H)’de singlet şeklinde gözlenmiştir.

H_2L^4 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda allil grubundaki; $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{}$ ve $=\text{CH}_2$ pikleri sırasıyla $3,48 \text{ ppm}$ ’de triplet, $5,55 \text{ ppm} - 5,63 \text{ ppm}$ ’de multipler ve $4,94 \text{ ppm}$ ve $5,06 \text{ ppm}$ ’de dublet-dublet olarak gözlenmiştir. Bu pikler nikel kompleksinde $3,60 \text{ ppm}$, $5,65 \text{ ppm}$ ve $4,96 \text{ ppm}$ ’de gözlenmiştir. Piklerin değerlerinde değişiklik olmaması allilik grubunun koordinasyona girmediğini, kompleksleşmede Ni^{2+} ’nin oksim azotu üzerindeki N,N' üzerinden şelat oluşturduğunu göstermektedir (Özcan ve Mirzaoğlu 1998, Taş ve ark. 2004). Ayrıca aromatik C-H ’a ait pikler $7,18 \text{ ppm} - 7,27 \text{ ppm}$ ’de multipler olarak ve benzen grubuna bağlı $-\text{CH}_3$ grubu $2,32 \text{ ppm}$ ’de görülmektedir.



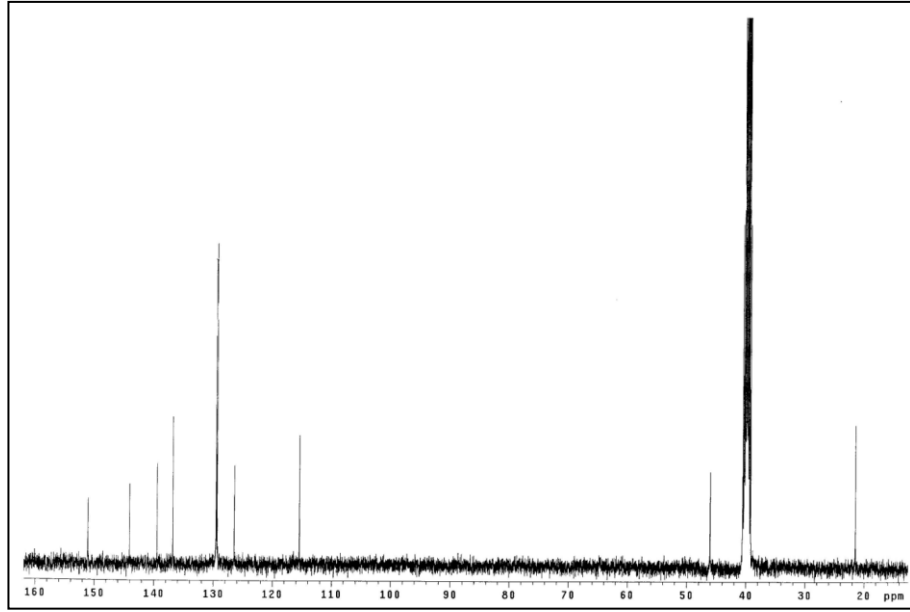
Şekil 4.32. $[\text{Ni}(\text{HL}^4)_2]$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

H_2L^4 ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda $148,09 \text{ ppm}$ ve $151,98 \text{ ppm}$ ’de gözlenen pikler $\text{C}=\text{N}$ gruplarına aittir. Sırasıyla $135,17 \text{ ppm}$, $116,04 \text{ ppm}$ ve $45,58 \text{ ppm}$ ’de gözlenen allilik grubuna ait $-\text{CH}=\text{}$, $=\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_2-$ pikleridir. Ayrıca aromatik karbonlara ait pikler $127,06 \text{ ppm} - 140,03 \text{ ppm}$ arasında ve benzen grubuna bağlı $-\text{CH}_3$ grubu $21,51 \text{ ppm}$ ’de gözlenmektedir. Bu da yapının şekil 4.29 (a)’da önerildiği gibi olduğunu desteklemektedir (Erdik 1993) (bkz. Çizelge 4.5).



Şekil 4.33. H_2L^4 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

Ligandın ^{13}C -NMR spektrumunda 148,09 ppm ve 151,98 ppm'de gözlenen C=N grubuna ait pikler, nikel kompleksinde 144,05 ppm ve 151,05 ppm'de gözlenmiştir. Değerin nikel kompleksinde değişmesi Ni^{2+} iyonunun oksim azotu üzerindeki N,N' üzerinden bağlandığını göstermektedir (Park ve ark. 1998). Kompleksin aromatik karbonlarına ait pikler 126,45 ppm- 139,47 ppm arasında ve benzen grubuna bağlı $-CH_3$ grubu 21,50 ppm'de gözlenmektedir. H_2L^4 ligandının allil yani $=CH_2$, $-CH=$ ve $-CH_2-$ grupları değerlerinde kompleks oluşumundan sonra çok fazla değişiklik meydana gelmemiştir. Bu da allilik grubunun kompleksleşmede bir etkinliğinin olmadığını göstermektedir (Erdik 1993). Bu da kompleks yapısının şekilde önerildiği gibi olduğunu desteklemektedir (bkz. Çizelge 4.5).



Şekil 4.34. $[\text{Ni}(\text{HL}^4)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

4.4.2.3. Termik Özellikleri

H_2L^4 ligandı ve $[\text{Ni}(\text{HL}^4)_2]$ kompleksinin termik analiz verileri Çizelge 4.13’de ve TG ve DTA eğrileri ise sırasıyla Şekil 4.35 ve Şekil 4.36’da görülmektedir.

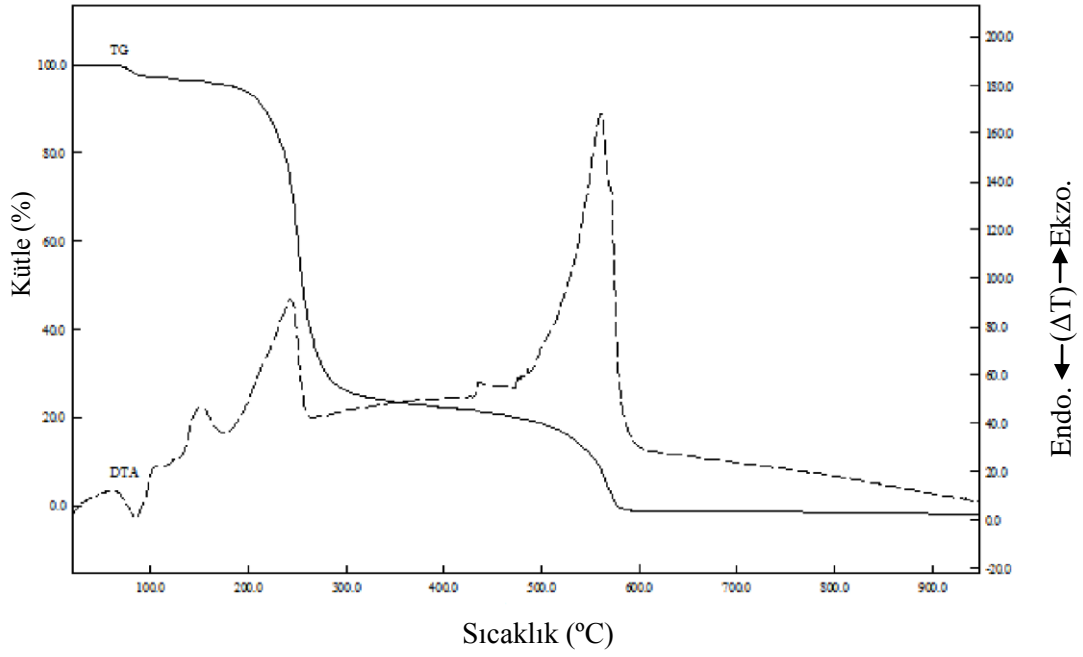
Çizelge 4.13. H_2L^4 ligandı ve $[\text{Ni}(\text{HL}^4)_2]$ kompleksinin termik analiz verileri

| Bileşik | Sıcaklık aralığı (°C) | DTA _{mak} (°C) ^a | Kütle Kaybı (%) | Toplam Kütle Kaybı (%) ^b | Kalan madde |
|------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|-------------|
| H_2L^4 | — | 84 (+), 153 (-) | — | — | — |
| | 174 – 325 | 243 (-) | 75,5 | — | — |
| | 325 – 592 | 561 (-) | 24,5 | 100 (100) | — |
| $[\text{Ni}(\text{HL}^4)_2]$ | — | 233 (-) | 17,1 | — | — |
| | 255 – 475 | 323 (-) | 65,7 | — | — |
| | 475 – 943 | 419 (-) | 1,4 | 84,2 (83,9) | NiO |

^a (+) ve (-) Endotermik ve ekzotermik basamakları gösterir.

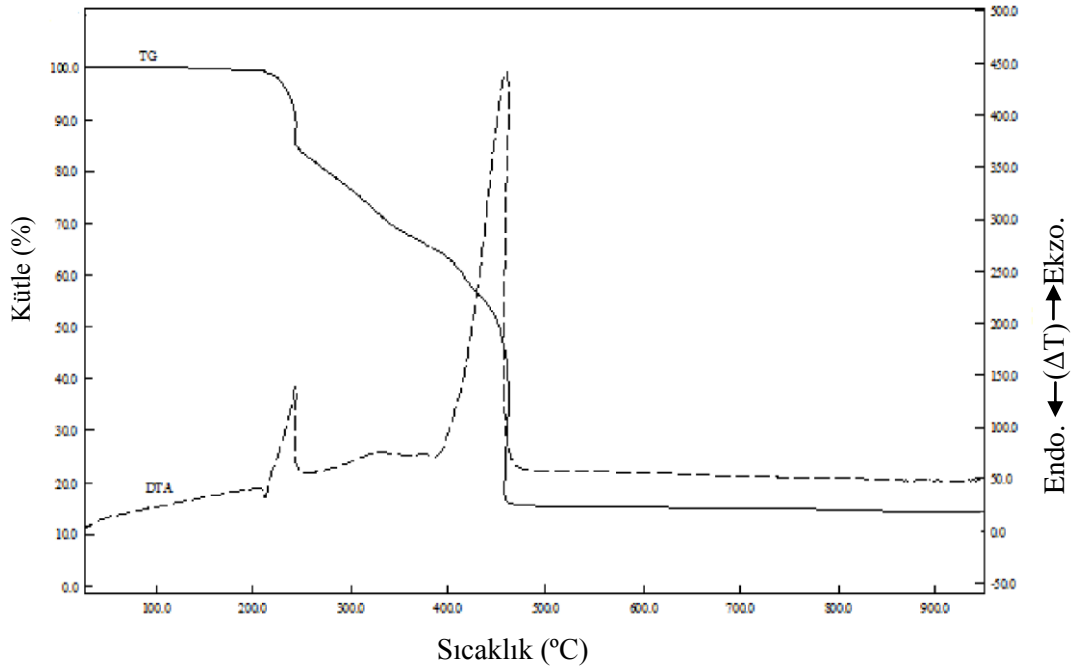
^b Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

H_2L^4 ligandı 243 °C’de bozunmaya başlar. 174-325 °C sıcaklık aralığında % 75,5’lik kütle kaybı, 325-592 °C sıcaklık aralığında % 24,5’lik kütle kaybı H_2L^4 ligandının % 100’lük bozunmasına karşılık gelmektedir. 84 °C’de bir endotermik DTA piki, 153 °C, 243 °C ve 561 °C’de üç ekzotermik DTA piki gözlenmiştir. Bu da ligandın Şekil 4.28 (a)’da önerilen yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.35. H_2L^4 ligandının TG ve DTA eğrileri

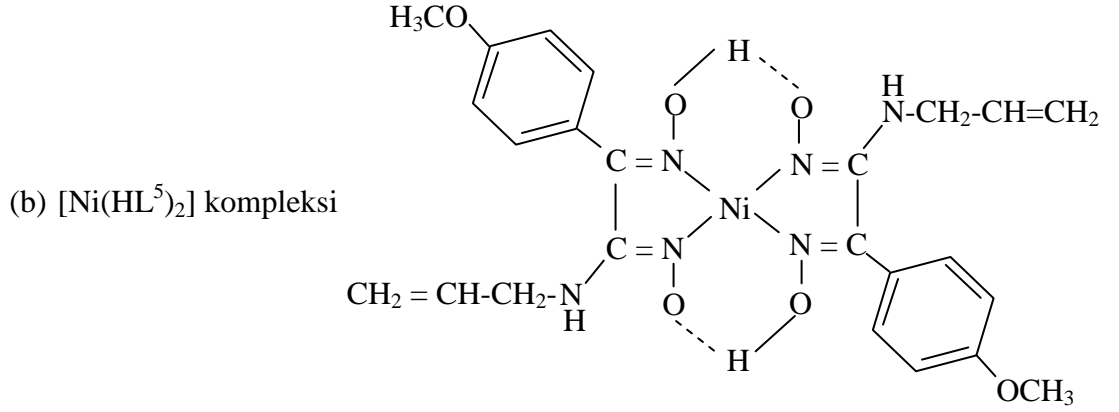
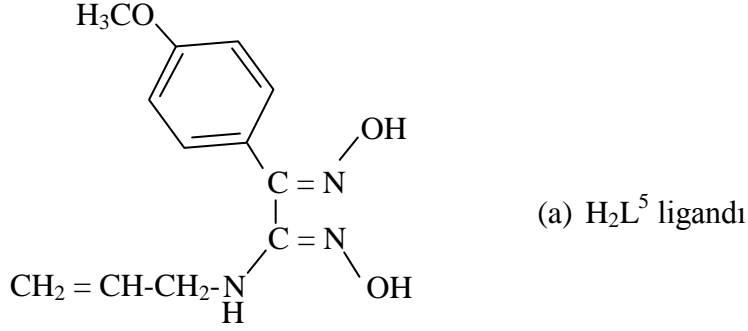
$[Ni(HL^4)_2]$ kompleksinin bozunması % 84,2 (hesap. % 83,9)'lık kütle kaybı ile 255-943 °C arasında gerçekleşmektedir. DTA eğrisinde 419 °C'de şiddetli ekzotermik, 233 °C ve 323 °C'de küçük ekzotermik pikler görülmektedir (Şekil 4.36) Komplekste son ürün olarak NiO oluşur.



Şekil 4.36. $[Ni(HL^4)_2]$ kompleksinin TG ve DTA eğrileri

4.5. H_2L^5 Ligandı ve $[Ni(HL^5)_2]$ Kompleksi

4.5.1. Sentez



Şekil 4.37. (a) H_2L^5 ligandı (b) $[Ni(HL^5)_2]$ kompleksinin önerilen yapıları

Bölüm 3'te H_2L^5 ligandının ve onun nikel kompleksi $[Ni(HL^5)_2]$ 'nin sentezleri açıklanmıştır. Literatürde kaydına rastlanmayan bu ligandın ve nikel kompleksinin yapısı çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir.

H_2L^5 ligandının $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzu ile reaksiyonu sonucunda $[Ni(HL^5)_2]$ ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) nikel kompleksi sentezlenmiştir. Kompleksin metal/ligand oranı 1:2 dir.

Kompleks oluşumu sırasında çözeltinin pH'ı 5,5 olarak ölçülmüştür. Metal iyonlarının bu pH'larda *vic*-dioksimlerin azot atomlarıyla koordinasyona girdiği bilinmektedir. Ayrıca manyetik ölçüm sonucu diyamanyetik olduğu tespit edilen kompleks kırmızı renklidir. Bütün bu bilgiler kompleksin dsp^2 hibrit tipinde ve karadüzlem olduğunu göstermektedir (İrez ve Bekaroğlu 1983, Musluoğlu ve Bekaroğlu 1996, Güp 2001).

4.5.2. Spektroskopik Karakterizasyon

4.5.2.1. IR Spektroskopisi

H₂L⁵ ligandı ve [Ni(HL⁵)₂] kompleksinin IR spektrum değerleri Çizelge 4.1.'de ve IR spektrumları da sırasıyla Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da verilmiştir. IR spektrumları KBr diskleriyle alınmıştır.

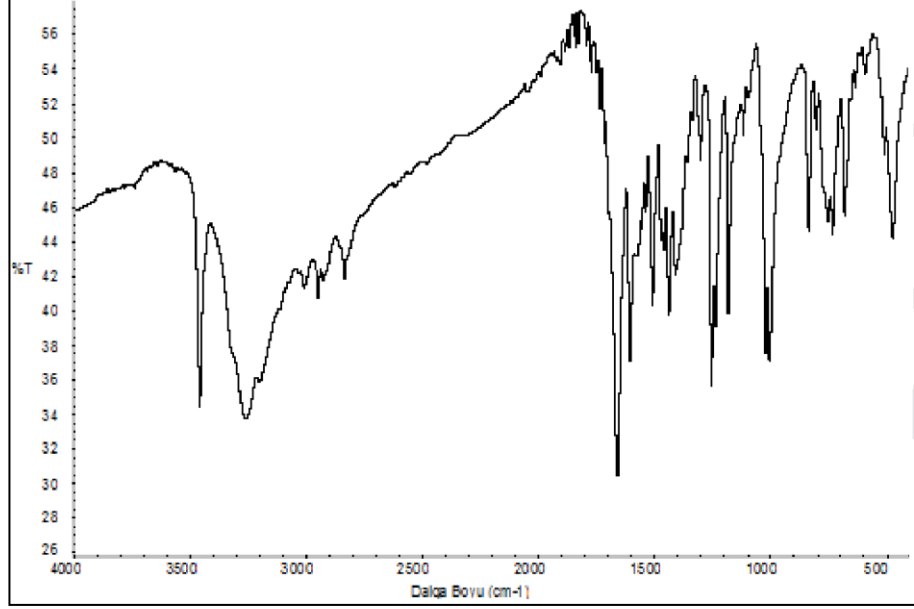
Ligandın IR spektrumunda 3462 cm⁻¹ de görülen pik ν (N-H) grubuna ait piktir. Aminoglioksim ligandları için karakteristik pikler olan O-H, C=N ve N-O gerilme pikleri sırasıyla 3261 cm⁻¹, 1608 cm⁻¹ ve 1004 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bu değerler literatürde *vic*-dioksimler için verilen değerlerle uyum içerisindedir. Ayrıca ligandın yapısında bulunan aromatik CH'lara ait pik 3014 cm⁻¹'de gözlenmektedir (Demirhan ve ark. 2002, Sarıkavaklı ve İrez 2005, Kantekin ve ark. 2007, Kurtoğlu ve ark. 2008) (bkz. Çizelge 4.3).

Ligantta bulunan allilik kısmının =CH₂, -CH= ve -CH₂- gruplarının allilaminin IR spektrum değerlerinden çok fazla değişiklik göstermemesi ve allil grubu (-CH=CH₂) için karakteristik olan 2954 ve 2925 cm⁻¹'de ikili pikin gözlenmesi, bu grubun polimerleşmediğini ve ligandın monomer olduğunu gösterir (Erdik 1993, Herrebut ve ark 2003). Ayrıca, IR spektrumunda 1639 cm⁻¹'de görülen >C=C< pikinin varlığı da ligandın monomer olduğunu destekler (bkz. Çizelge 4.1).

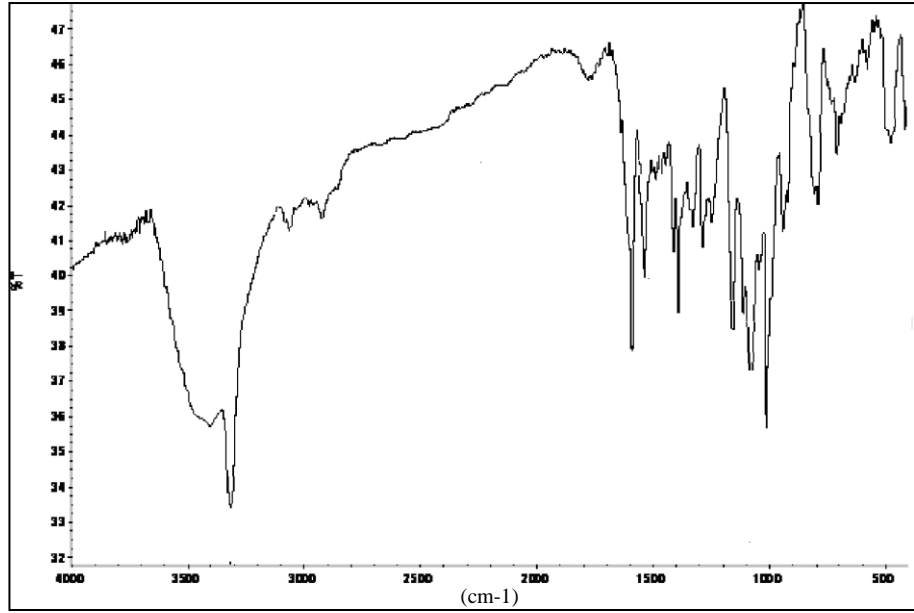
H₂L⁵ ligandının IR spektrumunda 3261 cm⁻¹'de gözlenen yayvan OH gerilme titreşim piki, komplekste 3159 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Ayrıca ligandda gözlenmeyen ve komplekste 1746 cm⁻¹'de gözlenen eğilme titreşimleri de hidrojen köprüsünün varlığını göstermektedir (Çukurovalı ve Taş 1998, Kurtoğlu ve Serin 2001, Güp 2006, Gümüş 2012).

H₂L⁵ ligandının IR spektrumunda 1608 cm⁻¹'de gözlenen azometin gruplarına ait ν (C=N) piklerinin komplekste 1594 cm⁻¹ değerine kayması metalin oksim azotu üzerinde N,N' şelat oluşturduğunu göstermektedir (Özcan ve Mirzaoğlu 1998, Taş ve ark. 2004). Ayrıca ligandda 1004 cm⁻¹'de gözlenen N-O gerilme titreşimi, kompleks de 998 cm⁻¹'de gözlenmiştir. N-O bağı üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasının N-O gerilme titreşiminde azalmaya neden olduğu söylenebilir (Karapınar 2005).

Kompleksteki aromatik CH'lara ait pik 3041 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (Demirhan ve ark. 2002, Sarıkavaklı ve İrez 2005, Kantekin ve ark. 2007).



Şekil 4.38. H_2L^5 ligandının IR spektrumu



Şekil 4.39. $[\text{Ni}(\text{HL}^5)_2]$ kompleksinin IR spektrumu

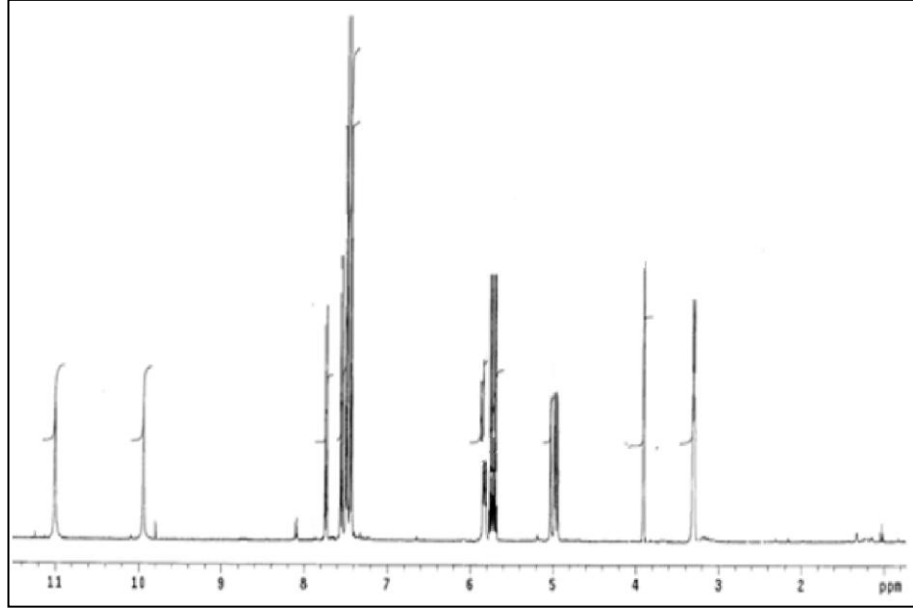
Ligandın allilik grubu için karakteristik olan =CH₂, =CH ve -CH₂- piklerinin komplekste 2953 cm⁻¹, 2931 cm⁻¹ ve 2839 cm⁻¹'de aynen görülmesi allilik grubunun kompleksleşme sırasında polimerleşmediğini göstermektedir. Ayrıca, kompleksin IR spektrumunda 1643 cm⁻¹'de görülen >C=C< pikinin varlığı da kompleksin monomer olduğunu destekler (bkz. Çizelge 4.1).

4.5.2.2. NMR Spektroskopisi

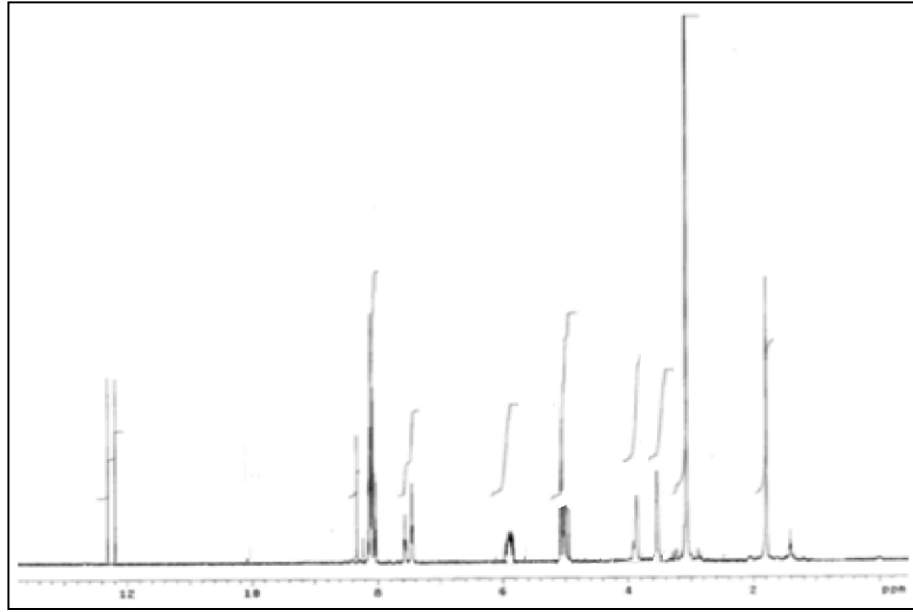
H₂L⁵ ligandı ve [Ni(HL⁵)₂] kompleksinin ¹H-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.40 ve Şekil 4.41'de, ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.42 ve Şekil 4.43'de verilmiştir. H₂L⁵ ligandının NMR spektrumları CDCl₃ içerisinde ve nikel kompleksinin NMR spektrumları DMSO-d₆ içerisinde alınmıştır.

H₂L⁵ ligandının ¹H-NMR spektrum değerleri incelendiğinde, -OH protonları için birer singlet halinde 9,91 ppm (1H) ve 11,08 ppm (1H)'de bir kimyasal kayma değeri gözlenmiştir. Bunun yanında N-H protonunun kimyasal kayma değeri 5,81 ppm (1H)'de singlet olarak görülmüştür. Bu kimyasal değerler, D₂O çözeltisi ilavesiyle kaybolmaktadır. -OH protonlarında iki ayrı kimyasal kayma değerinin gözlenmesi, *anti*-formundaki oksim gruplarına farklı süstitüentlerin bağlı olduğunu gösterir (Earnshaw 1968, Taş ve ark. 1998). Ligandın allilik kısmındaki -CH= protonları 5,62 ppm – 5,77 ppm'de multipler olarak, =CH₂ protonları 4,96 ppm ve 5,08 ppm'de dublet-dublet olarak ve -CH₂- protonları triplet olarak 3,39 ppm'de gözlenmiştir. Ayrıca aromatik C-H'a ait pikler 7,33 ppm- 7,86 ppm'de multipler olarak ve benzen grubuna bağlı -OCH₃ grubuna ait pik 3,90 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Bütün bu ¹H-NMR spektrumları önerilen yapıyı desteklemektedir (Güp 2006).

Kompleksin ¹H-NMR spektrumunda, H₂L⁵ ligandın da 9,91 ppm ve 11,08 ppm'de singlet olarak gözlenen OH pikleri kaybolup yerine 12,18 ppm ve 12,36 ppm'de singlet halinde iki pik gözlenmiş ve D₂O ilavesiyle bu pikler kaybolmuştur. Komplekste zayıf alanda ortaya çıkan bu pikler molekül içi hidrojen köprüsünün (O-H...O) oluştuğunu göstermektedir (Ahsen ve ark. 1987, Taş ve ark. 1998). Ayrıca D₂O ilavesiyle kaybolan diğer bir pik olan N-H proton piki 5,82 ppm (2H)'de singlet şeklinde gözlenmiştir.



Şekil 4.40. H_2L^5 ligandının 1H -NMR spektrumu

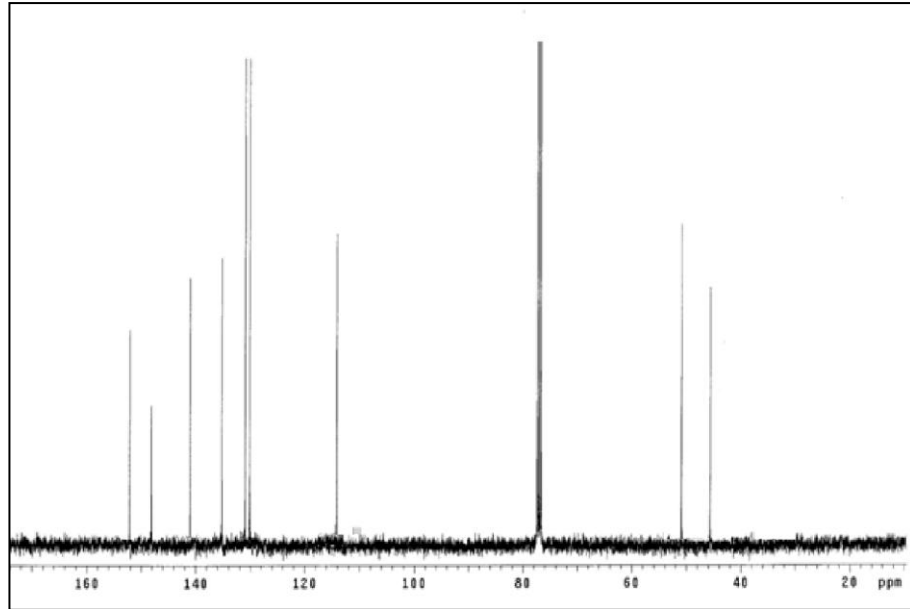


Şekil 4.41. $[Ni(HL^5)_2]$ kompleksinin 1H -NMR Spektrumu

H_2L^5 ligandının 1H -NMR spektrumunda allil grubundaki; $-CH_2-$, $-CH=$ ve $=CH_2$ pikleri sırasıyla 3,39 ppm'de triplet, 5,62 ppm – 5,77 ppm'de multipler ve 4,96 ppm ve 5,08 ppm'de dublet-dublet olarak gözlenmiştir. Bu pikler nikel kompleksinde 3,59 ppm, 5,89 ppm ve 5,07 ppm'de gözlenmişlerdir. Piklerin değerlerinde değişiklik olmaması

allilik grubunun koordinasyona girmediğini, kompleksleşmede Ni^{2+} 'nin oksim azotu üzerindeki N,N' üzerinden şelat oluşturduğunu göstermektedir (Özcan ve Mirzaoğlu 1998, Taş ve ark. 2004). Ayrıca aromatik C-H'a ait pikler 7,27 ppm- 8,12 ppm'de multipler olarak ve benzen grubuna bağlı $-OCH_3$ grubuna ait pik 3,93 ppm'de singlet olarak görülmektedir.

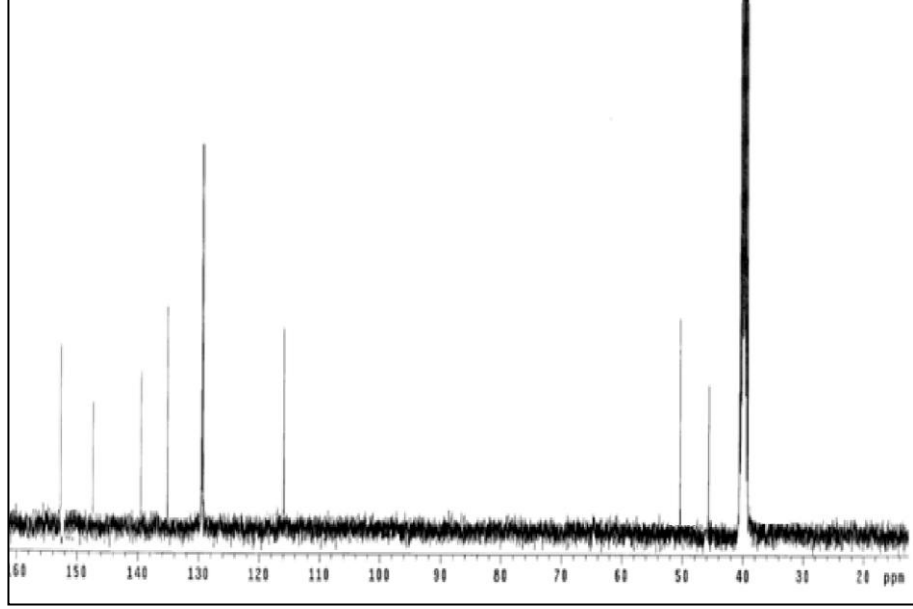
H_2L^5 ligandının ^{13}C -NMR spektrumunda 148,31 ppm ve 150,63 ppm'de gözlenen pikler C=N gruplarına aittir. Sırasıyla 135,02 ppm, 115,76 ppm ve 45,88 ppm'de gözlenen allilik grubuna ait $-CH=$, $=CH_2$ ve $-CH_2-$ pikleridir. Ayrıca aromatik karbonlara ait pikler 129,63 ppm- 141,08 ppm arasında ve benzen grubuna bağlı $-OCH_3$ ait pik 51,23 ppm'de gözlenmektedir. Bu da yapının Şekil 4.37 (a)'da önerildiği gibi olduğunu desteklemektedir (Erdik 1993) (bkz. Çizelge 4.5).



Şekil 4.42. H_2L^5 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

Ligandın ^{13}C -NMR spektrumunda 148,31 ppm ve 150,63 ppm'de gözlenen C=N grubuna ait pikler, nikel kompleksinde 148,06 ppm ve 152,28 ppm'de gözlenmiştir. Değerin nikel kompleksinde değişmesi Ni^{2+} iyonunun oksim azotu üzerindeki N,N' üzerinden bağlandığını göstermektedir (Park ve ark. 1998). Kompleksin aromatik karbonlarına ait pikler 129,11 ppm- 139,91 ppm arasında ve benzen grubuna bağlı $-OCH_3$ ait pik 51,65 ppm'de gözlenmektedir. H_2L^5 ligandının allil yani $=CH_2$, $-CH=$ ve $-CH_2-$ grupları değerlerinde kompleks oluşumundan sonra çok fazla değişiklik meydana

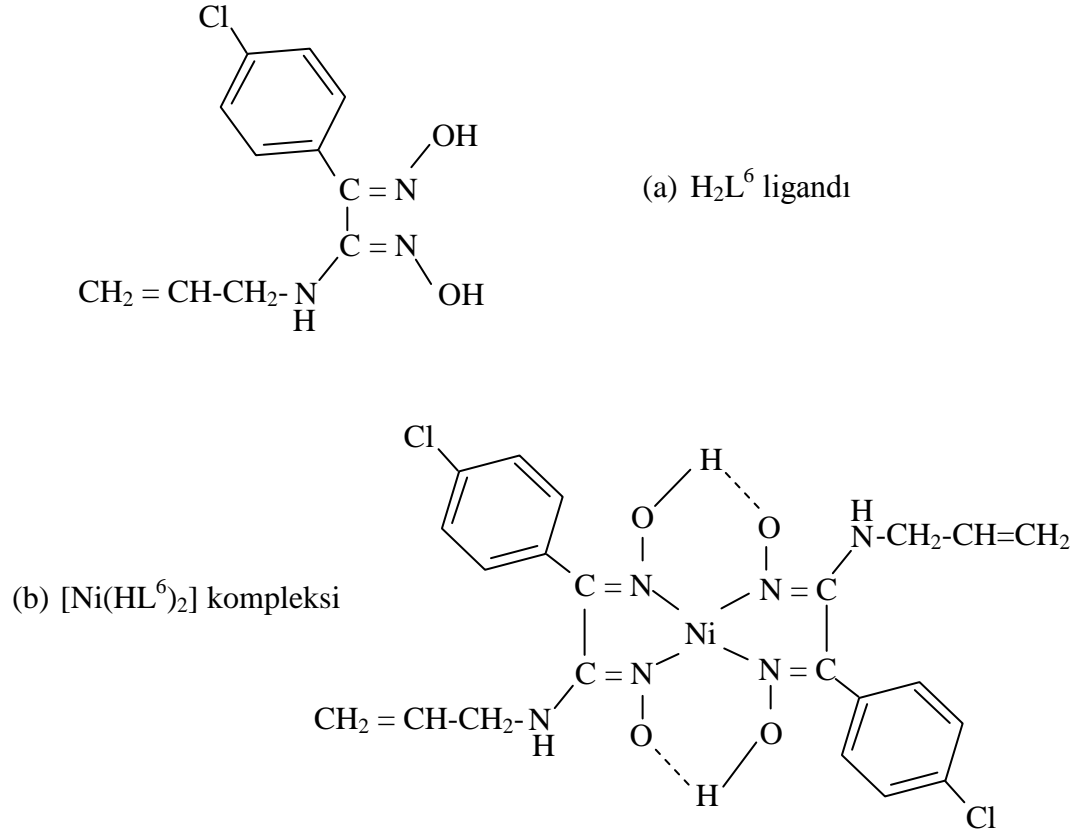
gelmemiştir. Bu da allilik grubunun kompleksleşmede bir etkinliğinin olmadığını göstermektedir (Erdik 1993). Bu da kompleks yapısının Şekil 4.37 (b)'de önerildiği gibi olduğunu desteklemektedir (bkz. Çizelge 4.5).



Şekil 4.43. $[\text{Ni}(\text{HL}^5)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

4.6. H₂L⁶ Ligandı ve [Ni(HL⁶)₂] Kompleksi

4.6.1. Sentez



Şekil 4.44. (a) H₂L⁶ ligandı (b) [Ni(HL⁶)₂] kompleksinin önerilen yapıları

Bölüm 3'te H₂L⁶ ligandının ve onun nikel kompleksi [Ni(HL⁶)₂]'nin sentezleri açıklanmıştır. Literatürde kaydına rastlanmayan bu ligandın ve nikel kompleksinin yapısı çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir.

H₂L⁶ ligandının NiCl₂.6H₂O metal tuzu ile reaksiyonu sonucunda [Ni(HL⁶)₂] ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) nikel kompleksi sentezlenmiştir. Kompleksin metal/ligand oranı 1:2 dir.

Kompleks oluşumu sırasında çözeltinin pH'ı 5,6 olarak ölçülmüştür. Metal iyonlarının bu pH'larda *vic*-dioksimlerin azot atomlarıyla koordinasyona girdiği bilinmektedir. Ayrıca manyetik ölçüm sonucu diyamanyetik olduğu tespit edilen kompleks kırmızı

renklidir. Bütün bu bilgiler kompleksin dsp^2 hibrit tipinde ve karadüzlem olduğunu göstermektedir (İrez ve Bekaroğlu 1983, Musluoğlu ve Bekaroğlu 1996, Güp 2001).

4.6.2. Spektroskopik Karakterizasyon

4.6.2.1. IR Spektroskopisi

H_2L^6 ligandı ve $[Ni(HL^6)_2]$ kompleksinin IR spektrum değerleri Çizelge 4.1.'de ve IR spektrumları da sırasıyla Şekil 4.45 ve Şekil 4.46'da verilmiştir. IR spektrumları KBr diskleriyle alınmıştır.

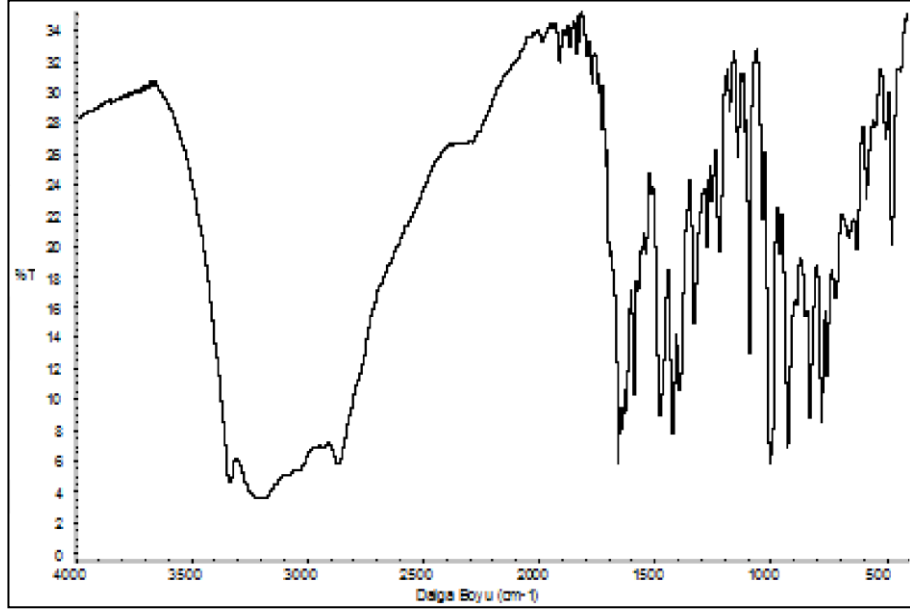
Ligandın IR spektrumunda 3338 cm^{-1} de görülen pik $\nu(N-H)$ grubuna ait piktir. Aminogliksim ligandları için karakteristik pikler olan O-H, C=N ve N-O gerilme pikleri sırasıyla 3097 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} ve 929 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu değerler literatürde *vic*-dioksimler için verilen değerlerle uyum içerisindedir. Ayrıca ligandın yapısında bulunan aromatik CH'lara ait pik 3052 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (Demirhan ve ark. 2002, Sarıkavaklı ve İrez 2005, Kantekin ve ark. 2007, Kurtoğlu ve ark. 2008) (bkz. Çizelge 4.1).

Ligandda bulunan allilik kısmının $=CH_2$, $-CH=$ ve $-CH_2-$ gruplarının allilaminin IR spektrum değerlerinden çok fazla değişiklik göstermemesi ve allil grubu ($-CH=CH_2$) için karakteristik olan 2970 ve 2884 cm^{-1} 'de ikili pikin gözlenmesi, bu grubun polimerleşmediğini ve ligandın monomer olduğunu gösterir (Erdik 1993, Herrebut ve ark 2003). Ayrıca, IR spektrumunda 1641 cm^{-1} 'de görülen $>C=C<$ pikinin varlığı da ligandın monomer olduğunu destekler (bkz. Çizelge 4.1).

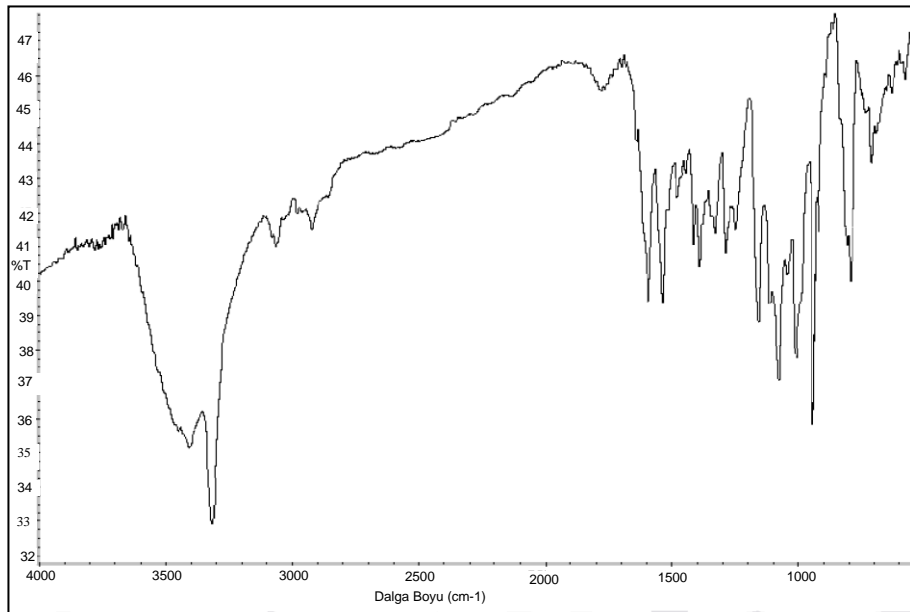
H_2L^6 ligandının IR spektrumunda 3097 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan OH gerilme titreşim piki, komplekste 3072 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ayrıca ligantta gözlenmeyen ve komplekste 1763 cm^{-1} 'de gözlenen eğilme titreşimleri de hidrojen köprüsünün varlığını göstermektedir (Çukurovalı ve Taş 1998, Kurtoğlu ve Serin 2001, Güp 2006, Gümüş 2012).

H_2L^6 ligandının IR spektrumunda 1605 cm^{-1} 'de gözlenen azometin gruplarına ait $\nu(C=N)$ piklerinin komplekste 1603 cm^{-1} değerine kayması metalin oksim azotu üzerinde N,N' şelat oluşturduğunu göstermektedir (Özcan ve Mirzaoğlu 1998, Taş ve ark. 2004). Ayrıca ligandda 929 cm^{-1} 'de gözlenen N-O gerilme titreşimi, kompleks de

917 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. N-O bağı üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasının N-O gerilme titreşiminde azalmaya neden olduğu söylenebilir (Karapınar 2005).



Şekil 4.45. H_2L^6 ligandının IR spektrumu



Şekil 4.46. $[\text{Ni}(\text{HL}^6)_2]$ kompleksinin IR spektrumu

Kompleksteki aromatik CH'lara ait pik 3041 cm⁻¹'de gözlenmektedir (Demirhan ve ark. 2002, Sarıkavaklı ve İrez 2005, Kantekin ve ark. 2007).

Ligandın allilik grubu için karakteristik olan =CH₂, =CH ve -CH₂- piklerinin komplekste 2971 cm⁻¹, 2901 cm⁻¹ ve 2823 cm⁻¹'de aynen görülmesi allilik grubunun kompleksleşme sırasında polimerleşmediğini göstermektedir. Ayrıca, kompleksin IR spektrumunda 1637 cm⁻¹'de görülen >C=C< pikinin varlığı da kompleksin monomer olduğunu destekler (bkz. Çizelge 4.1).

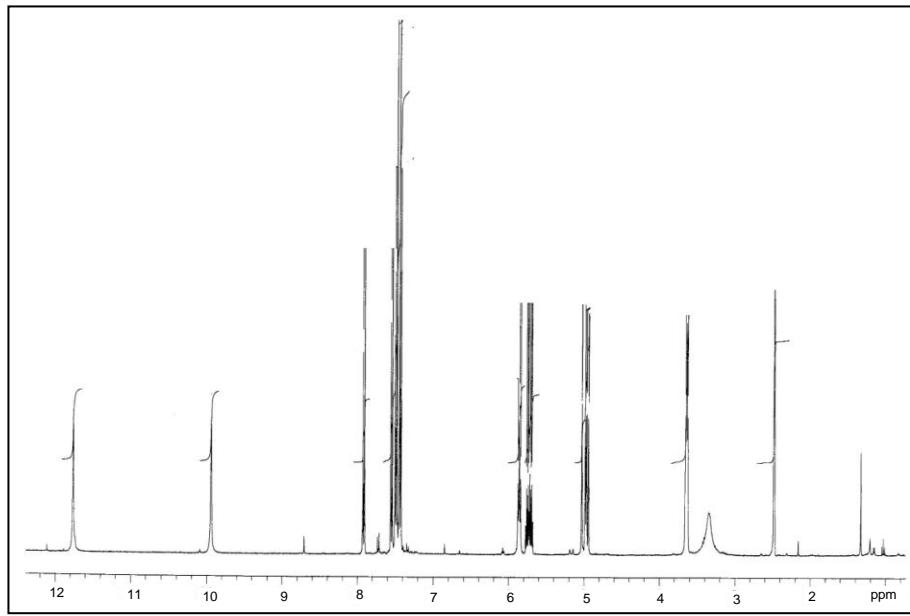
4.6.2.2. NMR Spektroskopisi

H₂L⁶ ligandı ve [Ni(HL⁶)₂] kompleksinin ¹H-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.47 ve Şekil 4.48'de, ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.49 ve Şekil 4.50'de verilmiştir. H₂L⁶ ligandının ve nikel kompleksinin NMR spektrumları DMSO-d₆ içerisinde alınmıştır.

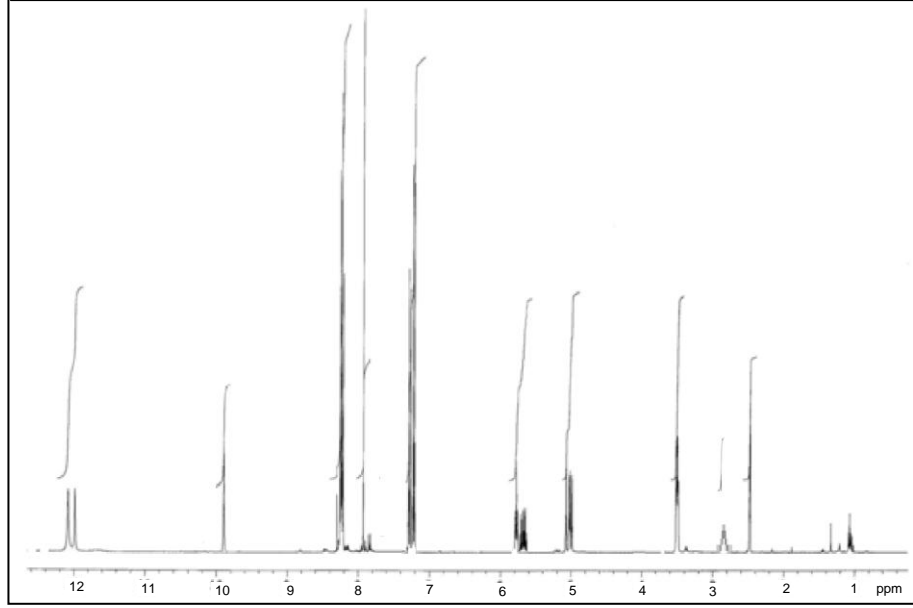
H₂L⁶ ligandının ¹H-NMR spektrum değerleri incelendiğinde, -OH protonları için birer singlet halinde 9,94 ppm (1H) ve 11,76 ppm (1H)'de bir kimyasal kayma değeri gözlenmiştir. Bunun yanında N-H protonunun kimyasal kayma değeri 5,86 ppm (1H)'de singlet olarak görülmüştür. Bu kimyasal değerler, D₂O çözeltisi ilavesiyle kaybolmaktadır. -OH protonlarında iki ayrı kimyasal kayma değerinin gözlenmesi, *anti*-formundaki oksim gruplarına farklı süstitüentlerin bağlı olduğunu gösterir (Earnshaw 1968, Taş ve ark. 1998). Ligandın allilik kısmındaki -CH= protonları 5,68 ppm – 5,78 ppm'de multipler olarak, =CH₂ protonları 4,94 ppm ve 5,03 ppm'de dublet-dublet olarak ve -CH₂- protonları triplet olarak 3,64 ppm'de gözlenmiştir. Ayrıca aromatik C-H'a ait pikler 7,42 ppm- 7,93 ppm'de multipler olarak görülmektedir. Bütün bu ¹H-NMR spektrumları önerilen yapıyı desteklemektedir (Güp 2006).

Kompleksin ¹H-NMR spektrumunda, H₂L⁶ ligandın da 9,94 ppm ve 11,76 ppm'de singlet olarak gözlenen OH pikleri kaybolup yerine 11,98 ppm ve 12,12 ppm'de singlet halinde iki pik gözlenmiş ve D₂O ilavesiyle bu pikler kaybolmuştur. Komplekste zayıf alanda ortaya çıkan bu pikler molekül içi hidrojen köprüsünün (O-H...O) oluştuğunu göstermektedir (Ahsen ve ark. 1987, Taş ve ark. 1998). Ayrıca D₂O ilavesiyle kaybolan diğer bir pik olan N-H proton piki 5,81 ppm (2H)'de singlet şeklinde gözlenmiştir.

H_2L^6 ligandının 1H -NMR spektrumunda allil grubundaki; $-CH_2-$, $-CH=$ ve $=CH_2$ pikleri sırasıyla 3,64 ppm'de triplet, 5,68 ppm – 5,78 ppm'de multipler ve 4,94 ppm ve 5,03 ppm'de dublet-dublet olarak gözlenmiştir. Bu pikler nikel kompleksinde 3,51 ppm, 5,73 ppm ve 5,08 ppm'de gözlenmişlerdir. Piklerin değerlerinde değişiklik olmaması allilik grubunun koordinasyona girmediğini, kompleksleşmede Ni^{2+} 'nin oksim azotu üzerindeki N,N' üzerinden şelat oluşturduğunu göstermektedir (Özcan ve Mirzaoğlu 1998, Taş ve ark. 2004). Ayrıca aromatik C-H' a ait pikler 8,23 ppm – 7,21 ppm'de multipler olarak görülmektedir.

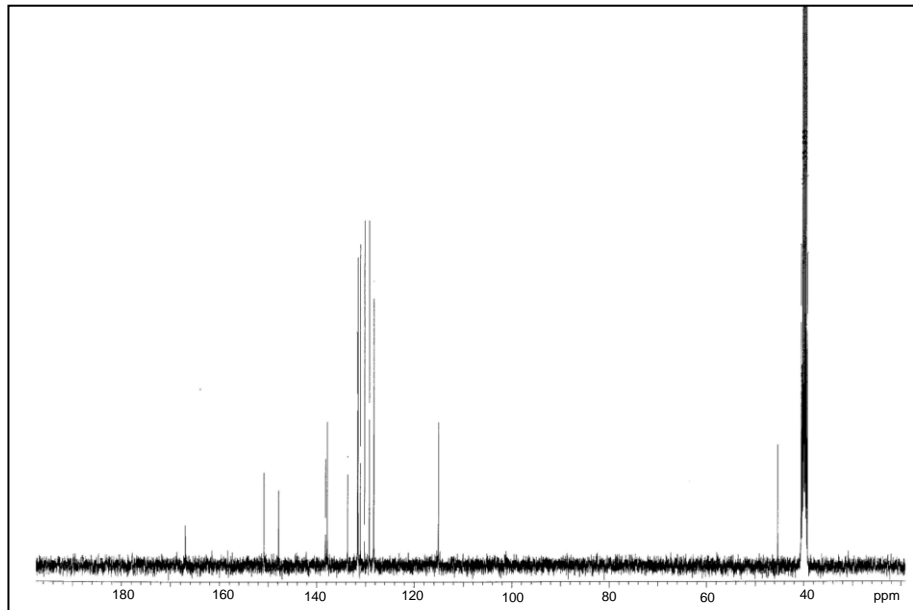


Şekil 4.47. H_2L^6 ligandının 1H -NMR spektrumu



Şekil 4.48. $[\text{Ni}(\text{HL}^6)_2]$ kompleksinin ^1H -NMR Spektrumu

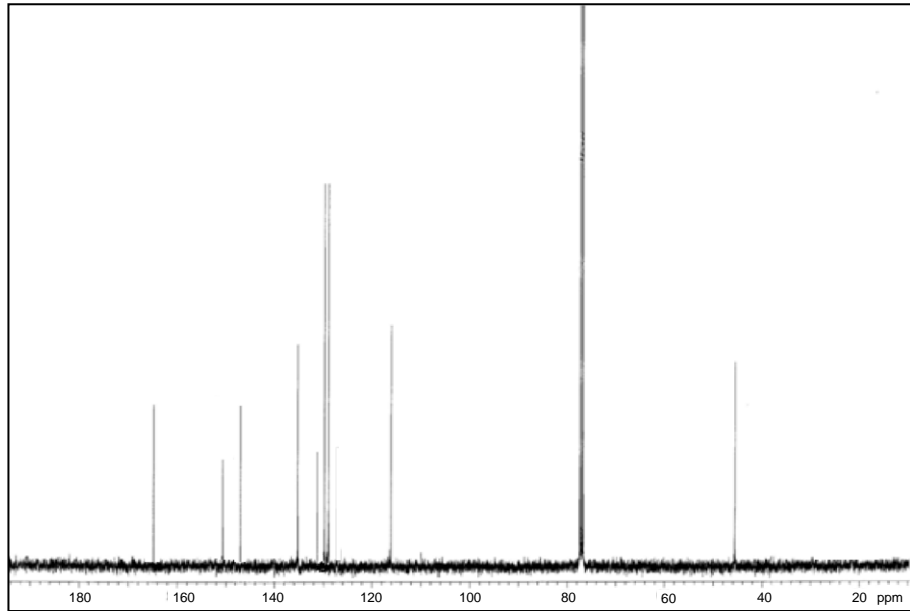
H_2L^6 ligandının ^{13}C -NMR spektrumunda 151,09 ppm ve 148,24 ppm’de gözlenen pikler $\text{C}=\text{N}$ gruplarına aittir. Sırasıyla 137,80 ppm, 115,07 ppm ve 45,34 ppm’de gözlenen alilik grubuna ait $-\text{CH}=\text{}$, $=\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_2-$ pikleridir. Ayrıca aromatik karbonlara ait pikler 120,24 ppm- 132,27 ppm arasında multipler olarak gözlenmektedir. Bu da yapının şekil 4.44 (a)’da önerildiği gibi olduğunu desteklemektedir (Erdik 1993) (bkz. Çizelge 4.5).



Şekil 4.49. H_2L^6 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

Ligandın ^{13}C -NMR spektrumunda 148,24 ppm ve 151,09 ppm'de gözlenen C=N grubuna ait pikler, nikel kompleksinde 150,53 ppm ve 147,14 ppm'de gözlenmiştir. Değerin nikel kompleksinde değişmesi Ni^{2+} iyonunun oksim azotu üzerindeki N,N' üzerinden bağlandığını göstermektedir (Park ve ark. 1998). Kompleksin aromatik karbonlarına ait pikler 164,65 ppm- 129,45 ppm arasında gözlenmektedir.

H_2L^6 ligandının allil yani $=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=-$ ve $-\text{CH}_2-$ grupları değerlerinde kompleks oluşumundan sonra çok fazla değişiklik meydana gelmemiştir. Bu da allilik grubunun kompleksleşmede bir etkinliğinin olmadığını göstermektedir (Erdik 1993). Bu da kompleks yapısının şekilde önerildiği gibi olduğunu desteklemektedir (bkz. Çizelge 4.5).



Şekil 4.50. $[\text{Ni}(\text{HL}^6)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

4.6.2.3. Termik Özellikleri

H_2L^6 ligandının termik analiz verileri Çizelge 4.14'de ve TG ve DTA eğrisi ise Şekil 4.51'de görülmektedir.

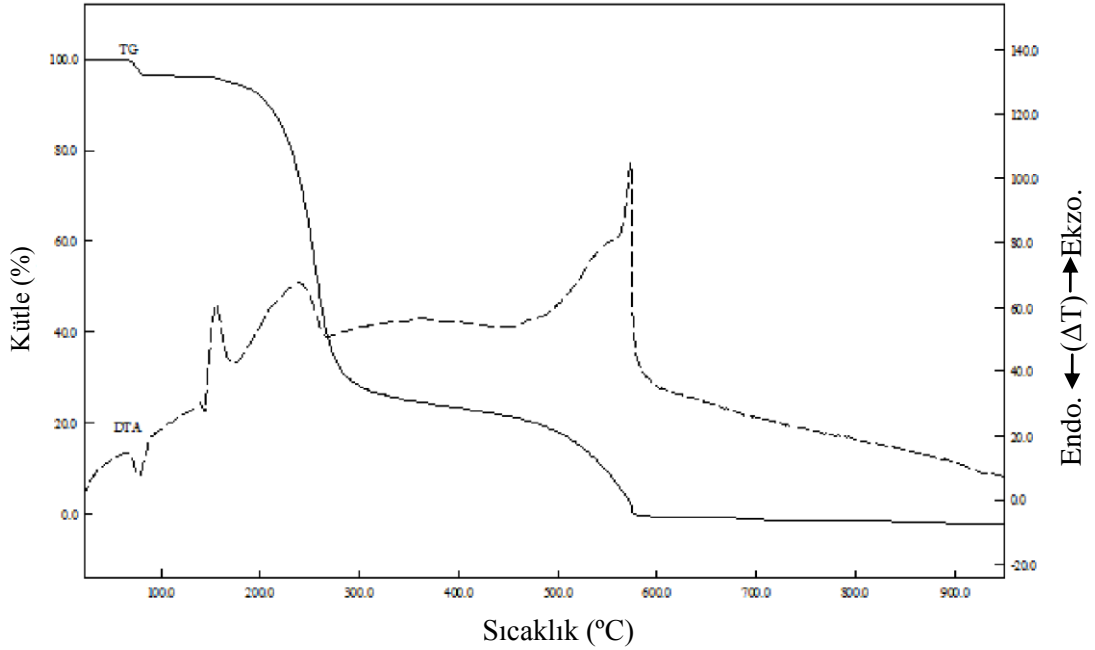
Çizelge 4.14. H₂L⁶ ligandının termik analiz verileri

| Bileşik | Sıcaklık aralığı (°C) | DTA _{mak} (°C) ^a | Kütle Kaybı (%) | Toplam Kütle Kaybı (%) ^b | Kalan madde |
|-------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|-------------|
| H ₂ L ⁶ | — | 77 (+) | 3,9 | — | — |
| | 145 – 339 | 156 (-), 240 (-) | 70,6 | — | — |
| | 339 – 602 | 573 (-) | 25,5 | 100 (100) | — |

^a (+) ve (-) Endotermik ve ekzotermik basamakları gösterir.

^b Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

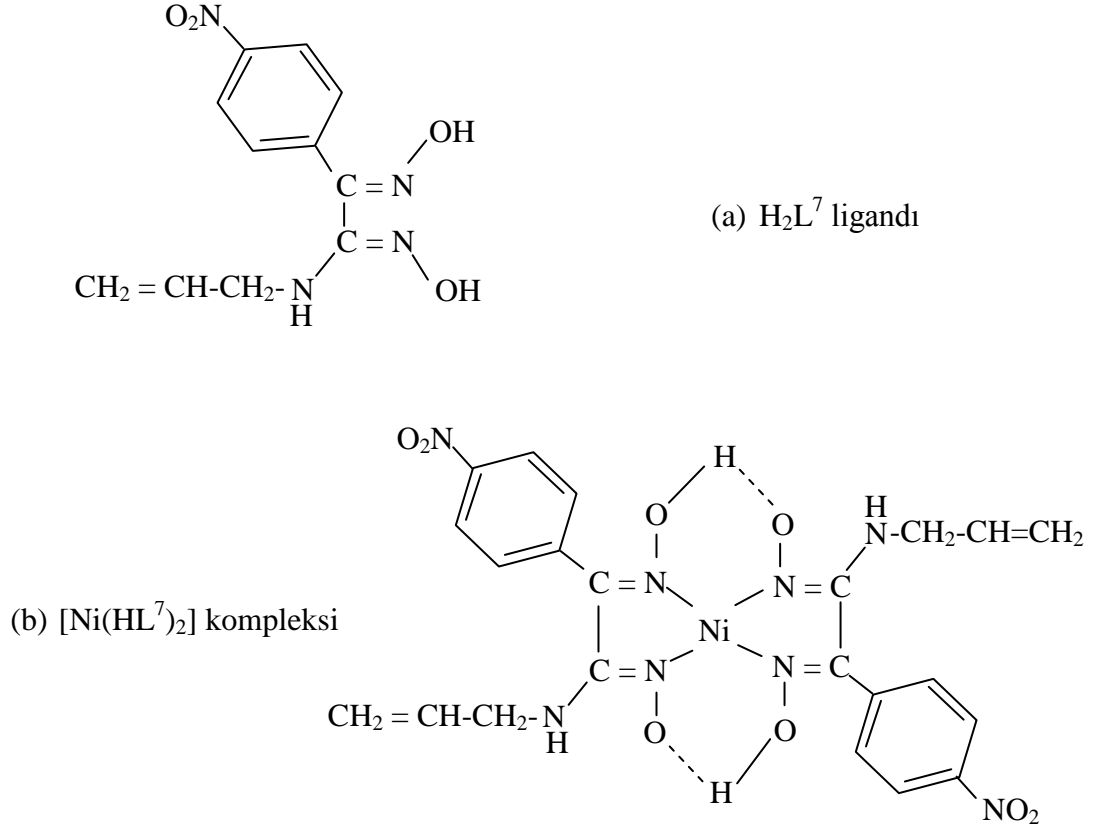
H₂L⁶ ligandı 145 °C’de bozunmaya başlar. 0-339 °C sıcaklık aralığında 74,5’lik kütle kaybı, 339-602 °C sıcaklık aralığında % 25,5’lik kütle kaybı H₂L⁶ ligandının % 100’lük bozunmasına karşılık gelmektedir. 77 °C’de bir endotermik DTA piki, 156 °C, 240 °C ve 573 °C üç ekzotermik DTA piki gözlenmiştir. Bu da ligandın Şekil 4.44 (a)’da önerilen yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.51. H₂L⁶ ligandının TG ve DTA eğrileri

4.7. H_2L^7 Ligandı ve $[Ni(HL^7)_2]$ Kompleksi

4.7.1. Sentez



Şekil 4.52. (a) H_2L^7 ligandı (b) $[Ni(HL^7)_2]$ kompleksinin önerilen yapıları

Bölüm 3'te H_2L^7 ligandının ve onun nikel kompleksi $[Ni(HL^7)_2]$ 'nin sentezleri açıklanmıştır. Literatürde kaydına rastlanmayan bu ligandın ve nikel kompleksinin yapısı çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir.

H_2L^7 ligandının $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzu ile reaksiyonu sonucunda $[Ni(HL^7)_2]$ ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) nikel kompleksi sentezlenmiştir. Kompleksin metal/ligand oranı 1:2 dir.

Kompleks oluşumu sırasında çözeltinin pH'ı 5,6 olarak ölçülmüştür. Metal iyonlarının bu pH'larda *vic*-dioksimlerin azot atomlarıyla koordinasyona girdiği bilinmektedir. Ayrıca manyetik ölçüm sonucu diyamanyetik olduğu tespit edilen kompleks kırmızı renklidir. Bütün bu bilgiler kompleksin dsp^2 hibrit tipinde ve karadüzlem olduğunu göstermektedir (İrez ve Bekaroğlu 1983, Musluoğlu ve Bekaroğlu 1996, Güp 2001).

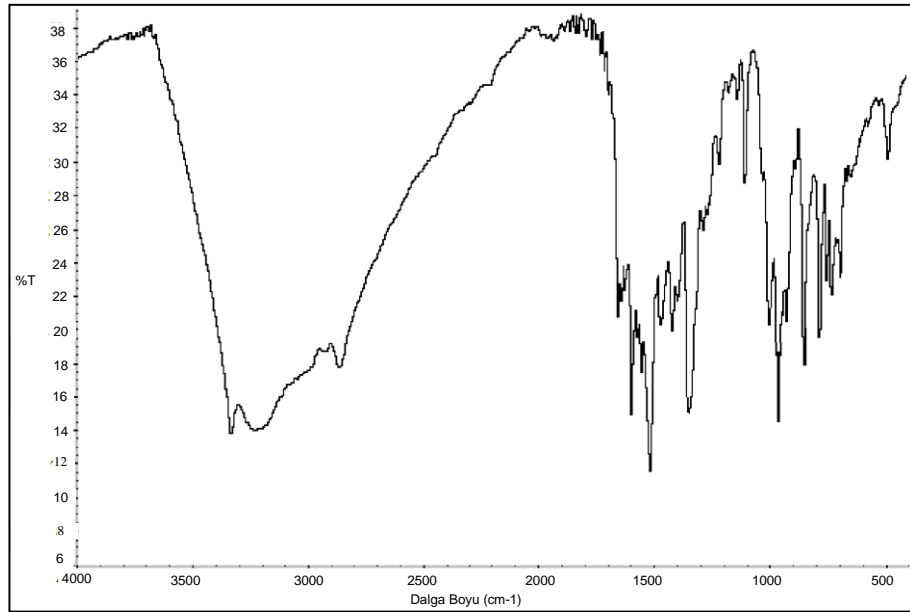
4.7.2. Spektroskopik Karakterizasyon

4.7.2.1. IR Spektroskopisi

H_2L^7 ligandı ve $[Ni(HL^7)_2]$ kompleksinin IR spektrum değerleri Çizelge 4.1.'de ve IR spektrumları da sırasıyla Şekil 4.53 ve Şekil 4.54'de verilmiştir. IR spektrumları KBr diskleriyle alınmıştır.

Ligandın IR spektrumunda 3336 cm^{-1} de görülen pik $\nu(N-H)$ grubuna ait piktir. Aminogliksim ligandları için karakteristik pikler olan O-H, C=N ve N-O gerilme pikleri sırasıyla 3232 cm^{-1} , 1658 cm^{-1} ve 967 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu değerler literatürde *vic*-dioksimler için verilen değerlerle uyum içerisindedir. Ayrıca ligandın yapısında bulunan aromatik CH'lara ait pik 3083 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (Demirhan ve ark. 2002, Sarıkavaklı ve İrez 2005, Kantekin ve ark. 2007, Kurtoğlu ve ark. 2008) (bkz. Çizelge 4.1).

Ligandda bulunan allilik kısmının $=CH_2$, $-CH=$ ve $-CH_2-$ gruplarının allilaminin IR spektrum değerlerinden çok fazla değişiklik göstermemesi ve allil grubu ($-CH=CH_2$) için karakteristik olan 2999 ve 2911 cm^{-1} 'de ikili pikin gözlenmesi, bu grubun polimerleşmediğini ve ligandın monomer olduğunu gösterir (Erdik 1993, Herrebut ve ark 2003). Ayrıca, IR spektrumunda 1639 cm^{-1} 'de görülen $>C=C<$ pikinin varlığı da ligandın monomer olduğunu destekler (bkz. Çizelge 4.1).



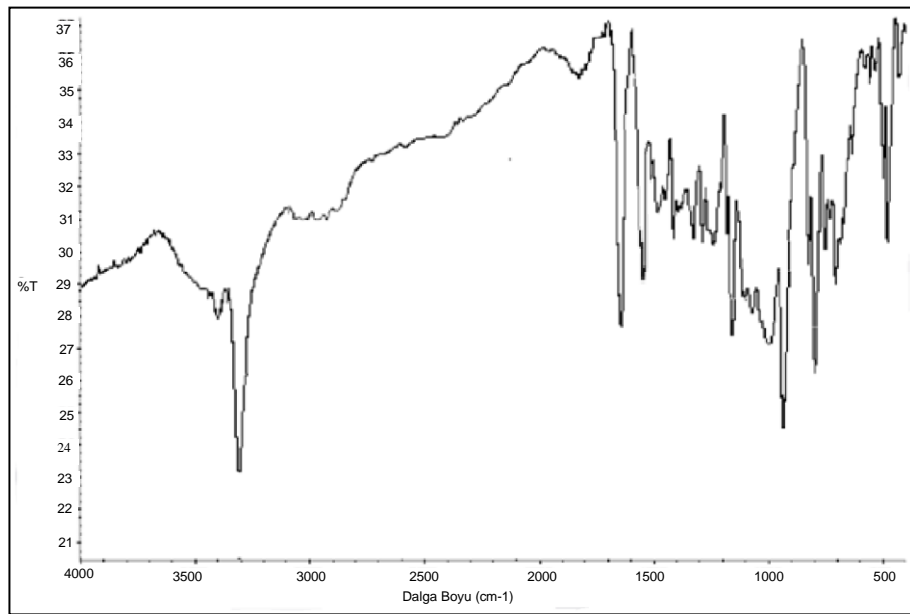
Şekil 4.53. H_2L^7 ligandının IR spektrumu

H_2L^7 ligandının IR spektrumunda 3232 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan OH gerilme titreşim piki, komplekste 3387 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ayrıca ligandda gözlenmeyen ve komplekste 1757 cm^{-1} 'de gözlenen eğilme titreşimleri de hidrojen köprüsünün varlığını göstermektedir (Çukurovalı ve Taş 1998, Kurtoğlu ve Serin 2001, Güp 2006, Gümüş 2012).

H_2L^7 ligandının IR spektrumunda 1658 cm^{-1} 'de gözlenen azometin gruplarına ait $\nu(C=N)$ piklerinin komplekste 1597 cm^{-1} değerine kayması metalin oksim azotu üzerinde N,N' şelat oluşturduğunu göstermektedir (Özcan ve Mirzaoğlu 1998, Taş ve ark. 2004). Ayrıca ligandda 967 cm^{-1} 'de gözlenen N-O gerilme titreşimi, kompleks de 958 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. N-O bağı üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasının N-O gerilme titreşiminde azalmaya neden olduğu söylenebilir (Karapınar 2005).

Kompleksteki aromatik CH'lara ait pik 3070 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (Demirhan ve ark. 2002, Sarıkavaklı ve İrez 2005, Kantekin ve ark. 2007).

Ligandın allilik grubu için karakteristik olan $=CH_2$, $=CH$ ve $-CH_2-$ piklerinin komplekste 3005 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} ve 2848 cm^{-1} 'de aynen görülmesi allilik grubunun kompleksleşme sırasında polimerleşmediğini göstermektedir. Ayrıca, kompleksin IR spektrumunda 1641 cm^{-1} 'de görülen $>C=C<$ pikinin varlığı da kompleksin monomer olduğunu destekler (bkz. Çizelge 4.1).

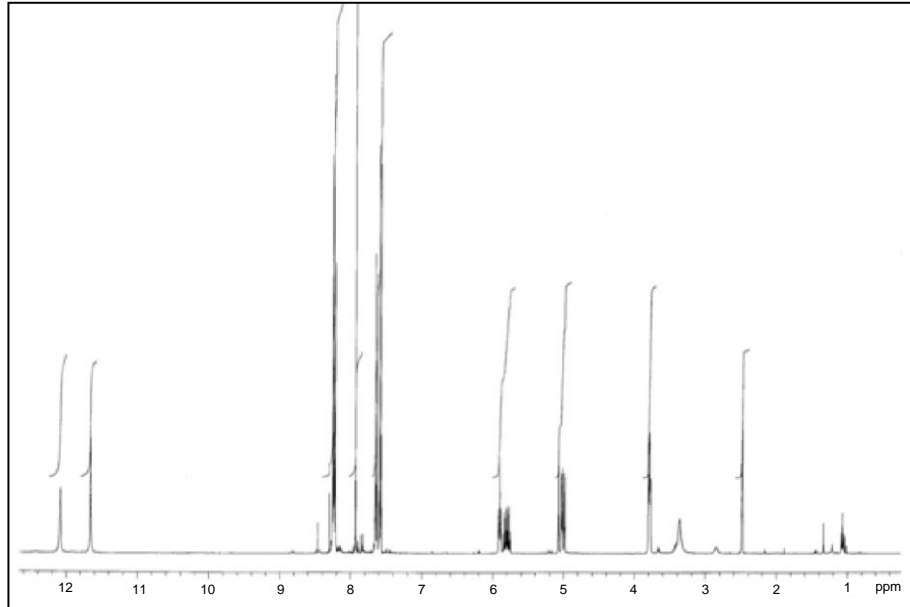


Şekil 4.54. $[Ni(HL^7)_2]$ kompleksinin IR spektrumu

4.7.2.2. NMR Spektroskopisi

H_2L^7 ligandı ve $[Ni(HL^7)_2]$ kompleksinin 1H -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.55 ve Şekil 4.56'da, ^{13}C -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.57 ve Şekil 4.58'de verilmiştir. H_2L^7 ligandının ve nikel kompleksinin NMR spektrumları DMSO- d_6 içerisinde alınmıştır.

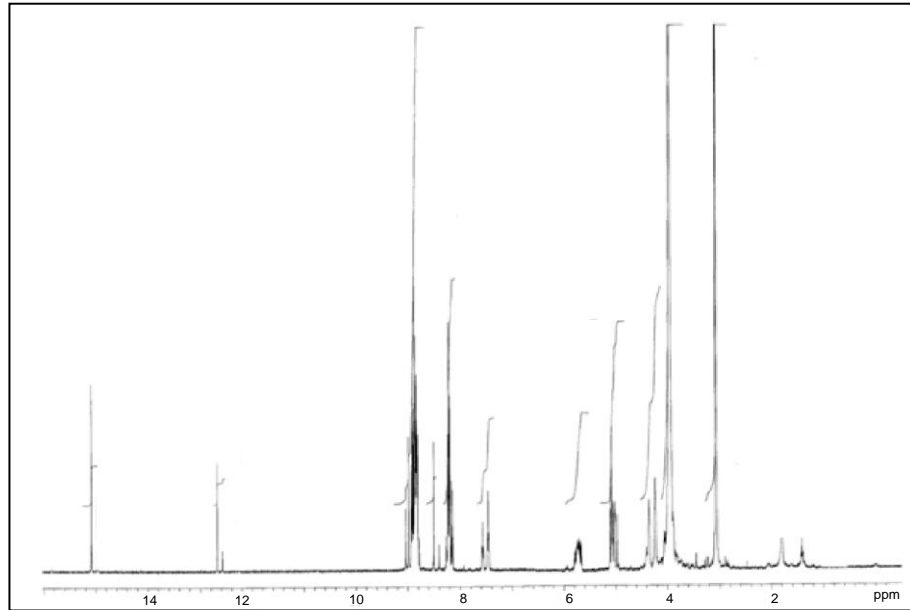
H_2L^7 ligandının 1H -NMR spektrum değerleri incelendiğinde, -OH protonları için birer singlet halinde 11,65 ppm (1H) ve 12,13 ppm (1H)'de bir kimyasal kayma değeri gözlenmiştir. Bunun yanında N-H protonunun kimyasal kayma değeri 5,90 ppm (1H)'de singlet olarak görülmüştür. Bu kimyasal değerler, D_2O çözültüsü ilavesiyle kaybolmaktadır. -OH protonlarında iki ayrı kimyasal kayma değerinin gözlenmesi, *anti*-formundaki oksim gruplarına farklı süstitüentlerin bağlı olduğunu gösterir (Earnshaw 1968, Taş ve ark. 1998). Ligandın allilik kısmındaki -CH= protonları 5,75 ppm – 5,85 ppm'de multipler olarak, =CH₂ protonları 4,98 ppm ve 5,08 ppm'de dublet-dublet olarak ve -CH₂- protonları triplet olarak 3,78 ppm'de gözlenmiştir. Ayrıca aromatik C-H'a ait pikler 7,57 ppm- 8,25 ppm'de multipler olarak görülmektedir. Bütün bu 1H -NMR spektrumları önerilen yapıyı desteklemektedir (Güp 2006).



Şekil 4.55. H_2L^7 ligandının 1H -NMR spektrumu

Kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, H_2L^7 ligandın da 11,65 ppm ve 12,13 ppm'de singlet olarak gözlenen OH pikleri kaybolup yerine 12,72 ppm ve 15,14 ppm'de singlet halinde iki pik gözlenmiş ve D_2O ilavesiyle bu pikler kaybolmuştur. Komplekste zayıf alanda ortaya çıkan bu pikler molekül içi hidrojen köprüsünün ($\text{O-H}\cdots\text{O}$) oluştuğunu göstermektedir (Ahsen ve ark. 1987, Taş ve ark. 1998). Ayrıca D_2O ilavesiyle kaybolan diğer bir pik olan N-H proton piki 5,72 ppm (2H)'de singlet şeklinde gözlenmiştir.

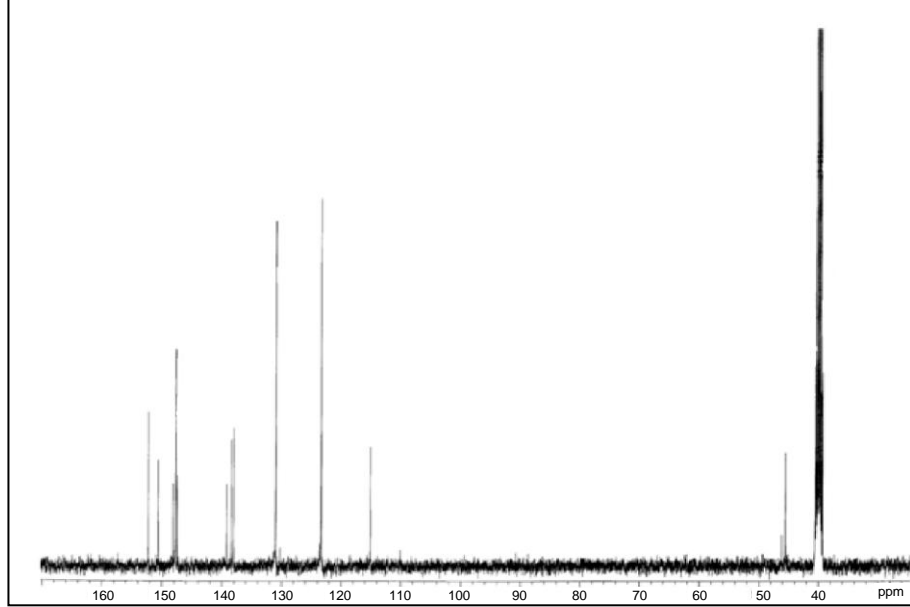
H_2L^7 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda allil grubundaki; $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{}$ ve $=\text{CH}_2$ pikleri sırasıyla 3,78 ppm'de triplet, 5,75 ppm – 5,85 ppm'de multipler ve 4,98 ppm ve 5,08 ppm'de dublet-dublet olarak gözlenmiştir. Bu pikler nikel kompleksinde 3,96 ppm, 5,78 ppm ve 4,98 ppm'de gözlenmişlerdir. Piklerin değerlerinde değişiklik olmaması allilik grubunun koordinasyona girmediğini, kompleksleşmede Ni^{2+} 'nin oksim azotu üzerindeki N,N' üzerinden şelat oluşturduğunu göstermektedir (Özcan ve Mirzaoğlu 1998, Taş ve ark. 2004). Ayrıca aromatik C-H'a ait pikler 7,44 ppm- 8,93 ppm'de multipler olarak görülmektedir.



Şekil 4.56. $[\text{Ni}(\text{HL}^7)_2]$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

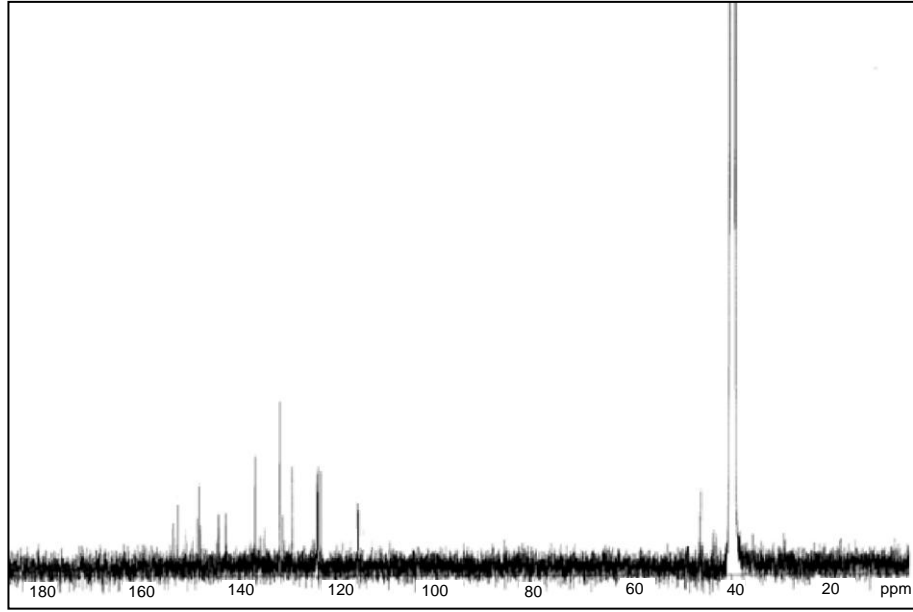
H_2L^7 ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 147,70 ppm ve 150,54 ppm'de gözlenen pikler $\text{C}=\text{N}$ gruplarına aittir. Sırasıyla 138,02 ppm, 115,08 ppm ve 45,53 ppm'de gözlenen allilik grubuna ait $-\text{CH}=\text{}$, $=\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_2-$ pikleridir. Ayrıca aromatik karbonlara ait

pikler 123,27 ppm- 152,54 ppm arasında gözlenmektedir. Bu da yapının Şekil 4.52’de önerildiği gibi olduğunu desteklemektedir (Erdik 1993) (bkz. Çizelge 4.5).



Şekil 4.57. H₂L⁷ ligandının ¹³C-NMR spektrumu

Ligandın ¹³C-NMR spektrumunda 147,70 ppm ve 150,54 ppm’de gözlenen C=N grubuna ait pikler, nikel kompleksinde 147,93 ppm ve 150,38 ppm’de gözlenmiştir. Değerin nikel kompleksinde değişmesi Ni²⁺ iyonunun oksim azotu üzerindeki N,N’ üzerinden bağlandığını göstermektedir (Park ve ark. 1998). Kompleksin aromatik karbonlarına ait pikler 123,30 ppm- 151,88 ppm arasında multipler olarak gözlenmektedir. H₂L⁷ ligandının allil yani =CH₂, -CH= ve -CH₂- grupları değerlerinde kompleks oluşumundan sonra çok fazla değişiklik meydana gelmemiştir. Bu da allilik grubunun kompleksleşmede bir etkinliğinin olmadığını göstermektedir (Erdik 1993). Bu da kompleks yapısının şekilde önerildiği gibi olduğunu desteklemektedir (bkz. Çizelge 4.5).



Şekil 4.58. $[\text{Ni}(\text{HL}^7)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

4.7.2.3. Termik Özellikleri

H_2L^7 ligandının termik analiz verileri Çizelge 4.15’de ve TG ve DTA eğrisi ise Şekil 4.59’da görülmektedir.

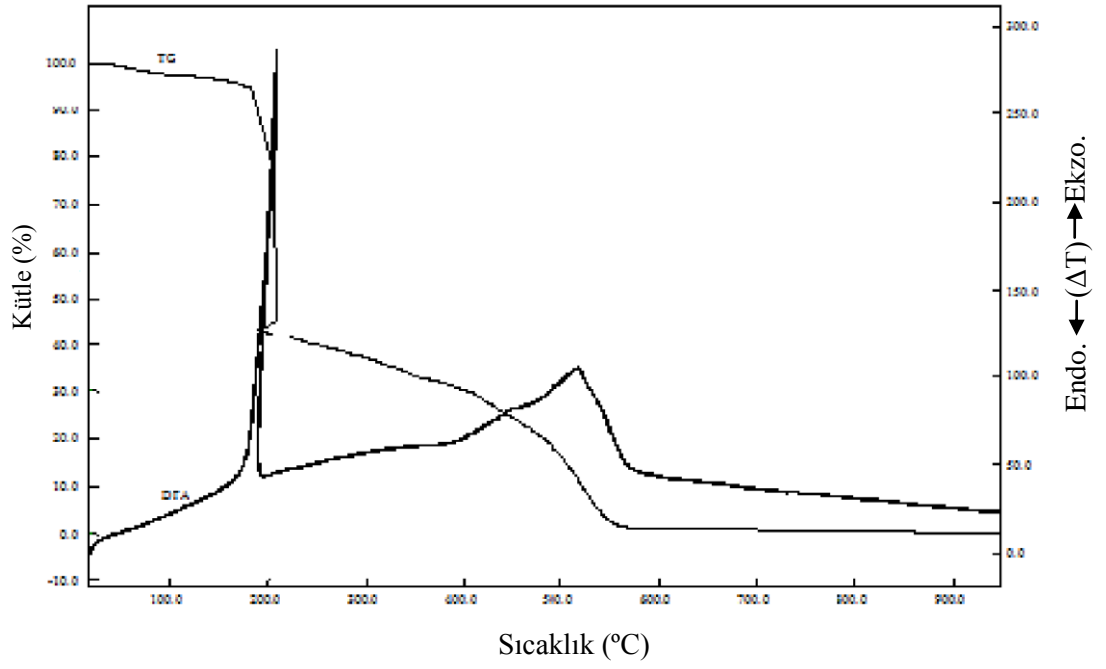
Çizelge 4.15. H_2L^7 ligandının termik analiz verileri

| Bileşik | Sıcaklık aralığı (°C) | DTA _{mak} (°C) ^a | Kütle Kaybı (%) | Toplam Kütle Kaybı (%) ^b | Kalan madde |
|------------------------|-----------------------|--------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|-------------|
| H_2L^7 | — | 182 (–) | 56,6 | — | — |
| | 194 – 575 | 514 (–) | 43,4 | — | — |
| | 575 – 930 | — | — | 100 (100) | — |

^a (+) ve (–) Endotermik ve ekzotermik basamakları gösterir.

^b Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

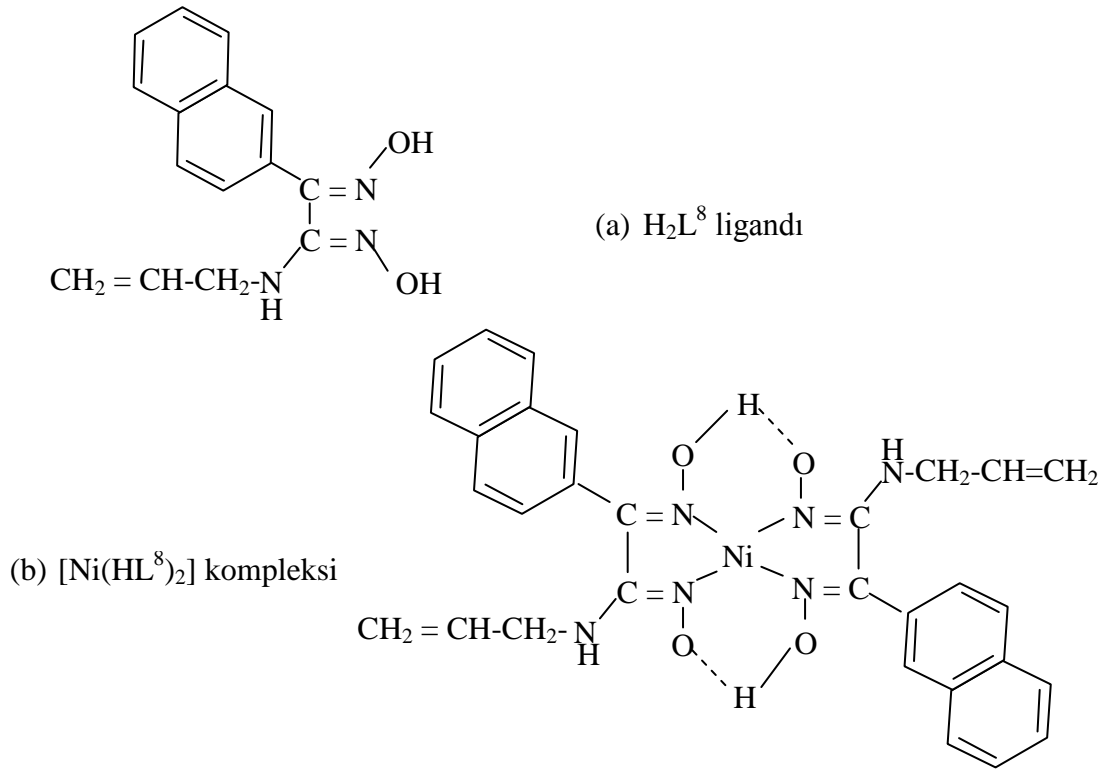
H_2L^7 ligandı 182 °C’de bozunmaya başlar. 167-195 °C sıcaklık aralığında % 56,6’lik kütle kaybı, 195-576 °C sıcaklık aralığında % 43,4’lük kütle kaybı H_2L^7 ligandının % 100’lük bozunmasına karşılık gelmektedir. 182 °C ve 514 °C iki ekzotermik DTA piki gözlenmiştir. Bu da ligandın Şekil 4.52 (a)’da önerilen yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.59. H_2L^7 ligandının TG ve DTA eğrileri

4.8. H_2L^8 Ligandı ve $[Ni(HL^8)_2]$ Kompleksi

4.8.1. Sentez



Şekil 4.60. (a) H_2L^8 ligandı (b) $[Ni(HL^8)_2]$ kompleksinin önerilen yapıları

Bölüm 3'te H_2L^8 ligandının ve onun nikel kompleksi $[Ni(HL^8)_2]$ 'nin sentezleri açıklanmıştır. Literatürde kaydına rastlanmayan bu ligandın ve nikel kompleksinin yapısı çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir.

H_2L^8 ligandının $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzu ile reaksiyonu sonucunda $[Ni(HL^8)_2]$ ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) nikel kompleksi sentezlenmiştir. Kompleksin metal/ligand oranı 1:2 dir.

Kompleks oluşumu sırasında çözeltinin pH'ı 5,7 olarak ölçülmüştür. Metal iyonlarının bu pH'larda *vic*-dioksimlerin azot atomlarıyla koordinasyona girdiği bilinmektedir. Ayrıca manyetik ölçüm sonucu diyamanyetik olduğu tespit edilen kompleks kırmızı renklidir. Bütün bu bilgiler kompleksin dsp^2 hibrit tipinde ve karadüzlem olduğunu göstermektedir (İrez ve Bekaroğlu 1983, Musluoğlu ve Bekaroğlu 1996, Güp 2001).

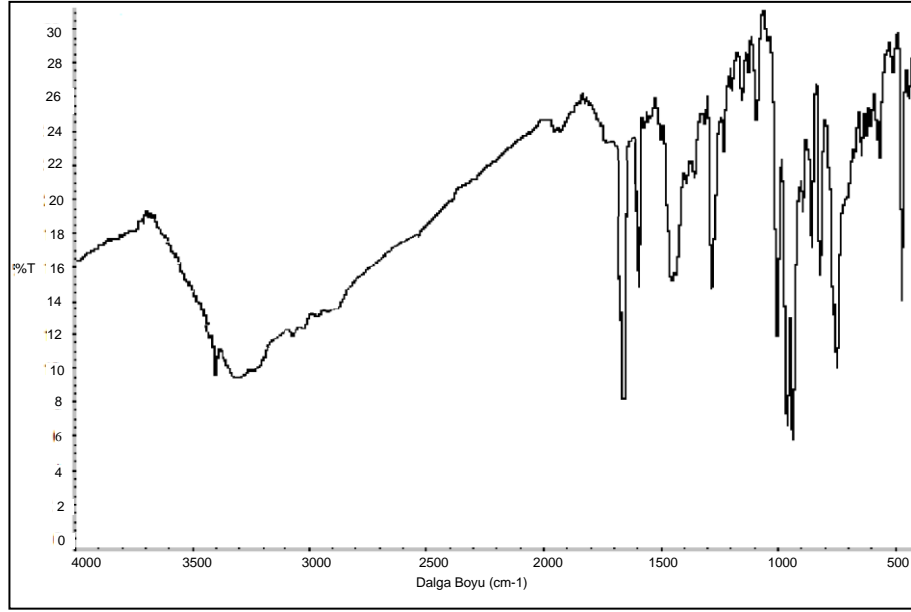
4.8.2. Spektroskopik Karakterizasyon

4.8.2.1. IR Spektroskopisi

H_2L^8 ligandı ve $[Ni(HL^8)_2]$ kompleksinin IR spektrum değerleri Çizelge 4.1.'de ve IR spektrumları da sırasıyla Şekil 4.61 ve Şekil 4.62'de verilmiştir. IR spektrumları KBr diskleriyle alınmıştır.

Ligandın IR spektrumunda 3410 cm^{-1} de görülen pik $\nu(N-H)$ grubuna ait piktir. Aminoglioksim ligandları için karakteristik pikler olan O-H, C=N ve N-O gerilme pikleri sırasıyla 3321 cm^{-1} , 1599 cm^{-1} ve 961 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu değerler literatürde *vic*-dioksimler için verilen değerlerle uyum içerisindedir. Ayrıca ligandın yapısında bulunan aromatik CH'lara ait pik 3048 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (Demirhan ve ark. 2002, Sarıkavaklı ve İrez 2005, Kantekin ve ark. 2007, Kurtoğlu ve ark. 2008) (bkz. Çizelge 4.1).

Ligantta bulunan allilik kısmının $=CH_2$, $-CH=$ ve $-CH_2-$ gruplarının allilaminin IR spektrum değerlerinden çok fazla değişiklik göstermemesi ve allil grubu ($-CH=CH_2$) için karakteristik olan 3015 ve 2954 cm^{-1} 'de ikili pikin gözlenmesi, bu grubun polimerleşmediğini ve ligandın monomer olduğunu gösterir (Erdik 1993, Herrebut ve ark 2003). Ayrıca, IR spektrumunda 1642 cm^{-1} 'de görülen $>C=C<$ pikinin varlığı da ligandın monomer olduğunu destekler (bkz. Çizelge 4.1).



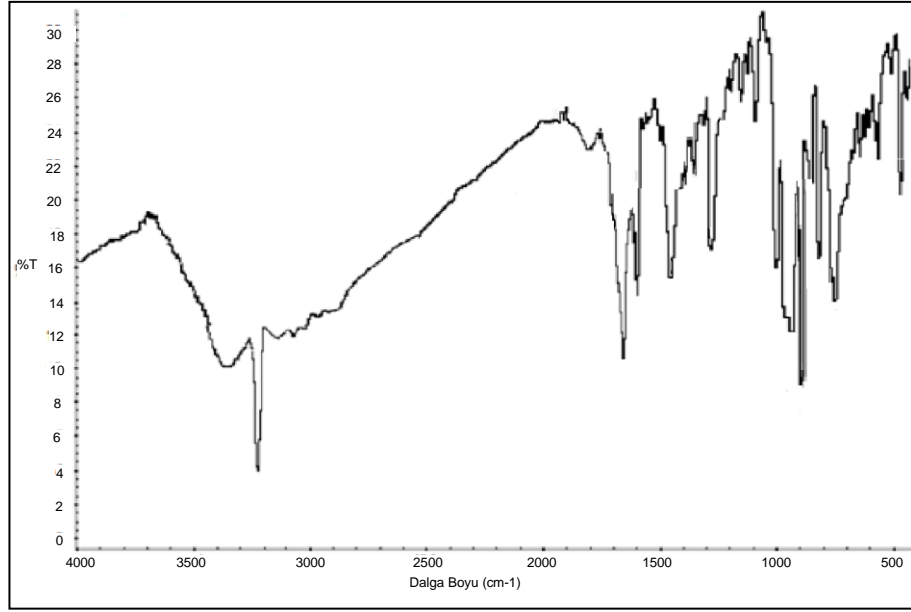
Şekil 4.61. H₂L⁸ ligandının IR spektrumu

H₂L⁸ ligandının IR spektrumunda 3321 cm⁻¹'de gözlenen yayvan OH gerilme titreşim piki, komplekste 3172 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Ayrıca ligandda gözlenmeyen ve komplekste 1748 cm⁻¹'de gözlenen eğilme titreşimleri de hidrojen köprüsünün varlığını göstermektedir (Çukurovalı ve Taş 1998, Kurtoğlu ve Serin 2001, Güp 2006, Gümüş 2012).

H₂L⁸ ligandının IR spektrumunda 1599 cm⁻¹'de gözlenen azometin gruplarına ait $\nu(\text{C}=\text{N})$ piklerinin komplekste 1585 cm⁻¹ değerine kayması metalin oksim azotu üzerinde N,N' şelat oluşturduğunu göstermektedir (Özcan ve Mirzaoğlu 1998, Taş ve ark. 2004). Ayrıca ligandda 961 cm⁻¹'de gözlenen N-O gerilme titreşimi, kompleks de 932 cm⁻¹'de gözlenmiştir. N-O bağı üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasının N-O gerilme titreşiminde azalmaya neden olduğu söylenebilir (Karapınar 2005).

Kompleksteki aromatik CH'lara ait pik 3043 cm⁻¹'de gözlenmektedir (Demirhan ve ark. 2002, Sarıkavaklı ve İrez 2005, Kantekin ve ark. 2007).

Ligandın allilik grubu için karakteristik olan =CH₂, =CH ve -CH₂- piklerinin komplekste 3011 cm⁻¹, 2954 cm⁻¹ ve 2908 cm⁻¹'de aynen görülmesi allilik grubunun kompleksleşme sırasında polimerleşmediğini göstermektedir. Ayrıca, kompleksin IR spektrumunda 1643 cm⁻¹'de görülen >C=C< pikinin varlığı da kompleksin monomer olduğunu destekler (bkz. Çizelge 4.1).

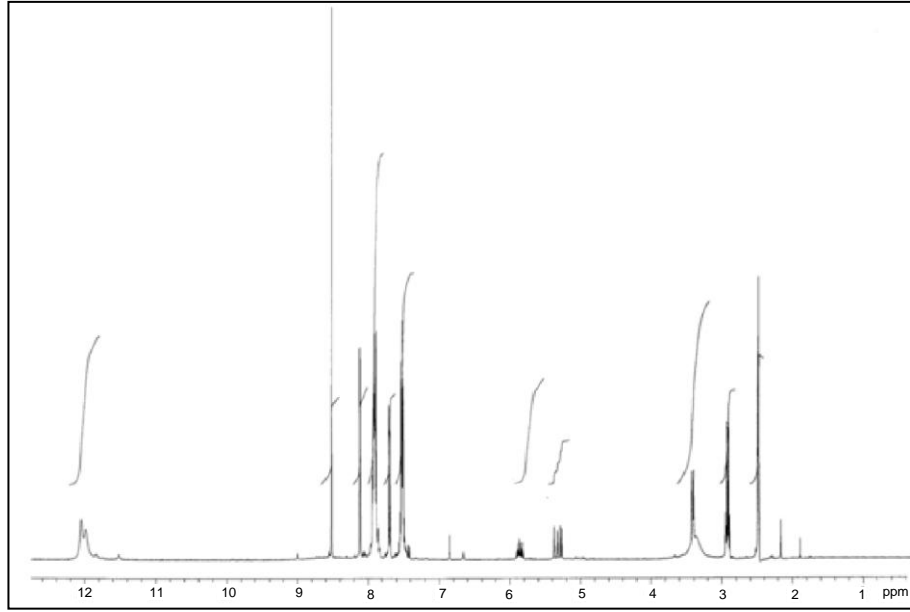


Şekil 4.62. [Ni(HL⁸)₂] kompleksinin IR spektrumu

4.8.2.2. NMR Spektroskopisi

H₂L⁸ ligandı ve [Ni(HL⁸)₂] kompleksinin ¹H-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.63 ve Şekil 4.64'de, ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.65 ve Şekil 4.66'da verilmiştir. H₂L⁸ ligandının ve nikel kompleksinin NMR spektrumları DMSO-d₆ içerisinde alınmıştır.

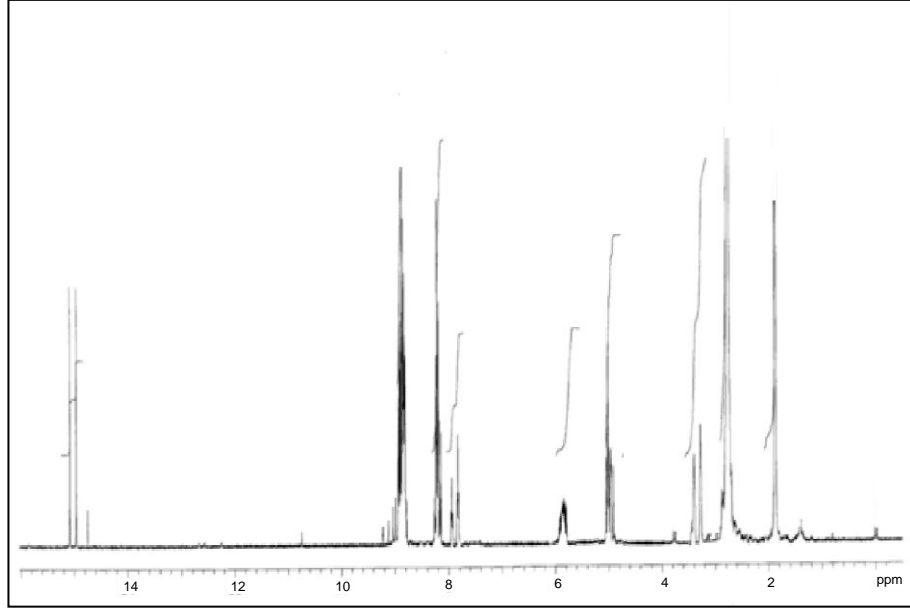
H₂L⁸ ligandının ¹H-NMR spektrum değerleri incelendiğinde, -OH protonları için birer singlet halinde 11,98 ppm (1H) ve 12,05 ppm (1H)'de bir kimyasal kayma değeri gözlenmiştir. Bunun yanında N-H protonunun kimyasal kayma değeri 5,85 ppm (1H)'de singlet olarak görülmüştür. Bu kimyasal değerler, D₂O çözeltisi ilavesiyle kaybolmaktadır. -OH protonlarında iki ayrı kimyasal kayma değerinin gözlenmesi, *anti*-formundaki oksim gruplarına farklı süstitüentlerin bağlı olduğunu gösterir (Earnshaw 1968, Taş ve ark. 1998). Ligandın allilik kısmındaki -CH= protonları 5,83 ppm – 5,90 ppm'de multipler olarak, =CH₂ protonları 5,26 ppm ve 5,33 ppm'de dublet-dublet olarak ve -CH₂- protonları triplet olarak 3,41 ppm'de gözlenmiştir. Ayrıca aromatik C-H'a ait pikler 7,49 ppm- 8,51 ppm'de multipler olarak görülmektedir. Bütün bu ¹H-NMR spektrumları önerilen yapıyı desteklemektedir (Güp 2006).



Şekil 4.63. H₂L⁸ ligandının ¹H-NMR spektrumu

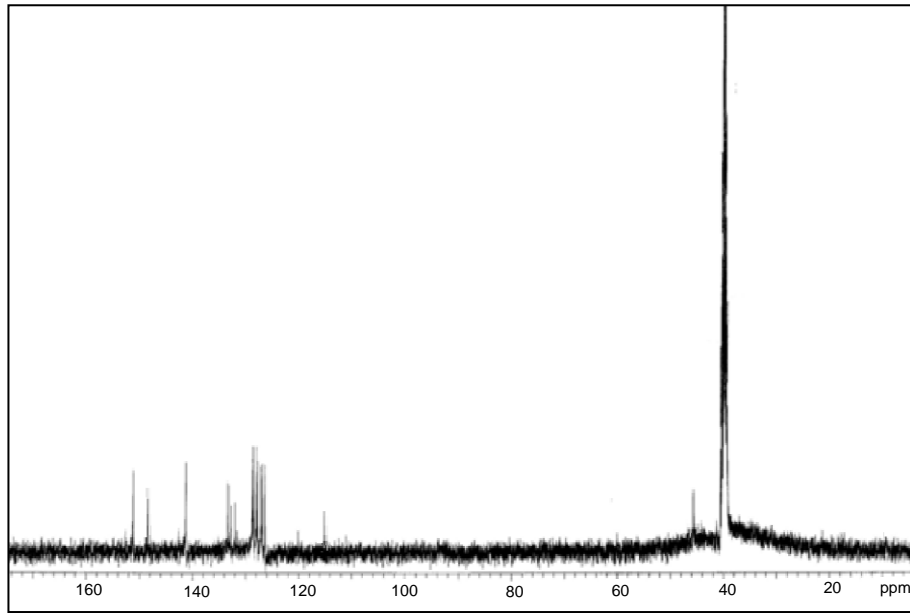
Kompleksin ¹H-NMR spektrumunda, H₂L⁸ ligandın da 11,98 ppm ve 12,05 ppm’de singlet olarak gözlenen OH pikleri kaybolup yerine 14,94 ppm ve 15,09 ppm’de singlet halinde iki pik gözlenmiş ve D₂O ilavesiyle bu pikler kaybolmuştur. Komplekste zayıf alanda ortaya çıkan bu pikler molekül içi hidrojen köprüsünün (O–H···O) oluştuğunu göstermektedir (Ahsen ve ark. 1987, Taş ve ark. 1998). Ayrıca D₂O ilavesiyle kaybolan diğer bir pik olan N-H proton piki 5,93 ppm (2H)’de singlet şeklinde gözlenmiştir.

H₂L⁸ ligandının ¹H-NMR spektrumunda allil grubundaki; -CH₂-, -CH= ve =CH₂ pikleri sırasıyla 3,41 ppm’de triplet, 5,83 ppm – 5,90 ppm’de multiplet ve 5,26 ppm ve 5,33 ppm’de dublet-dublet olarak gözlenmiştir. Bu pikler nikel kompleksinde 3,44 ppm, 5,85 ppm ve 5,02 ppm’de gözlenmişlerdir. Piklerin değerlerinde değişiklik olmaması allilik grubunun koordinasyona girmediğini, kompleksleşmede Ni²⁺’nin oksim azotu üzerindeki N,N’ üzerinden şelat oluşturduğunu göstermektedir (Özcan ve Mirzaoğlu 1998, Taş ve ark. 2004). Ayrıca aromatik C-H’a ait pikler 7,83 ppm- 8,84 ppm’de multiplet olarak görülmektedir.



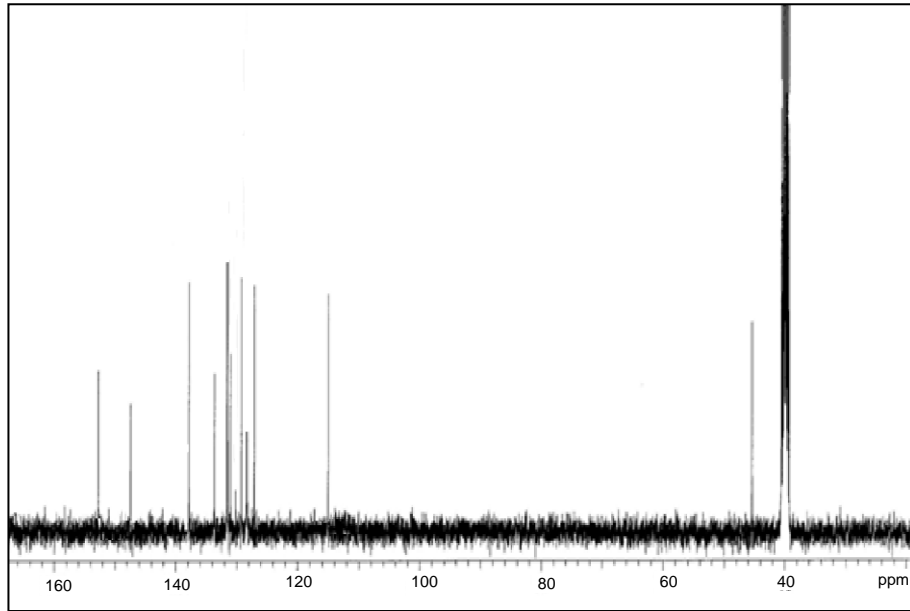
Şekil 4.64. [Ni(HL⁸)₂] kompleksinin ¹H-NMR Spektrumu

H₂L⁸ ligandının ¹³C-NMR spektrumunda 148,25 ppm ve 151,17 ppm'de gözlenen pikler C=N gruplarına aittir. Sırasıyla 133,37 ppm, 115,55 ppm ve 45,79 ppm'de gözlenen alilik grubuna ait –CH=, =CH₂ ve –CH₂- pikleridir. Ayrıca aromatik karbonlara ait pikler 126,38 ppm- 141,83 ppm arasında gözlenmektedir. Bu da yapının şekil 4.60 (a)'da önerildiği gibi olduğunu desteklemektedir (Erdik 1993) (bkz. Çizelge 4.5).



Şekil 4.65. H₂L⁸ ligandının ¹³C-NMR spektrumu

Ligandın ^{13}C -NMR spektrumunda 148,25 ppm ve 151,17 ppm'de gözlenen C=N grubuna ait pikler, nikel kompleksinde 147,54 ppm ve 152,26 ppm'de gözlenmiştir. Değerin nikel kompleksinde değişmesi Ni^{2+} iyonunun oksim azotu üzerindeki N,N' üzerinden bağlandığını göstermektedir (Park ve ark. 1998). Kompleksin aromatik karbonlarına ait pikler 127,43 ppm- 138,32 ppm arasında gözlenmektedir. H_2L^8 ligandının allil yani =CH₂, -CH= ve -CH₂- grupları değerlerinde kompleks oluşumundan sonra çok fazla değişiklik meydana gelmemiştir. Bu da allilik grubunun kompleksleşmede bir etkinliğinin olmadığını göstermektedir (Erdik 1993). Bu da kompleks yapısının şekilde önerildiği gibi olduğunu desteklemektedir (bkz. Çizelge 4.5).



Şekil 4.66. $[\text{Ni}(\text{HL}^8)_2]$ kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

4.8.2.3. Termik Özellikleri

H_2L^8 ligandının termik analiz verileri Çizelge 4.16'da ve TG ve DTA eğrisi ise Şekil 4.67'de görülmektedir.

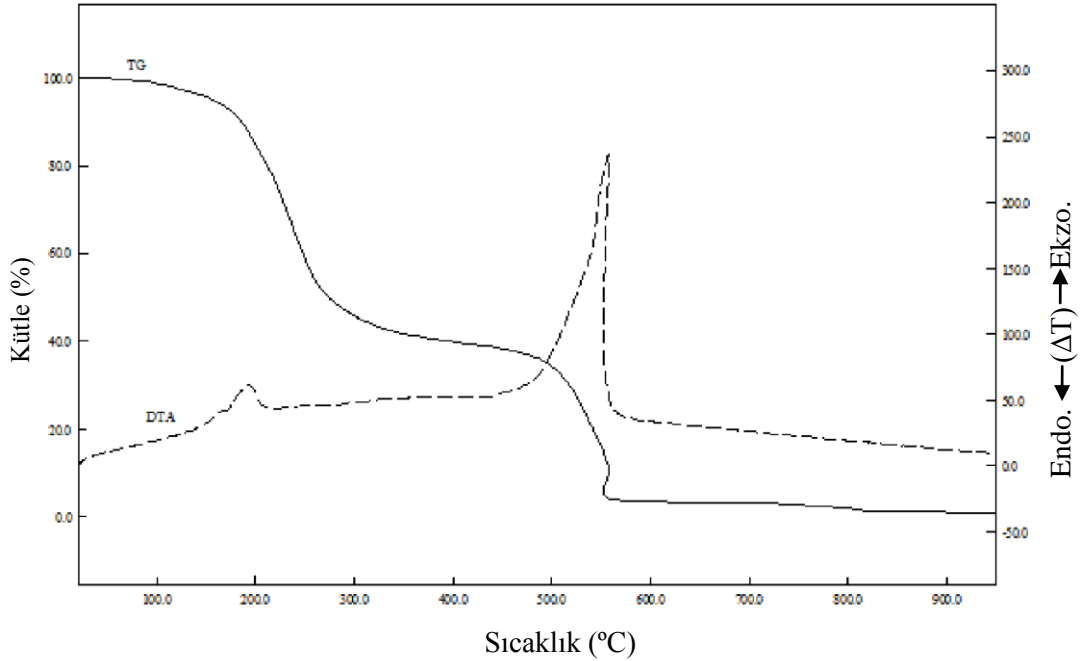
Çizelge 4.16. H₂L⁸ ligandının termik analiz verileri

| Bileşik | Sıcaklık aralığı (°C) | DTA _{mak} (°C) ^a | Kütle Kaybı (%) | Toplam Kütle Kaybı (%) ^b | Kalan madde |
|-------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|-------------|
| H ₂ L ⁸ | — | 193 (-) | 59,7 | — | — |
| | 387 – 571 | 539 (-) | 36,6 | — | — |
| | 571 – 941 | — | 3,7 | 100 (100) | — |

^a (+) ve (-) Endotermik ve ekzotermik basamakları gösterir.

^b Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

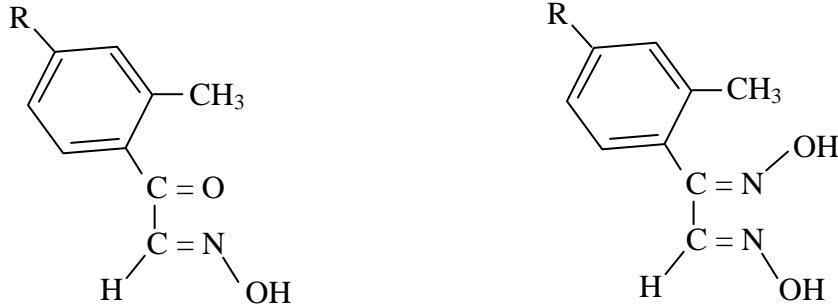
H₂L⁸ ligandı 193 °C’de bozunmaya başlar. 0-387 °C sıcaklık aralığında % 59,7’lik kütle kaybı, 387-571 °C sıcaklık aralığında % 36,6’lik kütle kaybı ve 571-941 °C sıcaklık aralığında % 3,7’lik kütle kaybı H₂L⁸ ligandının % 100’lük bozunmasına karşılık gelmektedir. 193 °C ve 539 °C iki ekzotermik DTA piki gözlenmiştir. Bu da ligandın Şekil 4.60 (a)’da önerilen yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.67. H₂L⁸ ligandının TG ve DTA eğrileri

4.9. H_2L^9 , H_2L^{10} , H_2L^{11} ve H_2L^{12} Ligandları

4.9.1. Sentez



(a) R: H H_2L^9 ligandı
(b) R: CH₃ H_2L^{11} ligandı

(c) R: H H_2L^{10} ligandı
(d) R: CH₃ H_2L^{12} ligandı

Şekil 4.68. (a) H_2L^9 ligandı (b) H_2L^{11} ligandı (c) H_2L^{10} ligandı (d) H_2L^{12} ligandının önerilen yapıları

Bölüm 3'te H_2L^9 , H_2L^{10} , H_2L^{11} ve H_2L^{12} ligandlarının sentezleri açıklanmıştır. Literatürde kaydına rastlanmayan bu ligandların yapısı çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir.

4.9.2. Spektroskopik Karakterizasyon

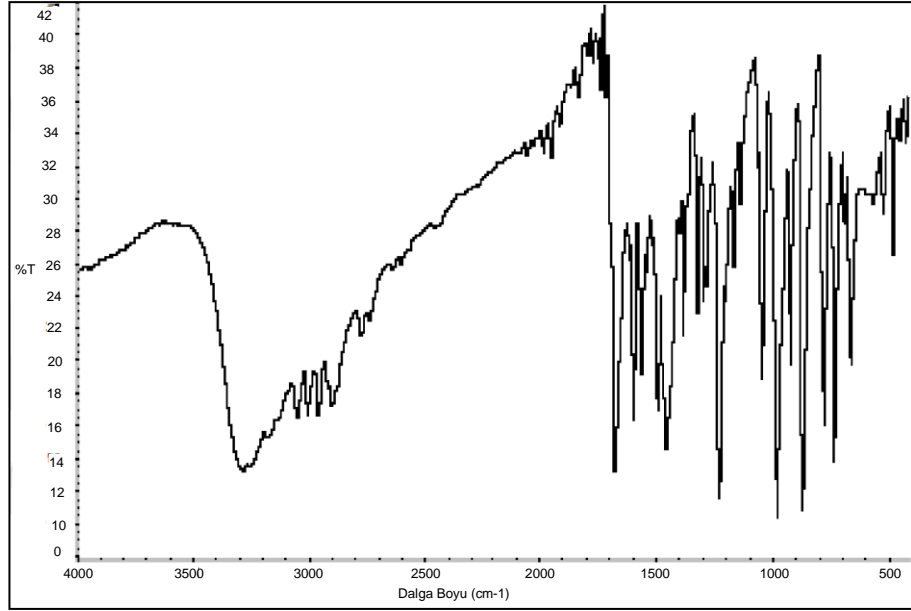
4.9.2.1. IR Spektroskopisi

H_2L^9 , H_2L^{10} , H_2L^{11} ve H_2L^{12} ligandlarının IR spektrum değerleri Çizelge 4.2.'de ve IR spektrumları da sırasıyla Şekil 4.69, Şekil 4.70, Şekil 4.71 ve Şekil 4.72'de verilmiştir. IR spektrumları KBr diskleriyle alınmıştır.

H_2L^9 ligandının IR spektrumunda 3290 cm^{-1} 'de görülen pik -OH grubuna, 3054 cm^{-1} 'de görülen pik aromatik C-H gerilmesine ait piktir. 2965 cm^{-1} 'de görülen pik benzen grubuna bağlı CH₃ grubunun C-H gerilmesine, 1381 cm^{-1} 'de görülen pik de C-H düzlem içi eğilmesine ait piklerdir. Ayrıca oksim grubuna bağlı aldehit H'nin, IR gerilme titreşimi ligandda 2902 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

H_2L^9 ligandı için karakteristik pikler olan C=O ve C=N pikleri de sırasıyla 1676 cm^{-1} ve 1599 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu değerler literatürde karbonil oksimler için verilen

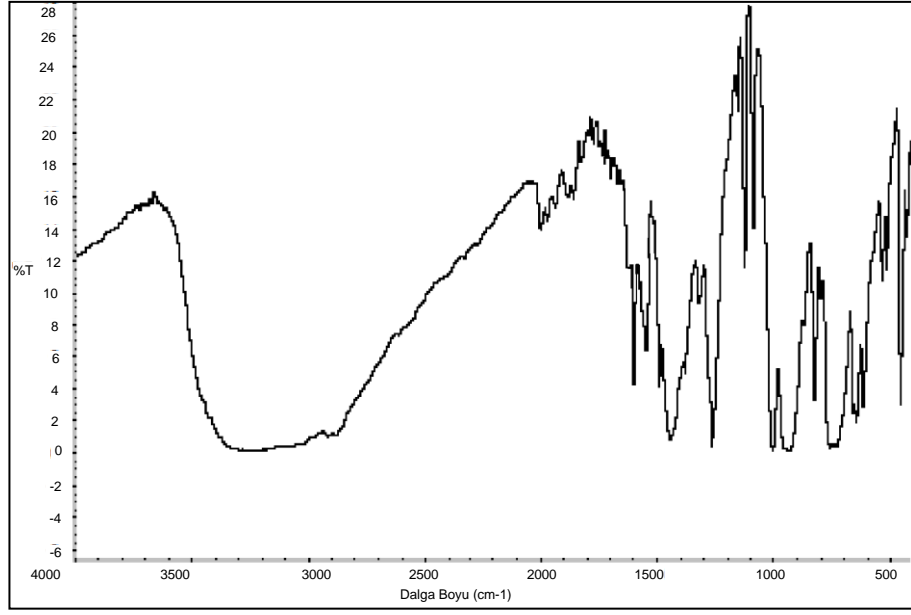
değerlerle uyum içerisindedir (Gül ve Bekaroğlu 1983, Erdik 1993, Taş ve ark. 2004). (bkz. Çizelge 4.2).



Şekil 4.69. H₂L⁹ ligandının IR spektrumu

H₂L¹⁰ ligandının IR spektrumunda 3232 cm⁻¹'de geniş ve yayvan –OH gerilmesine ait pik görülmektedir. 3019 cm⁻¹'de görülen pik aromatik C-H gerilmesine, 2958 cm⁻¹'de görülen pik benzen grubuna bağlı CH₃ grubunun C-H gerilmesine ve 1386 cm⁻¹'de görülen pik de C-H düzlem içi eğilmesine ait piktir. Ayrıca oksim grubuna bağlı aldehit H'nin, IR gerilme titreşimi ligantta 2892 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

H₂L⁹ ligandında 1676 cm⁻¹'de gözlenen C=O piki, H₂L¹⁰ ligandının IR spektrumunda kaybolmuş yerine için 1583 cm⁻¹ ve 1623 cm⁻¹'de C=N gruplarına ait pikler gözlenmiştir. Bu değerler literatürde glioksimler için verilen değerlerle uyum içerisindedir ve Şekil 4.68. (a)'da önerilen ligandın yapısını destekler (Taş ve ark. 2004, Demir 2006) (bkz. Çizelge 4.2).



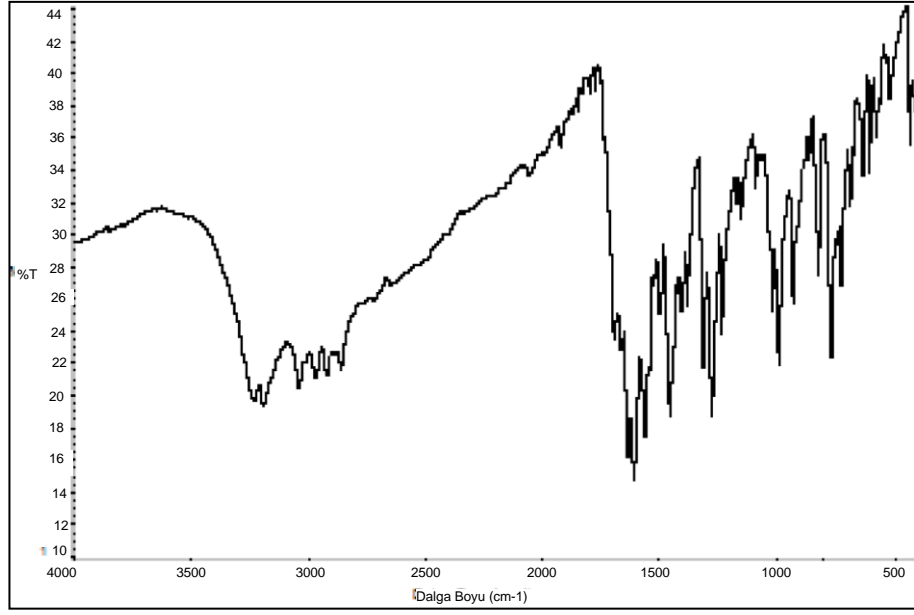
Şekil 4.70. H₂L¹⁰ ligandının IR spektrumu

H₂L¹¹ ligandının IR spektrumunda 3232 cm⁻¹'de görülen pik –OH grubuna, 3043 cm⁻¹'de görülen pik aromatik C-H gerilmesine ait piktir. 2978 cm⁻¹'de görülen pik benzen grubuna bağlı CH₃ grubunun C-H gerilmesine, 1379 cm⁻¹'de görülen pik de C-H düzlem içi eğilmesine ait piklerdir. Ayrıca oksim grubuna bağlı aldehit H'nin, IR gerilme titreşimi ligandda 2926 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

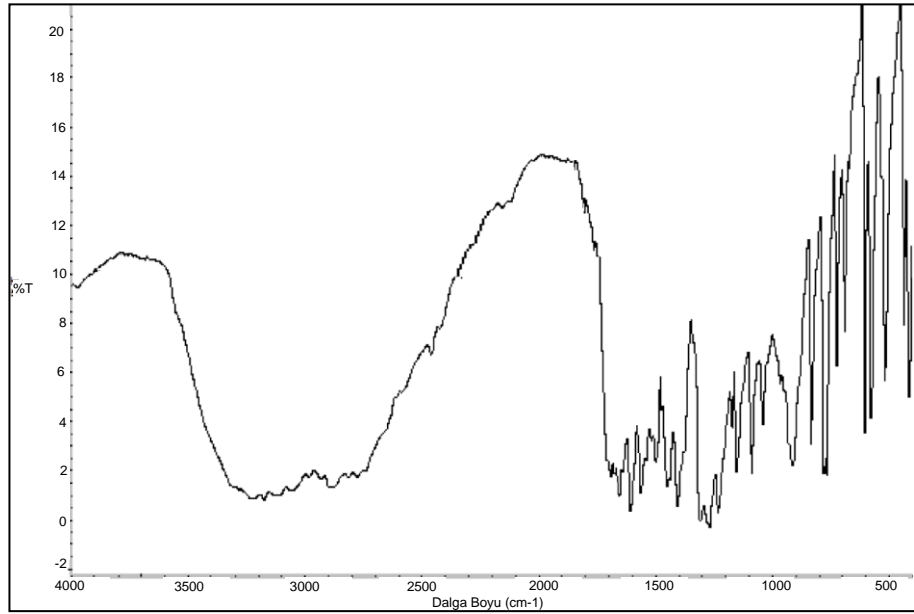
H₂L¹¹ ligandı için karakteristik pikler olan C=O ve C=N pikleri de sırasıyla 1691 cm⁻¹ ve 1608 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bu değerler literatürde karbonil oksimler için verilen değerlerle uyum içerisindedir (Gül ve Bekaroğlu 1983, Erdik 1993, Taş ve ark. 2004) (bkz. Çizelge 4.2).

H₂L¹² ligandının IR spektrumunda 3228 cm⁻¹'de geniş ve yayvan –OH gerilmesine ait pik görülmektedir. 3025 cm⁻¹'de görülen pik aromatik C-H gerilmesine, 2963 cm⁻¹'de görülen pik benzen grubuna bağlı CH₃ grubunun C-H gerilmesine ve 1390 cm⁻¹'de görülen pik de C-H düzlem içi eğilmesine ait piktir. Ayrıca oksim grubuna bağlı aldehit H'nin, IR gerilme titreşimi ligantta 2905 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

H₂L¹¹ ligandında 1691 cm⁻¹'de gözlenen C=O piki, H₂L¹² ligandının IR spektrumunda kaybolmuş yerine için 1608 cm⁻¹ ve 1636 cm⁻¹'de C=N gruplarına ait pikler gözlenmiştir. Bu değerler literatürde gliksimler için verilen değerlerle uyum içerisindedir ve Şekil 4.68 (b)'de önerilen ligandın yapısını destekler (Taş ve ark. 2004, Demir 2006) (bkz. Çizelge 4.2).



Şekil 4.71. H_2L^{11} ligandının IR spektrumu

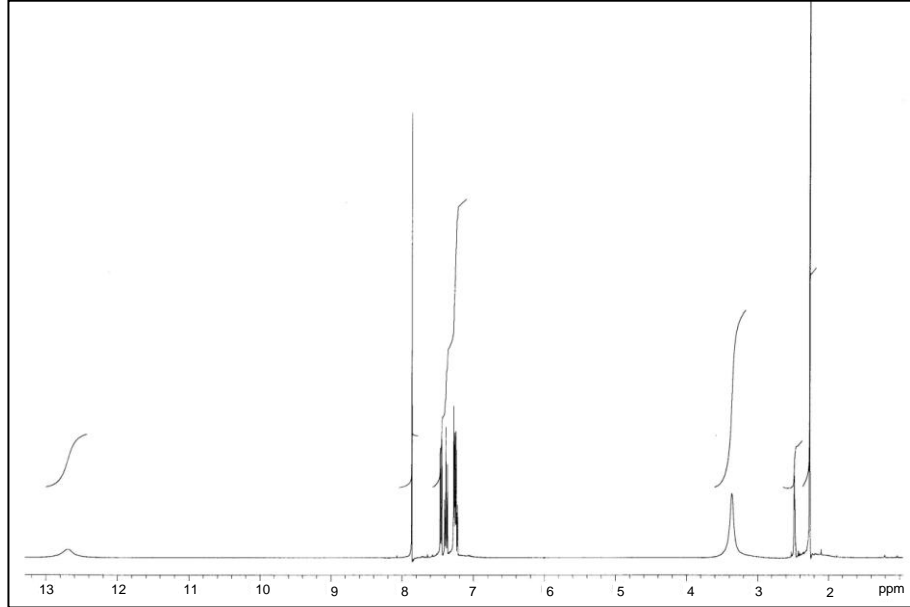


Şekil 4.72. H_2L^{12} ligandının IR spektrumu

4.9.2.2. NMR Spektroskopisi

H_2L^9 , H_2L^{10} , H_2L^{11} ve H_2L^{12} ligandlarının 1H -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.73, Şekil 4.74, Şekil 4.75 ve Şekil 4.76'da, ^{13}C -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.77, Şekil 4.78, Şekil 4.79 ve Şekil 4.80'de verilmiştir. H_2L^9 , H_2L^{10} , H_2L^{11} ve H_2L^{12} ligandlarının NMR spektrumları DMSO- d_6 içerisinde alınmıştır.

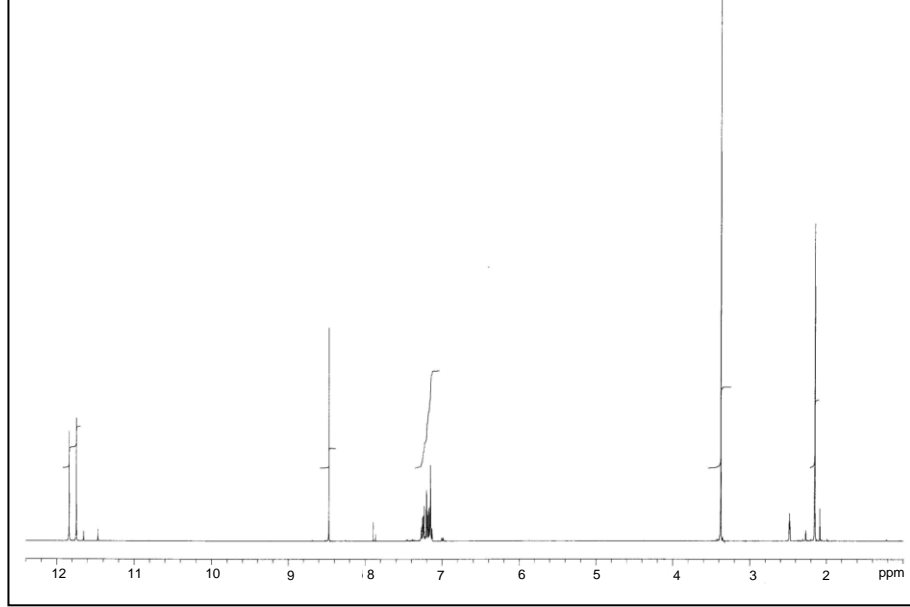
H_2L^9 ligandının 1H -NMR spektrum değerleri incelendiğinde, -OH protonu için singlet halinde 12,69 ppm (1H)'de bir kimyasal kayma değeri gözlenmiştir. Bu değer, D_2O çözeltilisi ilavesiyle kaybolmaktadır (Erdik 1993). Ligandın oksim grubuna bağlı aldehit H'ni singlet olarak 7,85 ppm (1H)'de, aromatik C-H'lara ait pikler 7,22 ppm-7,46 ppm'de multipler olarak görülmektedir. Ayrıca benzen grubuna bağlı - CH_3 grubuna ait 2,26 ppm(3H) singlet bir pik görülmektedir. Bütün bu 1H -NMR spektrumları Şekil 4.68 (a)'da önerilen yapıyı desteklemektedir (Erdik 1993, Taş ve ark. 2004).



Şekil 4.73. H_2L^9 ligandının 1H -NMR spektrumu

H_2L^{10} ligandının 1H -NMR spektrum değerleri incelendiğinde, Şekil 4.68 (c)'de önerilen yapısı ile uyumlu olarak 11,75 ppm (1H) ve 11,84 ppm (1H)'de iki tane -OH piki görülmektedir. Bu değerler, D_2O çözeltilisi ilavesiyle kaybolmuştur (Erdik 1993). Ligandın oksim grubuna bağlı aldehit H'ni singlet olarak 8,47 ppm (1H)'de, aromatik C-H'lara ait pikler 7,15 ppm- 7,25 ppm'de multipler olarak görülmektedir. Ayrıca

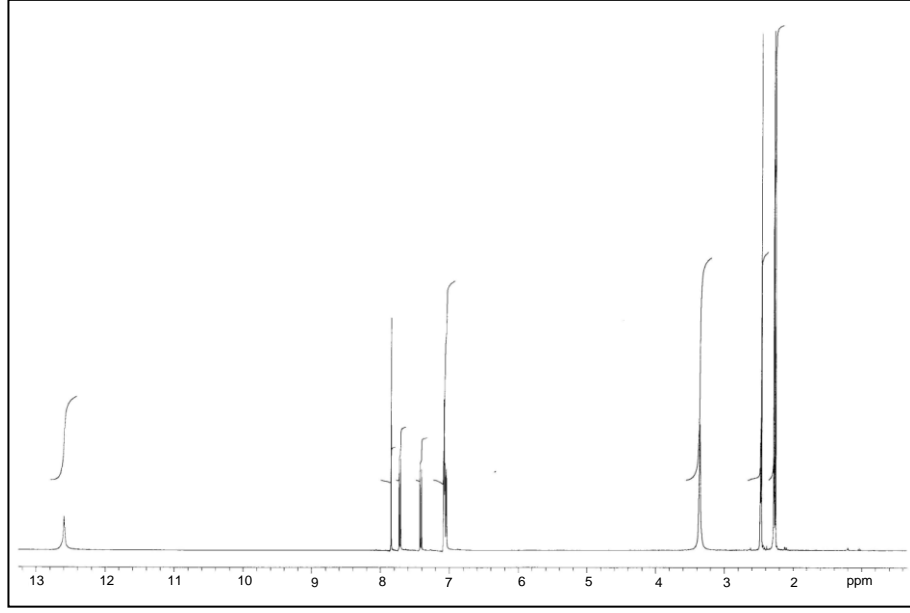
benzen grubuna bağlı -CH₃ grubuna ait 2,15 ppm(3H) singlet bir pik görölmektedir (Erdik 1993, Taş ve ark. 2004, Demir 2006).



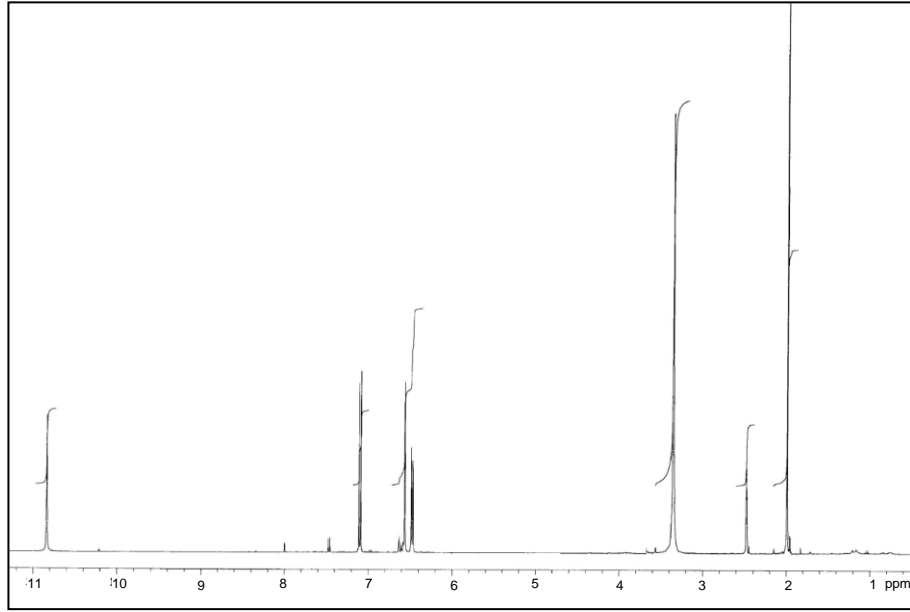
Şekil 4.74. H₂L¹⁰ ligandının ¹H-NMR Spektrumu

H₂L¹¹ ligandının ¹H-NMR spektrum değerleri incelendiğinde, -OH protonu için singlet halinde 12,59 ppm (1H)'de bir kimyasal kayma değeri gözlenmiştir. Bu değer, D₂O çözültisi ilavesiyle kaybolmaktadır (Erdik 1993). Ligandın oksim grubuna bağlı aldehit H'ni singlet olarak 7,85 ppm (1H)'de, aromatik C-H'lara ait pikler 7,04 ppm- 7,73 ppm'de multipler olarak görölmektedir. Ayrıca benzen grubuna bağlı -CH₃ grubuna ait 2,28 ppm (3H) ve 2,26 ppm (3H) singlet iki pik görölmektedir. Bütün bu ¹H-NMR spektrumları Şekil 4.68 (b)'de önerilen yapıyı desteklemektedir (Erdik 1993, Taş ve ark. 2004).

H₂L¹² ligandının ¹H-NMR spektrum değerleri incelendiğinde, Şekil 4.68 (d)'de önerilen yapısı ile uyumlu olarak 10,84 ppm (2H)'de bir -OH piki görölmektedir. Bu değer, D₂O çözültisi ilavesiyle kaybolmuştur (Erdik 1993). Ligandın oksim grubuna bağlı aldehit H'ni singlet olarak 7,11 ppm (1H)'de, aromatik C-H'lara ait pikler 6,46 ppm- 7,09 ppm'de multipler olarak görölmektedir. Ayrıca benzen grubuna bağlı -CH₃ gruplarına ait 1,99 ppm(6H) singlet bir pik görölmektedir (Erdik 1993, Taş ve ark. 2004, Demir 2006).

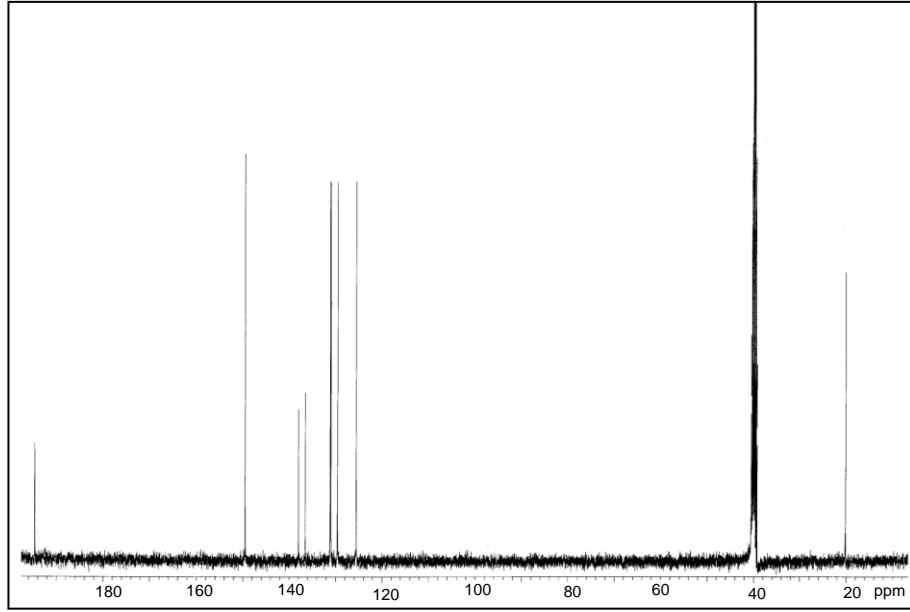


Şekil 4.75. H₂L¹¹ ligandının ¹H-NMR spektrumu



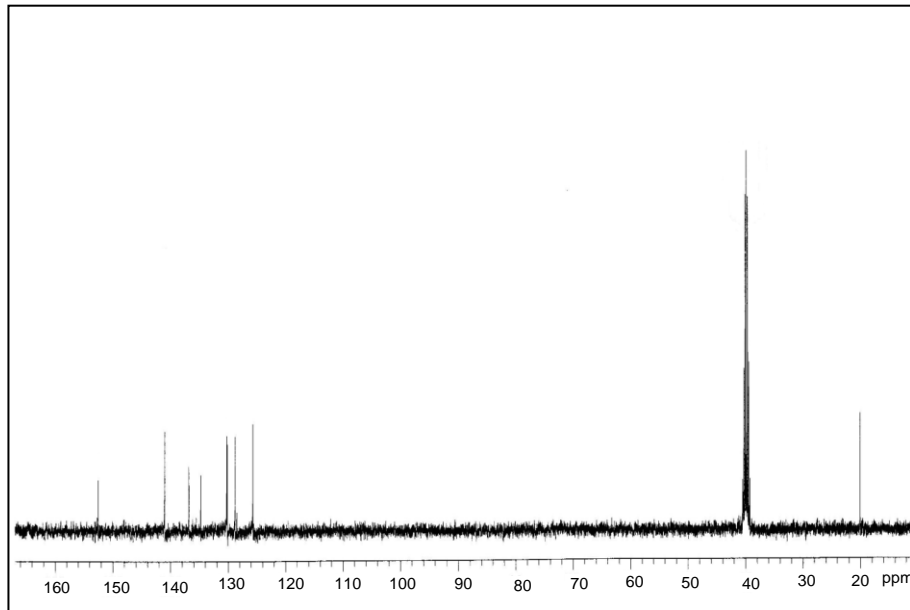
Şekil 4.76. H₂L¹² ligandının ¹H-NMR Spektrumu

H₂L⁹ ligandının ¹³C-NMR spektrumunda önerilen yapısıyla uyumlu olarak dokuz tane karbon piki görülmektedir. Bunlardan ilki 194,60 ppm'de gözlenen pik C=O grubuna ait pik, ikincisi 149,48 ppm'de gözlenen C=N grubuna ait pik, 125,56 ppm-137,94 ppm arasında aromatik C'lar ve son olarak 20,09 ppm'de benzen grubuna bağlı -CH₃ grubuna ait piki göstermektedir (Erdik 1993) (bkz. Çizelge 4.6).



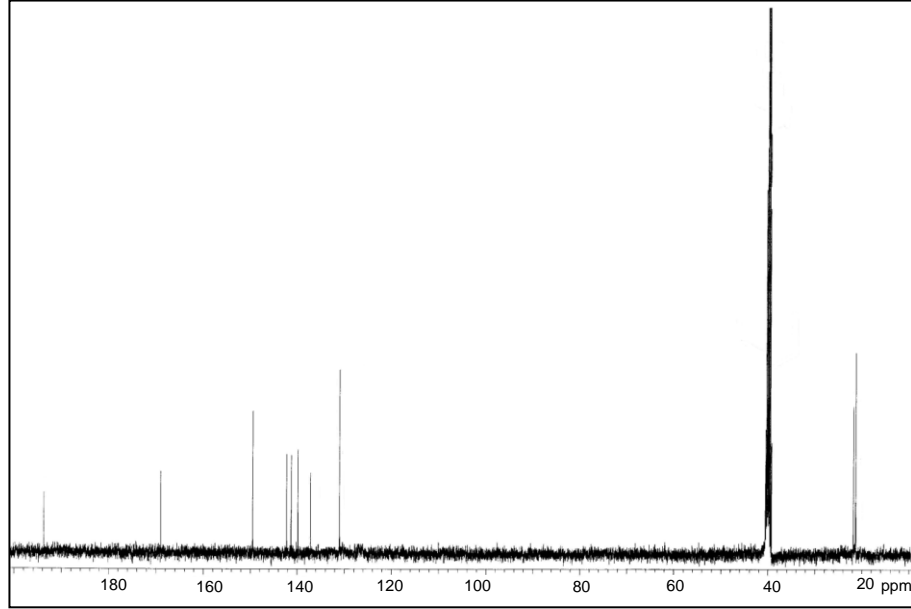
Şekil 4.77. H₂L⁹ ligandının ¹³C-NMR spektrumu

H₂L¹⁰ ligandının ¹³C-NMR spektrumunda H₂L⁹ ligandında 194,60 ppm'de gözlenen C=O grubuna ait pik kaybolmuş yerine 152,50 ppm ve 140,98 ppm'de C=N gruplarına ait pikler ortaya çıkmıştır. Ayrıca 125,70 ppm-136,84 ppm arasında aromatik C'lar ve 20,06 ppm'de benzen grubuna bağlı -CH₃ grubuna ait pik görülmektedir. Bütün bu ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4.68 (c)'de önerilen yapıyı desteklemektedir (Erdik 1993) (bkz. Çizelge 4.6).



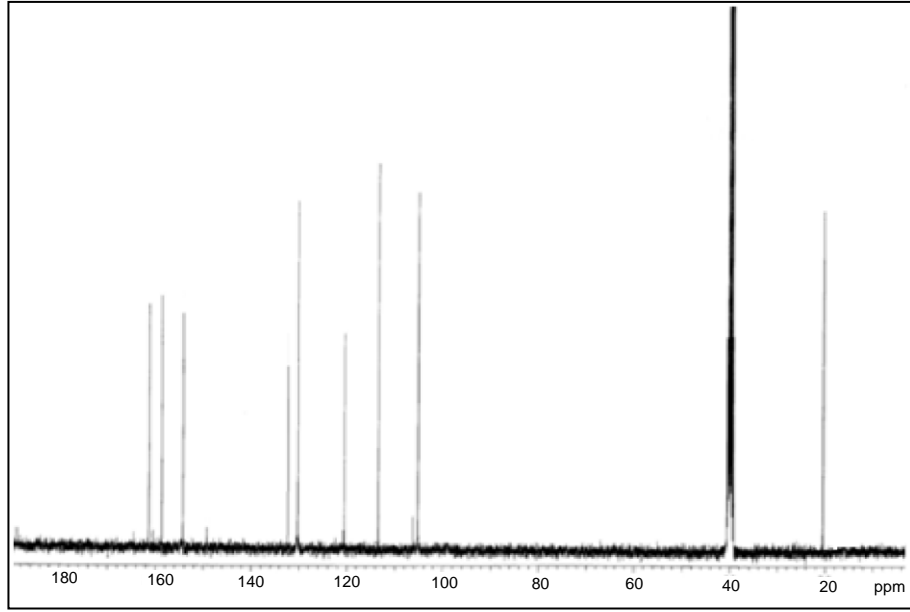
Şekil 4.78. H₂L¹⁰ ligandının ¹³C-NMR spektrumu

H_2L^{11} ligandının ^{13}C -NMR spektrumuna bakıldığında; 193,73 ppm'de gözlenen pik C=O grubuna ait pik, 168,95 ppm'de gözlenen C=N grubuna ait pik, 149,46 ppm-126,88 ppm arasında aromatik C'lar ve son olarak 21,31 ppm'de benzen grubuna bağlı -CH₃ grubuna ait piki göstermektedir (Erdik 1993) (bkz. Çizelge 4.6).



Şekil 4.79. H_2L^{11} ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

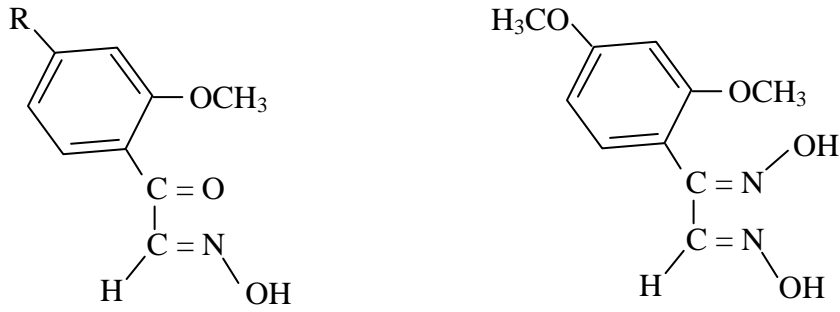
H_2L^{12} ligandının ^{13}C -NMR spektrumunda H_2L^{11} ligandında 193,73 ppm'de gözlenen C=O grubuna ait pik kaybolmuş yerine 158,64 ppm ve 161,31 ppm'de C=N gruplarına ait pikler ortaya çıkmıştır. Ayrıca 105,13 ppm-154,28 ppm arasında aromatik C'lar ve 20,11 ppm'de benzen grubuna bağlı -CH₃ grubuna ait pik görülmektedir. Bütün bu ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.68 (b)'de önerilen yapıyı desteklemektedir (Erdik 1993) (bkz. Çizelge 4.6).



Şekil 4.80. H_2L^{12} ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

4.10. H_2L^{13} , H_2L^{14} ve H_2L^{15} Ligandları

4.10.1. Sentez



(b) R: OCH_3 H_2L^{14} ligandı

Şekil 4.81. (a) H_2L^{13} ligandı (b) H_2L^{14} ligandı (c) H_2L^{15} ligandının önerilen yapıları

Bölüm 3'te H_2L^{13} , H_2L^{14} ve H_2L^{15} ligandlarının sentezleri açıklanmıştır. Literatürde kaydına rastlanmayan bu ligandların yapısı çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir.

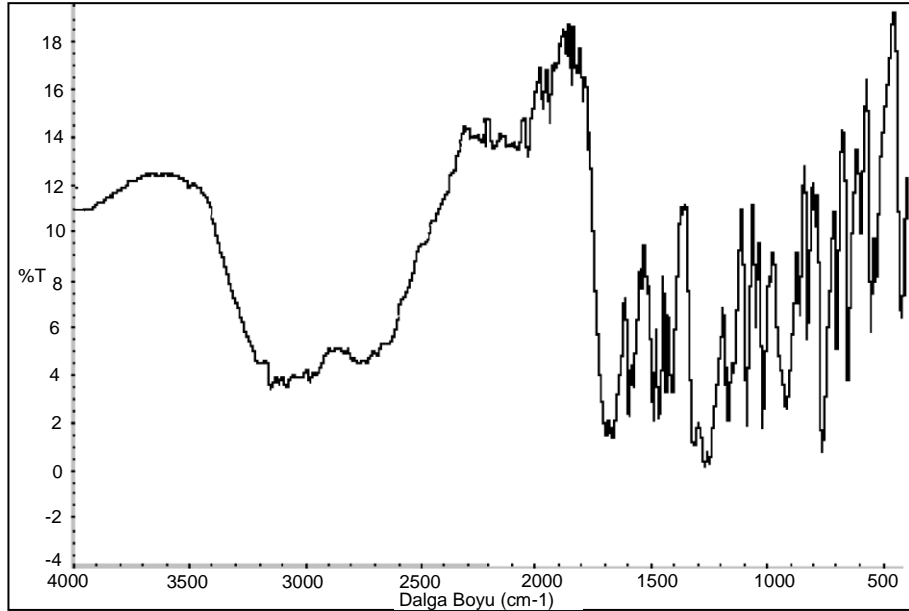
4.10.2. Spektroskopik Karakterizasyon

4.10.2.1. IR Spektroskopisi

H_2L^{13} , H_2L^{14} ve H_2L^{15} ligandlarının IR spektrum değerleri Çizelge 4.2.'de ve IR spektrumları da sırasıyla Şekil 4.82, Şekil 4.83 ve Şekil 4.84'de verilmiştir. IR spektrumları KBr diskleriyle alınmıştır.

H_2L^{13} ligandının IR spektrumunda 3239 cm^{-1} 'de görülen pik $-OH$ grubuna, 3073 cm^{-1} 'de görülen pik aromatik C-H gerilmesine ait piktir. 2917 cm^{-1} 'de görülen pik benzen grubuna bağlı $-OCH_3$ grubunun C-H gerilmesine ait piktir. Ayrıca ligandın oksim grubuna bağlı aldehit H'nin IR gerilme titreşimi spektrumda 2905 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

H_2L^{13} ligandı için karakteristik pikler olan C=O ve C=N pikleri de sırasıyla 1691 cm^{-1} ve 1598 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu değerler literatürde karbonil oksimler için verilen değerlerle uyum içerisindedir (Gül ve Bekaroğlu 1983, Erdik 1993, Taş ve ark. 2004) (bkz. Çizelge 4.2).

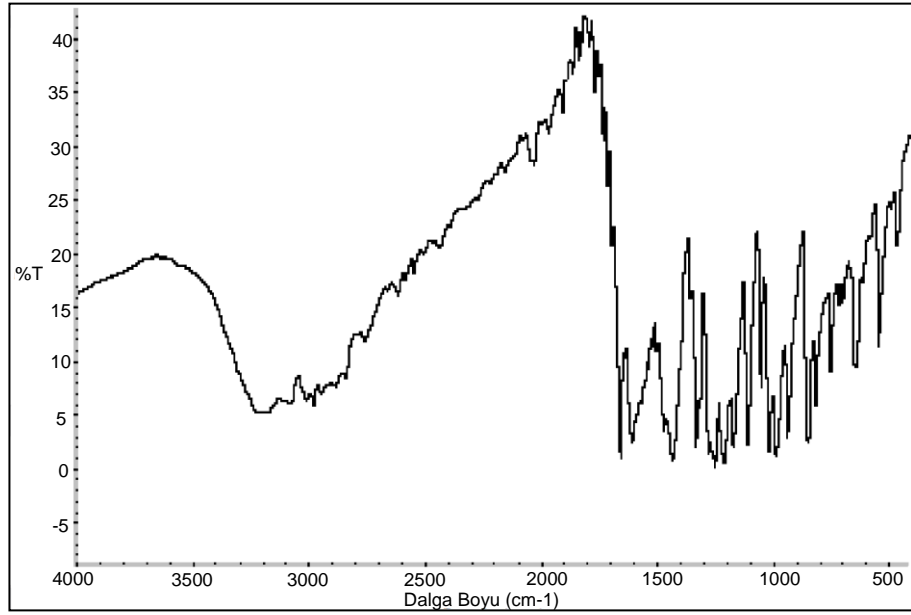


Şekil 4.82. H_2L^{13} ligandının IR spektrumu

H_2L^{14} ligandının IR spektrumunda 3203 cm^{-1} 'de geniş ve yayvan $-OH$ gerilmesine ait pik görülmektedir. 3011 cm^{-1} 'de görülen pik aromatik C-H gerilmesine, 2916 cm^{-1} 'de

görülen pik benzen grubuna bağlı -OCH₃ grubunun C-H gerilmesine ait piktir. Ayrıca liganda oksim grubuna bağlı aldehit H'nin IR gerilme titreşimi 2885 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

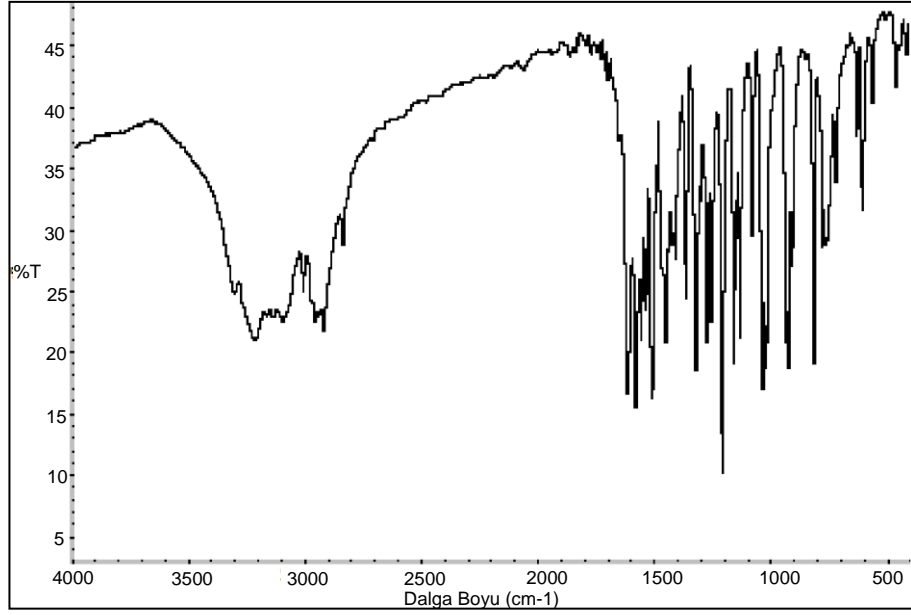
H₂L¹⁴ ligandı için karakteristik pikler olan C=O ve C=N pikleri de sırasıyla 1660 cm⁻¹ ve 1611 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bu değerler literatürde karbonil oksimler için verilen değerlerle uyum içerisindedir (Gül ve Bekaroğlu 1983, Erdik 1993, Taş ve ark. 2004) (bkz. Çizelge 4.2).



Şekil 4.83. H₂L¹⁴ ligandının IR spektrumu

H₂L¹⁵ ligandının IR spektrumunda 3216 cm⁻¹'de görülen pik -OH grubuna, 3101 cm⁻¹'de görülen pik aromatik C-H gerilmesine ait piktir. 2923 cm⁻¹'de görülen pik benzen grubuna bağlı -OCH₃ grubunun C-H gerilmesine ait piktir. Ayrıca liganda oksim grubuna bağlı aldehit H'nin IR gerilme titreşimi 2926 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

H₂L¹⁴ ligandında 1660 cm⁻¹'de gözlenen C=O piki, H₂L¹⁵ ligandının IR spektrumunda kaybolmuş yerine için 1619 cm⁻¹ ve 1583 cm⁻¹'de C=N gruplarına ait pikler gözlenmiştir. Bu değerler literatürde gliksimler için verilen değerlerle uyum içerisindedir ve Şekil 4.81. (b)'de önerilen ligandın yapısını destekler (Taş ve ark. 2004, Demir 2006) (bkz. Çizelge 4.2).

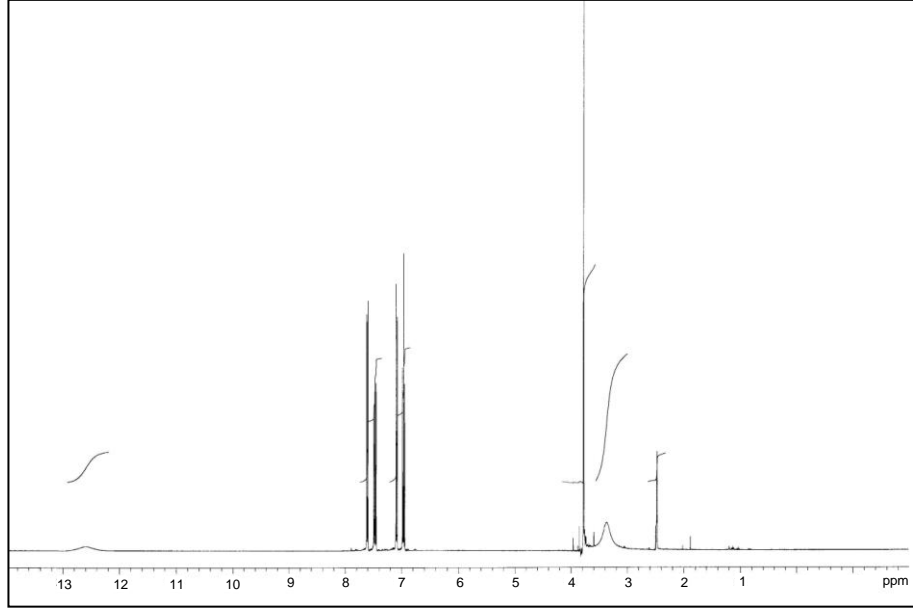


Şekil 4.84. H₂L¹⁵ ligandının IR spektrumu

4.10.2.2. NMR Spektroskopisi

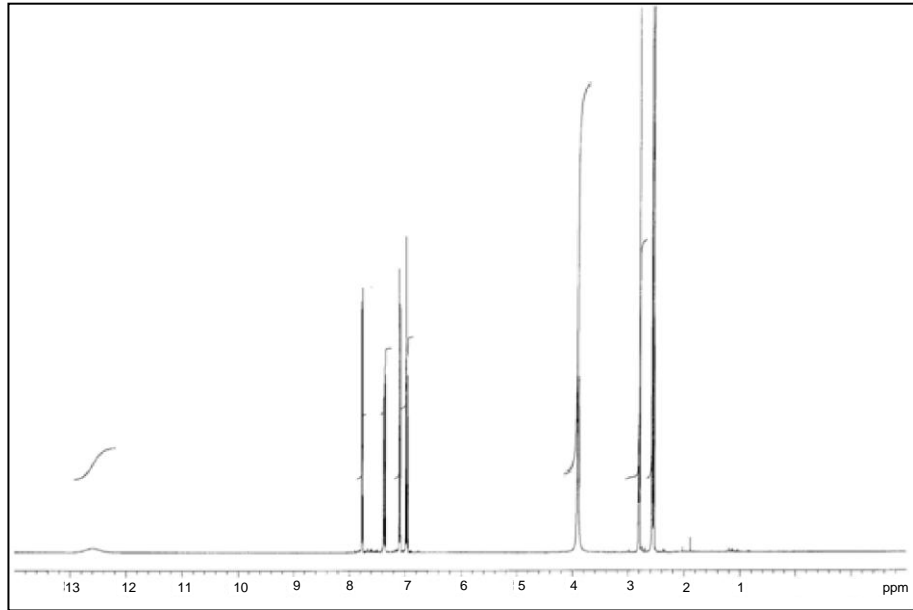
H₂L¹³, H₂L¹⁴ ve H₂L¹⁵ ligandlarının ¹H-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.85, Şekil 4.86 ve Şekil 4.87’de, ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.88, Şekil 4.89 ve Şekil 4.90’da verilmiştir. H₂L¹³, H₂L¹⁴ ve H₂L¹⁵ ligandlarının NMR spektrumları DMSO-d₆ içerisinde alınmıştır.

H₂L¹³ ligandının ¹H-NMR spektrum değerleri incelendiğinde, -OH protonu için singlet halinde 12,58 ppm (1H)’de bir kimyasal kayma değeri gözlenmiştir. Bu değer, D₂O çözeltisi ilavesiyle kaybolmaktadır (Erdik 1993, Taş ve ark. 2004). Ligandın oksim grubuna bağlı aldehit H’ni dubletin dubleti olarak 7,60 ppm ve 7,62 ppm (1H)’de, aromatik C-H’lara ait pikler 6,94 ppm- 7,49 ppm’de multiplet olarak görülmektedir. Ayrıca benzen grubuna bağlı -OCH₃ grubuna ait 3,78 ppm(3H) singlet bir pik görülmektedir. Bütün bu ¹H-NMR spektrumları Şekil 4.81 (a)’da önerilen yapıyı desteklemektedir (Erdik 1993).



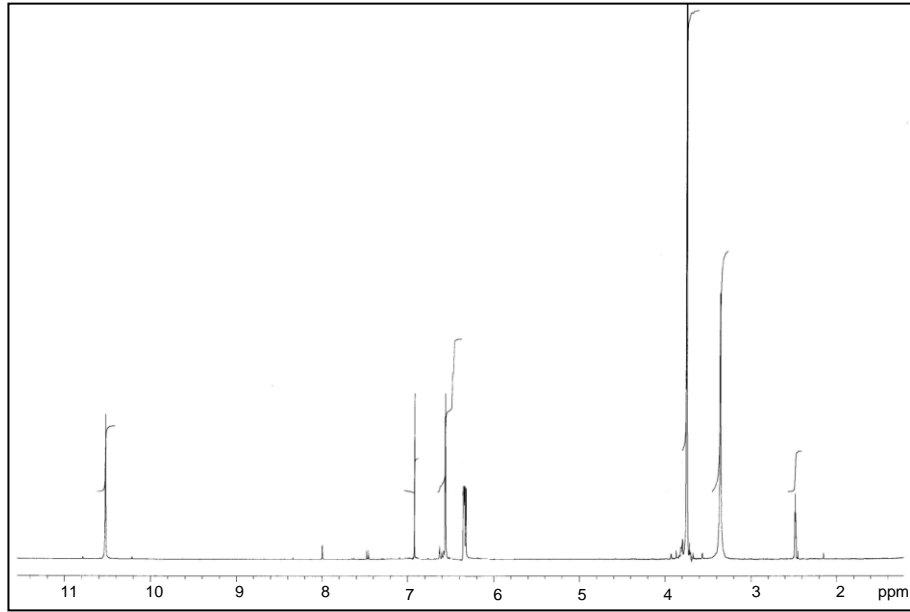
Şekil 4.85. H_2L^{13} ligandının 1H -NMR spektrumu

H_2L^{14} ligandının 1H -NMR spektrum değerleri incelendiğinde, Şekil 4.81. (b)'de önerilen yapısı ile uyumlu olarak 12,54 ppm (1H) singlet –OH piki görülmektedir. Bu değerler, D_2O çözeltisi ilavesiyle kaybolmuştur (Erdik 1993, Taş ve ark. 2004). Ligandın oksim grubuna bağlı aldehit H'ni 7,78 ppm (1H)'de, aromatik C-H'lara ait pikler 6,96 ppm- 7,38 ppm'de multipler olarak görülmektedir. Ayrıca benzen grubuna bağlı $-OCH_3$ gruplarına ait 3,92 ppm(6H) singlet bir pik görülmektedir (Erdik 1993).



Şekil 4.86. H_2L^{14} ligandının 1H -NMR Spektrumu

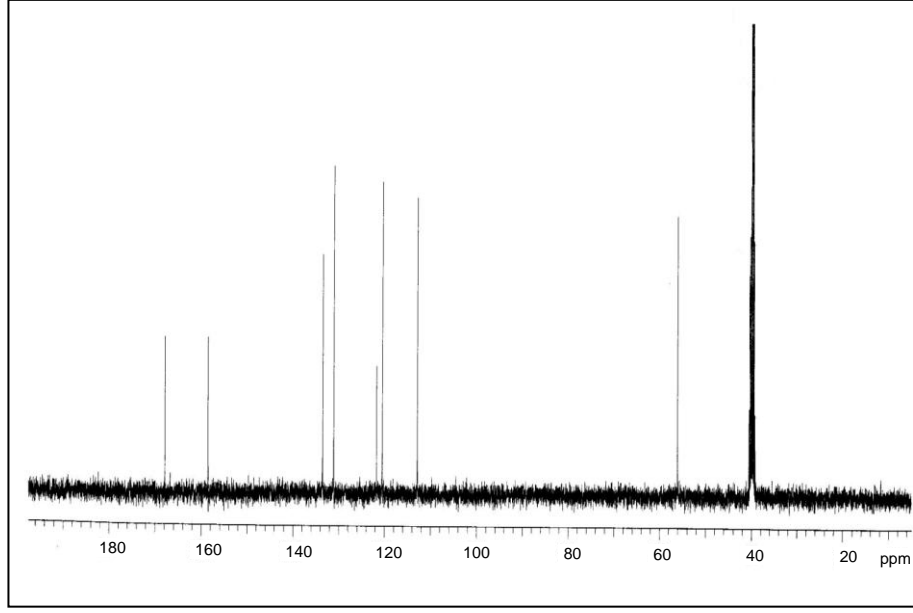
H_2L^{15} ligandının 1H -NMR spektrum değerleri incelendiğinde, $-OH$ protonu için singlet halinde 10,56 ppm (1H)'de bir kimyasal kayma değeri gözlenmiştir. Bu değer, D_2O ozeltisi ilavesiyle kaybolmaktadır (Erdik 1993, Taş ve ark. 2004). Ligandın oksim grubuna bağlı aldehit H'ni singlet olarak 6,93 ppm (1H)'de, aromatik C-H'lara ait pikler 6,35 ppm- 6,58 ppm'de multipler olarak grlmektedir. Ayrıca benzen grubuna bağlı $-OCH_3$ grubuna ait 3,77 ppm (6H) singlet tek bir pik grlmektedir. Bütün bu 1H -NMR spektrumları Şekil 4.81 (c)'de önerilen yapıyı desteklemektedir (Erdik 1993).



Şekil 4.87. H_2L^{15} ligandının 1H -NMR spektrumu

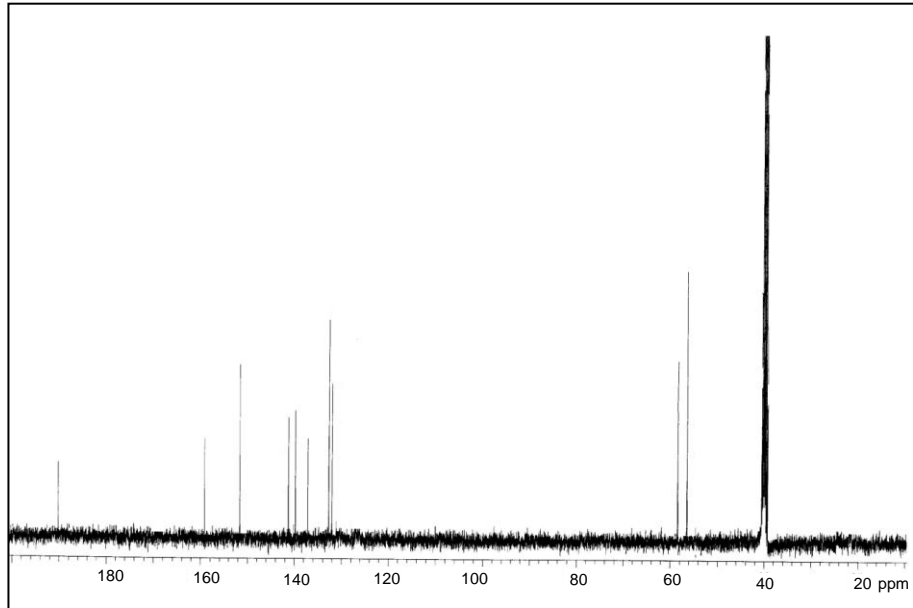
H_2L^{13} ligandının ^{13}C -NMR spektrumunda $C=O$ grubuna ait pik gözlenememiştir. 167,81 ppm'de gözlenen pik $C=N$ grubuna, 158,48 ppm-112,80 ppm arasındaki pikler aromatik C'lara ve 56,08 ppm'de benzen grubuna bağlı $-OCH_3$ grubuna ait piki göstermektedir (Erdik 1993) (bkz. Çizelge 4.6).

H_2L^{14} ligandının ^{13}C -NMR spektrumunda 191,21 ppm'de $C=O$ grubuna ait piki, 159,89 ppm'de gözlenen pik $C=N$ grubuna, 152,03 ppm-132,16 ppm arasındaki pikler aromatik C'lara ve 57,14 ppm ve 58,08 ppm'de benzen grubuna bağlı $-OCH_3$ grubuna ait pikleri göstermektedir (Erdik 1993) (bkz. Çizelge 4.6).

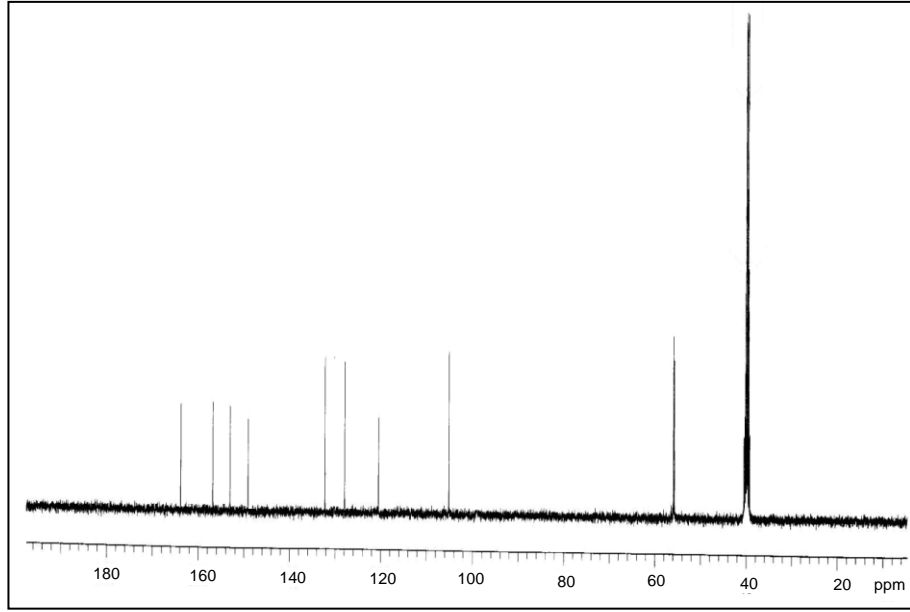


Şekil 4.88. H₂L¹³ ligandının ¹³C-NMR spektrumu

H₂L¹⁵ ligandının ¹³C-NMR spektrumunda H₂L¹⁴ ligandında 191,21 ppm'de gözlenen C=O grubuna ait pik kaybolmuş yerine 162,13 ppm ve 153,84 ppm'de C=N gruplarına ait pikler ortaya çıkmıştır. Ayrıca 105,57 ppm-156,92 ppm arasında aromatik C'lar ve 56,11 ppm ve 56,23 ppm'de benzen grubuna bağlı -OCH₃ gruplarına ait pikler görülmektedir. Bütün bu ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4.81(c)'de önerilen yapıyı desteklemektedir (Erdik 1993) (bkz. Çizelge 4.6).



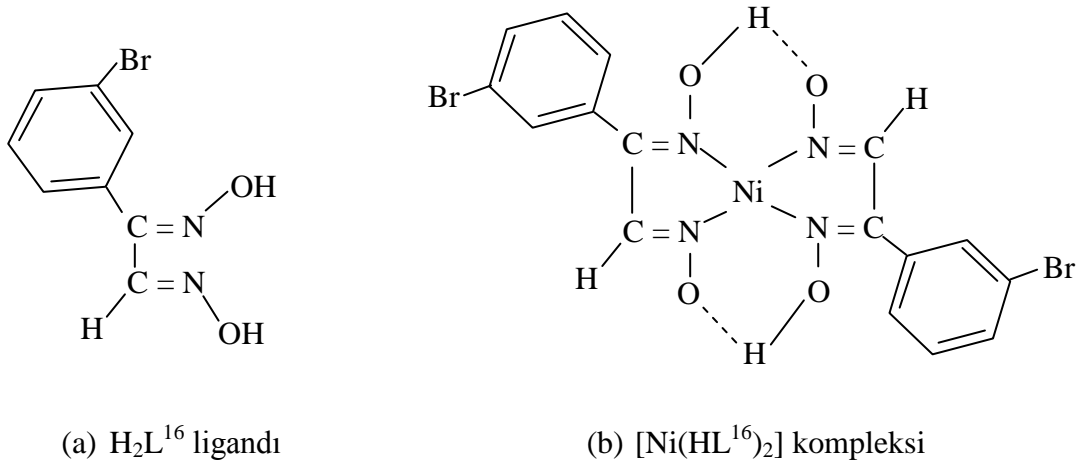
Şekil 4.89. H₂L¹⁴ ligandının ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 4.90. H_2L^{15} ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

4.11. H_2L^{16} Ligandı ve $[Ni(HL^{16})_2]$ Kompleksi

4.11.1. Sentez



Şekil 4.91. (a) H_2L^{16} ligandı (b) $[Ni(HL^{16})_2]$ kompleksinin önerilen yapıları

Bölüm 3'te H_2L^{16} ligandı ve onun nikel kompleksi $[Ni(HL^{16})_2]$ 'nin sentezleri açıklanmıştır. Literatürde kaydına rastlanmayan bu ligand ve kompleksin yapısı çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir.

H_2L^{16} ligandının $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzu ile reaksiyonu sonucunda $[Ni(HL^{16})_2]$ ile gösterilen tek çekirdekli (mononükleer) nikel kompleksi sentezlenmiştir. Kompleksin metal:ligand oranı 1/2 dir.

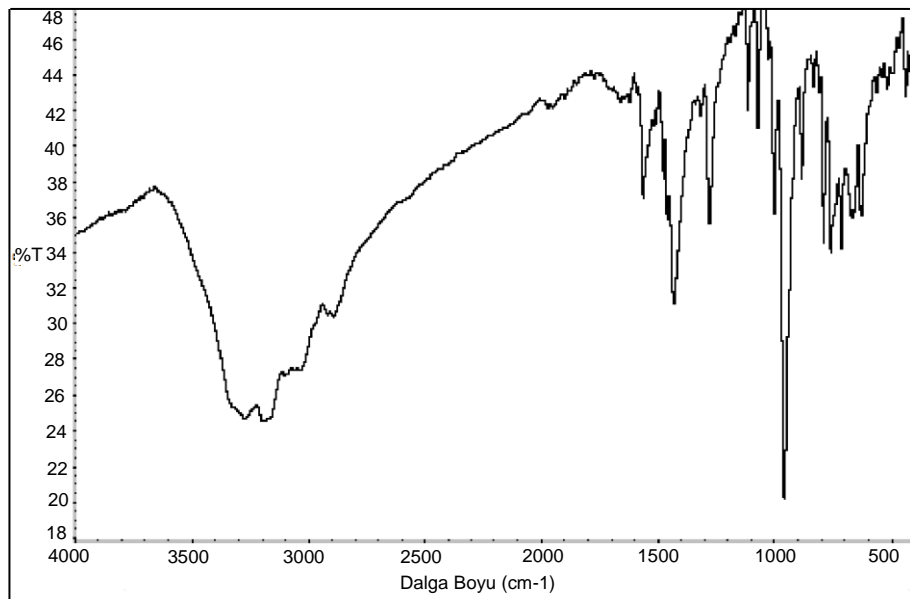
Kompleks oluşumu sırasında çözeltinin pH'ı 5,7 olarak ölçülmüştür. Metal iyonlarının bu pH'larda oksimlerin azot atomlarıyla koordinasyona girdiği bilinmektedir. Ayrıca manyetik ölçüm sonucu diyamanyetik olduğu tespit edilen kompleks turuncu/kırmızı renklidir. Bütün bu bilgiler kompleksin dsp^2 hibrit tipinde ve karadüzlem olduğunu göstermektedir (İrez ve Bekaroğlu 1983, Musluoğlu ve Bekaroğlu 1996, Güp 2001).

4.11.2. Spektroskopik Karakterizasyon

4.11.2.1. IR Spektroskopisi

H_2L^{16} ligandı ve onun $[Ni(HL^{16})_2]$ kompleksinin IR spektrumu Çizelge 4.2.'de ve IR spektrumları da sırasıyla Şekil 4.93 ve Şekil 4.94'de verilmiştir. IR spektrumları KBr diskleriyle alınmıştır.

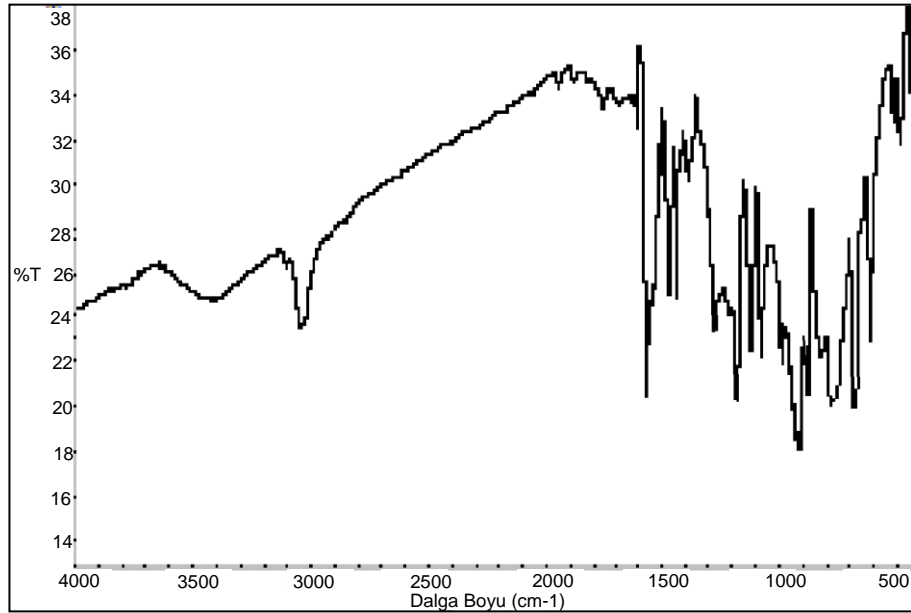
H_2L^{16} ligandının IR spektrumunda 3196 cm^{-1} ve 3264 cm^{-1} 'de görülen yayvan pikler $-OH$ grubuna, 1567 cm^{-1} ve 1618 cm^{-1} 'de görülen pikler $C=N$ gruplarına, 3097 cm^{-1} 'de görülen pik aromatik $C-H$ gerilmesine ait piktir. Ayrıca oksim grubuna bağlı aldehit H 'nin, IR gerilme titreşimi liganda 2917 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Gül ve Bekaroğlu 1983, Erdik 1993, Taş ve ark. 2004) (bkz. Çizelge 4.2).



Şekil 4.92. H_2L^{16} ligandının IR spektrumu

H₂L¹⁶ ligandının IR spektrumunda 3196 cm⁻¹ ve 3264 cm⁻¹'de gözlenen yayvan -OH gerilme titreşim pikleri, komplekste 3421 cm⁻¹'de gözlenmiştir. (Çukurovalı ve Taş 1998, Kurtoğlu ve Serin 2001, Güp 2006, Gümüş 2012).

H₂L¹⁶ ligandının IR spektrumunda 1618 cm⁻¹ ve 1567 cm⁻¹'de gözlenen ν (C=N) piklerinin komplekste 1563 cm⁻¹ değerine kayması metalin oksim azotu üzerinde N,N' şelat oluşturduğunu göstermektedir (Özcan ve Mirzaoğlu 1998, Taş ve ark. 2004). Ayrıca ligandta 958 cm⁻¹'de gözlenen N-O gerilme titreşimi, kompleks de 919 cm⁻¹'de gözlenmiştir. N-O bağı üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasının N-O gerilme titreşiminde azalmaya neden olduğu söylenebilir (Karapınar 2005).



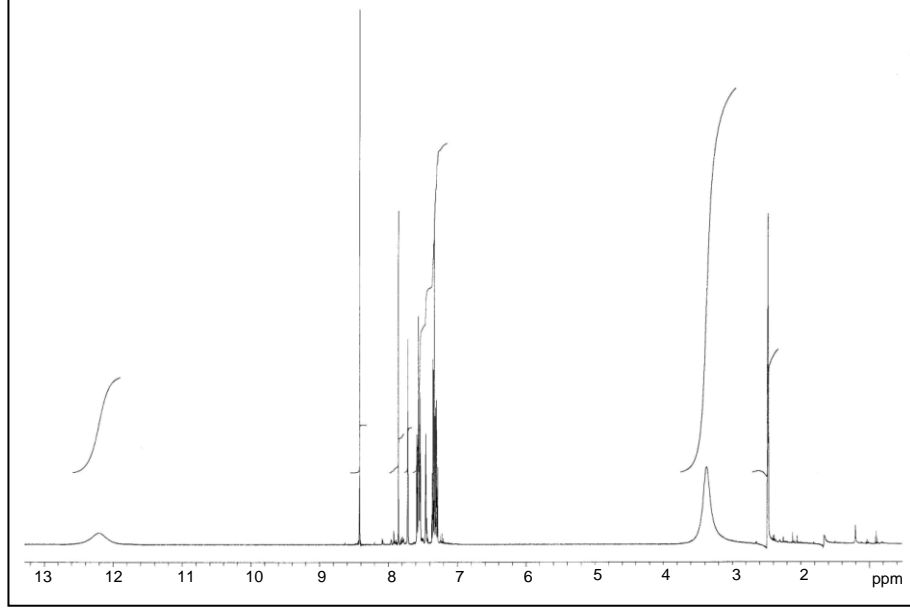
Şekil 4.93. [Ni(HL¹⁶)₂] kompleksinin IR spektrumu

4.11.2.2. NMR Spektroskopisi

H₂L¹⁶ ligandı ve [Ni(HL¹⁶)₂] kompleksinin ¹H-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.94 ve Şekil 4.95'de, ligandın ¹³C-NMR spektrumu Şekil 4.96'da verilmiştir. Çözünürlüğünün çok fazla olmamasından dolayı [Ni(HL¹⁶)₂] kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu alınamamıştır. H₂L¹⁶ ligandı ve [Ni(HL¹⁶)₂] kompleksinin NMR spektrumları DMSO-d₆ içerisinde alınmıştır.

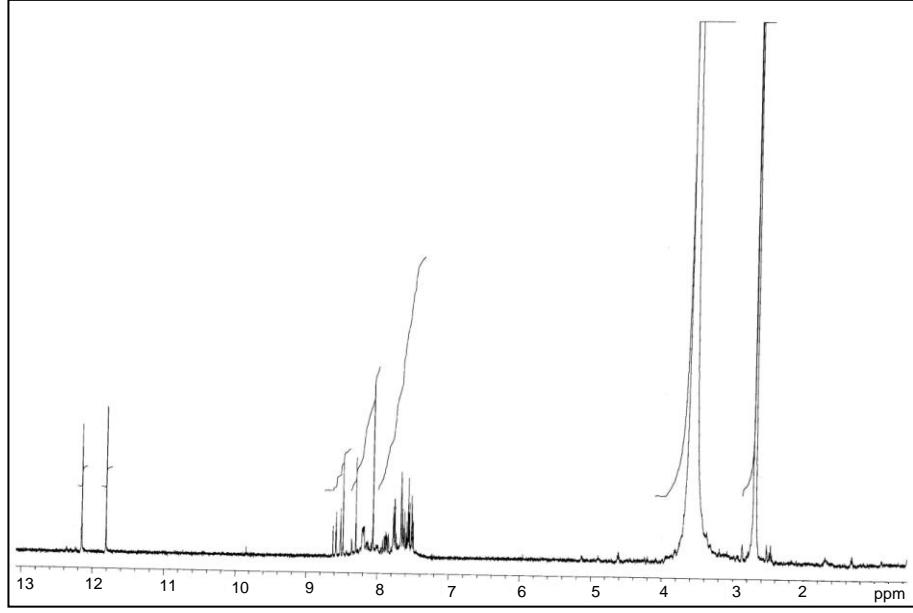
H₂L¹⁶ ligandının ¹H-NMR spektrum değerleri incelendiğinde, -OH protonu için singlet halinde 12,20 ppm (1H)'de bir kimyasal kayma değeri gözlenmiştir. Bu değer, D₂O

çözültüsü ilavesiyle kaybolmaktadır (Erdik 1993, Taş ve ark. 2004). Ligandın oksim grubuna bağlı aldehit H'ni singlet olarak 8,42 ppm (1H)'de, aromatik C-H'lara ait pikler 7,28 ppm- 7,85 ppm'de multipler olarak görülmektedir. Bütün bu değerler Şekil 4.91 (a)'da önerilen yapıyı desteklemektedir (Erdik 1993).



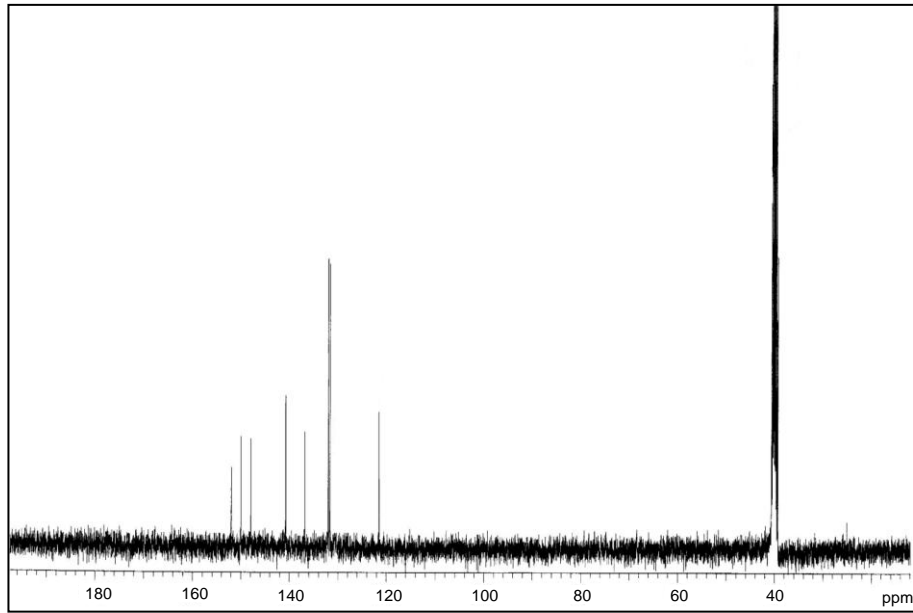
Şekil 4.94. H₂L¹⁶ ligandının ¹H-NMR spektrumu

Kompleksin ¹H-NMR spektrumunda, H₂L¹⁶ ligandın da 12,20 ppm'de singlet olarak gözlenen -OH piki kaybolup yerine 11,81 ppm ve 12,15 ppm'de singlet halinde iki -OH piki gözlenmiş ve D₂O ilavesiyle bu pikler kaybolmuştur. Kompleksin oksim grubuna bağlı aldehit H'ni singlet olarak 8,30 ppm (1H) ve 8,48 ppm (1H)'de, aromatik C-H'lara ait pikler 7,52 ppm- 8,06 ppm'de multipler olarak görülmektedir. Bütün bu değerler Şekil 4.91 (b)'de önerilen yapıyı desteklemektedir (Erdik 1993).



Şekil 4.95. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{16})_2]$ kompleksinin ^1H -NMR Spektrumu

H_2L^{16} ligandının ^{13}C -NMR spektrumunda önerilen yapısıyla uyumlu olarak sekiz tane karbon piki görülmektedir. 152,00 ppm ve 147,91 ppm'de gözlenen pik C=N gruplarına ait pikler, 121,47 ppm-149,96 ppm arasında aromatik C'lara ait piki göstermektedir (Erdik 1993) (bkz. Çizelge 4.6).



Şekil 4.96. H_2L^{16} ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

5. SONUÇ

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir sınıfını meydana getiren vic-dioksimler ve bunların farklı metal kompleksleri bilimde ve sanayide çok önem teşkil etmektedir. Özellikle son yıllarda tatlandırıcılarda, hormon yapısında, ilaç sanayinde, UV-stabilizatörlerinde, parfümeride, deri ve lifli malzemelerin yumuşaklığını ve su geçirmeme özelliğini artırmak için uygulanan işlemlerde kullanılması gibi değişik özelliklerinin tespit edilmesi bu maddelere olan ilgiyi artırmış, yeni kullanım alanlarının açılmasını sağlamıştır.

Bazı vic-dioksim komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması, yarı-iletken madde yapımında kullanılması ve bazılarının da sıvı kristal özelliğe sahip olması bu konular üzerindeki çalışmaların artmasına neden olmuştur.

Bu çalışmada sonuç olarak;

1. Sekiz adet aminoglioksim ligandı, sekiz adet bu ligandların nikel kompleksleri, dört adet karbonil oksim ligandı, dört adet glioksim ligandı ve bir adet glioksim ligandının nikel kompleksi olmak üzere toplamda yirmibeş adet yeni madde sentezlenmiştir. Ligand ve komplekslerin yapıları elemental analiz, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve X-ışını tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatıldı.
2. Komplekslerin hepsinde metal/ligand oranı 1:2 olup kare düzlem geometridedirler. Ni(II) kompleksleri hidrojen köprülerinden dolayı kare düzlem yapıyı tercih etmişlerdir. Ayrıca komplekslerin hepsinin kırmızı renkli olması metale bağlanan ligandın *anti*- konumunda olduğunun bir göstergesidir. Bunun yanında $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında $-\text{OH}$ piklerinin çok zayıf alanda gözlenmesi hidrojen köprüsünün oluşumunu desteklemektedir.
3. Komplekslerin hepsi yüksek verimde elde edilmiştir ve havaya karşı kararlıdır.
4. Nikel komplekslerinin hava atmosferindeki termik bozunma eğrileri incelendiğinde son bozunma ürününün NiO olduğu görülmektedir.
5. Sentezlenen $\text{H}_2\text{L}^1\text{-H}_2\text{L}^8$ ligandlarının ve nikel komplekslerinin hepsi kristallendirilebilmiştir. Fakat sadece H_2L^1 ligandının nikel kompleksi ile H_2L^2 ligandının tek kristal X-ışını analizi yapılabilmektedir. İlerleyen zamanlarda diğer ligand ve komplekslerinde X-ışını analizlerinin yapılması sağlanacaktır.
6. Ayrıca elde edilen aminoglioksim ligandları ve bu ligandların nikel komplekslerinin biyolojik aktiviteleri, kinetikleri, kararlılıkları ve radikalik özellikleri

daha sonra yapılacak ayrı bir çalışma konusu olarak önerilebilir. Bununla birlikte bu ligandlar ve bu ligandların metal kompleksleri son zamanlarda üzerinde fazlaca çalışılan katalizde, katalizör olarak da ciddi çalışmalar yapılabileceğini düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR

- Abdalla, S., Khalili F. 1992.** Effects of dichloroglyoxime on isolated guineapig smooth muscle and atrium. *Drug. Chem. Toxicol.*, 15: 145.
- Abiraj, K., Gowda D.C. 2004.** Magnesium-Catalyzed Proficient Reduction of Oximes to Amines Using Ammonium Formate. *Synthetic Communications*, 34 (4): 599–605.
- Ahsen, V., Gökçeli, F., Bekaroğlu, Ö. 1987.** Synthesis of S,S'-bis(4- benzo-[15-Crown-5] dithioglyoxime and Its Complexes with Nickel(II), Palladium(II), Platinum(IV), Cobalts(II) and Cobalts(III). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 9: 18-27.
- Amarasekara, A.S. 2005.** Nitrosation of -O-hydroxylamino-a,b-unsaturated Oximes: Synthesis of 1,7-dioxa-2,6-diaza-spiro[4,4]nona-2,8 Dienering System. *Tetrahedron Letters*, 46: 2635–2638.
- Armor, J.N. 1985.** Catalytic Oxidation of Primary Amines to Oximes by Elemental Oxygen. *United State Patent*, 4: 504-681.
- Arslan, H., Özpozan, N., Tarkan, N. 2002.** Kinetic analysis of thermogravimetric data of p-toluidino-p-Chlorophenylglyoxime and some complexes. *Thermochimica Acta*, 383: 69-77.
- Avram, M., Mateescu, G. 1972.** Infrared Spectroscopy, Wiley- Interscience, New York, 628 pp.
- Bakır, M. 1999.** Electrochemical properties of the first Re(I)-carbonyl compound of di-2-pyridyl ketone.oxime (dpk.oxime), fac-Re(CO)(3)(dpk.oxime)Cl, in non-aqueous media. *J. Electroanal. Chem.*, 466(1): 60-66.
- Ballantyne, B. 1991.** Ophtalmic Effects of Oximes: A Review. *Vet. Hum. Toxicol.*, 33: 151.
- Bank, C., Bekaroğlu, Ö. 1983.** The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo[e,k]-2,3-Bis(hydroxyimino)-1,4,7,10,Tetraaza-2,3,8,9-Tetrahydrocyclodecine. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13: 1047-1058.
- Basolo, F. 1998.** XXXIII. International Conference on Coordination Chemistry. 19.
- Bekaroğlu, Ö. 1990.** Sübstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerinin Sentezi, Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Dergisi Özel Sayısı*, 2(1): 41-50.
- Bıyıkhoğlu, Z., Güner, E. T., Kantekin, H., 2007.** The synthesis and characterization of a new (E,E)-dioxime containing 20-membered tetraazadioxa macrocyclic moieties and its mononuclear complexes, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 60: 235–240.

Bilgin, A., Gök, Y. 2001. Synthesis and characterization of a new dioxime and its cobalt (III) complexes as vitamin B-12 models, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 31: 1717.

Blower, P.J. 1998. Small coordination complexes as radiopharmaceuticals for cancer targeting. *Transition Met. Chem.*, 23: 109-112.

Boyer, J.H., Toggweiler, U., Stoner, G.A. 1957. Spectrophotometric Relations Between Furaxans And Nitroso Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 79: 1748-1751.

Britzinger, H., Titzmann, R. 1952. Notiz Über Einige Halogenierte Aliphatische Oxime. *Chemische Berichte*, 85(4): 344-345.

Brown, J.F. 1955. The Infrared Spectra of Nitro and Other Oxidized Nitrogen Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (23): 6341-6351.

Burakevich, J. V., Lore, A., M., Volpp, G. P. 1971. Phenylglyoxime Separation, Characterization and Structure of Three isomers. *J. Org. Chem.*, 36: 1.

Büyüktaş, B. Ş., Serin, S. 1994. Synthesis of Two New vic-dioxime Ligands Containing Azo Group and Their Complexes with Ni(II) and Co(II). *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 24: 1179-1190.

Canpolat, E., Kaya, M. 2005. The Synthesis, Characterization and Spectral Studies of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) Complexes with N,N-bis(2-[(2-methyl-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl]amino}butyl)N¹,N¹-dihydroxyethanediiimid amide. *Journal of Coordination Chemistry*, 10: 875–882.

Celement, J.G. 1992. Efficacy of Various Oximes Against GF Poisoning in Mice. *Arch. Toxicol.*, 66: 143.

Chakravorty, A. 1974. Structural chemistry of transition metal complexes of oximes. *Coordination Chemistry Reviews*, 13: 1-46.

Constantinos, J.M., Stamatatos, T.C., Perlepes, S.P. 2005. The Coordination Chemistry of Pyridyl Oximes. *Polyhedron*, 25: 134–194.

Constantinos, J.M., Theocharis, C.S., Spyros, P.P. 2006. The Coordination Chemistry of Pyridyl Oximes. *Polyhedron*, 25: 134-194.

Crawford, R.J., Woo, C. 1965. Ortho Participation in the Conversion of *syn*-Benzaldoxime Esters to Nitriles. *Can. J. Chem.*, 43: 3178-3187.

Cupertino, D., McPartlin, M., Zissimas, M.A. 2001. Synthesis of cobalt(II) complexes derivatised salicylaldoxime ligands; X-ray crystal structures of DMSO adducts of bis(3-nitro-5-methylsalicylaldoximato)cobalt(II) and bis(3-nitro-5-phenylsalicylaldoximato)cobalt(II). *Polyhedron*, 20: 3239-3247.

Çukurovalı, A., Taş, E. 1998. The Synthesis and Characterization of a New vic-dioxime and Some of Its Transition Metal Complexes. *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.* 28 (3): 449-461.

Dehaven-Hudkins, D.L., Komer, K.M., Peterson, J.A. 1993. Opioid Agonist Properties of Two Oxime Derivatives of Naltrexane, NPC 831 and NPC 836. *Pharmacol. Biochem. Behav.*, 44, 45.

Demetgül, C., Serin, S., 2008. Synthesis and Characterization of a New vic-dioxime Chitosan Derivative and Its Transition Metal Complexes, *Carbohydrate Polymers*, 72(3): 506-612.

Demir, İ. 2006. Yeni Azometin Bileşiklerinin ve Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi. *Doktora Tezi*, NÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Niğde.

Demirhan, N., Erden, İ., Avcıata, U. 2002. Synthesis and Characterization of 5,6-diamino-1,10-phenanthroline substituted *anti*-dichloroglyoxime and its complexes with cobalt(II), nickel(II), and copper(II). *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 32(8): 1361-1372.

Deveci, P. 2006. Yeni Vic-Dioksimlerin Sentezi ve Metal Komplekslerinin Elde Edilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, SÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Konya.

Dey, K., Biswas, S., Sarkar, S. 2004. Synthesis and characterization of some new manganese(II) complexes, manganese(III) heterochelates and μ -dioxodimanganese(IV) complexes involving tetradentate Schiff Bases. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 34 (9): 1615-1633.

Djebbar-Sid, S., Baitich, B.O., Deloume, J.P. 1997. Synthesis, characterization and electrochemical behaviour of some copper(II) complexes with linear and tripodal tetradentate ligands derived from Schiff bases. *Polyhedron*, 16 (13): 2175-2182.

Dutta, G., Kumar, K., Gupta, B.D. 2009. Cobaloximes with Bis (thiophenyl) glyoxime: synthesis and structure-property relationship study, *Organometallics*, 28: 3485-91.

Earnshaw, A. 1968. Introduction to Magnetochemistry, Academic Press, London.

Efe, G.E., Schlemper, E.O. 1992. Rhodium(III) Complexes of New N-substituted Alpha-amine Oxime Ligands - Synthesis and Crystal-structures of [Rh(phenao)₂Cl₂], [Rh(phetao)₂Cl₂], [Rh(acetanilidoao)₂Cl₂] and [Rh(n-methyl acetanilidoao)₂Cl₂]. *Polyhedron*, 11 (19): 2447-2458.

Erdik, E. 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, *Gazi Büro Kitabevi*, Ankara, 531 s.

Ertas, M., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö. 1987. Synthesis of a Novel Ferrocenophanedioxime with Bridge Heteroatoms and Its Ni(II) Complexes. *Journal Of Organometallic Chemistry*, 335(1): 105-108.

Freeman, P. J. 1979. Less Known Reactions of Oximes. *Chemical Reviews*, 93: 4.

Gianni, C. 2010. Update on antifungal therapy with Terbinafine. *Giornale Italiano di Dermatologia e Venereologia*, 145(3): 415-424.

Gnichtel, H., Möller, B. 1981. Synthese und reaktionen von 2-[α -(E)-(hydroxyimino)benzyl]3-imidazolin-3-oxiden. *Chem. Ber.*, 3170: 75.

Gold, M. H., Bridges, T., Avakian, E.V, Plaum, S., Fleischer, A.B., Hardas, B. 2012. An Open-Label Pilot Study of Naftifine 1% Gel in the Treatment of Seborrheic Dermatitis of the Scalp. *Journal of Drugs in Dermatology*, 11(4): 514-518.

Gök, Y. 1980. Yeni vic-dioksim Sentezleri , Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi. *Doktora Tezi*, KTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon.

Gök, Y., Bekaroğlu, Ö. 1981. The Synthesis and complex formation of stereoisomers of some new α -dioximes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 11: 621-631.

Gök, Y., Serin, S. 1988. Synthesis and Complex Formation of the Structural Isomers 2,3-bis(hydroxyimino)-2,3-dihydro-4R-1,4-benzothiazine. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 18(10): 975-988.

Gök, Y., Demirbaş, A. 1989. The synthesis and complex formation of Dibenzo[e.k.]-2,3-bis(hidroxyimino)-1,4-diaza-7,10-dithia-2,3,8,9-tetrahydrocyclododecine. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 19: 681-698.

Gök, Y., Şentürk, H.B., Ocağ, U., Kantekin, H., 1994. Synthesis and Characterization of The Cobalt Complexes of New BF₂-bridged, Diaminoglyoxime-substituted Macrocycles Containing Crown Ether Moieties. *J. Chem. Res(S)*, 258-259.

Gök, Y., Kantekin, H., 1997. The synthesis and characterization of new (E,E)-dioxime and its mono and heteronuclear complexes containing 14-membered tetraaza macrocyclic moiety, *Polyhedron*, 16 (14): 2413-2420.

Grudmann, C. 1963. Cyanogen di-N-oxide. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 2(5): 260-261.

Grudman, C., Grunanger, P. 1971. The Nitrile Oxides. Springer-Verlag, Newyork, 160.

Grundman, C., Mimi, V. Dean, J., Frommeld, H. D. 1965. Dicyan-di-Noxyd, *L. Ann. Chem.*, 687: 191.

Guos., Du Z., Zhang S., Li D., Deng Y. 2006. *Green Chem.*, 8: 296-300

Gupta, B.D., Yamuna, R., Debaprasad, M. 2006. Cobaloximes with mixed dioximes of glyoxime and diphenylglyoxime: synthesis, characterization, CV, X-ray studies and crystal packing, *Organometallics*, 25: 706-714.

Gül, A., Bekaroğlu, Ö. 1982. The Synthesis and Complex Formation of 5,6-Dihydrocyclopent [f,g] Acenaphtylene-1,2- Dione Dioxime. *Synth. React. Inorg. Met. - Org. Chem.*, 12 (7): 889-897.

Gül, A., Bekaroğlu, Ö. 1983. Synthesis of N,N'-bis(4-benzo[15-Crown-5] diaminoglyoxime and Its Complexes with Nickel(II), Palladium(II), Platinum(II), Cobalts(III) and Uranyl(IV). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 9: 2357-2541.

Gümüş, G., Ahsen, V., 2002. Synthesis and Complexation of New Soluble Multidentate diaminoglyoxime and its Ni(II) and Pd(II) Complexes, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.*, 32: 1281-1288

Gümüş, G., Gürol, İ., Yüksel, F., Gürek, A. G., Ahsen, V. 2012. Alkyl-substituted oxamide oximes and their metal complexes. *Polyhedron*, 33: 45-51.

Güp, R., 2001. vic-Dioksimlerin Aminobenzoat Türevlerinin Sentesi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi. *Doktora Tezi*, SÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Konya.

Güp, R., Bedük, A. D. 2002. Synthesis and characterization of complexes of Ni(II), Co(II) and Cu(II) with four 4-aminobenzoate derivatives of unsymmetrical vic-dioximes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 32(6): 1043-1057.

Güp, R., 2006. A New Unsymmetrical vic-Dioxime Bearing Salicylaldehyde 4-Aminobenzoylhydrazone and Its Homo- and Heterotrinnuclear Complexes with Copper(II) and Nickel(II) Ions. *Russ. J. Coord. Chem.*, 32 (2): 99-108.

Hamuryudan, E., 1974. DiazaiDioksa Substitue Ftalosiyenin, Oksim ve Kompleksleri. *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.

Herrebout, W. A., Zheng, C., Veken, B. J. V., Durig, J. R. 2003. Conformational stability of allyl amine from temperature dependent infrared spectra of rare gas solutions, ab initio calculations, r0 structural parameters and vibrational assignment. *Journal of Molecular Structure*, 645: 109-132.

Houben, J., Kauffmann, H. 1913. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 46: 2821.

Hüseyinzade, A., İrez, G. 1991. Synthesis of Five New Substituted Aryldiaminoglyoximes and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II). *Synth. React. Onorg. Met.-Org. Chem.*, 21(2): 301-312.

Iskander, F.M., Sayed, E.L., Salem, M.H.N., Werner, R., Haase, W. 2003. Metal complexes derived from hydrazoneoxime ligands: I. synthesis, characterization and manetochemical studies of (acylhydrazoneoxime) copper(II) complexes. *Journal Coordination Chemistry*, 56 (12): 1075-1084.

İrez, G., Bekaroğlu, Ö., 1983. The Synthesis and Complex Formation Some New Substituted Amino-, Diamino Glyoximes. *Synth. React., Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13: 781-797.

Jones, R.M. 2004. Uniting Experiment and Theory: The Development and Application of Theoretical Molecular Models to Nickel(II) tris(oxime)amine Complexes. *Doktora Tezi*, Chemistry, The Ohio State University, Ohio.

Jurisson, S.S., Lydon, T.D. 1999. Potential Technetium Small Molecule Radiopharmaceuticals. *Chem. Rev.*, 99: 2205-2218.

Kantekin, H., Bakaray, A., Bıyıklıoğlu, Z. 2007. The synthesis and characterization of a new (E,E)-dioxime containing 13-membered dithiadiazamacrocyclic moieties and its mononuclear complexes. *Transition Metal Chemistry*, 32: 209–213.

Karapınar, E. 2005. Synthesis and Characterization of a New (E,E)-Dioxime and its Homonuclear Complexes. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 53: 171–175.

Karataş, İ., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H., Bedük, A.D. 1991. The Synthesis of some New Bis(1,2-dioximes) and their Polymeric Metal Complexes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 21: 1031.

Karataş, İ., İrez, G. 1993. Synthesis of Some Polyamidoximes and Their Complexes with Ni(II), Co(II) and Cu(II) Salts. *Macromolecular Reports*, A30: 241-249.

Karipçin, F., Karataş, İ. 2001. The Synthesis of Substituted Bis-(aminophenylglyoxime)Methanes and Their Polymeric Metal Complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II) Salts. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 31(10): 1817- 1829.

Karipçin, F., Uçan, H. İ., Karataş, İ. 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.

Keeney, M.E., Asare, K.O. 1984. Transition Metal Hydroxyoxime Complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 59: 141-201.

Kılıç, A. 2006. Yeni amino oksim ligandların sentezi, karakterizasyonu, bazı metallerle komplekslerinin hazırlanması, iletkenlik ve indirgenme-yükseltgenme potansiyellerinin belirlenmesi. *Doktora Tezi*, DÜ Fen Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır.

Kılıç, A., Durgun, M., Taş, E., Yılmaz, İ., 2008. Novel vic-dioxime ligands and their poly-metal complexes bearing 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane: synthesis, characterization,

spectroscopy and electrochemistry, *Transition Met. Chem.*, 33: 29–37.

Koçak, M., Bekaroğlu Ö. 1984a. Synthesis of Benzene-1,2-bis(aminoglyoxime) and Its Complexes With Nickel(II), Copper(II), Cobalt(II), Cadmium(II), Zinc(II) and Uranyl(VI). *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 14(5): 753- 761.

Koçak, M., Bekaroğlu, Ö. 1984b. Synthesis of Ethane-1,2-bis(thioglyoxime) and Its Complexes with Nickel(II), Copper(II), Cobalt(III), Cadmium(II), and Uranyl(VI). *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 14: 689-701.

Koçak, M., Bekaroğlu, Ö. 1985. The Synthesis and Complex Formation of N-(2-methyl pyridyl)aminoglyoxime. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 15(4): 479-491.

Köysal, Y., Işık, Ş., Sarıkavaklı, N., Erduran, F. 2004. Anti-1-(Benzylamino) glyoxime, *Acta Crystallographica*, 515-516.

Krbecek, O., Casey, I. 1994. Oximation Process, *United State Patent*, 5: 300-689.

Kukushkin, V.Y., Tudela, D., Pombeiro, A.J.L. 1996. Metal-ion assisted reactions of oximes and reactivity of oxime-containing metal complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 156: 333-362.

Kukushkin, V. Y., Nishioka, T., Tudela, D., Isobe, K., Kinoshita, I., 1997. Hydrogen-Bonding Patterns in Oxime/Oximate Platinum(II) Species Providing the Formation of One-Dimensional Chains, Two-Dimensional Networks, and Cages. *Inorg. Chem.*, 36: 6157-6165.

Kukushkin V. Y., Pombeiro A. 1999. Oxime and oximate metal complexes: unconventional synthesis and reactivity. *Coord. Chem. Rev.*, 181: 147-175.

Kukushkin, V.Y., Pakhomova, T.B., Bokach, N.A. Wagner, G., Kuznetsov, M.L., Galanski, M., Pombeiro, A.J.L., 2000. Iminoacylation 3 Formation of Platinum(IV)-Based Metallaligands Due to Facile One-End Addition of Wic- Dioximes to Coordinated Organonitriles. *Inorganic Chemistry*, 39: 216-225.

Kurtoğlu, M. 1999. Noniyonik grup içeren yeni oksim bileşiklerinin bu bileşiklerin metal komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu. *Doktora Tezi*, ÇÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Adana.

Kurtoğlu, M., Serin, S., 2001. Template Synthesis of Two New Glyoxime Derivatives, Characterization and Investigation of Thier Complexes with Ni(II), Cu(II), and Co(II) Metal Ions. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 31(7): 1129- 1139.

Kurtoğlu, M., Serin, S., 2002. Syntheses and characterization of 4-(11- kloro-3,6,9-trioksaundesiklosi)fenilamino-glioksim and its complexes with copper(II), nickel(II), and cobalt(II), *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 32 (3): 629-637.

Kurtoğlu, 2004. Synthesis and Characterization of New Trinuclear vic-Dioxime Complexes with Ni(II) and Cu(II) Ions, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 34 (5): 967-977.

Kurtoğlu, M., Baydemir, S.A., 2004. Studies on mononuclear transition metal chelates derived from a novel (E,E)-dioxime: synthesis, characterization and biological activity, *Journal of Coordination Chemistry*, 60 (6): 655-665.

Kurtoğlu, M., İspir, E., Kurtoğlu, N., Serin, S., 2008. Novel vic-dioximes: Synthesis, complexation with transition metal ions, spectral studies and biological activity, *Dyes and Pigments*, 77: 75-80.

Kurtoğlu, M., Purtaş, F., Toroğlu, S. 2008. A new vic-dioxime ligand containing two azo substituents and its mononuclear nickel(II), cobalt(II), and copper(II) complexes; synthesis, characterization, spectroscopic and biological studies. *Transition Met. Chem.* 33: 705–710.

Lijser, H.J.P., Fardoun, F.H., Sawyer, J.R., Quant, M. 2002. Photosensitized Regeneration of Carbonyl Compounds from Oximes. *Organic Letters*. 4 (14): 2325-2328.

Macit, M. 1996. Bazı Yeni Süstitüe Glioksim Bileşikleri ve Bunların Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Pd(II) Tuzları ile Verdikleri Komplekslerin İncelenmesi. *Doktora Tezi*, SÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Konya.

Maekawa, M., Kitagawa, S., Nakao, Y., Sakamoto, S., Yatani, A., Mori, W., Kashino, S., Munakata, M., 1999. Synthesis, crystal structures and autoreduction behaviour of antiferromagnetically coupled dicopper(II) oximate complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 20-29.

Malmstrom, B.G. 1993. Vectorial chemistry in bioenergetics: cytochrome oxidase as a redox-linked proton pump. *Acc. Chem. Res.*, 26: 332-338.

Meisenheimer, J., Theilacker, W. 1933. Stereochemie. F. Deuticke, Leipsig, 1019.

Meyer, R.J., Erich Pietsch, E.H., Kotowski, A. 1969. Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie Nickel. *Teil C Lieferung*, 2: 57.

Migrdrichian, V. 1957. Organic Synthesis, Open-Chain Saturated Compounds. Reinhold Pub. Copr., New York.

Milios C.J., Stamatatos T.C., Perlepes S.P. 2006. The coordination chemistry of pyridyl oximes. *Polyhedron*, 25 (1): 134-194.

Murari, S.K., Sriharsha, S.N., Shashikanthb, S., Vishwanatha, B.S. 2004. Synthesis of Benzophenone Oxime Analogues as Inhibitor of Secretory Phospholipase A2 with Anti-inflammatory Activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 14: 2423–2425.

- Murrel, N. J. Kettle, S.F., Teoder, J.M. 1976.** Valance theory. John Wiley, London.
- Musluoğlu, E., Bekaroğlu, Ö. 1996.** Synthesis and Complexation of A New Branched vic-Dioxime. *J. Coord. Chem.*, 39: 253.
- Müller, E. 1968.** Mechanism of the tūbingen photooximation reaction. *Purc. Appl. Chem.*, 16(1): 153–167.
- Nakamura, A., Konishi, A., Otsuka, S. 1979.** Cobalt(II) and Some Other Transition Metal Complexes of Chiral vic-Dioximate Ligands Derived from D-Camphor and L-Piène. *J. Chem Soc. Dalton*, 488-495.
- Özcan, E., Mirzaoğlu, R. 1998.** Synthesis of Four New Substituted Arylamino-glyoximes and Their Complexes with Nickel(II), Cobalts(II), Copper(II), Palladium(II). *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 18: 559-574.
- Özcan, E., Karapınar, E., Demirtaş, B. 2002.** Synthesis of four new vic-dioximes and their nickel(II), cobalt(II), copper(II) and cadmium(II) complexes. *Transition Metal Chemistry*, 27: 557–561.
- Özkan, E.G., Canpolat, E., Kaya, M. 2005.** Synthesis of new glyoxime derivatives, characterization and investigation of their complexes with Co(II), Ni(II) and Cu(II) metals and thermal studies. *Russ. J. Coord. Chem.*, 31(7): 506- 510.
- Park, S., Mathur, V.K. ve Planalp, Roy P. 1998.** Syntheses, Solubilities and Oxygen Absorption Properties of New Cobalt(II) Schiff Base Complexes. *Polyhedron*, 17(2-3): 325-330.
- Petree, E., Nabors, H., Grace., B.J.C. 1978.** Non Explosive Glyoxime Compositions. *United State Patent*, 4: 106-927.
- Ponzio, G., Baldrocco, F. 1930.** Ricerche Sulle Diossimo. *Gazza. Chim. Ital.*, 60: 415-419.
- Prager, B., Jacobson, P., Schmidt, P., Stern, D. 1925.** For review on Phenylglyoxime. *Beilsteins Hand buch der Organischen Chemie*, 2th Ed, 672-673.
- Prushan, M.J., Addison, A.W., Butcher, R.J., Thompson, L.K., 2005.** Copper(II) Complexes of Tetradentate Thioether-Oxime Ligands. *Inorg. Chim. Acta*, 358: 3449-3456.
- Purtaş, F. 2006.** Suda Çözünebilir Yeni vic-Dioksim Ligandı ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi. *Yüksek Lisans Tezi*, KSÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş.
- Ramanujam, V.V., Alexander,V. 1987.** Vitamin B12 and coenzyme B12 models. synthesis and physical characterization of alkyl- and (Non-alkyl)cobalt(III) complexes

of 3,8-Dimethyl-5,6-benzo-4,7-diazdeca-3,7-diene-2,9-dione dioxime. *Inorganic Chemistry*, 26: 3124-34.

Rheinboldt, H., Denold, M. 1927. Acetaldoxim und Nitrosylchlorid. *Ann. Chem.*, 451: 276-279.

Saravanakumar, D., Sengottuvelan, N., Priyadarshni, G., Kandaswamy, M., Okawa, H., 2004. Synthesis of unsymmetrical end-off phenoxo and oximinato di bridged copper(II) and nickel(II) complexes: spectral, electrochemical and magnetic properties. *Polyhedron*, 23: 665-672.

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

Schmidt, R. 1984. *Fhb-Berichte*, II. 1-13.

Schrauzer, G.N., Windgassen, R.J. 1987. On Hydroxyalkyl-Cobalttoximes and Their Mechanism of Acomamide Dependent Diol Dehdrase. *Journal of Chemical Society*, 89: 143-147.

Serin, S. 1980. 1,3-difenil-2-thioksa-4,5-bis(hidroksimino 1,2,4,5-tetrahidroimidazol eldesi, Geometrik İzomerleri ve Bazı Transzisyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları. *Doktora Tezi*, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon.

Serin, S., Bekaroğlu, Ö. 1983. Synthesis Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hidroxyimino)imidazoline. *Z.Anorg. Allg.Chem.* 496:192.

Serin, S., Gök, Y. 1994. Determination of nickel and copper using vic-dioximes and potentiometric titration. *Analyst*, 119: 1629–1631.

Sevindir, C. 1992. Değişik substitüent ihtiva eden vic-dioksimlerin sentezi ve bunların geçiş metal komplekslerinin incelenmesi. *Doktora Tezi*, SÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Konya.

Sevindir, H.C., Mirzaoğlu, R. 1993. Synthesis and complex formation of substituted amino-*p*-tolylglyoximes of unsymmetrical vic-dioximes. *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 23(5): 757-765.

Silverstein, R.M., Bassier, G.C., Morrill, T.C. 1981. Spectrometric Identification of Organic Compounds. Fourt Edition, John Wiley, Canada.

Singh, R.B., Garg, B.S., Singh, R.P. 1978. Oximes as Spectrophotometric Reagents A Review. *Pergamon*, 26: 425-444.

Smith, P.A.S. 1966. The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, III, W.A. Benjamin, vol. 2, New York.

Solomons, T.W.G. 1992. Organic Chemistry, John Wiley & Sons, New York.

Steinkopf, W., Jurgens, B. 1911. Aliphatic Nitro Compounds. X. Hydroxamyl Chlorides. *J. Prakt. Chem.*, 83: 453-470.

Şekerci, M., Sönmez, M. 2004. The template synthesis, characterization and thermal⁶ investigation of new heterocyclic binucleating Schiff base complexes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 34 (9):1551-1561.

Taş, E., Çukurovalı, A., Kaya, M. 1998. Synthesis of a New Glyoxime Derivative, Characterization and Investigation of Its Complexes with Ni(II), Co(II), Cu(II) and UO₂(IV) Metals. *J. Coord. Chem.*, 44: 109-117.

Taş E., Ulusoy, M., Güler, M. 2004. Synthesis of a Novel Oxime Ligand: Characterization and Investigation of Its Complexes with Some Metal Ions. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 34 (7): 1211-1221.

Tauzher, G., Dreos, R., Felluga, A., Marsich, N., Nardin, G., Randaccio, L., 2004. Diorganocobalt complexes of macrocyclic ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 357: 177-184.

Theodore, J. N., Volkots, D L., Aldous, D. J., Oglesby, R. C. 1994. Regiospecific synthesis of 3-substituted 5-alkyl isoxazoles from dianions and n-methoxy, N-methylalkylamides. *J. Org. Chem.*, 59: 5828-532.

Uçan, H.I., Mirzaoğlu, R. 1990. Synthesis and Complex Formation of Six New Symmetrical Vic-Dioximes. *Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem.*, 20: 437-449.

Uçan, S.Y. 2002. İminooksimli Schiff Bazlarının Sentezi ve Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi. *Doktora Tezi*, NÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Niğde.

Uçan, S.Y., Mercimek, B., 2005. Synthesis and Characterization of Tetradentate N₂O₂ Schiff Base Ligands and Their Transition Metal Complexes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 35: 197-201.

Ungnade, H.E., Kissinger, L.W. 1963. Structure and Physical Properties of Glyoximes. *Tetrahedron*, 19: 235-248.

Uysal, S., Coşkun, A., Koç, Z.E., Uçan, M., Uçan, H.İ. 2007. Synthesis and characterization of some vic-dioxime and its mononuclear complexes. *Russ. J. Coord. Chem.*, 33(5): 351- 357.

Varhelyi, Jr. Cs., Pokol, G., Gömöry, A., Ganescu, A, Sohar, P., Liptay, G., Varhelyi, C. 2006. On the oximine complexes of transition metals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83: 701-707.

Yenikaya, C., Demir, M., İlkimen, H., 2009. 2-Aminometilpiridin esaslı yeni oksim bileşiği ile metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. *DPÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Sayı: 19, Kütahya.

Yıldırım, S., Pekacar, İ. A., Uçan, M. 2003. Synthesis and Complex Formation of Substituted Amino-2-naphthylglyoximes of Unsymmetrical vic-dioximes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 33(5): 873-882.

Yüksel, F., Gürek, A. G., Durmuş, M., Gürol, İ., Ahsen, V., Jeanneau, E., Luneau, D., 2008. New insight in coordination of vic-dioximes: Bis- and tris(E,E-dioximato)Ni(II) complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 361: 2225–2235.

Werner, A. 1890. Ueber zwei Stereochemisch Isomere Derivate des Furfuraldoxims. *Chem. Ber.*, 23: 2336-2339.

Wiley, R.H., Wakafeld, B. J. 1960. Infrared Spectra of the Nitrile N-Oxides; Some New Furoxans. *J. Org. Chem.*, 25: 546-551.

Wipf, P., Fletcher, J., M., Scarone, L. 2005. Microwave Promoted Oxazole Synthesis: Cyclocondensation cascade of Oximes and Acyl Chlorides. *Tetrahedron Letters*, 46: 5463-5466.

Wolkert, W.A., Hoffman, T.J. 1999. Therapeutic radiopharmaceuticals. *Chem. Rev.*, 99: 2269.

Zangrando, E., Trani, M., Stabon, E., Carfagna, C., Milani, B., Mestroni, G., 2003. Synthesis and molecular structures of Nickel(II) and Cobalt(III) complexes with 2-(arylimino)-3-(hydroxyimino)butane. *European J. Inorganic Chemistry*, 2683-2692.

Zhang, L., Yuan, Y., Hu, A., Wang, J., Sun, J. 2001. Synthesis and Molecular Structure of a Novel Ferrocene-containing Macrocyclic Acyl Thiourea Derivative. *Journal of Organometallic Chemistry*, 637: 204–208.

Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y., Changhai, H. 1987. XXV. International Conference on Coordination Chemistry, 663.

Zülfikaroğlu, A., Taş, M., Batı, H., Batı, B., 2003. The Synthesis and Characterization of Substituted Aminomethylglyoximes and Aminophenylglyoximes and Their Complexes with Some Transition Metals, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 33(4): 625-638.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Neslihan PAZARLI
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul / 03.08.1980
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Atatürk Lisesi, Bursa / 1997
Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü, Bursa / 2002
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Bursa / 2003-2007
Doktora : Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Bursa / 2007-

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Elinsan Çevresel Deney Laboratuvarı
Bursa / 2008-2010

İletişim (e-posta) : neslihanp@uludag.edu.tr
Yayınları :

Gençkal, H.M., Pazarlı, N., İrez, G. Syntheses, Structural Characterization and Thermal Properties of New 1,2,3,4-Tetrahydroquinazoline Ligands and Their Co(III) Complexes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*