

**T.C.  
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ OKSİM TÜREVLERİNİN VE BAZI METAL  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BOYA  
RENK GİDERİM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Fuat YILDIRIM**

**Danışman  
Doç. Dr. Bülent DEDE**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
ISPARTA - 2017**



© 2017 [Fuat YILDIRIM]

## TEZ ONAYI

Fuat YILDIRIM tarafından hazırlanan "Yeni Oksim Türevlerinin ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Boya Renk Giderim Özelliklerinin İncelenmesi" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

**Doç. Dr. Bülent DEDE**  
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

**Prof. Dr. Fethiye GÖDE**  
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

**Doç. Dr. İsmail KAYAĞİL**  
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi



Enstitü Müdürü

**Prof. Dr. Yasin TUNCER**

## **TAAHHÜTNAME**

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

**Fuat YILDIRIM**

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1.1. Koordinasyon Bileşikleri.....	1
1.2. Friedel-Crafts Reaksiyonları.....	1
1.2.1. Friedel-Crafts Halojenleme Reaksiyonu.....	2
1.2.2. Friedel-Crafts Alkilleme Reaksiyonu.....	2
1.2.3. Friedel-Crafts Açılma Reaksiyonu.....	2
1.2.4. Friedel-Crafts Katalizörleri.....	3
1.3. Oksimler.....	5
1.3.1. Oksimlerin Adlandırılması.....	5
1.3.2. Oksimlerin Özellikleri.....	7
1.3.3. Oksimlerin Eldesi.....	8
1.3.3.1. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan eldesi.....	8
1.3.3.2. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan.....	9
1.3.3.3. Nitrosolama yöntemiyle.....	9
1.3.3.4. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi.....	10
1.3.3.5. Primer aminlerin yükseltgenmesinden.....	10
1.3.4. Oksimlerin Reaksiyonları.....	10
1.3.4.1. Isı ve ışık etkisi ile reaksiyonları.....	10
1.3.4.2. Asitlerin etkisi.....	11
1.3.4.3. Oksimlerin yükseltgenmesi.....	12
1.3.4.4. İndirgenme reaksiyonları.....	12
1.3.4.5. Açılma reaktifleri ile reaksiyonları.....	12
1.3.4.6. Grignard reaktifleriyle reaksiyonları.....	13
1.3.4.7. Beckman çevrilme reaksiyonları.....	14
1.3.4.8. Diazonyum kenetlenme reaksiyonu.....	15
1.3.4.9. Halojenlenme reaksiyonları.....	15
1.3.4.10. Hidroliz reaksiyonları.....	16
1.3.5. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri.....	16
1.3.6. Oksimlerin Geometrik İzomerleri.....	18
1.3.7. Çeşitli Oksim Ligandları.....	20
1.3.7.1. Monooksimler.....	20
1.3.7.1.1. Karbonil oksimler.....	20
1.3.7.1.2. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler).....	21
1.3.7.1.3. İmin oksimler.....	21
1.3.7.1.4. Pridinooksimler.....	22
1.3.7.1.5. Hidroksioksimler.....	22
1.3.7.2. Dioksimler.....	23
1.3.7.2.1. Halkasal dioksimler.....	24
1.3.7.2.2. Halkasal olmayan dioksimler.....	24
1.3.8. Oksimlerin Kompleksleri.....	24

1.3.9. Oksimlerin Kullanım Alanları .....	28
1.4. Boya Renk Giderim.....	29
1.4.1. Renk ve Renk Teorileri.....	29
1.4.2. Boya ve Boyarmadde.....	30
1.4.3. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	30
1.4.3.1. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler .....	30
1.4.3.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler.....	30
1.4.3.1.1.1. Anyonik suda çözünen boyarmaddeler.....	31
1.4.3.1.1.2. Katyonik suda çözünen boyarmaddeler .....	31
1.4.3.1.1.3. Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler .....	31
1.4.3.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler .....	31
1.4.3.1.2.1. Substratta çözünen boyarmaddeler .....	31
1.4.3.1.2.2. Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler.....	31
1.4.3.1.2.3. Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler.....	31
1.4.3.1.2.4. Polikondensasyon boyarmaddeleri .....	32
1.4.3.1.2.5. Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler.....	32
1.4.3.1.2.6. Pigmentler.....	32
1.4.3.2. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler.....	32
1.4.3.2.1. Bazik boyarmaddeler .....	32
1.4.3.2.2. Asit boyarmaddeler.....	32
1.4.3.2.3. Direkt boyarmaddeler .....	32
1.4.3.2.4. Mordan boyarmaddeler .....	33
1.4.3.2.5. Reaktif boyarmaddeler.....	33
1.4.3.2.6. Küpe boyarmaddeler.....	33
1.4.3.2.7. İnkişaf boyarmaddeleri .....	33
1.4.3.2.8. Metal-kompleks boyarmaddeleri .....	33
1.4.3.2.9. Dispersiyon boyarmaddeler .....	33
1.4.3.2.10. Pigment boyarmaddeler .....	33
1.4.3.3. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler .....	33
1.4.3.3.1. Azo boyarmaddeler.....	34
1.4.3.3.2. Nitro ve nitroso boyarmaddeleri.....	34
1.4.3.3.3. Polimetin boyarmaddeleri.....	34
1.4.3.3.4. Arilmetin boyarmaddeleri ve aza analogları .....	34
1.4.3.3.5. Aza annulen boyarmaddeleri .....	34
1.4.3.3.6. Karbonil boyarmaddeleri.....	35
1.4.3.3.7. Kükürt boyarmaddeleri.....	35
1.4.4. Boya Giderim Yöntemleri.....	35
1.4.4.1. Fiziksel arıtma yöntemleri.....	35
1.4.4.1.1. Adsorpsiyon.....	35
1.4.4.1.2. Membran filtrasyonu.....	36
1.4.4.1.3. İyon değişimi .....	36
1.4.4.2. Kimyasal arıtma yöntemleri.....	37
1.4.4.2.1. Koagülasyon ve flokülasyon.....	37
1.4.4.2.2. Elektrokimyasal yöntem.....	37
1.4.4.2.3. Kimyasal oksidasyon yöntemi .....	38
1.4.4.2.3.1. Klörlama.....	38
1.4.4.2.3.2. Ozonlama .....	39
1.4.4.2.3.3. Fenton reaksiyonu.....	39
1.4.4.3. Biyolojik arıtma yöntemleri .....	40

1.4.4.3.1. Aerobik yöntem.....	40
1.4.4.3.1. Anaerobik yöntem .....	41
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	42
2.1. Literatür Özeti.....	42
2.2. Çalışmanın Amacı.....	46
3. MATERYAL VE METOT .....	49
3.1. Kullanılan Maddeler.....	49
3.2. Kullanılan Aletler.....	49
3.3. Deneysel Bölüm.....	51
3.3.1. Oksimlerin sentezi.....	51
3.3.1.1. 4-(Kloroasetil)bifenilin sentezi.....	51
3.3.1.2. 1-(4-Fenilfenil)-2-kloro-2-hidroksiimino-1-etanon'un sentezi...	51
3.3.2. Ligandların sentezi.....	52
3.3.3. Komplekslerin sentezi.....	53
3.3.3.1. Mononükleer Fe(II) komplekslerinin sentezi .....	53
3.3.3.2. Mononükleer Cu(II) komplekslerinin sentezi.....	53
3.3.4. Boya renk giderimi.....	54
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	55
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	62
5.1. <sup>1</sup> H- ve <sup>13</sup> C- NMR Sonuçları.....	62
5.2. FT-IR Spektrumları.....	64
5.3. UV-Vis Spektrumları .....	66
5.4. Termogravimetrik (TG-DTG) Analiz .....	67
5.5. Manyetik Duyarlılık.....	69
5.6. Molar İletkenlik.....	69
5.7. Boya Renk Giderim Çalışmaları.....	72
6. KAYNAKLAR.....	78
EKLER.....	86
EK 1. Ligandların <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları .....	86
EK 2. Ligandların <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları.....	88
EK 3. Ligandların ve Komplekslerin FTIR Spektrumları.....	90
EK 4. Ligandların ve Komplekslerin UV-Vis Spektrumları.....	95
EK 5. Bazı Bileşiklerin Termogravimetrik Analiz Diyagramları.....	100
ÖZGEÇMİŞ .....	102

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

## YENİ OKSİM TÜREVLERİNİN VE BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BOYA RENK GİDERİM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Fuat YILDIRIM

Süleyman Demirel Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Bülent DEDE

Bu tez çalışmasında ilk olarak 4-(kloroasetil)bifenil, Friedel-Crafts açılme reaksiyonuna göre alüminyum klorür katalizörü eşliğinde, bifenil ve kloroasetil klorür kullanılarak sentezlenmiştir. Kuru HCl gazı varlığında 4-(kloroasetil)bifenil ile izo-pentilnitritin reaksiyonuyla, 1-(4-fenilfenil)-2-kloro-2-hidroksiimino-1-etanon (kloroaketoksım) elde edilmiştir. Elde edilen bu kloroaketoksime soğuk ortamda ayrı ayrı fenilalanin, tirozin ve lösin eklenerek 1-(4-fenilfenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevleri sentezlenmiştir.

Elde edilen bu ligandlara, uygun metal tuzları eklenerek herbir ligandın mononükleer Fe(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlenmiş ve sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin yapıları elemental analiz, manyetik duyarlılık, molar iletkenlik, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, ICP-OES, Uv-Vis ve TG-DTG çalışmalarıyla aydınlatılmıştır. Ayrıca sentezlenen komplekslerin sulu ortamdan metilen mavisi boyasının giderilmesindeki etkinlikleri incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Oksim, aminoasit, kompleks, spektroskopi, boya renk giderimi

2017, 116 sayfa



## ABSTRACT

M.Sc. Thesis

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL OXIME DERIVATIVES AND SOME OF THEIR METAL COMPLEXES AND INVESTIGATION OF THEIR DECOLORIZATION PROPERTIES

Fuat YILDIRIM

Süleyman Demirel University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Bülent DEDE

In this thesis study, firstly, 4-(chloroacetyl)biphenyl has been synthesized according to Friedel-Crafts acylation reaction accompanied by catalyzer of aluminum chloride by using biphenyl and chloroacetyl chloride. 1-(4-Phenylphenyl)-2-chloro-2-hydroxyimino-1-ethanone (chloroketoxime) has been obtained reaction of 4-(chloroacetyl)biphenyl with isopentyl nitrite in the presence of dry HCl gas. Derivatives of 1-(4-phenylphenyl)-2-(alkylamino)-2-hidroksiimino-1-etanon have been synthesized by reacting chloroketoxime with phenylalanine, tyrosine and leucine in cold medium.

Mononuclear Fe(II) and Cu(II) complexes have been synthesized by adding metal salts in suitable solvent to these ligands obtained and all ligand synthesized and structures of complexes have been illuminated through the study of elemental analyses, magnetic susceptibility, molar conductivity, <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, ICP OES, Uv-Vis and TG-DTG. In addition, the effectiveness of the synthesized complexes in removing methylene blue dye from aqueous media has been investigated.

**Keywords:** Oxime, aminoacid, complex, spectroscopy, dye decolorization

**2017, 116 pages**

## TEŐEKKÖR

Bu araştırma için beni ynlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli Danışman Hocam Doç. Dr. Bülent DEDE'ye teőekkürlerimi sunarım.

Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

4625-YL1-16 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teőekkr ederim.

Fuat YILDIRIM  
ISPARTA, 2017

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Monooksim ve vic-dioksimlerin genel yapısı.....	6
Şekil 1.2. Aldoksimlerin adlandırılması.....	6
Şekil 1.3. Ketoksimlerin adlandırılması.....	7
Şekil 1.4. Vic-dioksimlerin izomer yapıları (R, R <sub>1</sub> = H, CH <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ...)	7
Şekil 1.5. Aldehit ve ketonların hidroksilaminhidroklorür ile reaksiyonları .....	9
Şekil 1.6. Ketiminlerden oksim eldesi.....	9
Şekil 1.7. Nitrosolama yöntemiyle oksim eldesi.....	9
Şekil 1.8. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi .....	10
Şekil 1.9. Primer aminlerden oksim eldesi.....	10
Şekil 1.10. Oksimlerin HCl ile değişimi.....	11
Şekil 1.11. Oksimlerin açılma reaktifleriyle reaksiyonları.....	13
Şekil 1.12. Oksimlerin grignard bileşikleriyle reaksiyonları .....	14
Şekil 1.13. Diazonyum kenetlenme reaksiyon.....	15
Şekil 1.14. Oksimlerin halojenler ile reaksiyonları .....	16
Şekil 1.15. Oksimlerin hidrolizi.....	16
Şekil 1.16. Bazı oksimlerin geometrik izomerlerinin erime noktaları.....	19
Şekil 1.17. Karbonil oksimler .....	20
Şekil 1.18. Karbonil oksimlerin tetrahedral ve karedüzlem yapıdaki metal kompleksleri .....	20
Şekil 1.19. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) (Y: H,CH <sub>3</sub> .....)	21
Şekil 1.20. Nitrozofenol (Guinonmonooksim) Ni(II) kompleksi.....	21
Şekil 1.21. İminoksim ligand .....	22
Şekil 1.22. İminoksim kompleksi .....	22
Şekil 1.23. Piridinoksimler kompleksi.....	22
Şekil 1.24. Hidroksioksim kompleksi.....	23
Şekil 1.25. Nikeldimetilglioksim kompleksleri.....	23
Şekil 1.26. Halkasal dioksim ligandları .....	24
Şekil 1.27. Oksimlerin metal atomları ile oluşturduğu koordinasyon modları... 25	25
Şekil 1.28. Vic-dioksim metal komplekslerinin genel gösterimi.....	26
Şekil 1.29. Bis(dimetilglioksimato) Ni(II) kompleksi.....	27
Şekil 1.30. Oktahedral dimetilglioksim'in Co(II) kompleksi.....	28
Şekil 2.1. Sodyum-(3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-oksoprop-1-en-2-il) fenilalanin'in yapısı (HL <sup>1</sup> ).....	47
Şekil 2.2. Sodyum-(3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-oksoprop-1-en-2-il) tirosin'in yapısı (HL <sup>2</sup> ) .....	47
Şekil 2.3. Sodyum-(2-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-(hidroksiimino)-2-oksoetil) lösin'in yapısı (HL <sup>3</sup> ).....	48
Şekil 5.1. HL <sup>1</sup> ligandının Fe(II) kompleksinin yapısı.....	70
Şekil 5.2. HL <sup>1</sup> ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı .....	70
Şekil 5.3. HL <sup>2</sup> ligandının Fe(II) kompleksinin yapısı.....	71

Şekil 5.4. HL <sup>2</sup> ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı .....	71
Şekil 5.5. HL <sup>3</sup> ligandının Fe(II) kompleksinin yapısı .....	72
Şekil 5.6. HL <sup>3</sup> ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı .....	72
Şekil 5.7. Komplekslerin boya giderim değerlerinin karşılaştırılması .....	73
Şekil 5.8. L <sup>3</sup> Cu(H <sub>2</sub> O) kompleksin 20°C'deki boya renk gideriminin zamanla değişimi .....	74
Şekil 5.9. L <sup>3</sup> Cu(H <sub>2</sub> O) kompleksin farklı sıcaklıklardaki boya renk gideriminin zamanla değişimi (süre: 1 saat) .....	75
Şekil 5.10. L <sup>3</sup> Cu(H <sub>2</sub> O) kompleksin farklı pH'lardaki sıcaklıklardaki boya renk gideriminin zamanla değişimi (süre: 1 saat) .....	76



## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 4.1. Ligandların ve bunların metal komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elemental analiz sonuçları .....	55
Çizelge 4.2. Ligandların ve bunların metal komplekslerinin FT-IR spektrumlarında gözlenen karakteristik bandlar .....	58
Çizelge 4.3. Ligandların ve bunların metal komplekslerinin UV-Vis absorpsiyon band değerleri .....	59
Çizelge 5.1. Ligandların <sup>1</sup> H-NMR Sonuçları.....	63
Çizelge 5.2. Ligandların <sup>13</sup> C-NMR Sonuçları.....	64



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	Absorbans
AOX	Adsorblanabilen Organik Halojenler
B.M	Bohr Magnetonu
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
E.N	Erime Noktası
<sup>13</sup> C-NMR	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
DMF	N,N-Dimetilformamit
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometre
HL <sup>1</sup>	Sodyum-(3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-oksoprop-1-en-2-il) fenilalanin
HL <sup>2</sup>	Sodyum-(3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-oksoprop-1-en-2-il) tirozin
HL <sup>3</sup>	Sodyum-(2-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-(hidroksiimino)-2-oksoetil) lösin
<sup>1</sup> H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optiksel Emisyon Spektrometre
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MB	Metilen Mavisi
TG-DTG	Termogravimetri-Diferansiyel Termogravimetri
$\nu_{as}$	Asimetrik Gerilme Titreşim Frekansı
$\nu_s$	Simetrik Gerilme Titreşim Frekansı
$\Omega$	Ohm

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Koordinasyon Bileşikleri

Koordinasyon kimyası metal kationunun, organik veya inorganik gruplarla verdiği katılma ürünlerinin incelendiği genel bilim dalıdır. Koordinasyon kimyasındaki bağlanma ve yapıların sistematik araştırması Tassaert (1798) araştırmaları ile başladı. 19 yüzyılın sonlarına kadar Wilhelm, Blomstrand, Jorgensen ve Alfred Werner gibi ayrı kimyagerler tarafından genişletildi. 1893'de, Werner'in koordinasyon teorisi, modern koordinasyon kimyasının temelini oluşturdu. Bir metal atom veya iyonun elektron verici(donör) bir grupla bağlanması ile oluşan bileşiğe kompleks veya koordinasyon bileşiği denir (Bekaroğlu, 1972).

Koordinasyon bileşikleri, yaşamın içerisinde ve kimya endüstrisinde hayati bir rol oynar. Koordinasyon bileşikleri bazı metal iyonlarını ayırmanın bir yolu olarak kalitatif analizlerde ve ayrıca bazı bilinmeyen iyonları tanımlamak için de oldukça sık kullanılır (Basolo, 1998).

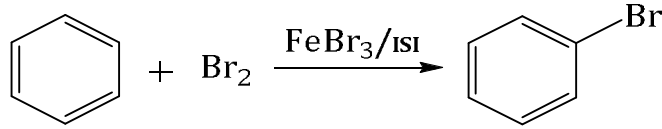
Boyarmadde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir (Zishen, 1987).

### 1.2. Friedel-Crafts Reaksiyonları

Aromatik bileşiklerin (benzen, bifenil, difenilmetan, difenileter vb.), Lewis katalizörleri eşliğinde, halojen, alkil halojenür, açıl halojenür vb. bileşikler ile verdiği elektrofilik reaksiyonlar "Friedel-Crafts reaksiyonları" olarak adlandırılır. Lewis katalizörü olarak  $AlCl_3$ ,  $BF_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeBr_3$  vb. maddeler kullanıldığı gibi  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HF$  gibi protonlu asitler de kullanılabilir. Friedel-Crafts reaksiyonlarının birçok çeşidi vardır. Bazı önemli Friedel-Crafts reaksiyonları aşağıda açıklanmıştır (Solomons ve Fryhle, 2002).

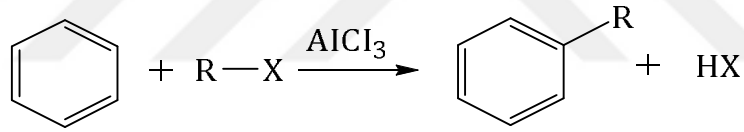
### 1.2.1. Friedel-Crafts Halojenleme Reaksiyonu

Benzen gibi aromatik bileşikler, Lewis asidi katalizörleri varlığında brom veya klor ile reaksiyona girerler. Bu reaksiyon, aromatik bileşiklerin halojenlenmesi olarak bilinir. Susuz  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$  klorlama ve bromlama reaksiyonlarında en çok kullanılan Lewis katalizörleri olarak bilinirler (Fessenden vd., 2001).



### 1.2.2. Friedel-Crafts Alkilleme Reaksiyonu

Aromatik bileşiklerin, Lewis asidi katalizörü eşliğinde alkil halojenürler ile reaksiyonundan sübstitue edilmiş alkil halojenürler elde edilir (Fessenden vd., 2001).

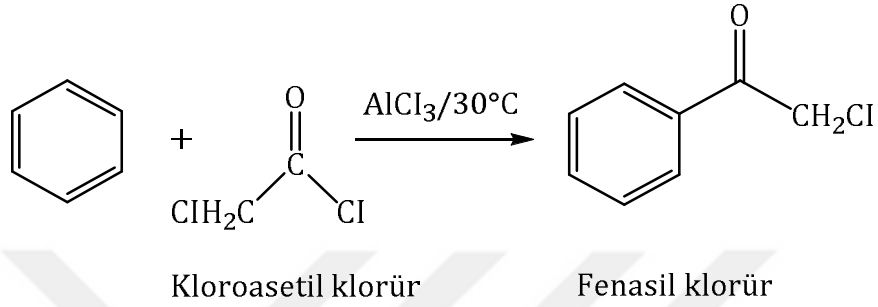
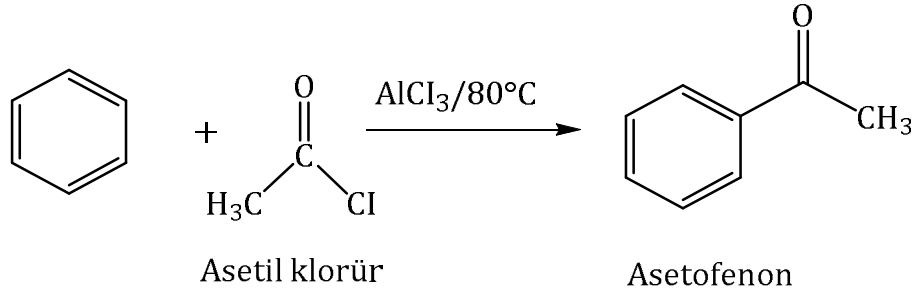


Bu reaksiyonda alkilleme reaktifi olarak alken ve alkoller de kullanılabilir. En etkin alkilleme reaktifleri, kolayca karbonyum iyonu oluşturabilen bileşiklerdir. Bu yüzden elektron verici grup bulunduran hidrokarbonlar, Friedel-Crafts Alkilleme Reaksiyonu'nu kolaylaştırırlar. Alkilleme reaktifi olarak alkenler ve alkoller kullanıldığında, katalizör olarak  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ve  $\text{HF}$  gibi anorganik asitler kullanılır.

### 1.2.3. Friedel-Crafts Açilleme Reaksiyonu

Friedel-Crafts açilleme reaksiyonu, açıl ve aril grubunun aromatik halkaya bağlanmasında kullanılır. Reaksiyonda aromatik bir bileşik ile asetil, kloroasetil, propiyonil ve benzoil gibi açıl grupları içeren maddeler kullanılır.

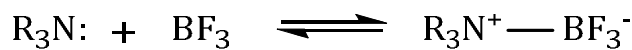




Açıl grubu elektron çekici bir grup olduğu için benzen halkasına katıldığında benzen halkasını pasifleştirerek ileri süstitüsüyonu engeller. Bu yüzden açılma reaksiyonlarında poliaçillenme gözlenmez. Ayrıca Friedel-Crafts Açılma Reaksiyonları'nda çevrilme olmaz, çünkü ortamda oluşan açilyum iyonu rezonans yapı ile kararlı hale gelir. Bu yüzden açılma reaksiyonu Friedel-Crafts Alkilleme Reaksiyonun'dan daha etkili bir yöntemdir.

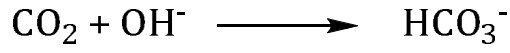
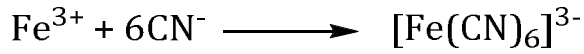
#### 1.2.4. Friedel-Crafts Katalizörleri

Friedel-Crafts reaksiyonlarında katalizör olarak Lewis asitleri kullanılır. G.H. Lewis 1923 yılında asitleri, elektron çifti alan maddeler; bazıları da elektron çifti veren maddeler olarak tanımlamıştır. Bu tanıma göre bir maddenin Lewis asidi olabilmesi için, merkez atomu üzerinde doğrudan veya dolaylı olarak orbital boşluğu olması gerekir. Lewis sistemine göre karakteristik asit-baz reaksiyonuna örnek olarak trialkilamin ile bor triflorür arasındaki reaksiyon verilebilir.

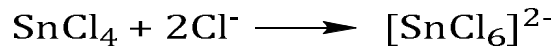
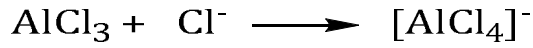


Lewis asitleri üç şekilde sınıflandırılabilir:

a) Bütün katyonlar elektron çifti alabildiklerinden birer Lewis asididirler.



b) Değerlik orbitallerinde elektron eksikliği olan ve koordinasyon sayısını artırabilen merkez atomu içeren bileşikler Lewis asididirler.



c) Merkez atomlarında bir veya daha çok sayıda çoklu bağ olan  $\text{CO}_2$  ve  $\text{SO}_3$  gibi moleküller Lewis asidi olarak davranır.



Friedel-Crafts katalizörleri, benzeni alkilleme gücüne göre şöyle sıralanır.

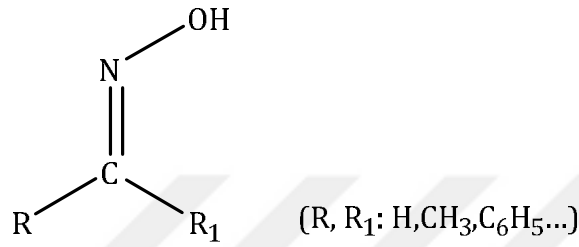


Friedel-Crafts reaksiyonlarında izomerleşmeyi en aza indirmek için aktifliği az olan katalizörler kullanılır. Bu katalizörlerden en pratik olanı  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ 'dır. Bu bileşik susuz saklanamayacak kadar etkin bir bileşiktir ve süblimleştirilerek saflaştırılabilir.

### 1.3. Oksimler

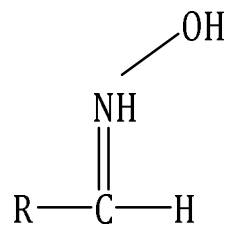
#### 1.3.1. Oksimlerin Adlandırılması

Oksimler aldehit ve ketonların hidroksilaminle verdikleri reaksiyon sonucu oluşan ve yapısında aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi karbon-azot çift bağı (C=N) bulunduran bileşiklerdir. Aslında oksim ismi, oksi-imin kelimelerinin kısaltılmış halidir (Chakravorty, 1974).

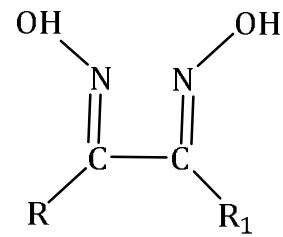


Oksim bileşikleri elde edildikleri ana yapılar dikkate alınarak adlandırılmaktadır. Eğer aldehitlerden elde edilmişse aldoksim, ketonlardan elde edilmişse ketoksim olarak isimlendirilirler (Singh vd., 1978). Örneğin, asetaldehit oksimi, asetaldoksim ( $\text{CH}_3\text{CHNOH}$ ) olarak bilinir ya da asetonun oksimi, asetoksim ( $\text{CH}_3)_2\text{CHNOH}$ ) olarak bilinir.

Oksimler yapılarında taşıdıkları oksim grubunun sayısına göre monoksim, dioksim şeklinde isimlendirilerek ayrılırlar. Eğer dioksimlerde, iki oksim grubunun herbiri, birbirine komşu karbon atomlarının birine bağlı ise; bu oksimlere komşu anlamına gelen vicinal veya kısaca vic-dioksimler denilmektedir (Chakravorty, 1974). Şekil 1.1'de monoksim ve vic-dioksimlerin basit yapısı gösterilmiştir.



Monoksim

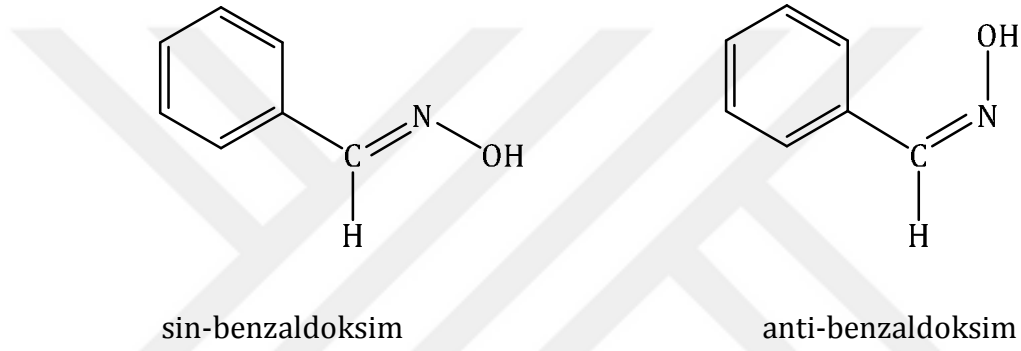


vic-Dioksim (R, R<sub>1</sub>= H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>...)

### Şekil 1.1. Monooksim ve vic-dioksimlerin genel yapısı

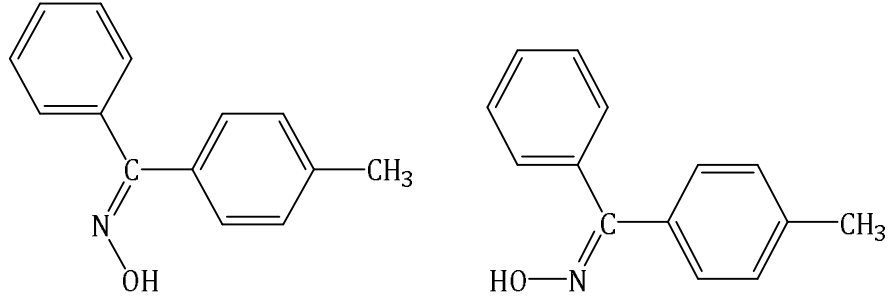
Oksimlerde -OH grubunun C=N etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye neden olmaktadır. Bu nedenle oksim bileşiklerinin adlandırılmasında izomerik yapı belirtilerek adlandırma yapılmaktadır.

Basit oksimlerin ve türevlerinin syn- ve anti- geometrik izomerleri vardır. syn- öneki, C=N çift bağı çevresindeki H ve OH gruplarının çift bağ düzleminin aynı tarafında, anti- öneki ise zıt tarafında olması halinde kullanılır (Şekil 1.2) (Kurtoğlu, 1999).



Şekil 1.2. Aldoksimlerin adlandırılması

Keton türevleri bulunduran oksimlerin isimlendirilmelerinde ise biraz farklılık vardır. Bu grup oksimlerde sin- ve anti- ön eki; isimlendirilmede temel alınan substituent ile oksimin OH grubunun birbirine göre uzaysal yönelişini belirtir. Kullanılan bu ön ekler referans olarak alınan sübstituentlerin yerine seçilir (Kurtoğlu ve Serin, 2006). Şekil 1.3'de ketoksimlerin adlandırılması gösterilmiştir.



anti-fenil-p-tolilketoksim

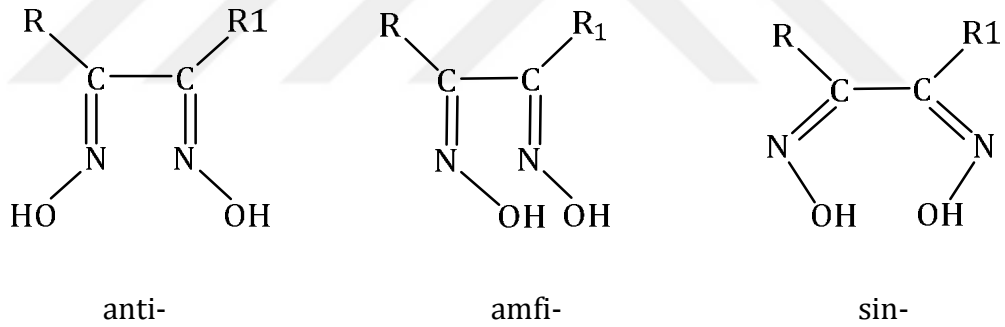
sin-fenil-p-tolilketoksim

sin-p-tolilfenilketoksim

anti-p-tolilfenilketoksim

Şekil 1.3. Ketoksimlerin adlandırılması

vic-Dioksimlerde -OH gruplarının birbirlerine yönelişlerine göre üç izomerik yapı ortaya çıkmaktadır ve isimlendirme yapılırken bu yönelişler dikkate alınmaktadır. Bu yapıların anti-, sin- ve amfi- izomerleri Şekil 1.4'de verilmiştir (Chakravorty, 1974).



anti-

amfi-

sin-

Şekil 1.4. Vic-dioksimlerin izomer yapıları (R, R<sub>1</sub>= H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>...)

### 1.3.2. Oksimlerin Özellikleri

Bir oksim grubu, hafif bazik azot atomu ve hafif asidik hidroksil grubuna sahip olan amfiprotik bir gruptur. Oksimler koordinasyon kimyasının gelişmesinde önemli rol oynar (Chakravorty, 1974).

Oksimler genelde renksiz ve orta derece sıcaklıklarda eriyen organik maddelerdir. Suda çözünürlükleri çok düşüktür. Molekül ağırlığı düşük olanlar uçucudur. Amfoterik karakterde olan oksimler yapısındaki OH grubunun

protonundan dolayı asidik özellik gösterirken N atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronlarından dolayıda zayıf bazik özellik gösterirler. Hem zayıf asit hem de zayıf baz gibi davranırlar ama bazlardan daha çok asidik gibi davranırlar. Çok kuvvetli asit ve bazlarla tuz oluştururlar. Oksimlerin OH grubunun protonundan dolayı ayrışma sabitleri  $10^{-10}$ - $10^{-12}$  arasında değişir (Kurtoğlu ve Serin, 2006).

Oksim ligandların en önemli özelliği ise N ve O köprüleme fonksiyonları sayesinde ek metal iyonları ile oksimato grup kabiliyeti göstermesidir. Bu özellik, polinükleer düzeneklerinin tasarımı ve sentezi için moleküler manyetik alanında oldukça sık kullanılmaktadır (Chaudhuri, 1999).

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

Oksimler, yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşu nedeniyle, derişik mineral asitlerde zor çözünürler, suyla seyreltme durumunda çökerler ve hidroklorür kristalleri oluşur (Karipcin, 2001).

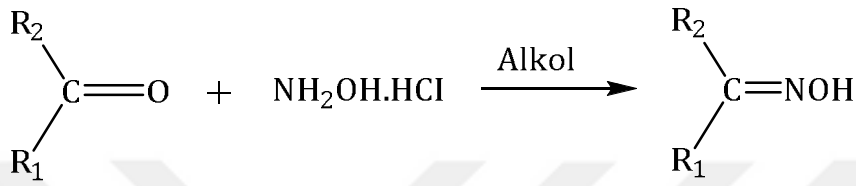
Oksimler her geçen gün bir yenisini sentezlenen kimyasal bir grup olup, birçok alanda özellikle de sağlık alanında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bazı oksimler antibiyotik olarak kullanım alanı bulurken, bazıları da organofosforlu ve karbamatlı bileşiklerin yol açtığı zehirlenmelerde atropinle birlikte tedavi amacıyla kullanılmaktadır. Bir oksim çeşidi olan fluvoksamin antidepresan olarak tedavi amacıyla kullanılmaktadır (Uçan, 2002).

### **1.3.3. Oksimlerin Eldesi**

#### **1.3.3.1. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan eldesi**

Bu yöntem, yeni oksim ligandlarını sentezlemek için en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Oksimler, aldehit ve ketonların hidroksilamin hidroklorür ile alkollü ortamda, uygun pH ve sıcaklık şartlarındaki reaksiyonlarından elde

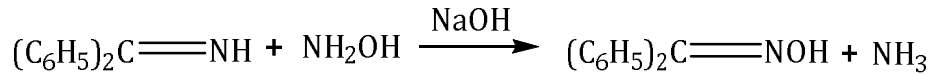
edilmektedir(Macit, 1996). Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları aşağıda gösterilmektedir. Aldehitler genellikle ketonlardan daha kolay tepkime verir ve alifatik ketonlar, aromatik ketonlardan daha reaktiftir. Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği büyük önem taşır. Reaksiyon hızının çözelti pH'ına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, nötral noktaya yakın bir yerde hızın maksimum olduğu gözlenir. Hidroksilamin hidroklorüre uygun bir bazın ilavesi tampon etkisi oluşturur.



Şekil 1.5. Aldehit ve ketonların hidroksilaminhidroklorür ile reaksiyonları

### 1.3.3.2. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan

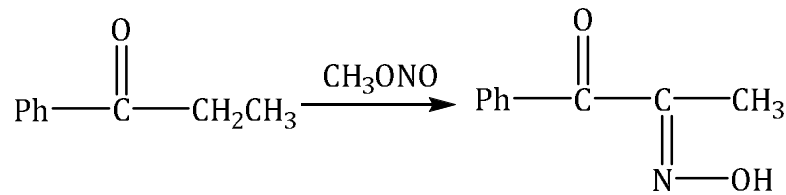
Oksimler, ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilirler. Ketiminler yapılarında -C=NH içeren bileşiklerdir (Özcan, 1985).



Şekil 1.6. Ketiminlerden oksim eldesi

### 1.3.3.3. Nitrosolama yöntemiyle

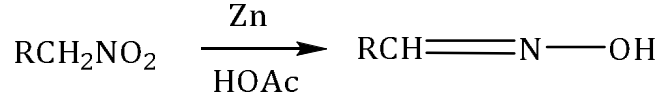
Şekil 1.7.'de gösterilen bu yolla ketonlardan  $\alpha$ -ketoksim'lerin hazırlanması mümkündür. Reaksiyonda aktif metilen gruplarına ihtiyaç duyulur.



Şekil 1.7. Nitrosolama yöntemiyle oksim eldesi

#### 1.3.3.4. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi

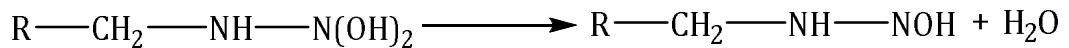
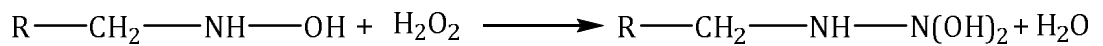
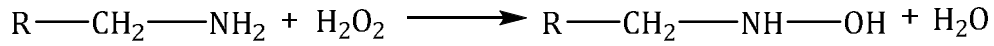
Bir  $\alpha$ -hidrojen içeren nitro bileşikleri asetik asit içindeki Zn tozu ile oksimlere indirgenebilir ya da diğer reaktifler, alkandiaminler,  $CS_2$ ,  $Et_3N$  ve  $CaCl_2$  kendi aralarında Co-Cu(II) tuzları ile de oksimlere indirgenebilirler (Milios vd., 2006).



Şekil 1.8. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi

#### 1.3.3.5. Primer aminlerin yükseltgenmesinden

Primer aminler Şekil 1.9'de verildiği gibi  $H_2O_2$  veya Caro's asidi ( $H_2SO_5$ ) ile yükseltgenirse oksimler elde edilir. Reaksiyon sırasında hidroksilaminler ara ürün olarak oluşmakta ve istenirse izole edilebilmektedir. Ancak tepkime koşulları altında çoğunlukla nitrozo bileşiklerine yükseltgenmektedirler.  $\alpha$ -hidrojeni bulunmayan nitrozo bileşikleri kararlıdır fakat  $\alpha$ -hidrojeni varsa bu bileşikler tautomer yapısı olan oksimi oluştururlar (Kukushkin ve Pombeiro, 1999; Constantinos vd., 2005).



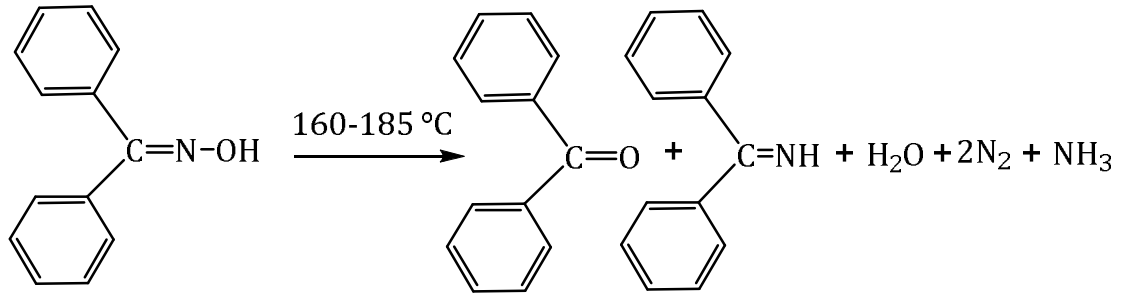
Şekil 1.9. Primer aminlerden oksim eldesi

#### 1.3.4. Oksimlerin Reaksiyonları

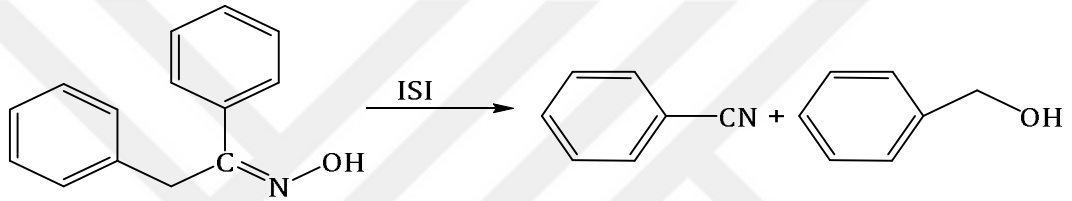
##### 1.3.4.1. Isı ve ışık etkisi ile reaksiyonları

Oksimler kararlı maddeler olmalarına rağmen, uzun süre ışık ve havaya maruz bırakıldığında bazı bozunmalar meydana gelir. Bozunmalar sonucunda genellikle ana karbonil bileşiği ile bazı azotlu maddeler meydana gelir. Örneğin; benzofenoksim ısı etkisiyle bozduğunda amonyak, azot, benzofenon ve imine ayrışır (Smith, 1966).



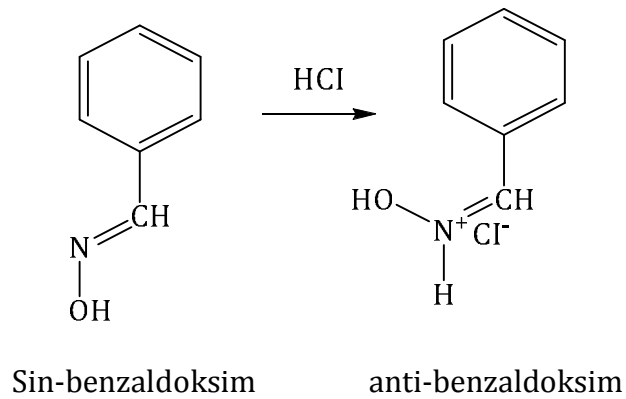


Oksimin yapısında  $\alpha$ -hidrojenleri varsa bozulma alkol ve nitrile ayrışma şeklinde olur.



#### 1.3.4.2. Asitlerin Etkisi

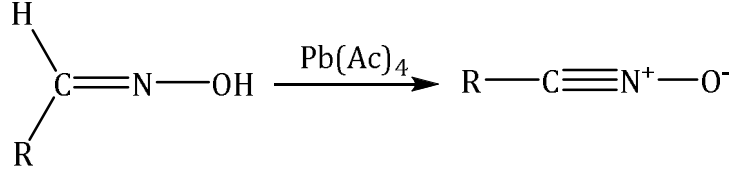
Oksimler kuvvetli mineral asitlerle etkileştirildiklerinde tuzlarına dönüşürler. Aynı zamanda izomerik dönüşüm yaparlar. Sin- ve amfi- izomerleri HCl ile anti izomerlerine dönüşür (Gök, 1981).



Şekil 1.10. Oksimlerin HCl ile değişimi

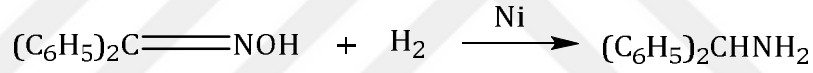
### 1.3.4.3. Oksimlerin yükseltgenmesi

Aldoksimlerde, C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı değişik ürünler oluşur. Aldoksimler -78 °C de oksitlendiğinde nitril oksitleri, vic-dioksimler ise furoksanları verir (Chakravorty, 1974).



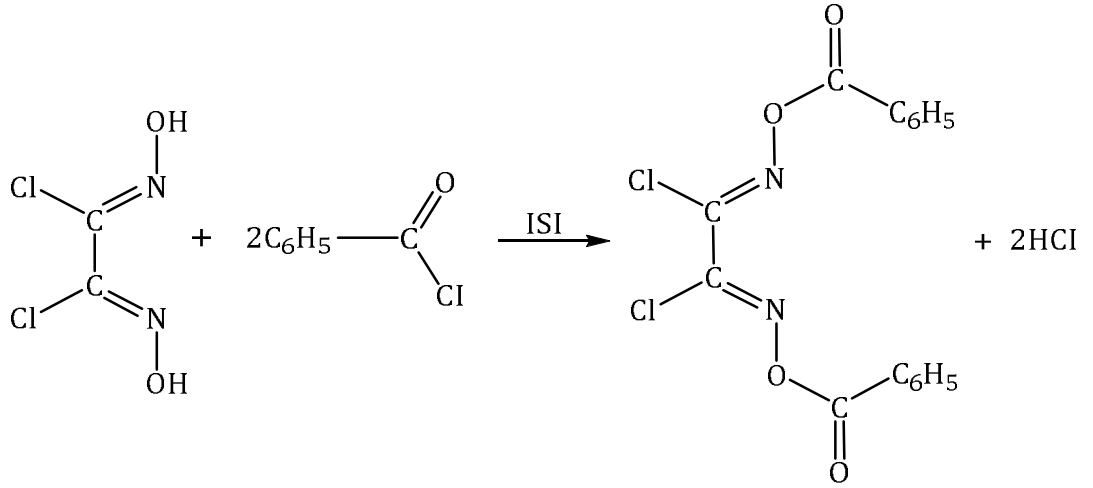
### 1.3.4.4. İndirgenme reaksiyonları

Oksimler, ZnCl<sub>2</sub> ve kuru HCl ile ya da Ni veya Pd katalizörlüğünde LiAlH<sub>4</sub> ile indirgenirler. İndirgenme genellikle imin basamağından geçerek aminleri verir. İndirgeme reaktifinin özelliğine bağlı olarak -NH-OH, =NH veya NH<sub>2</sub> gruplarını içeren bileşikler elde edilir (Özcan, 1985).



### 1.3.4.5. Açılma reaktifleri ile reaksiyonları

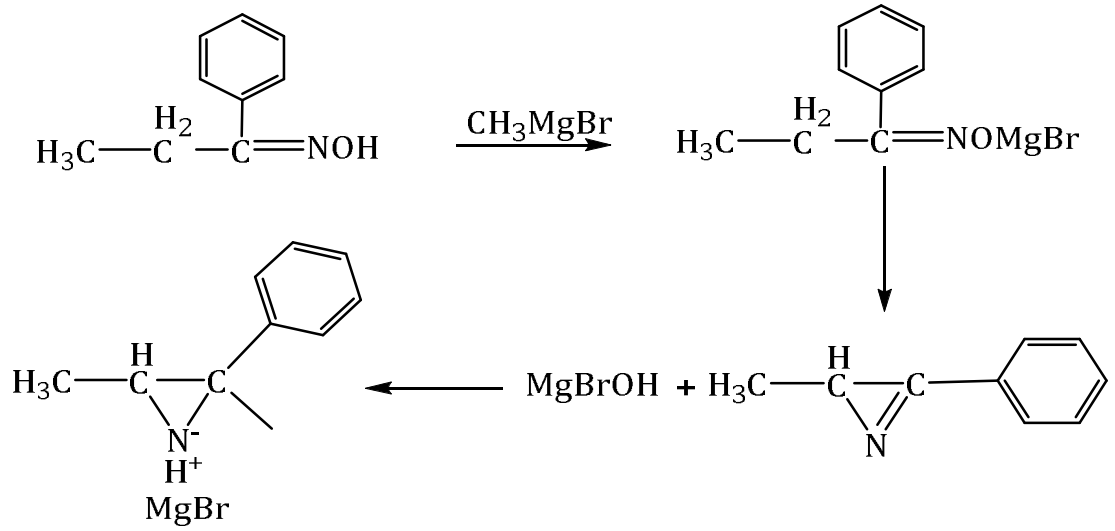
Oksimler, açılma reaktifleri ile de reaksiyona girerek açıl türevlerini oluştururlar. Oksimlerin açillerle verdikleri bileşiklerin tümü o-açıl yapısındadır. Farklı geometrik izomeriye sahip oksimler, farklı izomerik açıl türevlerini verirler. sin-izomerinin açıl türevi, zayıf baz ile tekrar orijinal oksime dönüşmesine rağmen, anti- izomerinin açıl türevi nitril oluşturur (Smith, 1966). Şekil 1.11'de oksimlerin açılma reaksiyonu için genel reaksiyon verilmiştir.



Şekil 1.11. Oksimlerin açilleme reaktifleriyle reaksiyonları

#### 1.3.4.6. Grignard reaktifleriyle reaksiyonları

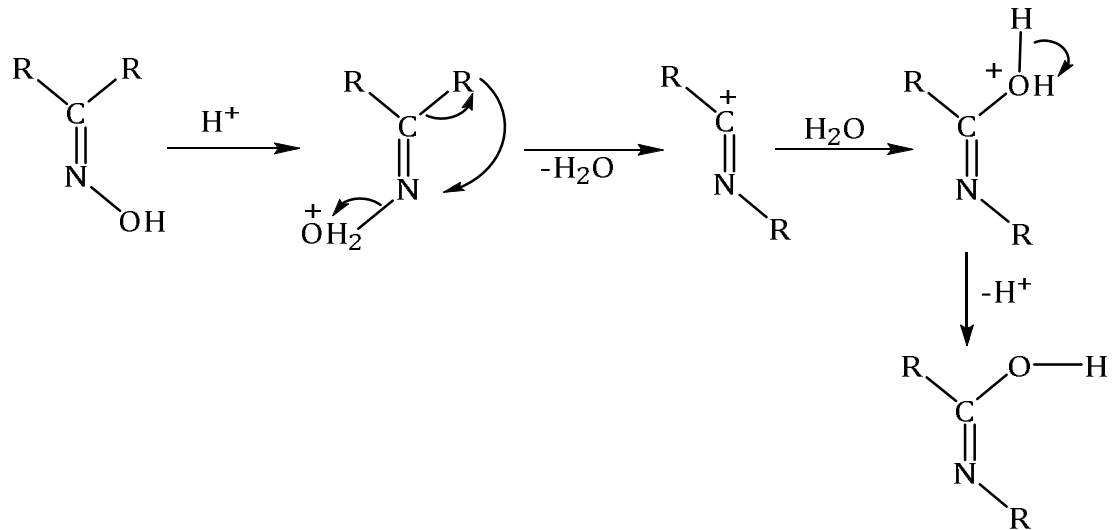
Oksimler şekil 1.12’de gösterildiği üzere Grignard reaktifleri ile reaksiyon verir. Oksimler, Grignard reaktifleri ve lityum alüminyum hidrürle aziridinleri verirler.  $\alpha$ -hidrojeni içeren arilalkiloksimlerin iki mol Grignard reaktifiyle reaksiyonları sonucunda beklenen ürün hidroksilaminlerin yerine aziridinler veya  $\alpha$ -aminoalkol oluşur. Aziridin veya  $\alpha$ -aminoalkol oluşumu hidroliz yöntemine bağlıdır. Bu reaksiyonda karbon-azot çifte bağına katılım değil, azotun birinci karbon atomundan ikinci karbon atomuna göçü söz konusudur. Grignard katılımına benzer şekilde  $\alpha$ -hidrojeni içeren oksimler lityum alimünyum hidrürle reaksiyona girdiklerinde aziridinleri oluştururlar (Kurtoğlu ve Serin, 2006).



Şekil 1.12. Oksimlerin grignard bileşikleriyle reaksiyonları

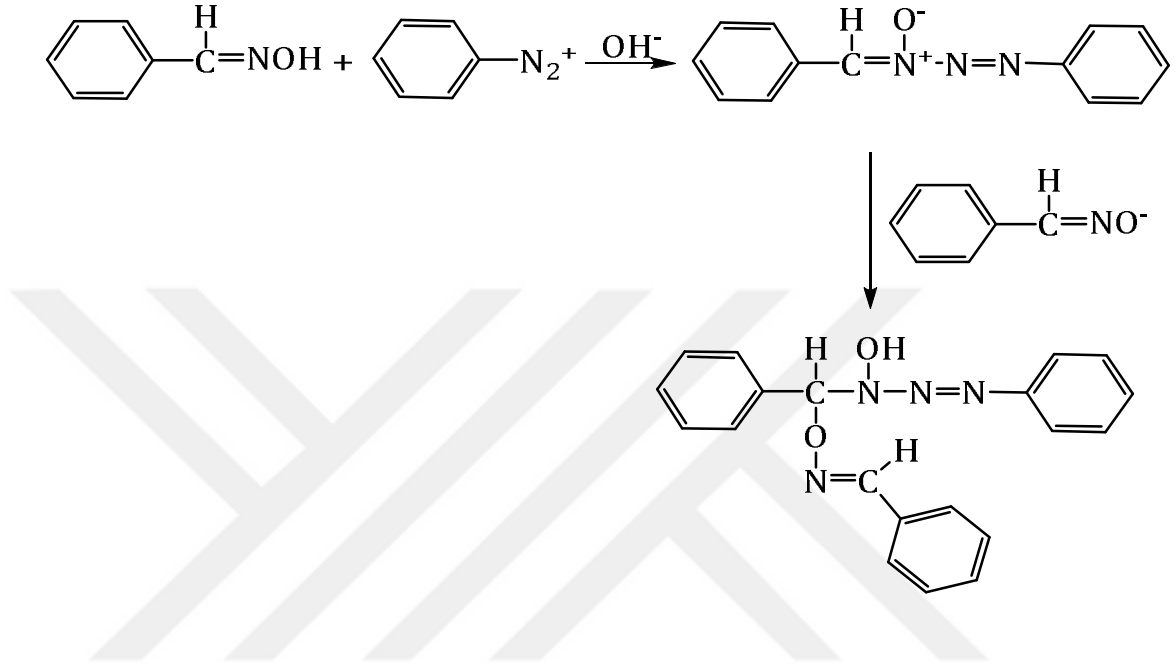
### 1.3.4.7. Beckman Çevrilme Reaksiyonları

Ketoksimler, Beckman çevrilme reaksiyonu sonucu amitlere dönüşür. Bunun için konsantre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile eterde  $\text{PCl}_5$  kullanılabilir. Alkil ya da aril grubu azot atomu üzerine geçerek N-süstitüe amitler meydana gelir (Solomons ve Fryhle, 2002).



### 1.3.4.8. Diazonyum kenetlenme reaksiyonu

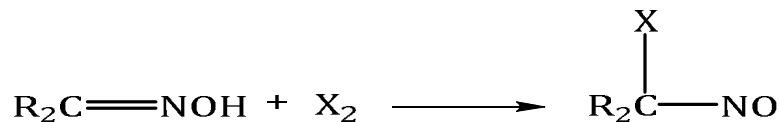
Diazonyum bileşikleri bazik çözelti halinde kararlı olup oksimlere karşı elektrofil davranışlarda bulunarak azota yönelirler. Diazonyum kenetlenme reaksiyonu Şekil 1.13’de gösterilmektedir (Macit, 1996).

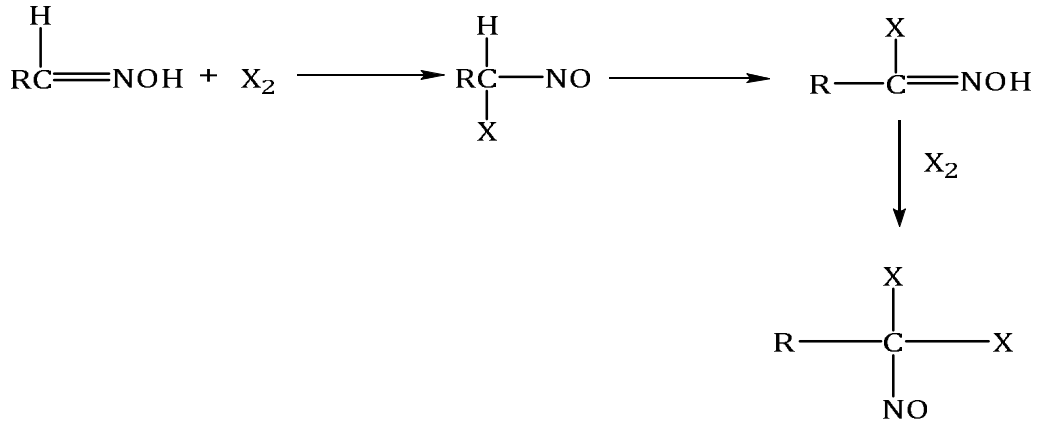


Şekil 1.13. Diazonyum kenetlenme reaksiyon

### 1.3.4.9. Halojenlenme reaksiyonları

Oksimlerle halojenlerin reaksiyonlarında, halojenler direkt olarak oksim karbonuna etki ederek ketoksimlerle halonitrozo, aldoksimlerle klornitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda hidrosamik asit klorürlerini verirler. Reaksiyonda aşırı klor kullanılırsa, sararma ile kendini gösteren bir bozulma ortaya çıkar. Bu durumda  $\alpha,\beta$ -tetraklor- $\alpha,\beta$ -dinitrozoeten tipi maddeler oluşur. Hidrosiyamik asit oksimlerdeki karbon-azot çifte bağına kolaylıkla katılabilir; reaksiyon sonunda  $\alpha$ -hidroksiamino nitriller oluşur (Kurtoğlu ve Serin, 2006). Oksimlerin halojenler ile reaksiyonu şekil 1.14’ de gösterilmiştir.

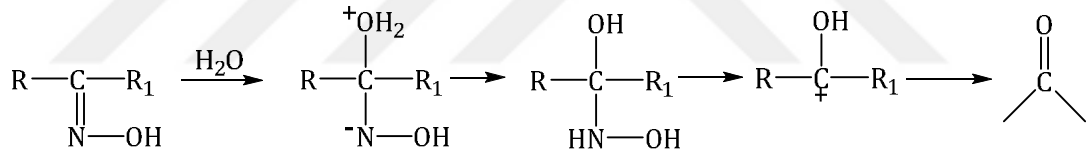




Şekil 1.14. Oksimlerin halojenler ile reaksiyonları

#### 1.3.4.10. Hidroliz reaksiyonları

Oksimler, çifte bağdan hidroliz olarak uygun aldehit veya ketonları verirler. Şekil 1.15' te gösterildiği gibi karbon-azot çift bağının hidrolizi, su katılımı ile başlar; bunu azot grubunun eliminasyonu takip eder (Bischoff, 1980).



Şekil 1.15. Oksimlerin hidrolizi

Bu reaksiyonda, reaksiyon kademelerinin sırası ve hangi kademenin hız belirleyici olduğu, ortamın asit ya da bazik olması veya diğer şartlara bağlı olarak değişir. Asidik ve bazik katalizörlerin yanısıra talyum(III) nitrat, asetik asit/titan(III)klorür çözeltisi, sodyum bisülfid çözeltisi, demir pentakarbonil/bortriflorür, kurşun tetraasetat, seryum(IV) iyonları gibi diğer kimyasallar da oksimlerin aldehit ve ketonlara hidrolizinde kullanılırlar (Bischoff, 1980).

#### 1.3.5. 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. Ayrıca oksimlerin

yapılarını aydınlatmada FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları da geniş ölçüde yardımcı olurlar.

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

Monoksimlerde, O-H protonlarına ait <sup>1</sup>H-NMR pikleri yaklaşık 9.00–13.00 ppm arasında gözlenir. Dioksimlerde ise, O-H protonlarının çevrelerine bağlı olarak anti-, sin ve amfi- geometrik izomer durumlarına göre <sup>1</sup>H-NMR piklerinde farklılık gözlenir. anti- izomerler için 10.00 ppm'in üzerinde tek pik gözlenmesine karşılık, amfi- izomerlerde O-H gruplarından biri, bileşikteki diğer oksim azotu ile hidrojen bağı oluşturduğundan ve sin- izomerlerde ise, komşu oksijenle etkileştiğinden birbirine yakın iki pik gözlenir. Bu protonlar D<sub>2</sub>O ilavesi durumunda döteryumla yer değiştirirler ve <sup>1</sup>H-NMR pikleri kaybolur (Karatas, vd., 1991).

Oksimlerin UV-Vis spektrumlarında, en önemli ve karakteristik absorpsiyon bandı C=N grubunun  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçisine ait band olup, yaklaşık 250-300 nm aralığında gözlenir. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçisine ait bandlar bir miktar uzun dalga boyuna kaymaktadır. Ancak özellikle aromatik halka içeren bileşiklerde bu geçişlere ait absorpsiyon bandları, aromatik halkaya ait B bandları ile girişim yapabilmektedir. UV-Vis Spektrumları ile kompleks geometrilerinin açıklanmasında yararlı ipuçları veren d-d geçişlerinin absorpsiyon şiddetlerinin düşük, oksimlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin de az olması, bu geçişlerin gözlenmesini zorlaştırmaktadır. Ayrıca d-d geçişlerine ait bandlar,

ligandlara ait bandlarla çakışabildiklerinden, böyle bir durumda bu bandların ayırt edilmeleri oldukça güçleşmektedir (Koçak ve Bekaroğlu, 1984).

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

Vic-dioksimlerde  $\nu(\text{N}-\text{O})$  bandı  $970\text{-}925\text{ cm}^{-1}$  arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterir. N-O frekansı konjugasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim grubuna bağlı substitüentlerin niteliğine göre değişir. Örneğin; dimetilglioksimlerde  $952\text{ cm}^{-1}$ , anti-klorglioksimlerde  $978\text{ cm}^{-1}$ , anti-diklorglioksimlerde  $1000\text{ cm}^{-1}$  dir (Avram ve Mateescu, 1972).

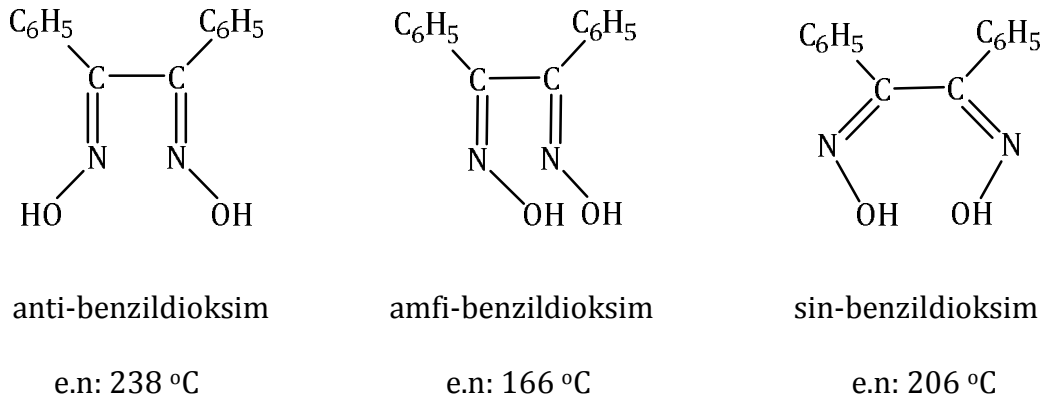
Vic-dioksimlerde stereoizomerlerin tanınmasında  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. Anti-dioksimlerde (O-H) piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, amfi-dioksimlerde (O-H $\cdots$ M) oluşumu nedeniyle protonlardan bir tanesi daha zayıf alana kaymakta, diğeri ise normal yerinde çıkmakta ve böylece iki singlet olarak görülmektedir. Ayrıca simetrik olarak substitue olmamış vic-dioksimlerde (O-H) protonları iki ayrı singlet halinde görülmektedir (Avram ve Mateescu, 1972).

### **1.3.6. Oksimlerin Geometrik İzomerleri**

Oksimlerde -OH grubunun C=N çifte bağı etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye sebep olmaktadır. İzomerliğin oluşmasının nedeni çifte bağı neden olduğu bağ etrafındaki dönmenin engellenmesidir. Bu nedenle daha öncede belirtildiği gibi OH grubunun çifte bağa göre pozisyonunu gösteren ön ekler kullanılarak izomerliğin türü belirtilmektedir. Oksimlerde izomerlik kavramını ilk ortaya Werner atmıştır. Werner sadece sin-, amfi- ve anti- izomerlerin olduğunu teorik olarak söylemiştir. Ancak deneysel bir çalışma ile bu düşünce açıklanmamıştır. Geometrik izomere sahip oksimlerin yapısı uzun süre aydınlatılamamıştır. Bu alandaki tartışmalar 1921 yılında Meisenheimer ve Theilacker tarafından yapılan çalışmalarla sonlandırılmıştır (Smith, 1966;



Kurtoğlu ve Serin, 2006). Birçok dioksim bileşiklerinin sin-, anti- ve amfi-izomerlerinin aralarındaki enerji farklarının küçük olması nedeniyle ayırmak zordur (Bekaroğlu ve İrez, 1983). Ancak bazı oksim bileşiklerinin izomerleri kromatografik ve spektroskopik yollarla birbirinden izole edilerek tanımlanmaları mümkün olmuştur. Toul ve arkadaşları tarafından benzil-alfa-monoksim, furilmonoksim, furildioksim ve bu oksimlerin izomerlerini ayırmak ve tanımak amacıyla ince tabaka kromatografisi başarıyla kullanılmıştır (Singh vd., 1978). Kromatografinin oksimleri ayırmak amacıyla yeni kullanıldığı dönemlerde, izomerlerden birini ayırmak amacıyla değişik polaritelere sahip farklı çözücülerden oluşmuş çözücü karışımlarının kullanıldığı ince tabaka kromatografisinden yararlanılmıştır. Ancak her seferinde sadece tek bir izomer izole edilerek tanımlanabilmiştir (İrez vd., 1995). Spektroskopik yöntemlerin gelişmesiyle bu sorun ortadan kalkmıştır. Oksimlerde anti- izomer amfi-izomere göre daha düşük enerjiye sahiptir ve daha kararlıdır. Aynı şekilde anti-formun erime noktası amfi- forma göre daha yüksektir. Fakat bu durumun bazı istisnaları vardır. Şekil 1.16'de benzildioksimde ait üç izomerin erime noktası karşılaştırılmıştır.



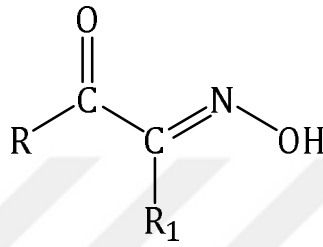
Şekil 1.16. Bazı oksimlerin geometrik izomerlerinin erime noktaları

### 1.3.7. Çeşitli Oksim ligandları

#### 1.3.7.1. Monooksimler

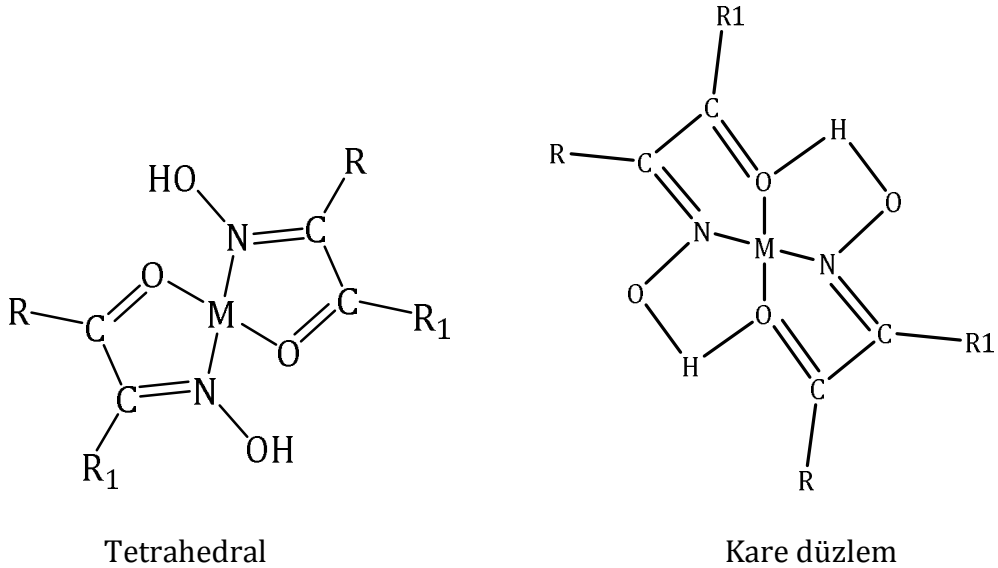
##### 1.3.7.1.1. Karbonil oksimler

Karbonil oksimler, komşu karbonlar üzerinde oksim karbonili bulunduran bileşiklerdir (Chakravorty, 1974). Bu tür bileşiklerin yapısı şekil 1.17’de gösterilmiştir.



Şekil 1.17. Karbonil oksimler

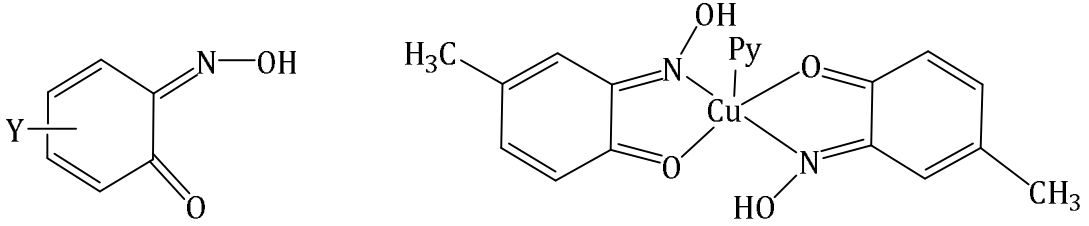
Karbonil oksimler, geçiş metallerinden Ni(II), Cu(II) ve Co(II) ile  $(\text{LH})_2\text{M}$  şeklinde kompleksler oluşturur. Bu komplekslerin yapıları genellikle kare düzlem veya tetrahedraldir. Bu komplekslerin yapısı şekil 1.18’de gösterilmiştir.



Şekil 1.18. Karbonil oksimlerin tetrahedral ve karedüzlem yapıdaki metal kompleksleri

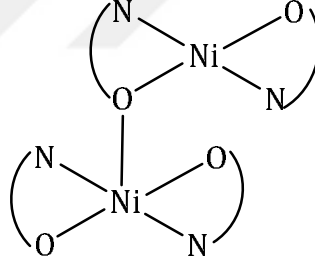
### 1.3.7.1.2. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler)

Bu bileşikler, halkalı yapıda olup Cu(II) metali ile tetrahedral geometride kompleks oluştururlar. Ancak ortamda pridin bulunması durumunda Şekil 1.19' de gösterildiği gibi komplekslerin kare piramidal yapıda oldukları X-ışınları ile belirlenmiştir (Chakravorty, 1974).



Şekil 1.19. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) (Y: H,CH<sub>3</sub>,.....)

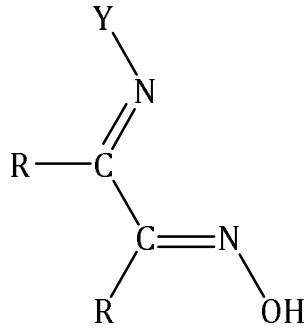
Ortamda Ni(II) metalinin varlığında nitrozofenoller ile oluşan kompleksin yapısının Şekil 1.20'de olduğu gibi dimerik olduğu anlaşılmıştır (Chakravorty, 1974).



Şekil 1.20. Nitrozofenol (Guinonmonooksim) Ni(II) kompleksi

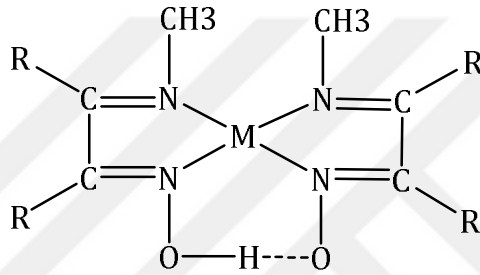
### 1.3.7.1.3. İmin oksimler

İminoksimler içerdikleri verici (donör) grup sayısına bağlı olarak metal iyonlarına iki, üç veya dört dişli ligandlar halinde bağlanarak kompleksler oluştururlar (Şekil 1.21). Bağlanma imin üzerindeki Y grubuna göre değişiklik gösterir (Schmidt, 1984; Chakravorty, 1974).



Şekil 1.21. İminoksim ligand

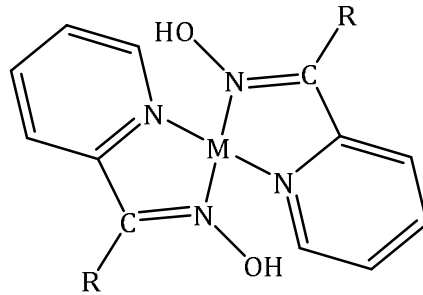
Molekülde  $Y = CH_3$  ise ligand iki dişli olarak davranır ve metal atomuna N üzerinden bağlanır (Şekil 1.22).



Şekil 1.22. İminoksim kompleksi

#### 1.3.7.1.4. Piridinoksimler

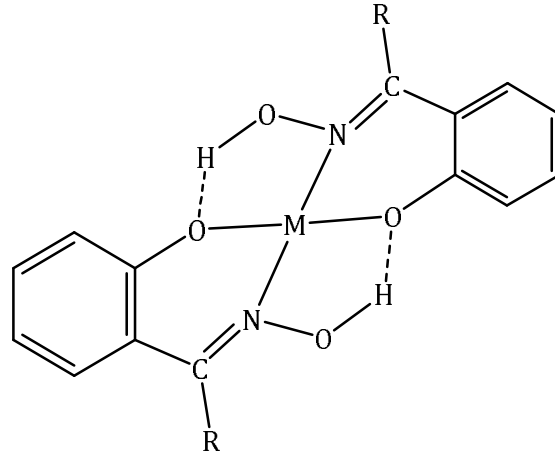
Bu tür ligandlarda metale bağlanma halkadaki ve oksim grubundaki azotlar üzerinden olur (Şekil 1.23) (Schmidt, 1984).



Şekil 1.23. Piridinoksimler kompleksi

#### 1.3.7.1.5. Hidroksioksimler

İki dişli olarak davranan bu oksimler, metallere oksijen ve azot atomları üzerinden bağlanır (Şekil 1.24) (Schmidt, 1984; Chakravorty, 1974).

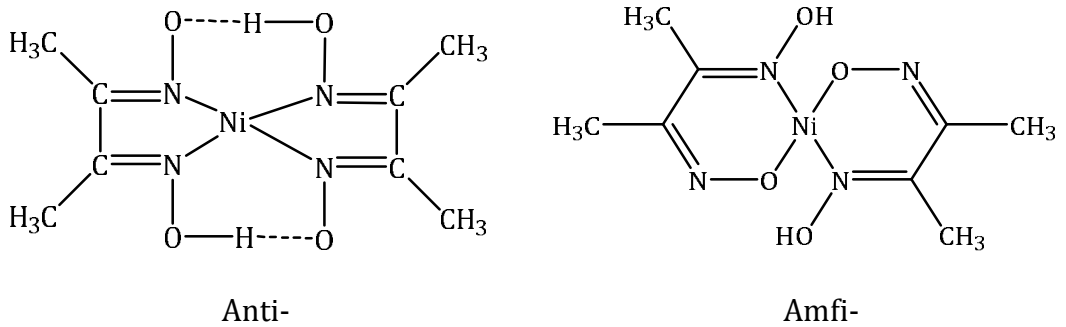


Şekil 1.24. Hidroksioksim kompleksi

### 1.3.7.2. Dioksimler

Dioksimler; yapılarında iki tane "-C=NOH" grubu bulunduran bileşiklerdir. Dioksimlerin metallere koordinasyonu, dioksimin anti veya amfi durumunda olmasına göre farklı veya aynı verici atomlar üzerinden gerçekleşebilir.

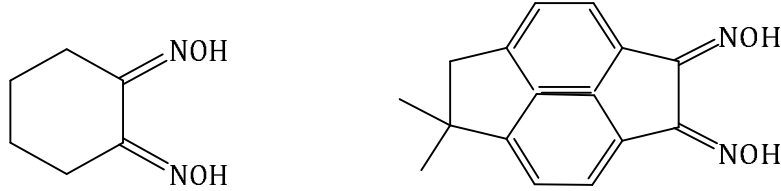
Ligandların anti formundan sentezlenen Ni(II) kompleksleri genellikle kırmızı renkli ve kare düzlemdir. Amfi-dioksimlerden sentezlenen Ni(II) de metale N ve O atomları üzerinden bağlanır ve sarı-yeşil renkte kompleks oluşturur. Dioksimler üzerine çalışmalar 1905 yılında Tschugreff'in nikeldimetilglioksimi sentezlemesi ile başlamıştır (Şekil 1.25) (Gnichtel ve Möller,1981).



Şekil 1.25. Nikeldimetilglioksim kompleksleri

### 1.3.7.2.1. Halkasal dioksimler

Doğrudan halka üzerinde birbirlerine komşu iki tane oksim grubu bulunduran bileşiklerdir (Şekil 1.26) (Chakravorty, 1974).



Şekil 1.26. Halkasal dioksim ligandları

### 1.3.7.2.2. Halkasal olmayan dioksimler

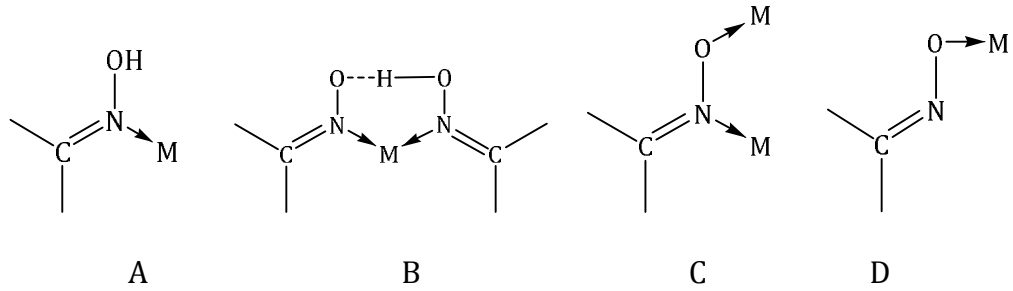
Bu bileşikler monoklorogliksim ve diklorogliksimin  $\text{NH}_2$ ,  $\text{SH}$  gibi grupları içeren bileşiklerle etkileşiminden elde edilebilirler. Diklorogliksimden elde edilen oksim ligandları simetrik yapıya sahiptir.  $\text{NH}_2$ ,  $\text{SH}$  gibi grupları içeren bileşikler siyanogen-di-N-oksit ile katılma reaksiyonu vererek simetrik oksimleri oluşturur (Macit, 1996).

### 1.3.8. Oksimlerin Kompleksleri

Ligand olarak oksimler, geçiş metalleri ile kararlı kompleksler verirler. Bunların kararlılığı oksim yapısına ve katyona bağlıdır. Oksimler N ve O olmak üzere iki donör atomuna sahiptir. Oksim bileşikleri geçiş metallerine ya bu iki atom üzerinden ya da bu atomlardan biri üzerinden koordine olmaktadır ve bağlanmanın sayısına göre tek dişli veya çift dişli ligand olarak davranırlar. Çoğunlukla bu bağlanma N atomu üzerinden gerçekleşmektedir. Monoksimlerde metal ile yapılan bağlanma şekilleri şekil 1.27' de gösterilmiştir (Chakravorty, 1974).

Oksimler, geçiş metalleri ile ya direkt ya da konjuge bazları şeklinde koordinasyon oluştururlar. Bu nedenle A formunda hidrojen atomu parantez içinde verilmiştir. B durumunda ise oksimlerden biri kendi yapısında, diğeri konjuge asit yapısında davranır. Tek hidrojen atomu  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$  köprüsünde ortaklaşa kullanılmaktadır. Şekil 1.27 'de gösterilen yapılardan, A ve B yapıları en bilinen yapılardır. C yapısı genelde çok çekirdekli yapılarda gözlenir. D

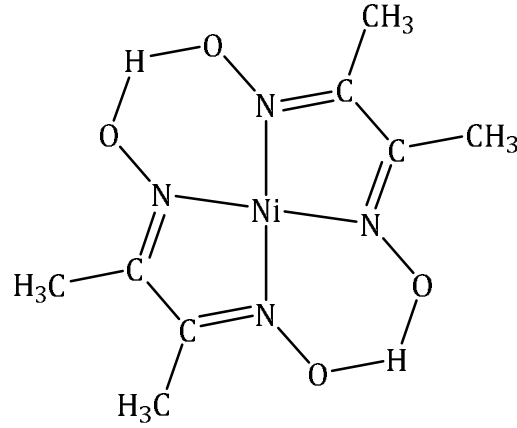
yapısında ise oksimato anyonu metal atomuna oksijen üzerinden bağlanmakta olup, çok az sayıda komplekste gözlenmektedir (Chakravorty, 1974).



Şekil 1.27. Oksimlerin metal atomları ile oluşturduğu koordinasyon modları

Oksimin stereokimyası, oksim komplekslerinin yapısını belirleyici bir etkidir. Oksimlerin anti- kompleksleri, amfi- ve sin- komplekslerine göre daha karardır. Özellikle anti-dioksimlerin nikel kompleksleri kırmızı renklidir. amfi-oksım kompleksleri anti'ye göre daha az kararlı ve nikel kompleksleri ise sarımsı yeşil renklidir. Genellikle uygun koşullarda amfi oksim kompleksleri kolaylıkla anti- oksim komplekslerine dönüşür (Bekaroğlu ve Sarısan, 1978).

Günümüzde birçok vic-dioksim metal kompleksinin yapısı tek kristal X-ışını analiz yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bu komplekslerde genel olarak metal iyonu ile iki dioksim molekülündeki dört azot atomu aynı düzlemindedir (Şekil 1.28). vic-dioksimlerin amfi- ve anti- formlarında, komplekslerin oluşumu sırasında, oksijen atomları arasında intra-moleküler hidrojen köprüleri oluşmaktadır. Bu tip kompleksleşmeye hem azot hem de oksijen üzerindeki eşleşmemiş elektronlar katılmaktadır. Oluşan moleküller arası hidrojen köprüleri kompleksin kararlılığını artırır ve suda çözünmelerini engeller. Molekül içi hidrojen köprüsünün (O...H...O) uzaklıklarının karşılaştırılması ilginç bir uygulamadır. Oksijen atomları arasındaki hidrojen köprüsü, genelde oksijenler arası uzaklıkların 2,44 Å'dan büyük olması durumunda oluşmaktadır. Köprü oluşturan hidrojen atomunun iki oksijen atomuna uzaklığı birbirine eşittir (Demetgül, 2008).



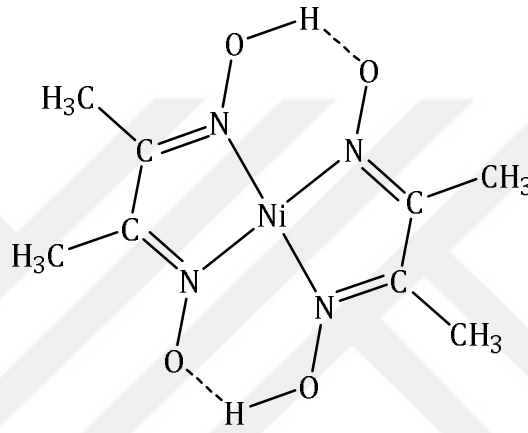
Şekil 1.28. Vic-dioksim metal komplekslerinin genel gösterimi

Dimetil glioksimin nikel kompleksinde, iki oksijen arasındaki uzaklık X-ışını kırınımı analizi ile 2,44 Å olarak bulunmuştur. Bu tür kompleks yapıda C=N ve N-O bağ uzunlukları sırasıyla 1,30 ve 1,34 Å olarak bulunmuştur. Serbest oksim ligandlarıyla bu değerler karşılaştırıldığında N-O bağ uzunluğunun kompleks oluşumu sonunda oldukça kısaldığı ve C=N bağının ise değişmediği gözlenmiştir. anti-Dioksim komplekslerinde hidrojen köprüsü oluşumu <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda hidroksil protonun yaklaşık 16,8–18,3 ppm değerine kaymasına neden olur (Pedersen ve Larsen, 1973). vic-Dioksimlerin amfi formları geçiş metalleriyle N ve O atomları üzerinden koordinasyona girdiklerinden serbest –OH grubu ligandlarinkine yakın kimyasal kayma gösterir (Gül ve Bekaroğlu, 1983).

Kare düzlemsel vic-dioksim komplekslerinde molekül içi hidrojen köprüsüyle birbirine bağlanan oksijenler (O...H...O) arasındaki uzaklık 2,4 Å veya daha fazladır. Bu uzaklık 2,5 Å'nın altında olduğunda, hidrojen atomu oksijen atomları arasında simetrik; üstünde olduğunda ise asimetric olarak yerleşmiş olup, (O...H...O) bağ açısı 175°'dir. Oksijenler arasındaki uzaklık 2,5 Å'dan daha büyük olduğunda hidrojen atomu genellikle oksijenlerin birinden 1 Å uzakta olmak üzere simetrik olmayan bir köprü durumunda bulunur. Kompleksi oluşturan metal iyonunun çapına bağlı olarak bu uzaklık Ni < Pd < Pt sırasına göre artar. Oluşan hidrojen bağının simetrik olup olmamasını etkileyen en büyük etken ligandların durumudur. Eğer kompleksi oluşturan ligandlar simetrik ise, hidrojen köprüsü simetrik yapıda, aksi takdirde ise çoğunlukla asimetric yapıda oluşmaktadır.

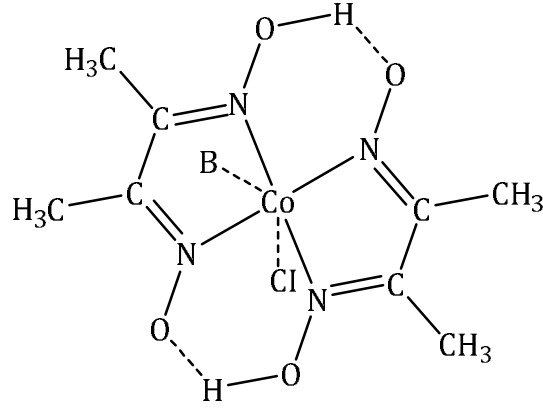


$\alpha$ -Dioksimler ile bazı metallerin verdikleri kompleksler üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. 1905 yılında L.Tschugaeff tarafından nikeldimetilglioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra bu çalışmalar başlamış ve günümüze kadar devam etmiştir. 1907 yılında dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu kompleksin L.Tschugaeff tarafından izole edilmesi, biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından önemli bir gelişme olmuştur. Dimetilglioksimin Ni(II) iyonu ile verdiği bis(dimetilglioksimato) Ni(II) kompleksinin yapısı Şekil 1.29'deki gibidir.



Şekil 1.29. Bis(dimetilglioksimato) Ni(II) kompleksi

Dimetilglioksim ve diaminoglioksim ile iki değerlikli kobalt iyonları çeşitli şekillerde reaksiyona girerek, yapı ve manyetik özellikler bakımından birbirinden farklı koordinasyon bileşikleri verir. Bu durumu bir teori ile tam olarak açıklamak mümkün değildir. Co(II), Dimetilglioksim ile oktahedral kompleks (Şekil 1.30) verdiği halde; diaminoglioksim ile kare düzlem bir kompleks (Şekil 1.31) vermektedir.



Şekil 1.30. Oktahedral dimetilglioksim'in Co(II) kompleksi

Bu iki yapı arasındaki fark geometri ve kararlılıktan ileri gelmektedir. Dimetilglioksim kobalt kompleksinin kobalt-azot bağı oluşturma kabiliyeti biyokimyasal reaksiyon mekanizmaları bakımından büyük önem taşımaktadır. Çünkü bu kompleks vitamin B<sub>12</sub> ve koenzimlerinin kimyasal modeli olacak özellikler göstermektedir (Yıldız, 1991).

### 1.3.9. Oksimlerin Kullanım Alanları

Tarımda, eczacılıkta, yakıt sanayiinde ve birçok alanlarda kullanılmaktadır. Oksim bileşikleri, şelat oluşturabilme, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özelliklerinin yanında fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda gösterdikleri olağanüstü etkileri sayesinde geniş olarak tanınmakta ve değişen teknolojiye bağlı olarak yeni kullanım alanları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; anti-oksidant ve polimer başlatıcı reaktifleri olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, boyar maddelerde ara ürün olarak, değerli metallerin geri kazanılmasında, deri ve dokuma sanayinde yumuşaklığı, su geçirmeme özelliğini sağlamada, böcek ilaçlarında, bazı antibiyotik ilaçlarda (Örneğin, Sefalosporinler), hormonlarda, fotoğrafçılıkta katkı maddeleri olarak UV-stabilizatörlerinde, tatlandırıcılarda, parfümlerde vs. kullanılmalarıdır. Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılarıdaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında anti-tümör etkilerinin bulunması, kompleksler, "özellikle vic-dioksim kompleksleri" üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstri ve biyokimyanın

birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların epoksit reçinelerinin vs. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Laboratuvarlardaki kullanımının yanında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılırlar (Fessenden, 1993).

## **1.4. Boya Renk Giderim**

### **1.4.1. Renk ve Renk Teorileri**

Işığın olmadığı karanlık bir yerde cisimlerin renklerini fark etmek mümkün değildir. Renk, ışığa bağlı bir kavramdır. Gözümüz sadece ışığa karşı duyarlı olduğundan, ancak ışığın varlığında renkler fark edilebilir. Renk kelimesi ise subjektif bir kavram olup birçok anlamda kullanılabilir. Maddelerin kimyasal yapısı ile renkliliği arasındaki ilişki ise sentetik boyar maddelerin bulunması ile birlikte araştırılmaya başlanmıştır (Seventekin, 1988).

1868 yılında Graebe ve Lieberman, organik bileşiklerin renkli olmasının nedeninin, bu bileşiklerin doymamış karakterde olmaları ile ilişkili olduğunu fark etmişlerdir. Yapılan denemelerde, renkli organik bileşiklere hidrojen katıldığında rengin kaybolduğu, aynı bileşiklerden hidrojen çıkartıldığında ise rengin tekrar ortaya çıktığı görülmüştür. Bu denemenin sonucu olarak ileri sürülen: “rengin moleküldeki doymamışlıktan ileri geldiği” tezi, bugün de diğer nedenlerle birlikte renkliliğin temel şartları arasında yer almaktadır. Graebe ve Lieberman’ın çalışmalarını izleyen bir diğer renk çalışması ise 1896’da Witt tarafından ortaya atılan “kromofor gruplar” teorisidir. Witt’e göre bir bileşiğin renkliliği, molekülde doymamış karakterde nitrozo veya nitro, karbonil ve azo gibi gruplar ile zayıf asidik veya zayıf bazik karakterde hidroksil ve amino gibi grupların bulunması ve bunların karşılıklı etkileşiminden ileri gelmektedir. Bu araştırmacı, bütün hidrokarbonların renksiz olduğunu ancak bunlara kromofor adı verilen doymamış grupların bağlanması ile renkli göründüklerini belirtmiştir. Kromofor grup bağlanmış hidrokarbonlara kromojen adı verilmektedir. Ancak kromojenler, boyar madde özelliği göstermektedirler. Witt kromojenlerin, boyar madde özelliği kazanabilmesi için oksokrom adını verdiği,

ikinci seri grup moleküllerin bileşiğe bağlanması gerektiğini ileri sürmüştür. Birçok durumda oksokrom gruplar, renk oluşmasında kromoforu tamamlamakla kalmayıp, molekülün suda çözünmesini ve life karşı belirli bir affiniteye sahip olmasını sağlar. Oksokrom grupların kromojene bağlanması ile hem renk şiddeti hem de renk derinliği artmaktadır (Başer ve İnanıcı,1990; Kurbanova vd., 1998).

#### **1.4.2. Boya ve Boyarmadde**

Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerinden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyar madde kelimeleri birbirinin yerine kullanılmaktadır. Oysa ki bu iki kelime eş anlamlı değildir. Boyalar uygulandıkları alanlara hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler. Cisimlerin (kumaş, elyaf, vb.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise boyar madde denir (Seventekin, 1988).

#### **1.4.3. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması**

Boyar maddeler birçok şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırma, boyar maddelerin çözünürlüklerine, kimyasal yapılarına, boyama özelliklerine ve kullanılış yerlerine göre yapılmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990).

##### **1.4.3.1. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler**

###### **1.4.3.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler**

Boyarmadde molekülü, en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddelerin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklenerek de çözünürlük sağlanabilir. Bu sınıfa giren boyarmaddeler 3 aşamada incelenir (Başer ve İnanıcı,1990).

#### **1.4.3.1.1.1. Anyonik suda çözünen boyarmaddeler**

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik(-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), kısmen de karboksilik(-COO<sup>-</sup>) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler: (-SO<sub>3</sub>Na ve -COONa).

#### **1.4.3.1.1.2. Katyonik suda çözünen boyarmaddeler**

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak, bir bazik grup (örneğin -NH<sub>2</sub>), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunurlar.

#### **1.4.3.1.1.3. Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler**

Bunların molekülünde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik ya da nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranışlar gösterirler.

#### **1.4.3.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler**

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür (Başer ve İnanıcı,1990).

##### **1.4.3.1.2.1. Substratta çözünen boyarmaddeler**

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu gruba girmektedir.

##### **1.4.3.1.2.2. Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler**

Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler, sprey veya lak halinde uygulanabilirler.

##### **1.4.3.1.2.3. Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler**

Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu prensibe göre uygulanırlar

#### **1.4.3.1.2.4. Polikondensasyon boyarmaddeleri**

Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken ya da uygulandıktan sonra birbiri ile ya da başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir.

#### **1.4.3.1.2.5. Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler**

İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu gruba girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir.

#### **1.4.3.1.2.6. Pigmentler**

Elyafa ve diğer enzimlere etki eden maddelere karşı affinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar.

#### **1.4.3.2. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler**

Genellikle boyama uygulayıcıları, boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakarlar. Bu nedenle, bu yöntemlere göre boyarmaddeler aşağıdaki şekilde sınıflandırılırlar (Başer ve İnanıcı,1990).

##### **1.4.3.2.1. Bazik boyarmaddeler**

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ya da S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar.

##### **1.4.3.2.2. Asit boyarmaddeler**

Bu boyarmaddelere asit boyarmaddeler ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur.

##### **1.4.3.2.3. Direkt boyarmaddeler**

Bu boyarmaddeler genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler.

#### **1.4.3.2.4. Mordan boyarmaddeler**

Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girer. Bunlar asidik ya da bazik fonksiyonel gruplar içerirler.

#### **1.4.3.2.5. Reaktif boyarmaddeler**

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir.

#### **1.4.3.2.6. Küpe boyarmaddeler**

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir.

#### **1.4.3.2.7. İnkişaf boyarmaddeleri**

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer.

#### **1.4.3.2.8. Metal-kompleks boyarmaddeleri**

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak, Cr, Co, Cu ve Ni iyonları kullanılır.

#### **1.4.3.2.9. Dispersiyon boyarmaddeler**

Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir.

#### **1.4.3.2.10. Pigment boyarmaddeler**

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar.

#### **1.4.3.3. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler**

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alındığı gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Aşağıda boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamaları göz önüne alınarak yapılan bir kimyasal sınıflandırma verilmiştir (Başer ve İnanıcı, 1990).

#### **1.4.3.3.1. Azo boyarmaddeler**

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerinin sayısı, diğer bütün boyarmaddelerin toplamına eşittir. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanır. Bunlar, yapılarındaki kromofor grup olan azo ( $-N=N-$ ) grubu ile karakterize edilir. Bu gruptaki azot atomları,  $sp^2$  hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen naftalen ve türevleri) ya da heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle molekülde en az bir aril grubu bulunur. Azo boyarmaddeleri şu şekilde formüllendirebilir:  $Ar-N=N-R$ . Burada R: Aril, heteroaril ya da enolleşebilen alkildir (Başer ve İnanıcı, 1990).

#### **1.4.3.3.2. Nitro ve nitroso boyarmaddeleri**

Bu sınıf boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitro ve nitroso grubu ile birlikte elektrondonör grup ihtiva ederler. Teknikte önemli olan bütün bu grup boyarmddelerde nitro veya nitroso grubu ile elektrondonör grup birbirine nazaran orto yerinde bulunur (Başer ve İnanıcı, 1990).

#### **1.4.3.3.3. Polimetin boyarmaddeleri**

Polimetin boyarmaddeleri renkli bileşikler içinde büyük bir grup oluşturur.

#### **1.4.3.3.4. Arilmetin boyarmaddeleri ve aza analogları**

Bu bölümde genel formülleri  $Ar-X=Ar$  şeklinde olan ve arilmetin ve poli(aza) metin boyarmaddeleri incelenecektir. Bu formülde X;  $-CH=$  veya  $-N=$  şeklinde olabilir. X'in  $-CH=$  şeklinde olduğu bileşiklere diarilkarbonyum,  $-C(Ar)=$  şeklinde ise triarilkarbonyum bileşikleri adı verilir. Bu grup  $-N=$  ise, aza türevidir. Aza analog absorpsiyon sisteminin temel parçasıdır (Başer ve İnanıcı, 1990).

#### **1.4.3.3.5. Aza annulen boyarmaddeleri**

Kapalı bir sistemin aromatik yapıya sahip olup olmadığı Huckel kuralına göre  $(4n+2)\pi$  elektronlarının sayısı ile belirlenir.  $n=1,2,3,\dots$  gibi bir tam sayı ise 6, 10, 14, 18, 22, sistemler aromatik olabilir. Ancak aromatikliğin gerçekleşmesi için



bu sayıdaki elektronların bir düzlemde bulunması ve delokalize olması gerekir. Ardarda C=C ve C-C bağlarından ibaret olan bir monosiklik bir halka [n] annulen olarak da adlandırılabilir.

#### **1.4.3.3.6. Karbonil boyarmaddeleri**

Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklere denir. İndigo ve antrakinon yapısında olmak üzere iki alt sınıfa ayrılır.

#### **1.4.3.3.7. Kükürt boyarmaddeleri**

Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı, renkli organik bileşikler olarak adlandırılır. Bm-S-S-Bm şeklinde sembolize edilebilir.

#### **1.4.4. Boya Giderim Yöntemleri**

Adsorpsiyon, iyon değişimi, membran prosesleri, kimyasal koagülasyon, kimyasal oksidasyon ve ileri oksidasyon teknikleri renk giderimi konusunda üzerinde durulan arıtma teknolojileridir (Sevimli, 2000).

Boyalar tekstil endüstrisi, deri endüstrisi, kozmetik ve gıda endüstrisi gibi birçok endüstride yaygın olarak kullanılır. Bu boya ya da pigmentler atık su akımına katılarak çevre için zararlı etkiler oluştururlar. Alıcı sulara verilen renkli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyar maddelerin bazı suçul organizmaların birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır (Moussavi ve Mahmoudi, 2009).

#### **1.4.4.1. Fiziksel arıtma yöntemleri**

##### **1.4.4.1.1. Adsorpsiyon**

Bu yöntem atık renk, zehirli madde ve organik çözücüleri uzaklaştırmak için kullanılan etkili bir yöntemdir. Aktif karbon boyalar için en yaygın kullanılan ve

etkili olan bir adsorbandır. Bir bileşimin molekül yapısı, adsorpsiyon üzerinde önemli derece bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bir bileşimin adsorpsiyonu, molekülün boyutu ve aromatiklik, polarite ve C- zincirli dallanması gibi etkenlerin artması ile gelişme gösterir. Molekül ağırlığı yüksek boyalar bir aktif karbonun gözeneklerinden geçmekte zorlanırken, düşük molekül ağırlığındaki boyalar mikro gözenekler içinde dağılır (Jayswal, 2007).

Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atıksuyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

#### **1.4.4.1.2. Membran filtrasyonu**

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ters osmoz membranları çoğu iyonik türler için %90'nın üzerinde verim gösterir ve yüksek kalitede bir permeat eldesi sağlar. Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur (Kocaer ve Alkan, 2002).

#### **1.4.4.1.3. İyon Değişimi**

İyon değişim yöntemi, çözeltilerden anyon ve katyonları uzaklaştırmak ve suyun yumuşatılması için endüstride çok kullanılan ve tercih edilen bir yöntemdir. Suda çözünen ve iyon oluşturan gruplar içeren organik maddeler bu yöntem aracılığıyla uzaklaştırılır (Jayswal, 2007).

Bu tekniğin avantajları yüksek su arıtma kapasitesi ve metal iyonu kirleticileri gidermede yüksek verimliliğe sahip olmasıdır. pH, ısı derecesi, metalin konsantrasyonu, iyonik yük ve temas süresi gibi faktörler ağır metal iyonlarını anlamamızı ve yönetmemizi sağlar ( Gode ve Pehlivan, 2006).

#### **1.4.4.2. Kimyasal arıtma yöntemleri**

##### **1.4.4.2.1. Koagülasyon ve flokülasyon**

Koagülasyon, bir sulu çözelti içinde kolloidal parçacıkların düzensizliğine verilen isimdir. Flokülasyon, bir organik polimerin kolloidal parçacıkları topaklaşma yoluyla, sulu çözülden katı parçacıklarını ayırmak amacıyla kullanılan bir terimdir.

Hem inorganik ve organik polimerler, atık sulardan boyarmaddelerin giderilmesi tedavisinde kullanılmaktadır. Koagülasyon ve flokülasyon genellikle diğer teknikleri kullanmadan önce bir ön-muamele adımı olarak kullanılır (Jiang, 1997). İnorganik koagülantlar, kireç (CaO), alum ( $Al_2(SO_4)_3$ ), demir ve demir sülfat  $Fe_2(SO_4)_3$  ve  $FeSO_4$  ayrı ayrı ya da kombinasyon halinde boyarmadde içeren atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılır (Tunay vd., 1990).

Organik polimerler, renk çıkarma tedavisi için flokülasyon maddeler olarak kullanılmaktadır. Genellikle, inorganik koagülantlardan daha fazla avantajlar sunar. Çünkü ürettiği çamur hacmi daha azdır ve renk giderimini önemli ölçüde artırır. Ancak, yalnız flokülasyon kullanarak renk giderme verimi tatmin edici olmadığı bulundu (Hazel, 1995).

##### **1.4.4.2.2. Elektrokimyasal yöntem**

Elektrokimyasal yöntemler çeşitli endüstriyel atıksuları için başarıyla test edilmiştir. Boyalar içeren atıksuların elektrokimyasal yöntemle giderimi nispeten yeni bir tekniktir ve yetmişli yılların başında geliştirildi. Atıksuda bulunan boyarmaddeler ve fenoller gibi organik ve toksik kirleticiler OH radikali, ozon gibi kuvvetli yükseltgenlerin oluşumunu sağlayan anodik proseslerle giderilmektedirler. Bu yöntem boya imalat sanayinden kaynaklanan atıksularda diğer ilgili birçok sektörlere uygulandı. Genellikle, elektrokimyasal tedavi sırasında, kirleticiler doğrudan anodik oksidasyon ya da dolaylı bir oksitleme işlemi yoluyla yok edilebilir. Sulu işlemlerdeki, elektrokimyasal mekanizma süreci oldukça karmaşıktır (Jiang, 1997).

#### **1.4.4.2.3. Kimyasal oksidasyon yöntemi**

Kimyasal oksidasyon tekstil endüstrisinde boya atıksuların tedavisi için en yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Tuggle, 1993). Çeşitli kimyasal yöntemler içinde gelişmiş oksidasyon prosesi stabilize olan sızıntı suyundan çeşitli refrakter bileşikler gidermenin en güçlü yöntemlerinden biri olduğu bildirilmiştir (Parsons ve William, 2004).

Bu yöntem bir oksidan olarak serbest hidroksi radikali(OH) gibi yüksek konsantrasyonlu radikallerin rolüne atfedilir. Bu radikaller, UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O, UV/TiO<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fenton oksidasyon) gibi birçok teknik kullanılarak üretilebilir (Gogate ve Pandit, 2004a). Gelişmiş oksidasyon prosesinin kinetiği, radikal ve kirleticilerin konsantrasyonuna bağlıdır (Murray ve Parsons, 2004).

##### **1.4.4.2.3.1. Klorlama**

Klor, boya moleküllerini okside etmek için çözeltisine ilave edilir. Klorlama azo boyaları içeren atıksuların KOİ azaltılması ve rengini gidermesi için etkili bir yöntem olduğu bulunmuştur. Klorlama ile ilgili olarak en önemli faktör kimyasal reaksiyon sonucunda toksikli organik bileşikler oluşturma potansiyeldir. Klorlama, güçlü oksitleyici reaktifler olarak klor(Cl), hipoklorit (HOCl) ve klordioksit (ClO<sub>2</sub>) kullanan bir işlemdir. Klor ve hipoklorit birçok çeşit atığın renk giderimini yaptığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, uygulaması genel değildir (Tunay vd., 1996).

Yöntem düşük maliyetli olmasına rağmen bir kanserojen üyesi olan trihalometan, atıksuda organik kimyasallar ile adsorbe organohalojenürleri oluşturan aşırı klor hakkında endişe duyulmaktadır. Bu nedenle, klorinasyon atık rengin giderimi için güvenli bir metot olarak görülmemektedir. Klordioksit (ClO<sub>2</sub>), daha az reaktif ve daha az sayıda yan reaksiyonlara yol açmaktadır. Fakat renkli atık sularda etkili bir renk giderim gösteremez (Waterick, 1988).

#### **1.4.4.2.3.2. Ozonlama**

Ozon boya atıksu tedavisinde çok popüler bir yöntemdir. Atıksulardan renk giderimi yöntemleri arasında ozon oksidasyonuna olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Bunun başlıca nedenleri arasında etkili renk giderimi yanında KOI'nin arıtılması, AOX oluşturmaması, arıtma çamuru veya konsantre atık problemine neden olmaması sayılabilir. Ozon oluşumu ile en büyük sorunlardan biri oluşumu yüksek enerji maliyetlerine sahip olmasıdır. Ozonun ayrışması ile serbest radikal ve oksijen oluşur.

Oluşan bu serbest radikal ve oksijen atomu boyar madde ile tepkime girerek yapısında bulunan kromofor grubu parçalayarak giderimi sağlar. Suda çözüldüğü zaman, oksitleyici biyo-degrade olmayan çok sayıda bileşik ile reaksiyona girer. Bu durumda, atıksuyun yapısında bulunan bileşikler doğası, ozon ile tepkime derecesini ve ozonlamanın verimliliğini belirleyecektir. Aromatik halka ve C = C bağı gibi özel fonksiyonel gruplara sahip bileşiklerin ozon ile tepkimeye girme eğilimi sonucunda karbonil bileşikler oluşur (Westerhoff vd., 1999).

Ozon oksidasyonu iki ana yol izler: Ozon molekülünün ayrışmasından sonra ya ozon molekülü kirleticilerin üzerine doğrudan elektrofilik bir saldırı yapar ya da OH radikallerini üretir ve bu ürettiği radikalleri kirleticilerle tepkiye girmesini sağlar (Steensen, 1997).

#### **1.4.4.2.3.3. Fenton reaksiyonu**

Bu metot kısaca hidrojen peroksit ve Fe(II) tuzunun karışımı ile OH radikali üretilmesidir (Spetch vd., 1996).

Günümüzde bu metot toksisitenin azaltılmasında, organik kirliliklerin yıkımında, biyolojik ayrışabilirliğin artırılmasında, BOI/KOI gideriminde, koku ve renk gideriminde etkin olarak kullanılmaktadır (Bishop, 1968).

Fenton metodunun avantajları mekanik aksamın basit olması, geniş sıcaklık aralığında çalışmaya olanak vermesi, oksidasyon ve koagülasyon proseslerinin

birleşiminden oluşması ve sudaki oksijen konsantrasyonunu arttırmasıdır. Ekolojik olarak güvenli olduğu için bu metodun gelecekte bütün renkli atıksuların arıtımında etkin bir şekilde uygulanacağı tahmin edilmektedir. Bunun yanında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> boyama proseslerinde ön arıtma reaktifi olarak da yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kullanım Fenton yönteminin daha ekonomik olmasını sağlamaktadır (Flaherty ve Huang, 1993).

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>2+</sup> iyonları kuvvetli asidik ortamda genellikle daha kararlıdır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>2+</sup> İyonları organik madde içeren bir su sistemine eklenirse kuvvetli asidik ortamda kompleks redoks reaksiyonlarını oluşturacaktır (1.1-1.4 arasındaki denklemler (Kuo, 1992; Kang ve Hwang, 2000; Külünk, 2000).



Oluşan OH radikalleri RH gibi (örnek: doymamış boya molekülleri) organik maddeler ile tepkimeye girerler. Böylece boya molekülünün kromofor ve kromojenleri zarar görür ve renkleri giderilir.

### **1.4.4.3. Biyolojik arıtma yöntemleri**

#### **1.4.4.3.1. Aerobik yöntem**

Aerobik sistem, mikroorganizmaların varlığında organik atık bileşenlerini indirgemek için atık su içerisinde çözünmüş serbest oksijen kullanma işlemidir. Geleneksel aerobik biyolojik süreç, boyarmaddelerin tedavisinde de çok başarılı değildir. Çünkü boyalar dayanıklı olacak şekilde tasarlanmıştır (Bahorsky 1998; Stern vd., 2003).

Aerobik süreçlerde renk giderilmesinin temel mekanizması biyokütle tarafından adsorpsiyon yoluyla yapılır. Bu reaksiyonlar sürekliliği olan reaksiyonlardır. Ancak reaksiyonun gerçekleşme oranı, çözünmüş oksijen (DO), konsantrasyon, karıştırma, besin, mikro bakterilerin konsantrasyonu gibi parametreler ile sınırlıdır.

#### **1.4.4.3.1. Anaerobik yöntem**

Anaerobik yöntem serbest oksijenin yokluğunda meydana gelir ve organik atık su içerisindeki bileşenleri metan ve karbon dioksit dönüştürür. Anaerobik biyolojik arıtma teknolojileri çeşitli endüstriyel atıksuları tedavi etmek için etkili araçlar olduğu kanıtlanmıştır.

Biyooksidasyona dirençli çok sayıdaki boyarmaddenin bir kromoforun parçalanması yoluyla Anaerobik ortamda giderim çalışmaları başlatılabileceği ispatlanmıştır (Field vd., 1995; Rai vd., 2005).

Renk gidermede anaerobik teknolojinin uygunluğu, günümüzde yoğun çalışmaların devam edildiği bir alan olmuştur.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Literatür Özeti

Dede vd. (2009), yeni dimini-dioksim ligandı içeren homo ve heterodinükleer bakır kompleksleri sentezlemiş ve bu sentezlenen bileşiklerle katalitik aktivite, DNA'nın bölünmesi çalışmaları ve solvent ekstraksiyon çalışmaları yapmıştır. Bakır metalinin diğer geçiş metallere göre daha etkili bir şekilde ligandlara tutunduğunu bulmuşlardır.

Dash vd. (2011), ligand olarak üç dişli arilhidrazon oksimleri kullanarak bazı yeni oksovanadyum(V) komplekslerini sentezlemiş ve bu sentezlenen komplekslerin elemental analiz, FT-IR, UV-Vis ve NMR spektroskopisi aracılığıyla başarılı bir şekilde karakterize etmişlerdir.

Dong vd. (2011), iki geçiş metali ( $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{2+}$ ) ve ender bulunan ( $\text{Ce}^{3+}$  ve  $\text{La}^{3+}$ ) iki metal kullanılarak bimetalik Fe amidoksim poliakrilonitril (AO-PAN) fiber komplekslerini elde etmişlerdir. Bu komplekslerin katalik performanslarını, farklı iyon ve dozajlara bağlı olarak fenton prosesi kullanarak saptamışlardır. Sonuç olarak bimetalik Fe (AO-PAN) komplekslerinin, monometalik Fe (AO-PAN) komplekslerinden daha yüksek aktivite gösterdiğini ve boyar maddenin gideriminde daha yüksek verim elde edildiğini ortaya koymuşlardır.

Konidaris vd. (2011), piridin-2-amidoksimin mononükleer ve dinükleer çinko (II) komplekslerinin sentezini, karakterizasyonunu, yapısal ve spektroskopik çalışmalarını yapmışlardır. Komplekslerin, ilginç supramoleküler yapıya sahip olmasının  $-\text{NH}_2$  şelat grubunun, eşsiz hidrojen bağlama potansiyelinden kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Alomar vd. (2012), tiyofen-2,3-dikarboksaldehit bis (oksim) ( $2,3\text{BTCOH}_2$ ) ve nikel(II) ve bakır(II) komplekslerinin sentezini, karakterizasyonunu ve kristal yapılarını araştırmışlardır. Diğer yandan nikel(II) bromür ile olan reaksiyonuna da bakmışlardır. Tiyofen-2,3-dikarboksaldehit bis(oksim) ( $2,3\text{BTCOH}_2$ )'in



nikel(II) klorür, bakır(II) klorür ve bromür ile hidratlanmış kompleksler oluşturabileceği çıkarımına varmışlardır.

Coropceanu vd. (2012), 1,2-sikloheksandion dioksim ve onun mononükleer Cd(II) ve Zn(II) komplekslerinin hazırlanması ve sahip oldukları yapıları karakterize ederek açıklamışlardır. Sonuç olarak merkezi metallerin farklı ligandların stereokimyası üzerinde etkisi olduğuna açıklık getirmişlerdir.

Xu vd. (2012), fenton reaktifini kullanarak atık sudan Reaktif Kırmızı SBE gidermek ve davranışlarını incelemek için çalışma yapmışlardır. Bunu yaparken FeSO<sub>4</sub> başlangıç konsantrasyonunun etkisi, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> başlangıç konsantrasyonunun etkisi, pH ve sıcaklığa bağlı olarak nasıl bir değişimin söz konusu olabileceğini araştırmışlardır. Sonuç olarak boya renk gideriminin FeSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu ve sıcaklık arttıkça arttığını ancak pH bağlı olarak giderimin 3'de maksimum olduğunu saptamışlardır.

Nandy vd. (2013), piridin-4-amidoksim ligandı temel alınarak bakır(I) ve gümüş(I) iyonlarıyla etkileştirmiş, bakır(I) kompleksi ve iki gümüş kompleksi sentezlemişlerdir. Ayrıca iki gümüş kompleksini, farklı fiziksel teknikler ile karakterize etmişlerdir. Metallerin koordinasyon geometrisinin her komplekste farklı olduğu sonucuna varmışlardır.

Sutradhar vd. (2013), üç dişli salisilhidrazon oksim ligandından türetilen, bir ön-madde olarak kullanılan mononükleer oksovanadium(IV) kompleksinin karışık ligand komplekslerinin sentezini ve karakterizasyonunu yapmışlardır. Sentezlenen bu komplekslerin spektral ve elektrokimyasal özelliklerini karşılaştırmış ve katkı maddesi, köprülü kompleksler, bis şelat ve dioksido vanadyum tuzu gibi bulguları elde etmişlerdir.

Wegermann vd. (2013), boya giderimi amacıyla oluşturulan iki mononükleer mangan (II) kompleksinin sentezi, karakterizasyonu ve katalitik aktivitesini araştırmışlardır. Mangan (II) kompleksinin aktif katalizör olarak kullanılması sonucunda metil oranj ve reaktif oranj 16 gibi organik boyaların gideriminde

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonuna bağlı olarak boya giderimi önemli ölçüde yapıldığı sonucuna varmışlardır.

Dong vd. (2014), bir asimetric N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bioksim şelat ligandından türetilen yeni bir trinükleer Co(II) kompleksinin sentezini, yapısını ve optik özelliklerini incelemişlerdir. Sentezlenen kompleks, elemental analiz, FT-IR, UV-Vis ve molar iletkenlik gibi yöntemler aracılığıyla karakterize edilmiştir.

Kaya vd. (2014), yeni bir imin oksim ligandı ve bu ligandın paladyum(II) ve platinyum(II) komplekslerini sentezlemiş ayrıca ligand ve komplekslerin yapı ve karakterizasyonu için X-ray, UV-vis, FT-IR ve NMR gibi yöntemlerden yararlanmışlardır.

Siddique vd. (2014), ultrason ile fenton prosesini birlikte kullanarak Reaktif boya C.I. Reaktif Mavi 19 (RB 19) giderimi üzerine çalışma yapmışlardır. Farklı konsantrasyonlardaki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin etkisi, FeSO<sub>4</sub>, pH, sıcaklık ve ultrason gücün giderim ve bozunma üzerindeki etkisini ölçmüşlerdir. Sonuç olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>, sıcaklık ve ultrason gücün artması ile giderim ve bozunmanın artışı ve boya konsantrasyonun artması ile giderimin azaldığını yapılan ölçüm ve değerlendirmelerle göstermişlerdir.

Bandyopadhyay vd. (2015), yeni bir oksim bazlı monomerik Pd(II) bileşiğinin sentez, yapı, spektral karakterizasyonunu yapmış olup antibakteriyel potansiyel değerlerini araştırmışlardır. Bu bileşiğin, C, H ve N mikroanaliz, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR, FAB-MS, FT-IR, Raman, UV-Vis ve molar elektriksel iletkenlik ölçümleri sonucunda diamanyetik olduğunu ve tatmin edici bir bakteriyostatik aktivite gösterdiğini ispatlamışlardır.

Salem vd. (2015), hidrazon oksim ligandlarından türetilen Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin, spektral ve yapısal çalışmalarını yapmış olup, nötr dinükleer Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin yanı sıra katyonik dinükleer Cu(II) komplekslerinin elemental analiz, UV-Vis, FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR spektrumlarıyla karakterizasyonu yapılmıştır.

Dede vd. (2015), iki dişli bir Schiff bazı olan 4-kloro-2-[1-(4-fenilfenil) etilidenamino] fenol ligandını ve bu ligandın mononükleer Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerini sentezlediler. Sentezlenen bu bileşiklerin yapılarını aydınlatmak için çeşitli yöntemler kullanıp, sentezlenen tüm komplekslerin boya giderim aktivitelerini araştırdılar. Sonuç olarak tüm metal komplekslerin iyi bir giderim gösterdiklerini açıklamışlardır.

Bandyopadhyay vd. (2016), yeni bir oksim bazlı ligand (fenil-(piridin-2-il-hidrazin) -asetaldehit oksim) ve onun palladyum(II) kompleksini sentezlemiş olup spektroskopik özelliklerini açıklamıştır. Ligand elemental analiz, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR, ESI-MS, FT-IR ve UV-Vis spektrometrik ölçümler ile karakterize edilmiştir.

Gao vd. (2016), kitosan (CS) amino ve hidroksil grupları tarafından koordine edilen demirli iyonlar ile yeni bir CS-Fe kompleksi sentezlemiş ve FT-IR, XRD ile yapısını karakterize etmişlerdir. Sentezlenen yeni CS-Fe kompleksinin, metilen mavisinin (MB) giderimi üzerine etkisini, UV-Vis spektrumu ile izlemiş ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ölçmüşlerdir. Sonuç olarak MB giderimi için uygun boya konsantrasyonunu, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunu ve sıcaklık gibi parametrelerin uygun değerlerini çalışmalarını ile ortaya koymuşlardır.

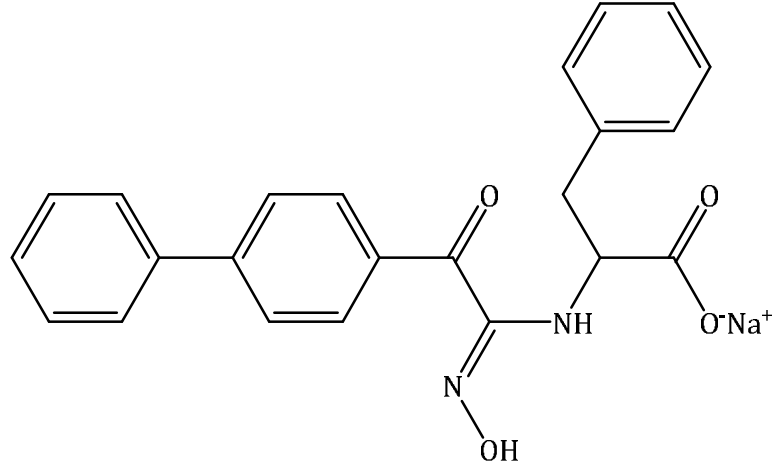
Li vd. (2016), o-vanilin oksimi temel alarak yeni bir {Co<sup>II</sup><sub>9</sub>Co<sup>III</sup><sub>3</sub>} dodekanükleer kümesini, solvotermal koşullar altında sentezlemiş ve IR, elemental analiz, tek-kristal X-ray kırınımı ve XRD ile karakterize edilmiştir. Yeni nükleer özelliğe sahip kümelerin gelişmesi için önemli stratejilerin gelişmesine katkıda bulunacak bulgulara ulaşmışlardır.

## 2.2. Çalışmanın Amacı

Son yüzyılda anorganik kimyanın en çok gelişen ve ilgi duyulan dalı şüphesiz koordinasyon kimyasıdır. Koordinasyon kimyasının gelişmesinde önemli bir yere sahip olan oksim fonksiyonel grubu, bu gelişmeyi tetikleyen önemli bir etkidir. Uzun yıllar boyunca çok çeşitli oksim grupları sentezlenmiş, bunların metal kompleksleri yapılmıştır. Son yıllarda ise sentezlenen ligand ve komplekslerin farklı alanlarda göstermiş oldukları önemli aktiviteler incelenmiştir. Sentezlenen ligandların göstermiş olduğu önemli aktivitelerden biri de metal tutma özelliğidir. Bu çalışmada amacımız oksim grubu içeren 3 yeni ligand ve bunların mononükleer komplekslerini sentezleyip çeşitli spektroskopik tekniklerle yapılarını aydınlatmak ve komplekslerin göstermiş olduğu boya renk giderim özelliklerini incelemektir. Bu çalışma özellikle organik, anorganik, analitik ve biyokimyada büyük önem sahip olan çeşitli alanlarda kullanılan bu tür ligand ve komplekslerin yenilerini sentezlemek ve bunların özelliklerini incelemek açısından oldukça öneme sahiptir.

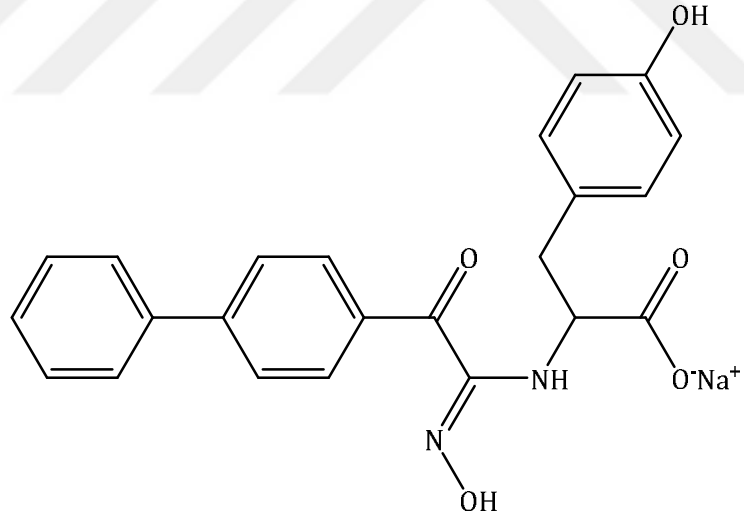
Bu çalışmada bifenilden çıkılarak Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4-(kloroasetil)bifenil ve bu bileşiğin kloroasetoksi olan 4-bifenilhidroksimoil klorür literatür bilgilerine göre sentezlenmiştir. Elde edilen bu ketoksime soğuk ortamda fenilalanin, tirozin ve lösin aminoasitleri ayrı ayrı katılarak, literatürde olmayan 3 yeni ligand sentezlenmiş ve daha sonra bu ligandların mononükleer Fe(II) ve Cu(II) kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin yapıları elemental analiz, manyetik duyarlılık, molar iletkenlik,  $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR, FT-IR, UV-Vis, ICP-OES ve TG-DTG çalışmalarıyla aydınlatılmıştır.

Elde edilen ligandların açık ve kapalı formülleri ve isimleri aşağıda verilmiştir.



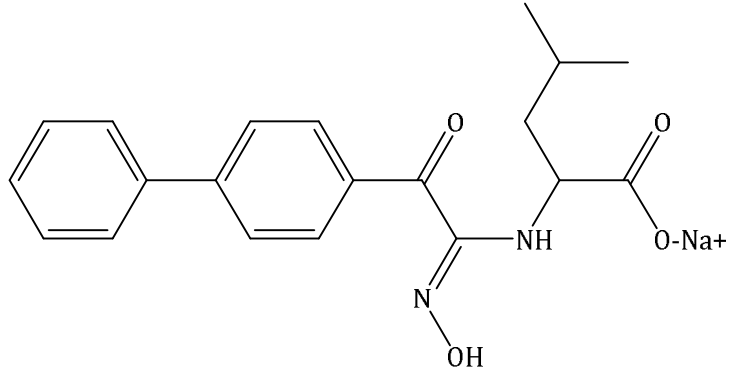
Kimyasal formülü: C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Na

Şekil 2.1. Sodyum-(3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-okso-prop-1-en-2-il) fenilalanin'in yapısı (HL<sup>1</sup>)



Kimyasal formülü: C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Na

Şekil 2.2. Sodyum-(3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-okso-prop-1-en-2-il) tirozin'in yapısı (HL<sup>2</sup>)



Kimyasal formülü: C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Na

Şekil 2.3. Sodyum-(2-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-(hidroksiimino)-2-oksoetil) lösin'in yapısı (HL<sup>3</sup>)

### **3. MATERYAL ve METOT**

#### **3.1. Kullanılan Maddeler**

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich gibi firmalardan temin edilmiştir. Deneylerde bifenil, AlCl<sub>3</sub>, kloroasetilchlorür, NaCl, diklorometan, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, kloroform, NaHCO<sub>3</sub>, izopentilnitrit, dietileter, heksan, CaCl<sub>2</sub>, fenilalanin, tirozin, lösin, metil alkol, NaOH, Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O ve FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O kullanılmıştır. Ayrıca gerekli olan bazı ara maddeler laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir.

#### **3.2. Kullanılan Aletler**

<sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrometresi: JEOL NMR (400 MHz)

(Çanakale 18 Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uyg. Arş. Mrk. NMR Laboratuvarı-ÇANAKKALE)

IR Spektrofotometresi: Shimadzu IRPrestige-21 FT-IR

(SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-ISPARTA)

Termal Analiz: Seiko SII TG/DTA 7200

(MAKÜ Bilimsel ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi -BURDUR)

Elemental Analiz: LECO CHNS-932

(SDÜ Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Arş. ve Uyg. Merkezi-ISPARTA)

Manyetik Duyarlılık: Sherwood Scientific MX1 Model Gouy Terazisi

(SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-ISPARTA)

ICP-OES Spektrometresi: Perkin Elmer Optima 5300 DV ICP-OES

(SDÜ Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Arş. ve Uyg. Merkezi-ISPARTA)

İletkenlik Ölçümleri: Optic Ivymen System

(SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-ISPARTA)

Erime Noktası Tayini: IA 9100 Electrothermal Digital Melting Point Apparatus  
(SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-ISPARTA)

UV-Vis Spektrofotometresi: PG T 80+  
(SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-ISPARTA)

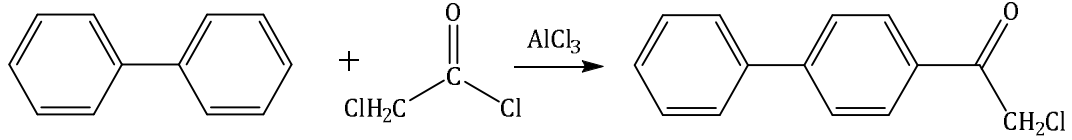




### 3.3. Deneysel Bölüm

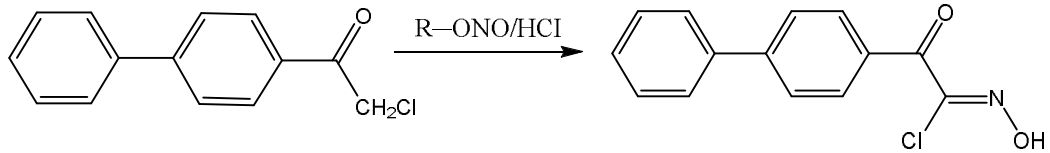
#### 3.3.1. Oksimlerin sentezi

##### 3.3.1.1. 4-(Kloroasetil)bifenilin sentezi



Bu madde literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir (Levin ve Hartung, 1942; Karipcin ve Arabalı, 2006; Dede, 2007). Üç boyunlu 250 mL'lik yuvarlak dipli bir balona 0,22 mol (29,33 g) AlCl<sub>3</sub> konulmuş; üzerine 0,2 mol (22,59 g; 15,93 mL) kloroasetil klorürün 50 mL diklormetandaki çözeltisi ilave edilmiştir. Bu karışım, tuz-buz banyosunda -10°C' ye soğutulmuş ve üzerine 40 mL diklormetanda çözülmüş 0,2 mol bifenil (30,84 g) 1-1,5 saatte damlatılmıştır. Bu sırada sıcaklığın -5°C'nin üzerine çıkmamasına dikkat edildi. Bu işlemden sonra karıştırmaya 5-6 saat devam edilmiştir. Oluşan kiremit renkli karışım bir gece bekletilmiş, daha sonra 300 g buz ve 10 mL derişik HCl üzerine karıştırılarak azar azar ilave edilmiştir. Oluşan madde süzölmüş ve çökeleğe yeterince kloroform eklenerek ürünün organik faza geçmesi sağlanmıştır. Su ve organik faz ayrılıp, organik faz pH 5 oluncaya kadar %1'lik NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ile yıkanmıştır. Daha sonra CaCl<sub>2</sub> ile kurutulmuş ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmıştır. Elde edilen açık sarı renkli katı madde, etil alkolden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırılmıştır(E.N: 114°C, Verim: %45).

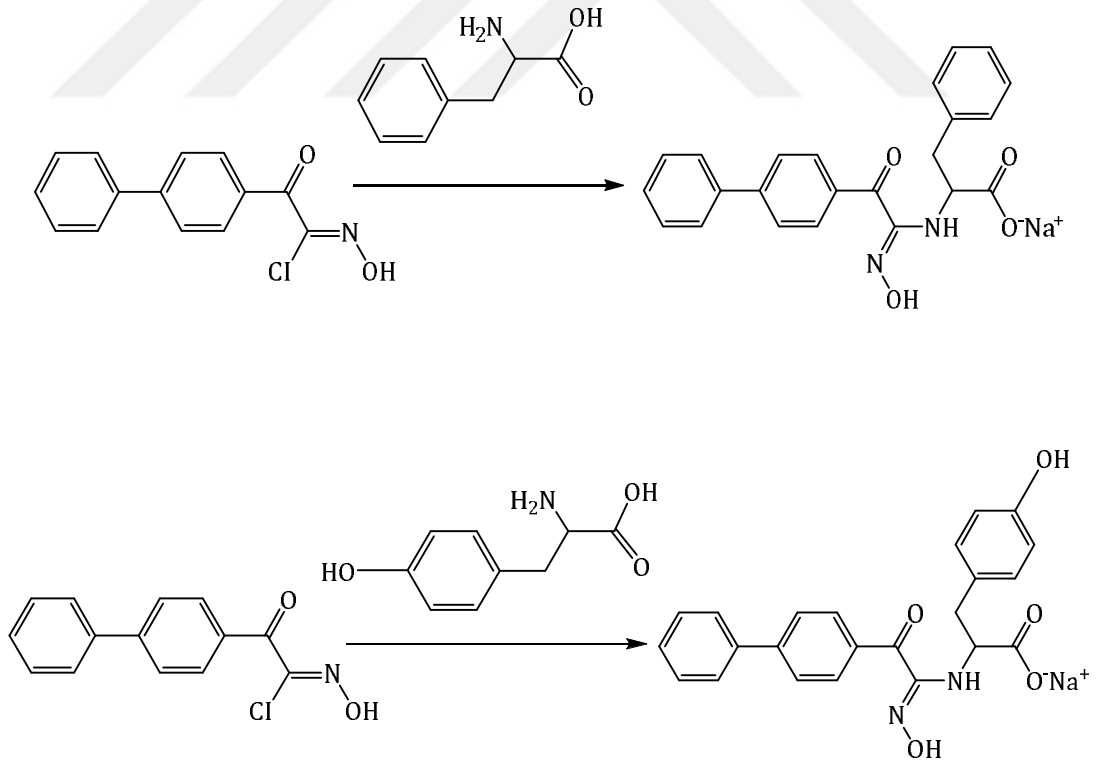
##### 3.3.1.2. 1-(4-Fenilfenil)-2-kloro-2-hidroksiimino-1-etanon'un sentezi

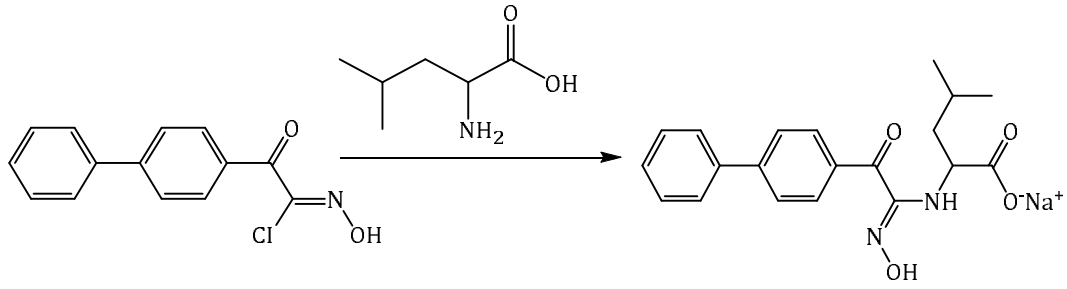


Bu madde literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir (Levin ve Hartung, 1942; Karipcin ve Arabalı, 2006).

Üç boyunlu yuvarlak dipli bir balona bir geri soğutucu, HCl giriş çıkışı sağlayan bir adaptör ve bir damlatma hunisi yerleştirilmiştir. Balona 20 mmol (4,61 g) 4-(kloroasetil)bifenil, 60 mL kloroformda çözülerek konulmuş; 0 °C'ye soğutulan çözelti, manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak HCl gazı geçirilmiş ve 15 dakika kadar bu işleme devam edilerek balondaki karışımın HCl bakımından doygun olması sağlanmıştır. Daha sonra damlatma hunisine 10-15 mL kloroformda çözülmüş 22 mmol (2,58 g; 2,95 mL) izopentilnitrit yarım saatte damlatılmıştır. Damlatma sırasında kuru HCl gazı geçirilmeye devam edilmiştir. Daha sonra 3-4 saat daha gaz geçirmeye ve karıştırmaya devam edilmiş ve bu karışım, bir gece beklemeye bırakılmıştır. Ertesi gün çöken krem renkli madde süzülerek alınmış ve eter-heksan karışımından kristallendirilmiştir. Kristallendirilen madde daha sonra süzülüp, yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur (E.N: 169°C, Verim: %56).

### 3.3.2. Ligandların sentezi





15 mmol (3,89 g) 1-(4-fenilfenil)-2-kloro-2-hidroksiimino-1-etanon 50 mL metil alkolde çözümlü 0°C'nin altına kadar tuz-buz banyosuyla soğutulmuştur. Daha sonra 30 mmol aminoasit (fenilalanin, tirozin veya lösin) alınmış ve yeterli miktarda NaOH çözeltisi ilavesiyle metanollü çözeltisi hazırlanmıştır. Sonra sıcaklığın 0°C'nin üzerine çıkmamasına dikkat edilerek kloroketooksim çözeltisinin üzerine aminoasit çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Karışım soğukta 2 saat oda sıcaklığında 1 saat daha karıştırılmaya devam edilmiş ve çöken madde süzildükten sonra sırasıyla %1'lik NaHCO<sub>3</sub> ve metanolle yıkanıp P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutulmuştur.

### 3.3.3. Komplekslerin sentezi

#### 3.3.3.1. Mononükleer Fe(II) komplekslerinin Sentezi

2 mmol ligand 10-15 mL metanolde çözülmüş ve üzerine 10 mL metanol içerisinde çözülmüş olan 1 mmol FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O çözeltisi ilave edilmiş ve çözeltinin pH'ı 5,5-6'ya ayarlanmıştır. Oluşan karışım geri soğutucu altında 60°C de 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Meydana gelen ürün süzülmüş, su, soğuk etanol ve dietileter ile yıkanarak P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutulmuştur.

#### 3.3.3.2. Mononükleer Cu(II) komplekslerinin Sentezi

2 mmol ligand 10-15 mL metanolde çözülmüş ve üzerine 10 mL metanol içerisinde çözülmüş olan 1 mmol Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O çözeltisi ilave edilmiş ve çözeltinin pH'ı 5,5-6'ya ayarlanmıştır. Oluşan karışım geri soğutucu altında 60°C de 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Meydana gelen ürün süzülmüş, su, soğuk etanol ve dietileter ile yıkanarak P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutulmuştur.

### 3.3.4. Boya Renk Giderimi

Boyadaki renk giderimi (boyanın katalitik olarak parçalanması) 150 mL'lik yuvarlak dipli bir balona 100 mL sulu metilen mavisi çözeltisi (50 mg/L) eklenir. 100 mg kompleks metilen mavisi çözeltisi ile oda sıcaklığında karıştırılır ve üzerine 15 mL (%35 v:v) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi ilave edilir ve bozunma başlatılır. Çalışılan boya için 662 nm'de spektrofotometrik olarak belli zaman aralıklarında ölçüm yapılır ve boya bozunması aşağıdaki bağıntıya göre tespit edilir.

$$\text{Boya Renk Giderimi \%} = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100$$

Burada A<sub>0</sub> başlangıç anında ölçülen absorbans değeri, A<sub>t</sub> ise t süresinde ölçülen absorbans değeridir.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde, sentezlenen ligand ve bunların mononükleer Fe(II) ve Cu(II) komplekslerinin verim, renk, erime noktası, iletkenlik, manyetik duyarlılık, hesaplanan ve bulunan elemental analiz sonuçları, FT-IR spektrumlarında gözlenen band değerleri ve termal analiz sonuçları verilmiştir. Sentezlenen ligandların ve komplekslerin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR, FT-IR spektrumları, UV-Vis spektrumları ve TG-DTG diyagramları EK-1, EK-2, EK-3, EK-4 ve EK-5'de verilmiştir.



Çizelge 4.1. Ligandların ve bunların metal komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elemental analiz sonuçları

Bileşikler	$\mu_{\text{eff}}$ (B.M.)	İletkenlik ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )	Renk	E.N. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Verim (%)	Hesaplanan(Bulunan) %				
						C	H	N	Fe	Cu
HL <sup>1</sup>	-	-	sarı	150	67	67,31 (67,54)	4,67 (4,53)	6,83 (6,61)	-	-
(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Fe	4,77	12,9	kahverengi	252	54	66,51 (66,76)	4,61 (4,45)	6,74 (6,58)	6,72 (6,54)	-
L <sup>1</sup> Cu(H <sub>2</sub> O)	1,85	4,9	açık mavi	215	58	59,03 (59,32)	4,31 (4,16)	5,99 (5,65)	-	13,58 (13,36)
HL <sup>2</sup>	-	-	krem rengi	185	72	64,79 (64,53)	4,49 (4,36)	6,57 (6,78)	-	-
(HL <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> Fe	4,85	10,6	kahverengi	247	63	64,05 (64,36)	4,44 (4,65)	6,49 (6,20)	6,47 (6,28)	-
L <sup>2</sup> Cu(H <sub>2</sub> O)	1,68	14,2	açık mavi	225	51	57,08 (57,27)	4,17 (4,32)	5,79 (5,52)	-	13,13 (13,41)
HL <sup>3</sup>	-	-	krem rengi	276	76	63,82	5,62	7,44	-	-

						(63,67)	(5,76)	(7,62)		
(HL <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> Fe	4,98	14,7	kahverengi	238	68	63,00 (63,18)	5,55 (5,37)	7,35 (7,11)	7,32 (7,15)	-
L <sup>3</sup> Cu(H <sub>2</sub> O)	1,92	10,9	koyu mavi	251	62	55,36 (55,59)	5,11 (5,04)	6,46 (6,23)	-	14,64 (14,83)

Çizelge 4.2. Ligandların ve bunların metal komplekslerinin FT-IR spektrumlarında gözlenen karakteristik band değerleri (cm<sup>-1</sup>)

<b>Bileşikler</b>	<b>O-H<sub>(su)</sub></b>	<b>O-H<sub>(oks)</sub></b>	<b>N-H</b>	<b>C=N<sub>(oks)</sub></b>	<b>COO<sup>-</sup></b>	<b>C-N</b>	<b>N-O</b>	<b>M-O</b>	<b>M-N</b>
HL <sup>1</sup>	-	3118b	3273w	1607s	1405m, 1653m	1485m	1310s	-	-
(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Fe	-	3122w	3215s	1602s	1375m, 1611s	1510s	1327s	532m	441w
L <sup>1</sup> Cu(H <sub>2</sub> O)	3305s	-	3187m	1603s	1397s, 1620s	1508s	1328m	544w	486w
HL <sup>2</sup>	-	3137w	3199s	1608s	1415w, 1639w	1512s	1327s	-	-
(HL <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> Fe	-	3132w	3232m	1604s	1378m, 1631w	1519s	1335s	517m	456w
L <sup>2</sup> Cu(H <sub>2</sub> O)	3326s	-	3226w	1595s	1397m, 1618w	1517s	1336m	545m	460w
HL <sup>3</sup>	-	3066s	3287w	1604s	1408s, 1649w	1514s	1313m	-	-
(HL <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> Fe	-	3072m	3351b	1600m	1396m, 1621m	1558m	1340w	534w	441w
L <sup>3</sup> Cu(H <sub>2</sub> O)	3469b	-	3320s	1598w	1394m, 1620s	1564m	1336m	566m	437w



Çizelge 4.3. Ligandların ve bunların metal komplekslerinin UV-Vis absorpsiyon band değerleri

Bileşikler	$\pi \rightarrow \pi^*$ (nm) (benzen)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (nm) (imin)	$n \rightarrow \pi^*$	Yük Aktarım C-T (nm)	$d \rightarrow d$
HL <sup>1</sup>	274	295	316	-	-
(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Fe	279	286	-	-	686
L <sup>1</sup> Cu(H <sub>2</sub> O)	278	287	-	-	595
HL <sup>2</sup>	269	289	313	-	-
(HL <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> Fe	270	282	-	382	687
L <sup>2</sup> Cu(H <sub>2</sub> O)	-	278	278	-	597
HL <sup>3</sup>	276	295	-	-	-
(HL <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> Fe	269	280	-	364	688
L <sup>3</sup> Cu(H <sub>2</sub> O)	266	268	-	370	691

Çizelge 4.4. Bazı ligandların ve metal komplekslerinin termal analiz (TG-DTG) sonuçları

Bileşikler	TG aralığı (°C)	DTG max (°C)	Tahmin edilen (hesaplanan, %)	Değişim	Kalıntı
			Kütle kaybı		
HL <sup>1</sup>	110-160	155	9,50 (9,75)	1 Na ve 1 OH grubunun kaybı	
	160-220	170, 185, 190	22,35 (22,25)	1 benzil grubunun kaybı	
	220-430	370, 410	37,30 (37,40)	1 bifenil grubunun kaybı	
	430-600	560, 590	10,50 (10,70)	1 karboksilat grubunun kaybı	
	600-690	610, 640, 660	13,50 (13,45)	1 karbonil ve 1 imin grubunun kaybı	Bozunma devam ediyor
HL <sup>3</sup>	110-200	180	4,60 (4,52)	1 OH grubunun kaybı	
	200-290	285	87,55 (87,65)	1 bifenil, 1 karbonil, 1 Na, 1 lösin ve 1 Cu grubunun kaybı	

	290-	380, 540, 770	6,80 (6,90)	1 imin grubunun kaybı	-
(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> Fe	10-210	80	4,10 (4,05)	2 OH grubunun kaybı	
	210-280	240	(22,10) (22,00)	2 benzil grubunun kaybı	
	280-460	340, 370	43,05) (43,00)	2 bifenil, 2 karbonil, 2 karboksilat, 2 CH-NH grubunun kaybı	
	460-	-	6,10 (6,25)	2 imin grubunun kaybı	Fe
L <sup>3</sup> Cu(H <sub>2</sub> O)	15-205	150	(4,20) (4,15)	1 koordinasyon suyunun kaybı	
	205-270	255, 260	(30,25) (30,10)	1 karboksilat, 1 izo-bütil, 1 CH-NH grubunun kaybı	
	270-	290	50,75 (50,90)	1 bifenil ve 1 karbonil grubunu kaybı	Bozunma devam ediyor

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada başlangıç olarak, bifenil ve kloroasetilchlorürden  $AlCl_3$  katalizörü eşliğinde Friedel Crafts reaksiyonuna göre 4-(kloroasetil)bifenil elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiğin alkilnitrit ile asidik ortamdaki reaksiyonundan literatürde mevcut olan 1-(4-fenilfenil)-2-kloro-2-hidroksiimino-1-etanon (kloroketooksim) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin erime noktaları literatürde belirtildiği gibi sırasıyla 114 ve 169°C olarak bulunmuştur.

1-(4-fenilfenil)-2-kloro-2-hidroksiimino-1-etanon metil alkol ortamında sırasıyla fenilalanin, tirosin ve lösin ile kondensasyon reaksiyonuna sokularak üç yeni ligand sodyum tuzu olarak elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları  $^1H$ - ve  $^{13}C$ -NMR, FT-IR, UV-Vis, TG-DTG teknikleri ve elemental analiz ölçümleriyle aydınlatılmıştır.

Elde edilen bu üç yeni bileşiğin, metanolde çözülmüş olan  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  ve  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  tuzları ile reaksiyonu sonucu 6 adet mononükleer metal kompleksi elde edilmiştir. Elde edilen bu komplekslerin yapıları ise FT-IR, ICP-OES, UV-Vis, elemental analiz teknikleri, manyetik duyarlılık ve iletkenlik ölçümleriyle aydınlatılmıştır. Sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin bazı fiziksel özellikleri ve elemental analiz sonuçları Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

### 5.1. $^1H$ - ve $^{13}C$ - NMR Sonuçları

Sentezlenen tüm ligandların  $^1H$ - ve  $^{13}C$ -NMR spektrumları  $CDCl_3$  çözücüsünde alınmış ve bu spektrumlardan elde edilen kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.  $HL^1$ ,  $HL^2$  ve  $HL^3$  ligandlarının  $^1H$ -NMR spektrumları incelendiğinde yapılarında bulunan oksim protonlarının sırasıyla 8,58, 8,62 ve 8,43 ppm'de tek protona karşılık gelen singlet pik olarak ortaya çıktığı gözlenmiştir. Tirosin aminoasiti kullanılarak elde edilen  $HL^2$  ligandındaki fenolik proton ise 6,98 ppm'de yine singlet bir pik olarak gözlenmiştir. Sentezlenen tüm ligandların yapılarında bulunan aromatik gruplara ait piklerin 7,26-8,30 ppm aralığında multipler pikler olarak ortaya çıkmıştır. Ligandlarda bulunan N-H grubuna ait protonlar 4,73 civarında tek protona karşılık gelen

singlet pik olarak ortaya çıkmıştır. Ligandlardaki alifatik yapıda bulunan diğer protonlara ait kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 5.1’de görülmektedir.

Çizelge 5.1. Ligandların  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarında gözlenen kimyasal kayma değerleri  $\delta(\text{ppm})$

Bileşikler	O-H(oksım)	O-H(fenol)	C-H(aromatik)	N-H	C-H(alifatik)
HL <sup>1</sup>	8,58 (s,1H)	-	7,45-8,30 (m,14H)	4,72 (s,1H)	3,92 (-CH) (q,1H) 1,56 (-CH <sub>2</sub> -) (d,2H)
HL <sup>2</sup>	8,62 (s,1H)	6,98 (s,1H)	7,41-8,30 (m,13H)	4,73 (s,1H)	4,18 (-CH) (q,1H) 1,54 (-CH <sub>2</sub> -) (d,3H)
HL <sup>3</sup>	8,43 (s,1H)	-	7,26-8,09 (m,9H)	4,73 (s,1H)	4,17 (-CH) (t,1H) 3,62 (CH <sub>(izo)</sub> ) (m,1H) 1,23 (-CH <sub>2</sub> -) (d,2H) 0,80 (-CH <sub>3</sub> ) (d,6H)

Sentezlenen yeni ligandların  $\text{CDCl}_3$  ortamında alınmış  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarına ait kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 5.2.’de verilmiştir. HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup> ve HL<sup>3</sup> ligandlarının  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları incelendiğinde en düşük alanda bifenil yapısına komşu karbonil karbonlarının çıktığı görülmüştür. Ligandlardaki karboksilat yapısında bulunan karbonil karbonu ise keton yapısındaki karbona göre daha yüksek alanda ortaya çıkmıştır. Ligandların oksim karbonuna ait pikler HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup> ve HL<sup>3</sup> için sırasıyla 154,58, 156,44 ve 152,73 ppm’de ortaya çıkarken bu ligandların aromatik karbonları ise 121,14 ile 148,87 ppm aralığında gözlenmiştir. Ligandların  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında gözlenen alifatik yapıdaki diğer karbonlara ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2.’den görülmektedir. Sentezlenen tüm ligandların  $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarından elde edilen verilerin literatürdeki benzer çalışmalarda elde edilen bileşiklerin verileriyle uyumludur (Mercimek, 1999; Devci ve İrez, 1995).

Çizelge 5.2. Ligandların <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarında gözlenen kimyasal kayma değerleri δ(ppm)

Bileşikler	C <sub>(keton)</sub>	C <sub>(aminoasit)</sub>	C <sub>(oksim)</sub>	C <sub>(aromatik)</sub>	C <sub>(alifatik)</sub>
HL <sup>1</sup>	181,30	180,00	154,58	121,14-148,87	52,27 (-CH-) 29,79 (-CH <sub>2</sub> -)
HL <sup>2</sup>	184,25	176,27	156,44	126,61-144,73	57,61 (-CH-) 29,79 (-CH <sub>2</sub> -)
HL <sup>3</sup>	185,17	173,53	152,73	127,14-139,99	52,27 (-CH-) 49,40 (-CH <sub>2</sub> -) 37,28 (CH <sub>(izo)</sub> ) 29,80 (CH <sub>3(izo)</sub> )

## 5.2. FT-IR Spektrumları

Elde edilen üç yeni ligandın ve bunların mononükleer Fe(II) ve Cu(II) komplekslerinin FT-IR spektrumları alınmış ve bu spektrumlarda görülen bazı karakteristik titreşim frekansları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Sentezlenen ligandlarda mevcut olan oksim grubuna ait OH grubunun gerilme titreşimleri 3066-3137 cm<sup>-1</sup> aralığında görülmektedir. Komplekslerin FT-IR spektrumları alındığında oksim grubuna ait OH pikleri, Fe(II) komplekslerinde 3072-3132 cm<sup>-1</sup> aralığına kaydığı görülürken, Cu(II) komplekslerinde kaybolmuş bunun yerine 3305-3469 cm<sup>-1</sup> aralığında koordinasyon suyuna ait olan OH grubununun bandları gözlenmiştir. Bu aralıkta görülen bandlar, metallere koordine olmuş su moleküllerinden kaynaklanmaktadır.

N-H grubuna ait gerilme titreşimleri ligandlarda 3199-3287 cm<sup>-1</sup>’de görülmektedir. Komplekslerin N-H gerilme titreşimlerine bakıldığında ise bu gerilme titreşimlerinin 3187-3351 cm<sup>-1</sup>’de ortaya çıktığı görülmektedir. Ligandlar ile aynı ligandın komplekslerini ait N-H grubuna ait titreşim frekanslarında belirgin bir kaymanın görülmesi, metal atomlarının liganda aminoasit yapısındaki N-H azotundan bağlandığını göstermektedir.

Oksim grubunda bulunan C=N bağına ait gerilme titreşimleri HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup> ve HL<sup>3</sup> ligandlarında, yaklaşık olarak 1606 cm<sup>-1</sup> civarında pikler olarak ortaya çıkarken bu ligandların komplekslerinde 4-8 cm<sup>-1</sup> değerinde bir azalmayla 1598-1604

cm<sup>-1</sup> aralığındaki düşük titreşim frekanslarında ortaya çıktığı görülmektedir. Ancak titreşim frekans değerlerindeki bu azalmanın çok fazla olmamasından, oksim yapısındaki C=N grubunun metal ile koordinasyona girmediği sonucuna varılmaktadır.

Aminoasitin yapısında bulunan COO<sup>-</sup> fonksiyonel grubunun HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup> ve HL<sup>3</sup> ligandlarında  $\nu_s(\text{COO}^-)$  bandları 1405-1415 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenirken,  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  bandlarının 1639-1653 cm<sup>-1</sup> aralığında ortaya çıktığı ve  $\nu_s(\text{COO}^-)$  göre daha yüksek titreşim frekanslarına sahip olduğu görülmektedir. Her bir ligandın kompleksleri için  $\nu_s(\text{COO}^-)$  ve  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  bandları sırayla 1375-1397 cm<sup>-1</sup> ve 1611-1631 cm<sup>-1</sup> aralığında değişen düşük frekanslara kaymıştır. Bu bandlardaki kaymaların  $\nu_s(\text{COO}^-)$  ve  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  için sırasıyla 18-30 cm<sup>-1</sup> ve 22-30 cm<sup>-1</sup> aralığında değişen frekanslarda olduğu gözlenmiştir. Ligandların yapısındaki aminoasitlerin  $\nu_s(\text{COO}^-)$  ve  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ 'larındaki belirgin düşük frekansa kaymalar ligandın metale COO<sup>-</sup> fonksiyonel grubuna ait anyonik oksijen atomu ile bağlandığını ifade etmektedir. Sentezlenen komplekslerin FT-IR spektrumlarında COO<sup>-</sup> grubuna ait simetrik asimetrik gerilme titreşimleri arasındaki fark ortalama 230 cm<sup>-1</sup>'dir. Tekdişli olarak davranan karboksilato grubunun simetrik asimetrik gerilme titreşimleri arasındaki farkın yaklaşık 225 cm<sup>-1</sup> olduğu ifade edilmektedir (Szorcsik vd., 2004; Grag vd., 2005). Dolayısıyla sentezlenen ligandların yapısındaki karboksilato gruplarının da kompleks oluşumunda tekdişli olarak davrandığı sonucuna ulaşılmaktadır (Szorcsik vd., 2003; Nakamoto, 1986; Nair ve Joseyphus, 2008).

Bu çalışmada sentezlenen HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup> ve HL<sup>3</sup> ligandlarının yapısında bulunan C-N bağına ait titreşim frekansları sırayla 1485 cm<sup>-1</sup>, 1512 cm<sup>-1</sup> ve 1514 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkmıştır. Kompleks oluşumundan sonra bu bandın frekansında 7-50 cm<sup>-1</sup> aralığında değişen bir artmayla birlikte yüksek frekansa kaydığı görülmektedir. Ligand yapısında bulunan C-N bağının, kompleks oluştuktan sonra titreşim frekansında ki bu değişim, ligandın koordinasyona aminoasit

yapısında bulunan azot atomu üzerinden de girdiğini göstermektedir (Maurya ve Rajput, 2003).

Ligandların yapısında bulunan oksim grubundaki N-O bağına ait titreşim frekansları HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup> ve HL<sup>3</sup> için sırasıyla 1310, 1327 ve 1313 cm<sup>-1</sup>'de görülmüştür. Komplekslerin FT-IR spektrumları incelendiğinde ise bu bandın kompleks oluşumunda etkilendiği görülmüştür. N-O bağına ait bandın gerilme titreşim frekansları komplekslerde 1327-1340 cm<sup>-1</sup> aralığında ortaya çıkmıştır.  $\nu(N-O)$ 'nın komplekslerde ligandlara göre daha yüksek frekansta çıkmış olması, ligandların yapısındaki oksim oksijeninin koordinasyona girdiğini ifade etmektedir.

Ligandların FT-IR spektrumlarında gözlenmeyip ligandlara metal tuzlarının bağlanmasıyla elde edilen komplekslerin spektrumlarında gözlenen 517-566 cm<sup>-1</sup> aralığındaki bandlar M-O bağına ait gerilme titreşimi, 441-486 cm<sup>-1</sup> aralığındaki bandlar ise M-N bağına ait gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Komplekslerin spektrumlarında gözlenen bu bandlar, kompleksleşme reaksiyonunun tamamlandığını göstermektedir. (Gaber vd., 2005; Sarı ve Yüzüak, 2006; Shauib vd., 2006).

Ligandlara ve komplekslere ait titreşim frekans değerleri karşılaştırıldığında, bazı piklerin kaybolması veya oluşması, bazı piklerin ise yüksek veya düşük alana kayması komplekslerin oluştuğunu ve metallerin liganda aminoasit grubunun azotu ve karkoksilato oksijeni ile oksim grubunun oksijeni üzerinden bağlandığını göstermektedir.

### 5.3. UV-Vis Spektrumları

Sentezlenen tüm ligandların ve bunların mononükleer Fe(II) ve Cu(II) komplekslerinin UV-Vis spektrumları DMF içerisinde 1x10<sup>-5</sup> molarlık çözeltileri hazırlanarak alınmıştır. Bileşiklerin UV-Vis spektrumları EK.3'de, bu spektrumlardan gözlenen maksimum absorbanstaki dalga boyları ve elektronik geçişleri de Çizelge 4.3'de verilmiştir.



Sentezlenen ligandların UV-Vis spektrumları incelendiğinde yapılarda bulunan benzen gruplarına ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri 275 nm civarında gözlenmiş ve kompleks oluşumuyla beraber bu bandlarda belirgin bir kayma meydana gelmemiştir. Ancak HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup> ve HL<sup>3</sup> ligandlarının UV-Vis spektrumlarında sırasıyla 295, 289 ve 295 nm'de gözlenen ve yapıdaki imin grubuna ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanan bandlar kompleks oluşumuyla beraber bir miktar daha düşük dalga boyuna kaymıştır. Oksim yapısında bulunan imin grubunun  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişindeki bu kaymanın, imin grubuna komşu oksijenin koordinasyona girmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ligandlardaki  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri sadece HL<sup>1</sup> ve HL<sup>2</sup> için gözlenebilmiştir. HL<sup>2</sup>'nin spektrumunda gözlenen ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişine karşılık gelen 313 nm'deki band, bu ligandın Cu(II) kompleksinde 35 nm'lik bir maviye kayma göstererek 278 nm'de ortaya çıkmıştır ki bu da koordinasyona oksim oksijenin girdiğini desteklemektedir. Sadece (HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>Fe, (HL<sup>3</sup>)<sub>2</sub>Fe ve L<sup>3</sup>Cu(H<sub>2</sub>O) komplekslerinin spektrumlarında sırasıyla 382, 364 ve 370 nm'de gözlenebilen bandlar komplekslerdeki yük aktarım geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Son olarak ligandların spektrumlarında gözlenmeyip sadece komplekslerin spektrumlarında gözlenen 600 ve 700 nm civarında zayıf bandlar kompleks yapısında bulunan metallerdeki  $d \rightarrow d$  geçişlerinden dolayı ortaya çıkmaktadır.

#### 5.4. Termogravimetrik (TG-DTG) Analiz

Sentezlenen ligand ve metal komplekslerden seçilen bazı bileşiklerin termogravimetrik analizleri, oda sıcaklığı ile 1000°C arasında ve azot atmosferi altında gerçekleştirilmiş ve termogravimetrik analiz diyagramları elde edilmiştir. Ligandların ve komplekslerin termogravimetrik analiz diyagramları incelendiğinde farklı basamaklar üzerinden bozunduğu görülmektedir.

HL<sup>1</sup> ligandının termogravimetrik analiz diyagramı incelendiğinde beş basamak üzerinden bozunduğu, ilk basamakta 110-160°C sıcaklık aralığında tahmini %9,50'lik kütle kaybı ile bir sodyum ve bir hidroksi grubunun ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %9,75). İkinci basamak 160-220°C sıcaklık aralığında tahmini %22,35'lik bir kütle kaybı ile bir benzil grubunun

ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı= %22,25). Üçüncü basamakta ise 220-430°C sıcaklık aralığında tahmini %37,30'luk bir kütle kaybı ile bir bifenil grubunun ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı=%37,40). Dördüncü basamakta 430-600°C aralığında bir karboksilat grubunun kaybını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı=%10,70). Son basamakta ise 600-690°C sıcaklık aralığında tahmini %13,50'lik kütle kaybı ile bir karbonil ve bir imin grubunun kaybının gerçekleştiği düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %13,70). Sıcaklığın 1000 °C'a ulaşmasına rağmen bozunmanın devam ettiği görülmektedir.

HL<sup>3</sup> ligandının termal bozunmasının üç basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamak olan 110-200°C sıcaklık aralığında tahmini %4,60'lik bir kütle kaybı ile bir hidroksi grubunun kaybı görülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %4,52). İkinci basamakta 200-290°C sıcaklık aralığında tahmini %87,55'lik bir kütle kaybı ile bir bifenil, bir karbonil, bir sodyum ve bir lösin grubunun ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %87,65). Son basamakta ise 290-1000°C sıcaklık aralığında tahmini %6,80'lik bir kütle kaybı ile bir imin grubunun kaybı olduğu böylelikle yapıda yer alan tüm grupların kaybı tamamlandığı görülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %6,90).

(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>Fe kompleksinin termal olarak bozunmasına ait diyagram incelendiğinde ilk basamakta 10-210°C sıcaklık aralığında tahmini %4,10'lik bir kütle kaybı gerçekleşmiş olup, 2 hidroksi grubunun bu kütle kaybına karşılık geldiği belirlendi (hesaplanan kütle kaybı= %4,05). İkinci basamakta 210-280°C sıcaklık aralığında tahmini %22,10'lik bir kütle kaybı olmuş, bu kaybın kompleksteki iki benzil grubunun uzaklaşmasıyla meydana geldiği düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %22,00). Üçüncü basamakta 280-460°C sıcaklık aralığında tahmini %43,05'luk bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu kayıp ikişer mol bifenil, karbonil, karboksilat ve CN-NH gruplarının ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı= %43,00). Son basamakta ise 460-1000°C sıcaklık aralığında tahmini %6,10'luk bir kütle kaybı gerçekleşmiş olup bu kaybın 2 mol imin grubunun ayrılmasından dolayı meydana geldiği

düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı= %6,25). Gerçekleşen son basamağın ardından kalıntı olarak 1 mol metalik demirin kaldığı görülmektedir.

$L^3Cu(H_2O)$  kompleksinin bozunmasında ilk basamakta 15-205°C sıcaklık aralığında tahmini %4,20'lik kütle kaybı ile bir mol koordinasyon suyunun ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı=%4,15). İkinci basamakta ise 205-270°C sıcaklık aralığında tahmini %30,25'lik kütle kaybı ile bir karboksilat, bir izo-bütil, bir CH-NH gruplarının kaybının gerçekleştiği sonucuna varılmıştır (hesaplanan kütle kaybı=%30,10). Üçüncü basamakta ise 270-1000°C sıcaklık aralığında tahmini %50,75'lik kütle kaybı ile bir karbonil ve bir bifenil grubunun ayrıldığı düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı=%50,90).

### 5.5. Manyetik Duyarlılık

Sentezlenen bütün komplekslerin manyetik duyarlılık değerleri oda sıcaklığında Gouy terazisi kullanılarak ölçülmüş ve Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge 4.1'den görüldüğü üzere elde edilen tüm komplekslerin paramanyetik özellik gösterdikleri bulunmuştur. HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup> ve HL<sup>3</sup> ligandlarının mononükleer Fe(II) komplekslerinin manyetik duyarlılık değerleri hesaplanmış ve sırasıyla 4,98, 4,85 ve 4,77 B.M. olarak bulunmuştur. Hesaplanan bu değerlerin Fe(II) iyonunun yüksek spin d<sup>6</sup> elektron düzenine sahip 4,89 BM değeri ile uyumlu oldukları belirlenmiştir.

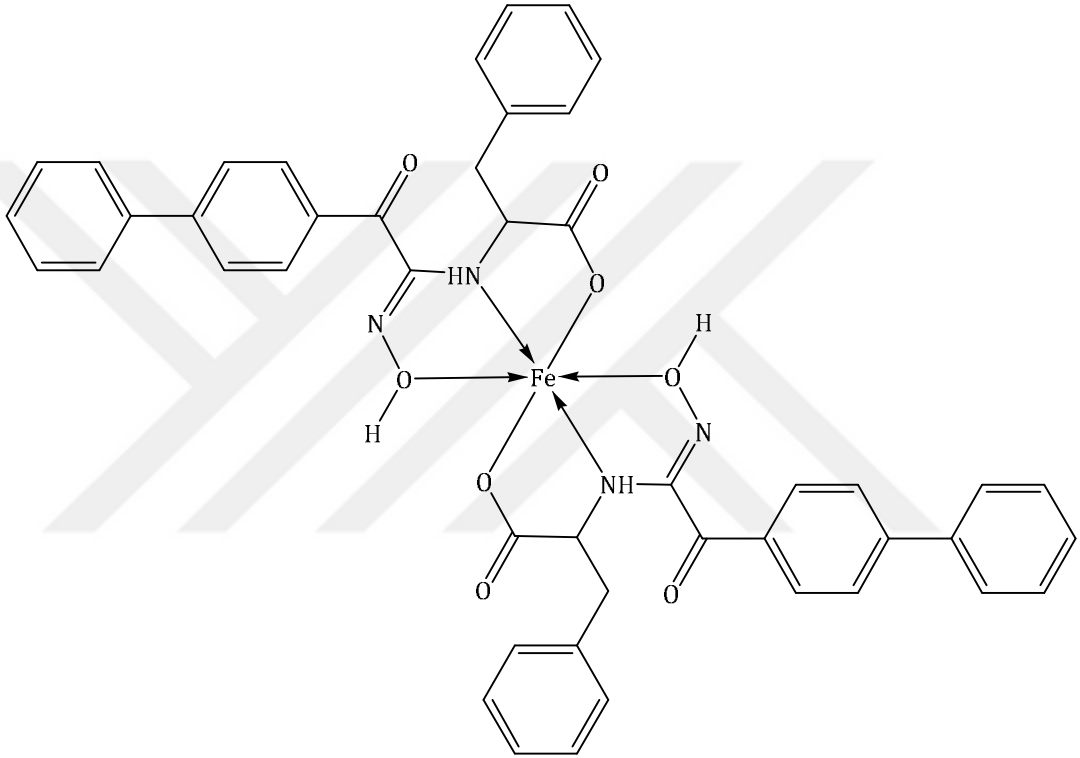
HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup> ve HL<sup>3</sup> ligandlarının mononükleer Cu(II) kompleksleri için hesaplanan manyetik duyarlılık değerleri ise sırasıyla 1,85, 1,68 ve 1,92 B.M. olarak elde edilmiştir. Hesaplanan bu değerlerin d<sup>9</sup> elektron düzenine sahip dörtlü koordinasyon yapısındaki Cu(II) iyonunun tek eşleşmemiş elektronuna karşılık gelen 1,73 BM değeri ile uyumlu oldukları görülmüştür.

### 5.6. Molar İletkenlik

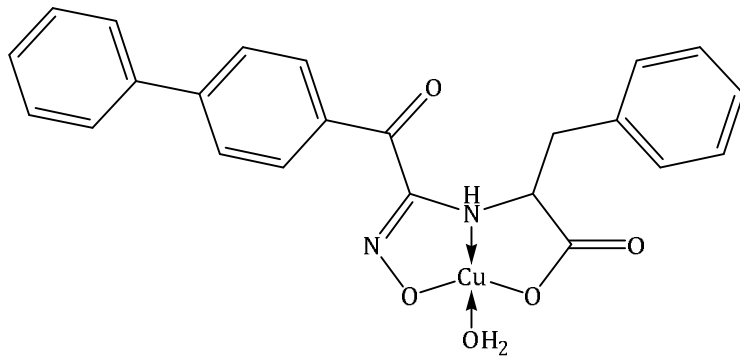
Sentezlenen tüm komplekslerin iletkenlikleri N,N-dimetilformamit çözücüsü içerisinde 1x10<sup>-3</sup> M'lık çözeltileri hazırlanarak oda sıcaklığında ölçülmüş ve elde edilen değerler Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere elde edilen komplekslerin iletkenlik değerlerinin 4,9-14,7 [ $\Lambda_M S(\Omega^{-1}cm^2mol^{-1})$ ]

arasında değiştiği gözlenmiştir. Ölçülen bu değerlerden komplekslerin elektrolit olmadıkları yani yapılarında iyonik tür bulunmadıkları belirlenmiştir (Geary, 1971; Kandil vd., 2002).

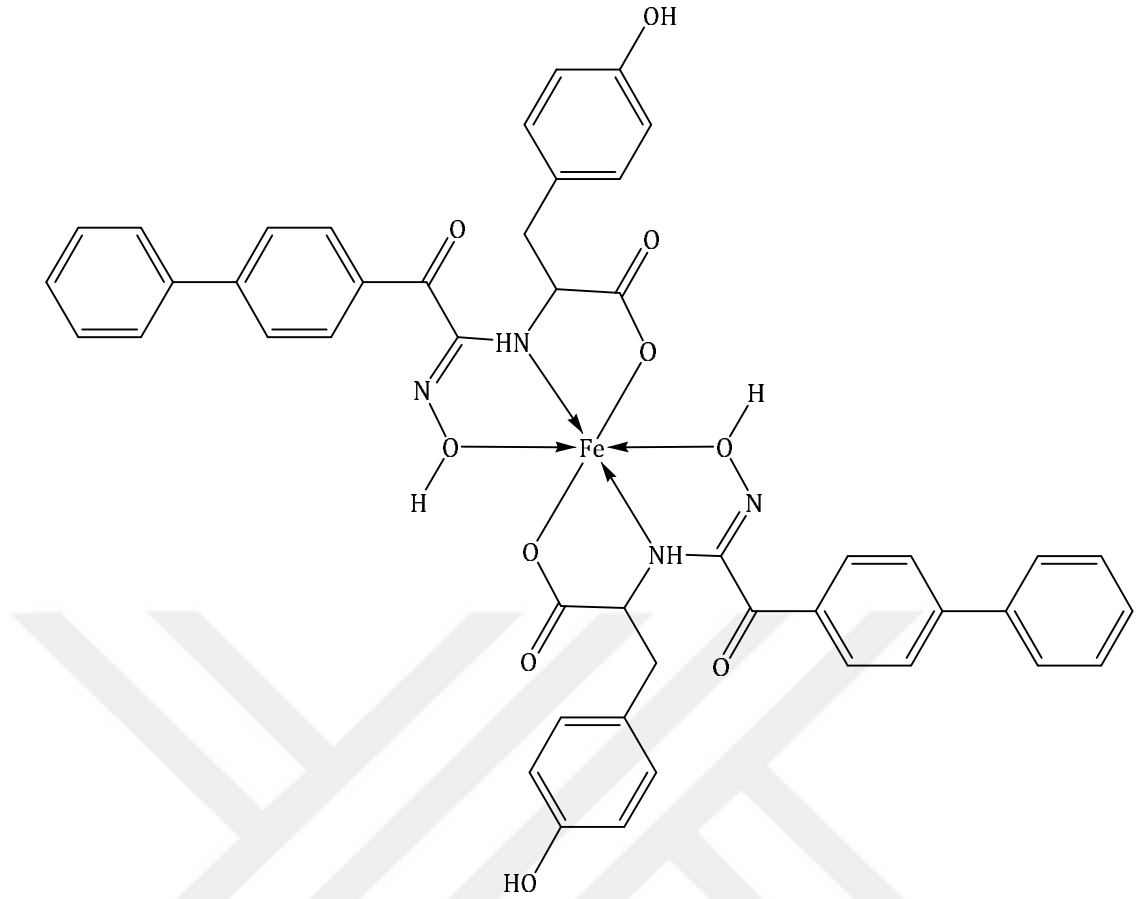
Uygulanan tüm yöntemlerden yola çıkararak sonuçlar değerlendirildi. Sonuç olarak elde edilen liganların Fe(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapıları aşağıda verilmiştir.



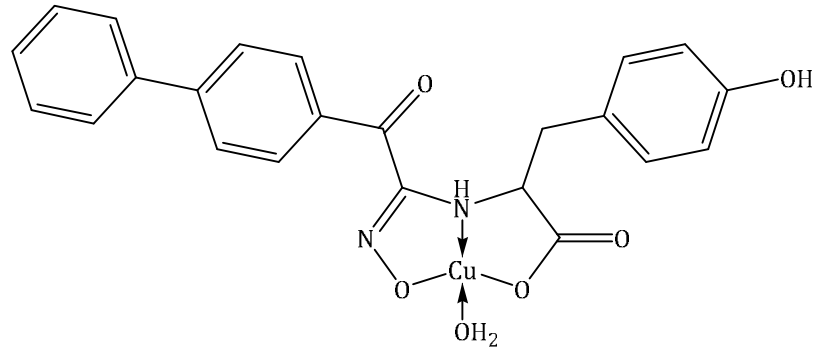
şekil 5.1. HL<sup>1</sup> liganının Fe(II) kompleksinin yapısı



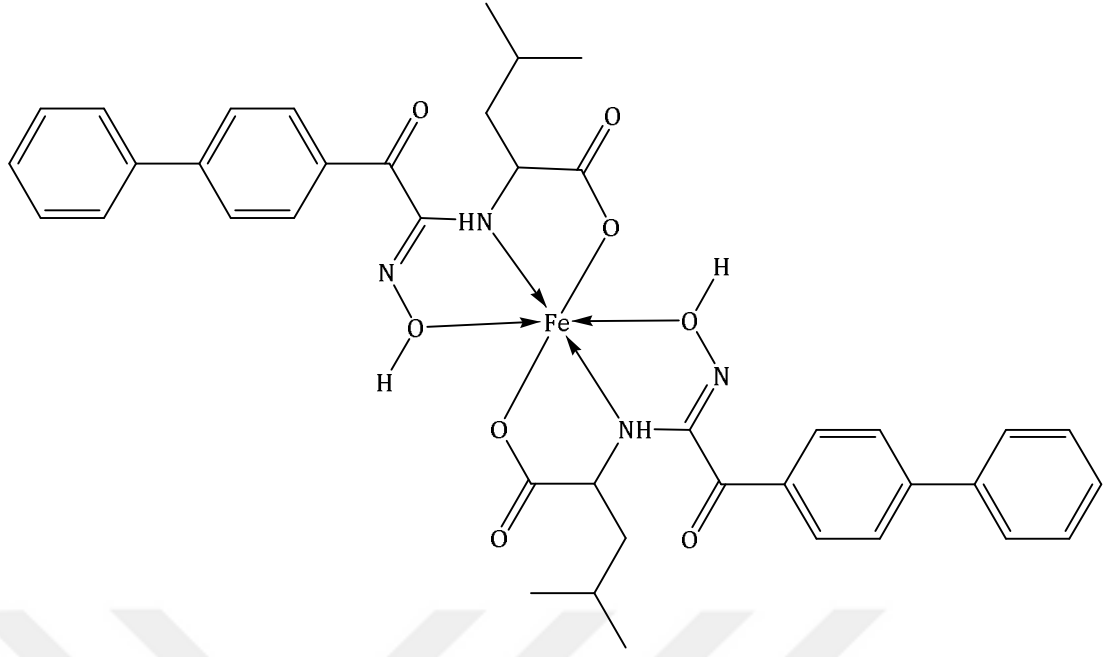
şekil 5.2. HL<sup>1</sup> liganının Cu(II) kompleksinin yapısı



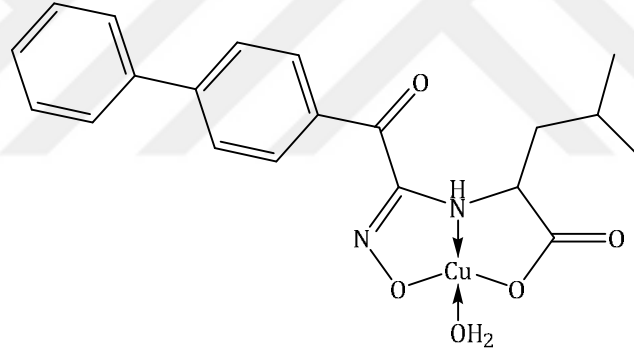
Şekil 5.3. HL<sup>2</sup> ligandının Fe(II) kompleksinin yapısı



Şekil 5.4. HL<sup>2</sup> ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı



Şekil 5.5. HL<sup>3</sup> ligandının Fe(II) kompleksinin yapısı



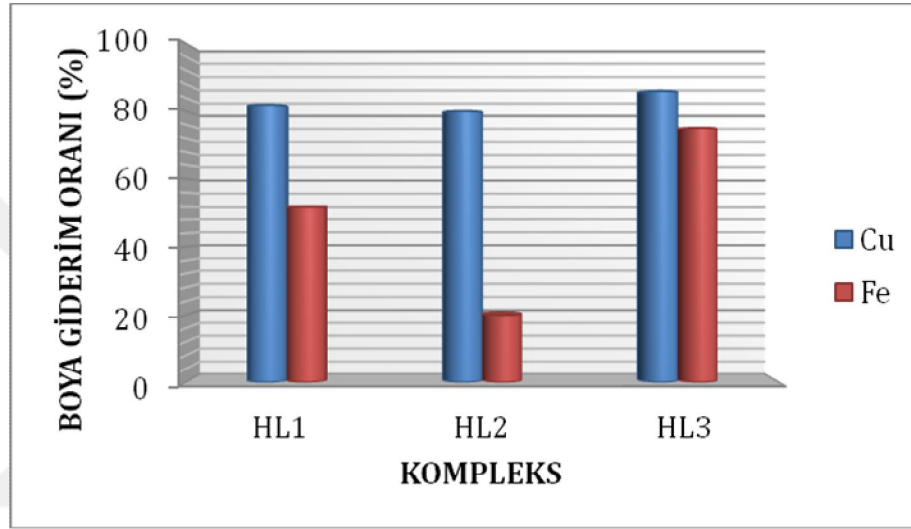
Şekil 5.6. HL<sup>3</sup> ligandının Cu(II) kompleksinin yapısı

### 5.7. Boya Renk Giderim Çalışmaları

Bu çalışmada elde edilen üç farklı ligandın mononükleer Fe(II) ve Cu(II) komplekslerinin boya renk giderim çalışmaları boya olarak metilen mavisi kullanılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca boya renk gideriminin zamana, sıcaklığa ve pH'a olan bağlılığı ve bu parametrelerle olan değişimi de incelenmiştir. Öncelikle sentezlenen tüm komplekslerin boya renk giderim potansiyellerini birbirleriyle karşılaştırabilmek amacıyla her bir kompleksten eşit mol sayısında alınmış ve yine eşit hacimde hidrojen peroksit içeren sulu

metilen mavisi çözeltileriyle etkileştirilmiştir. Her bir karışımın 662 nm'deki başlangıç ( $A_0$ ) ve 1 saat sonraki absorbans değerleri ( $A_t$ ) spektrofotometre kullanılarak alınmış ve her bir kompleksin boya renk giderim yüzdeleri aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplanmıştır. Komplekslerin 1 saat sonundaki boya renk giderim yüzdeleri Şekil 5.7'de verilmiştir.

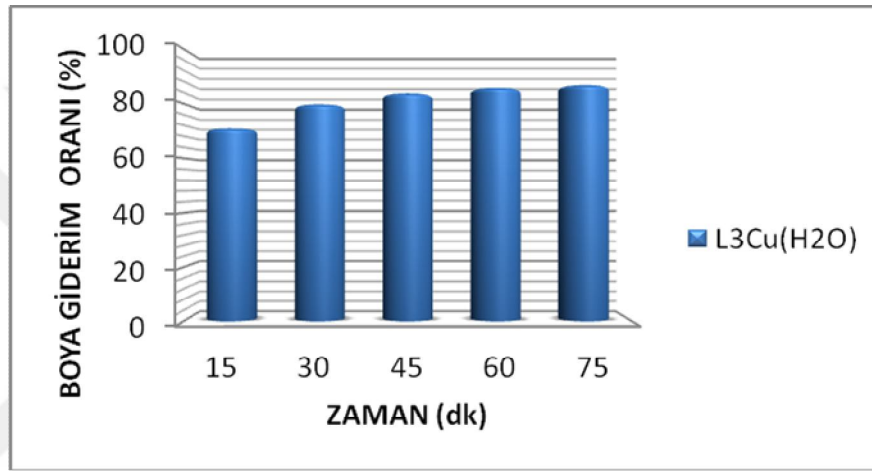
$$\text{Boya Renk Giderimi \%} = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100$$



Şekil 5.7. Komplekslerin boya giderim değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.7'den görüldüğü üzere Cu(II) içeren metal kompleksler Fe(II) içerenlere göre metilen mavisi içeren çözeltinin renk giderimini daha yüksek oranda sağlamışlardır. Bu duruma kompleksteki Cu(II) iyonunun Fe(II) iyonuna göre daha uygun redoks potansiyelinin sebep olduğu düşünülmektedir. Ayrıca lösin aminoasiti kullanılarak elde edilen liganda ait metal komplekslerinin boya renk giderim değerleri, fenilalanin ve tirozin içeren ligandların metal komplekslerine göre daha yüksektir. Fenilalanin ve tirozin aminoasitlerinin yapısında aromatik grup bulunduğu düşünülecek olursa alifatik bir yapıda bulunan lösinin bağlı olduğu kompleksler daha iyi katalitik aktivite göstermişlerdir. Bu duruma lösinin diğer aminoasitlere göre daha düşük sterik engelli bir molekül olması ve rezonans etkiye sahip olmamasının sebep olduğu düşünülmektedir. Bu sebeple zaman, sıcaklık ve pH çalışmaları, kompleksler arasında en yüksek katalitik aktiviteye sahip olan  $L^3Cu(H_2O)$  kompleksi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

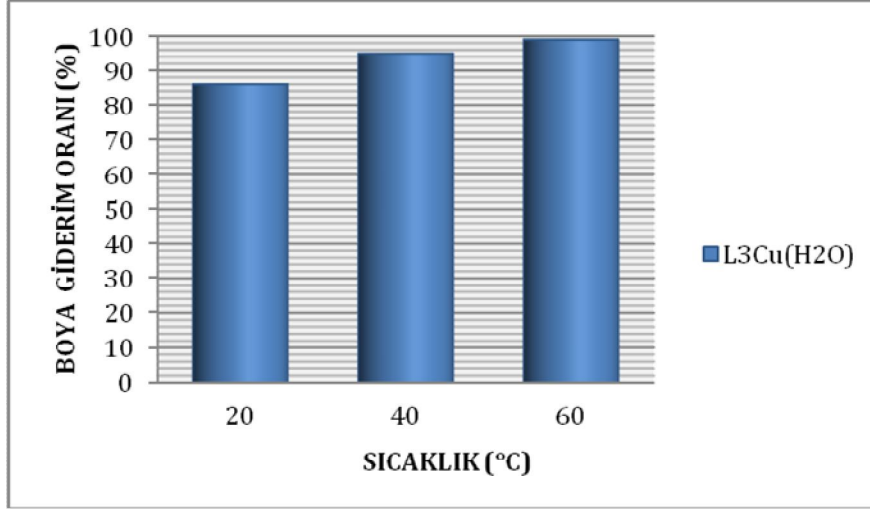
Komplekslerin boya renk giderim değerlerinin zamana bağılılığı  $L^3Cu(H_2O)$  kompleksi kullanılarak 15'er dakikalık periyotla incelenmiş ve sonuçlardan elde edilen grafik Şekil 5.8'de verilmiştir.  $20^\circ C$ 'de yapılan çalışmada ilk 15 dakika sonunda boyanın renk gideriminin %71 gibi önemli bir oranda  $L^3Cu(H_2O)$  kompleksi tarafından sağlandığı tespit edilmiştir. 1 saatlik süre sonunda ise boyanın renginin %86 oranında kaybolduğu bu süreden sonra ise boya renk giderim değerinde önemli bir değişikliğin olmadığı gözlenmiştir. Bu sebeple sıcaklık ve pH çalışmaları için 60 dakikalık sürenin yeterli olacağı kanaatine varılmıştır.



Şekil 5.8.  $L^3Cu(H_2O)$  kompleksin  $20^\circ C$ 'deki boya renk gideriminin zamanla değişimi

Sıcaklığın boya renk giderim üzerinde önemli bir etkiye sahip olabileceği düşünüldüğünden  $L^3Cu(H_2O)$  kompleksinin farklı sıcaklıklardaki boya renk giderim değerleri de incelenmiştir. Bu amaçla eşdeğer miktarda  $L^3Cu(H_2O)$  kompleks, hidrojen peroksit ve metilen mavisi kullanılmak suretiyle  $20$ ,  $40$  ve  $60^\circ C$ 'de üç farklı çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucu elde edilen boya renk giderim oranları Şekil 5.9'da verilmiştir.

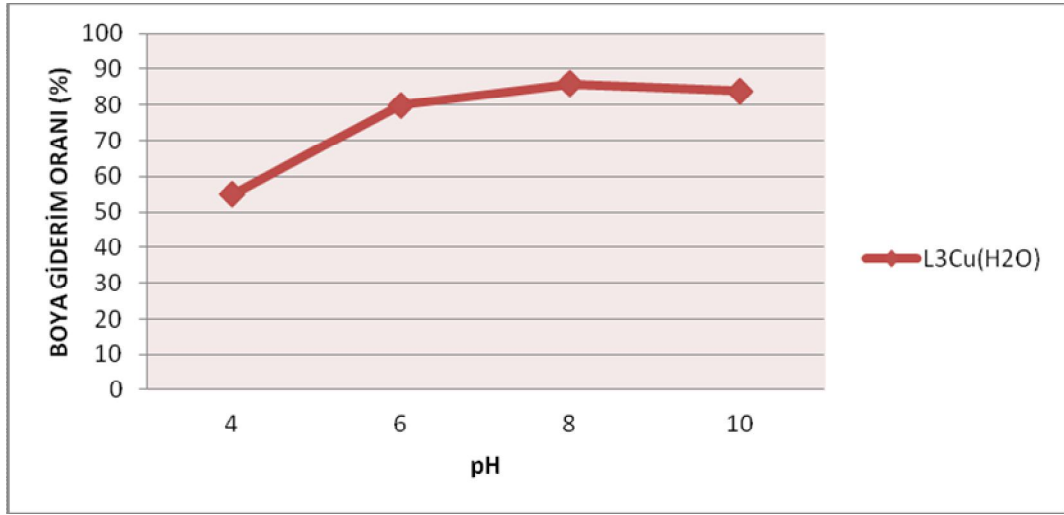




Şekil 5.9.  $L^3Cu(H_2O)$  kompleksin farklı sıcaklıklardaki boya renk gideriminin zamanla değişimi (süre: 1 saat)

Şekil 5.9'den görüldüğü üzere sıcaklığın artması ile boya renk giderimi değerlerinde anlamlı bir artış gözlenmiştir. Kompleksin  $60^\circ C$ 'de gerçekleştirilen ve 1 saat sonunda hesaplanan boya renk giderim oranının %99 olduğu belirlendiğinden daha yüksek sıcaklıklarda deneme yapmaya ihtiyaç duyulmamıştır. Sıcaklık artışıyla beraber moleküllerin kinetik enerjisinde artışın olması, taneciklerin etkileştiğini ve birim zamandaki çarpışma sayısını artırdığından, kompleksin boya renk gideriminin sıcaklıkla artmasının bu sebeplerden dolayı gerçekleştiği söylenebilir.

Seçilen kompleksin katalitik olarak kullanıldığı boya renk giderimi reaksiyonuna pH'ın etkisini araştırarak optimum pH'ı bulmak amacıyla eşdeğer miktarda  $L^3Cu(H_2O)$  kompleksi, hidrojen peroksit ve metilen mavisi kullanılarak dört farklı set hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımların pH'ı 0,1 M HCl veya 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılarak sırasıyla 4, 6, 8 ve 10'a ayarlanmış ve 60 dakika sonunda kompleksin her bir karışımdaki boya renk giderim oranları belirlenmiştir. Oda sıcaklığında yapılan pH denemeleri sonucunda en yüksek boya renk gideriminin pH=8'de % 86 ile gerçekleştiği tespit edilmiştir. (Şekil 5.10.) pH=10 da ise pH=8'e göre çok anlamlı bir değişiklik sergilenmediği ancak genel olarak bazik ortamdaki boya renk gideriminin asidik ortama göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.10.  $L^3Cu(H_2O)$  kompleksin farklı pH'lardaki sıcaklıklardaki boya renk gideriminin zamanla değişimi (süre: 1 saat)

Sonuç olarak bu tez çalışmasında literatürde kaydına rastlanmayan üç yeni ligand ve bu ligandların mononükleer Fe(II) ve Cu(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Ligandların ve komplekslerin elemental analiz ve ICP-OES analizleri yapılmış olup bulunan değerlerin, hesaplanan değerlerle uyum içinde olduğu görülmüştür. Kompleksler için yapılan elemental analiz ve metal miktarı analizleri incelendiğinde, metal:ligand oranının mononükleer Fe(II) komplekslerinde 1:2, mononükleer Cu(II) komplekslerinde ise 1:1 olduğu bulunmuştur. Yapılan stokiyometrik ve spektroskopik çalışmalar sonucunda metal atomunun liganda oksim oksijeninden ve aminoasitin yapısındaki anyonik olarak bulunan karboksilat oksijeninden ve aminoasitlerin azot atomundan bağlandığı anlaşılmıştır. Termogravimetrik analizlerin de yardımıyla sentezlenen Fe(II) komplekslerinde koordinasyon suyunun bulunmadığı ancak Cu(II) komplekslerin yapılarında birer mol koordinasyon suyunun yer aldığı belirlenmiştir.

Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin karakterizasyonlarının ardından her bir kompleksin sulu ortamdan, katyonik bir boyarmadde olan metilen mavisini uzaklaştırma potansiyelleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalara göre sentezlenen Cu(II) komplekslerinin Fe(II) içeren komplekslere nazaran sulu ortamdan daha iyi boya uzaklaştırdığı belirlenmiştir. Boya renk giderim

çalışmalarında en aktif madde olarak bulunan  $L^3Cu(H_2O)$  kompleksinin ise en iyi aktiviteyi pH=8'de, 60°C'de 1 saatte gösterdiği tespit edilmiştir.



## 6. KAYNAKLAR

- Alomar, K., Gaumet, V., Allain, M., Richomme, P., Bouet, G., 2012. Complexes of thiophene-2,3-dicarboxaldehyde bis(oxime) (2,3BTCOH<sub>2</sub>) with nickel(II) and copper(II): Synthesis, characterization, crystal structure of 2,3BTCOH<sub>2</sub>. Rearrangement reaction with nickel(II) bromide. *Inorganica Chimica Acta*, 39, 433–439.
- Avram, M., and Mateescu, GhD., 1972. Gh., *Infrared spectroscopy*, N.Y., WileyInterscience, New York.
- Bahorsky, M., 1998. "Emerging Technologies for Color Removal." Color Reduction and Removal Seminar, Environmental Resource Management (ERM), Charlotte, North Carolina, North Carolina Division of Pollution Prevention and Environmental Assistance.
- Bandyopadhyay, N., Zhu, M., Lu, L., Mitra, D., Das, M., Das, P., Samanta, A., Naskar, J.P., 2015. Synthesis, structure, spectral characterization, electrochemistry and evaluation of antibacterial potentiality of a novel oxime-based palladium(II) compound. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 89, 59-66.
- Bandyopadhyay, N., Pradhan, A.B., Das, S., Lu, L., Zhub, M., Chowdhury, S., Naskar, J.P., 2016. Synthesis, structure, DFT calculations, electrochemistry, fluorescence, DNA binding and molecular docking aspects of a novel oxime base ligand and its palladium(II) complex. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, 160, 336–346.
- Basolo, F., 1998. XXXIII. International Conference on Coordination Chemistry, 19.
- Başer, İ. ve İnanıcı, Y., 1990. Marmara Üniversitesi Yayın No: 482. Teknik Eğitim Fakültesi Yayın No: 2.
- Bekaroğlu Ö., 1972. *Koordinasyon Kimyası*, 1st ed., İstanbul Yayın Evleri, İstanbul, 59-256.
- Bekaroğlu Ö., Sarısan S., Koray A.R., Ziegler, M.L, 1978. Molekul and kristall struktur von Bis (diaminoglyoximato) - kobalt(II) diaminoglyoxime. *Zeitschrift für Naturforschung*, 32b, 387-392.
- Bischoff, A.C., and Nastvogel, O., 1980. Diphenly  $\alpha,\gamma$ - and  $\alpha,\beta$ - diacipiperazin, *Dtsch. Chem. Ges.*, 23, 2027-37 p.
- Bishop, D.F., 1968. Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewaters, *Ind. Eng. Chem., Process Design & Development*, 7, 1110-1170.

- Chakravorty A., 1974. Structural chemistry of transition metal complexes of oximes, *Coordination Chemistry Reviews*, 13, 1-46.
- Chaudhuri, P. *Proc. Indian. Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 1999, 111, 397.
- Constantinos, J. M., Stamatatos, T. C., Perlepes, S.P., 2005. The coordination chemistry of pyridyl oximes., *Polyhedron*, 25, 134–194.
- Coropceanu, E.B., Croitor, L., Fonari, M.S., 2012. Mononuclear Cd(II) and Zn(II) complexes with the 1,2-cyclohexanedionedioxime ligand: Preparation and structural characterization. *Polyhedron*, 38, 68–74.
- Dash, S.P., Pasayat, S., Saswati, Dash, H.R., Butcher, R.J., Dinda, R., 2011. Oxovanadium(V) complexes incorporating tridentate aroylhydrazonoximes: Synthesis, characterizations and antibacterial activity. *Polyhedron*, 31, 524–529.
- Dong, W.K., Li, G., Wang, Z.K., Dong, X.Y., 2014. A novel trinuclear cobalt(II) complex derived from an asymmetric Salamo-type N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bisoxime chelate ligand: Synthesis, structure and optical properties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 340–347.
- Dede, B., Karipcin, F., Cengiz, M., 2009. Novel Homo- and Hetero-Nuclear Copper(II) Complexes of Tetradentate Schiff Bases: Synthesis, Characterization, Solvent-Extraction And Catalase-Like Activity Studies, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1148–1156.
- Dede, B., Karakaya, C., Cıcek, E., 2015. Novel Metal(II) Complexes with Bidentate Schiff Base Ligand: Synthesis, Spectroscopic Properties and Dye Decolorization Functions. *ACTA PHYSICA POLONICA A. Proceedings of the 50th Zakopane School of Physics, Zakopane, Poland, May 18–23.*
- Deveci, M. A., İrez, G., 1995. The Aliphatic Bis(Aminoglyoximes) Preparation of Their Geometric Isomers and Structural Investigation of Their Ni(II), Co(II) And Cu(II) Complexes. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 25 (8), 1295–1307.
- Demetgül C., 2008. Katı desteğe tutturulmuş oksim bileşiklerinin ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu , Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Donga, Y., Hana, Z., Dong, S., Wua, J., Dinga, Z., 2011. Enhanced catalytic activity of Fe bimetallic modified PAN fiber complexes prepared with different assisted metal ions for degradation of organic dye. *Catalysis Today*, 175, 299– 309.
- Fessenden, R.J. and Fessenden. J.S., 1993. *Organik Kimya Çözümleri. Çev.Ed. Tahsin Uyar, Güneş Kitabevi, Ankara, 230s.*

- Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., Logue, M.W., 2001. Organik Kimya. Güneş Kitabevi, 1170. Ankara.
- Field, J.A., Stams, A.J.M., Kato, M., and Schraa, G., 1995. "Enhanced Biodegradation of Aromatic Pollutants in Cocultures of Anaerobic and Aerobic Bacterial Consortia." *Antonie Van Leeuwenhoek International Journal of General and Molecular Microbiology*, 67(1), 47-77.
- Flaherty, J.R. and Huang, C.P., 1993. Batch and continuous flow applications of fenton's reagent and fenton-like chemistry for the treatment of refractory textile wastewaters, *Proceeding of the Second International Symposium Chemical Oxidation*, 3, 112-114.
- Gaber, M., Ayad, M.M., El-Sayed, Y.S.Y., 2005. Synthesis, Spectral and Thermal Studies of Co(II), Ni(II) and Cu(II) Complexes 1-(4,6-Dimethyl-Pyrimidin-2 Ylazo)-Naphthalen-2-0l. *Spectrochim. Acta Part A*, 62, 694-702.
- Gao, M., Zhang, D., Li, W., Chang, J., Lin, O., Xu, D., Ma. H., 2016. Degradation of methylene blue in a heterogeneous Fenton reaction catalyzed by chitosan crosslinked ferrous complex. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 67, 355-361.
- Geary. W.J., 1971. The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterization of Coordination Compounds. *Coord. Chem. Rev.*, 1(1), 81-122.
- Gül, A., Bekaroğlu Ö., 1983. Synthesis of N,N'-bis(4'- Benzo(15-crown-5) Diaminoglyoxime and its complexes with copper(II), nickel(II), cobalt(II), palladium(II) and uranyl(VI), *J. of The Chem. Soc., Dalton Trans*, 2537.
- Gök, Y., 1981. "Yeni A-Dioksim Sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi", Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Göde, F., and Pehlivan, E., 2006. Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature. *Journal of hazardous materials*, 136(2), 330-337.
- Gnichtel, H and Möller, B., 1981. Synthese and reaktionen von 2-[ $\alpha$ -(E)-(hydroxyimino)benzyl]3-imidazolin-3-oxiden., *Chem. Ber.*, 3170-75 p.
- Grag, B.S., Kumar, D.N., Sarbhai, M., 2005. *Spectrochim. Acta A* 61,141.
- Hazel, B.G., 1995. "Industry evaluation of colour reduction and removal - the DEMOS project," (Peter Cooper, ed.), Chapter 5, *Society of Dyers and Colourists*, pp. 59-72.

- Irez. G. and Bekaroğlu, Ö., 1983. The synthesis and complex formation of some new substituted amino and diaminoglyoximes., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 13, 781-97 p.
- Irez. G., and Mercimek. B., 1995. "The Synthesis and Ni (II), Co (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) AND Hg (II) Complexes of bis ( $\delta$  2-2-Pyrimidinyl)-6, 6'-Dioxime Dihydrochloride." *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 25.3, 337-347.
- Jayswal, A.S., 2007. Treatment of waste water containing dyes, organic and metal pollutants by sorption / ion exchange methods using inorganic materials" Faculty of Technology & Engineering, The Maharaja Sayajirao University of Baroda, 106-113, India.
- Jiang, C., 1997. Color and organic pollutant removal from textile dye wastewaters, The Graduate School University of Kentucky, 23-24.
- Kandil, S.S., Ali, G.Y., El-Dissouky, A., 2002. Cobalt(II, III) and Copper(II) Complexes of 3-(2-Furylidene)hydrazino-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine. *Transition Met. Chem.*, 27, 398-406.
- Kang, Y.W., Hwang, K.Y., 2000. Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process, *Water research*, 34(10), 2786-2790.
- Karatas, İ., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H.İ. and Bedük, A.D., 1991. The Synthesis of some New Bis(1,2-dioximes) and Their Polymeric Metal Complexes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 21, 1031.
- Karipcin, F., 2001. Bis(fenilglioksim)metan Türevleri ve Metal Komplekslerin Sentezi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Karipcin, F., Arabalı, F., 2006. Synthesis and Characterization of New Ketooximes and Their Complexes. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 51(9), 1467-1472.
- Kaya, Y., Içsel, C., Yılmaz, V.T, Buyukgungor, O., 2014. A combined experimental and theoretical investigation of a new imineoxime and its palladium(II) and platinum(II) complexes: Synthesis, structural characterization and spectroscopic properties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 93-101.
- Keeney, M.E, Asare, K.O., 1984. Transition Metal Hydroxyoxime Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 59, 141.
- Kocaer, F.O., Alkan, U., 2002. Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7(1), 47-55.

- Koçak, M., and Bekaroğlu, Ö., 1984. Synthesis of ethane-1,2- bis(thioglyoxime) and its complexes with Nickel(II), Cobalt(III), Copper(II), Cadmium(II) and Uranyl(VI). *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 14, 689-701.
- Konidaris, K.F., Bekiari, V., Katsoulakou, E., Raptopoulou, C.P., Psycharis, V., Perlepes, S.P., Stamatatos, T.C., Manessi-Zoupa, E., 2011. Initial employment of pyridine-2 amidoxime in zinc(II) chemistry: Synthetic, structural and spectroscopic studies of mononuclear and dinuclear complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 376, 470–478.
- Kukushkin, V.Y., Pombeiro, J.L., 1999. Oxime and oximate metal complexes: unconventional synthesis and reactivity . *Coordination Chemistry Reviews*. 181, 147-175.
- Kuo, W.G., 1992. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent, *Water research*, 26, 881-886.
- Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, G., Şeker, R. ve Özcan, E., 1998. "Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi", 1. Baskı, Konya.
- Kurtoğlu, M., 1999. Noniyonik Grup İçeren Yeni Oksim Bileşiklerinin ve Bu Bileşiklerin Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana
- Kurtoğlu, M., Serin S., 2006. Oksimler; sentezi, reaksiyonları ve metal kompleksleri, *KSU Fen Ve Mühendislik Dergisi*, 9(2), 25-32.
- Külünk, A., 2000. Tekstil endüstrisinde asit boyarmaddelerden kaynaklanan rengin Fenton prosesi ile giderilmesi, Yüksek Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Levin, N., Hartung, W.H., 1942. Amino Alcohols. Arylglyoxylohydroxamyl Chlorides., *J. Org. Chem.* 7, 408.
- Li, Y., Qin, Y., Wang, Y., Liu, W., Li, Y., 2016. A  $\{Co^{II}_9Co^{III}_3\}$  dodecanuclear cluster based on o-vanillin oxime: Synthesis, structures and properties. *Polyhedron*, 111, 156-160.
- Macit, M., 1996. Bazı yeni süstitüe glioksim bileşikleri ve komplekslerinin sentezi ve n-(2,6-dimetilfenil)aminoglioksim ile nikel ve bakırın spektrofotometrik tayini., Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 92 s.
- Maurya, R. C., and Rajput, S., 2003. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 33, 1877.
- Migrdichian, V., 1957. *Organic Synthesis, Open-Chain Saturated Compounds.* Reinhold Pub., Corp. New York.



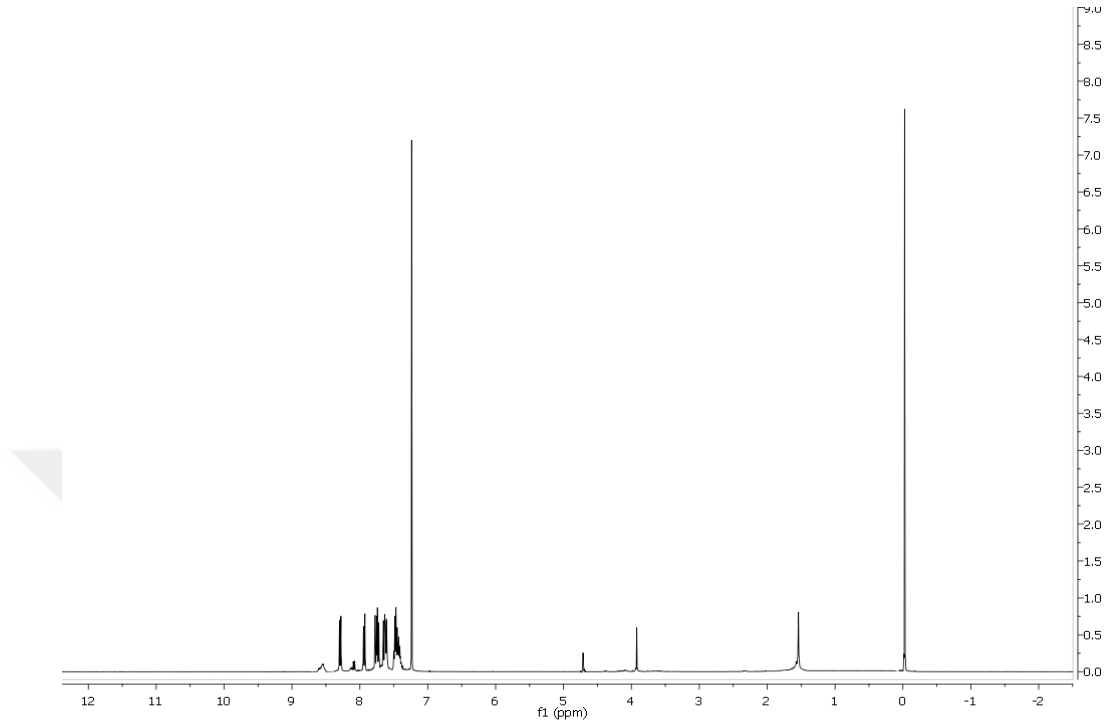
- Milios, C.J., et al. / *Polyhedron* 25 (2006) 134–194.
- Moussavi, G.M., Mahmoudi, M., 2009. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals, *J. Chem. Eng.* 152, 1–7.
- Murray, C.A., Parsons, S.A., 2004. Advanced oxidation processes: flowsheet options for bulk natural organic matter removal. *Water Sci Technol* 4(4): 113-119.
- Nair, M.S., Joseyphus, R.S., 2008. Synthesis and characterization of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of tridentate Schiff base derived from vanillin and dL- $\alpha$ -aminobutyric acid. *Spectrochimica Acta Part A* 70, 749–753.
- Nakamoto, K., 1986. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York.
- Nandy, M., Banerjee, S., Rizzoli, C., Zangrando, E., Nonat, A., Charbonniere, L.J., Mitra, S., 2013. Syntheses, structural diversity and photo-physical properties of copper(I) and silver(I) coordination polymers based on the pyridine-4-amidoxime ligand. *Polyhedron*, 65, 252–261.
- Ozcan, E., 1985. Yeni vic-dioksim türevlerinin sentezi ve bunların Ni(II), Cu(II), Co(II), Pd(II) klorür tuzları ile verdikleri komplekslerin incelenmesi, Doktora.
- Parsons SA., Williams M., 2004. Introduction. In: Parsons SA (Ed.), *Advanced Oxidation Process for Water and Wastewater Treatment*. London: IWA Publishing, pp. 1-6.
- Pedersen, S.B., and Larsen, E., 1973. anti-amphi and cis-trans isomerisms in Some Bis(dioximato) nickel(II) Complexes. *Acta Chemica Scandinavica* 27, 3291-3301.
- Rai, H.S., Bhattacharyya, M.S., Singh, J., Bansal, T.K., Vats, P., and Banerjee, U.C., 2005. "Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: A review of emerging techniques with reference to biological treatment." *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*, 35(3), 219-238.
- Salem, N.M.H., Sayed, L.E., Haase, W., Iskander, M.F., 2015. Metal complexes derived from hydrazoneoxime ligands: V. Spectral and structural studies on diacetylmonoxime n-alkanoylhydrazones and their nickel(II) and copper(II) complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 134, 257–266.
- Sarı, N., Yüzüak, N., 2006. Synthesis And Characterization of Novel Polymeric Schiff Bases and Their Complexes. *J. Inorg. and Organomet. Poly. and Mat.* 16(3), 259-269.

- Schmidt, R., 1984. Fhb-Berichte, II. 1, 13 p.
- Seventekin, N., 1988. "Boyar Madde Kimyasına Giriş", Bornova-İzmir.
- Sevimli, M.F., 2000. Tekstil endüstrisi atıksularından ozonlama ile renk giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğine etkisi, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Shauib, N.M., Elassar, A.Z.A., El-Dissouky, A., 2006. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Copper(II) Complexes With The Polydentate Chelating Ligand 4,4' [1,4-Phenylenedi(Nitrilo)Dipente-2-One]. Spectrochim. Acta Part A, 63, 714-722.
- Singh R.B., Garg B.S., Singh R.P., 1978. Oximes as spectrometric reagents A Review, Tetrahedron, 25, 425-444.
- Siddique, M., Farooq, R., Price, G.J., 2014. Synergistic effects of combining ultrasound with the Fenton process in the degradation of Reactive Blue 19. Ultrasonics Sonochemistry. ScienceDirect, 21, 1206-1212.
- Smith, P.A.S., 1966. The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds. Benjamin, Newyork.
- Solomons, T.W.G. ve Fryhle, C.B., 2002. Organik Kimya, Literatür Yayıncılık Dağıtım, 1350, İstanbul.
- Spetch, O., Wurdack, I. and Wabner, D., 1996. Fenton's reagent in derab wasserreinigung, Entsorga-Magazin Entsorgungswirtschaft, Technische Universität München 11/96.
- Steensen, M., 1997. Chemical oxidation for the treatment of leachate-process comparison and results from full-scale plants. Water Science and Technology, 35(4), 249-256.
- Stern, S. R., Szpyrkowicz, L., and Rodighiero, I., 2003. "Anaerobic treatment of textile dyeing wastewater." Water Sci. Technol, 47(10), 55-59.
- Sutradhar, M., Barman, T.R., Ghosh, S., Drew, M., 2013. Synthesis and characterization of mixed-ligand complexes using a precursor mononuclear oxidovanadium(V) complex derived from a tridentate salicylhydrazone oxime ligand. Journal of Molecular Structure, 103, 276-282.
- Szorcsik, A., Nagy, L., Pellerito, L., Yamaguchi, T., Yoshida, K., 2003. Radioanal. Nucl. Chem. 256, 3.
- Szorcsik, A., Nagy, L., Sletten, J., Szalontai, G., Kamu, E., Fiore, T., Pellerito, L., Kalman, E., 2004. J. Organomet. Chem. 689, 1145.

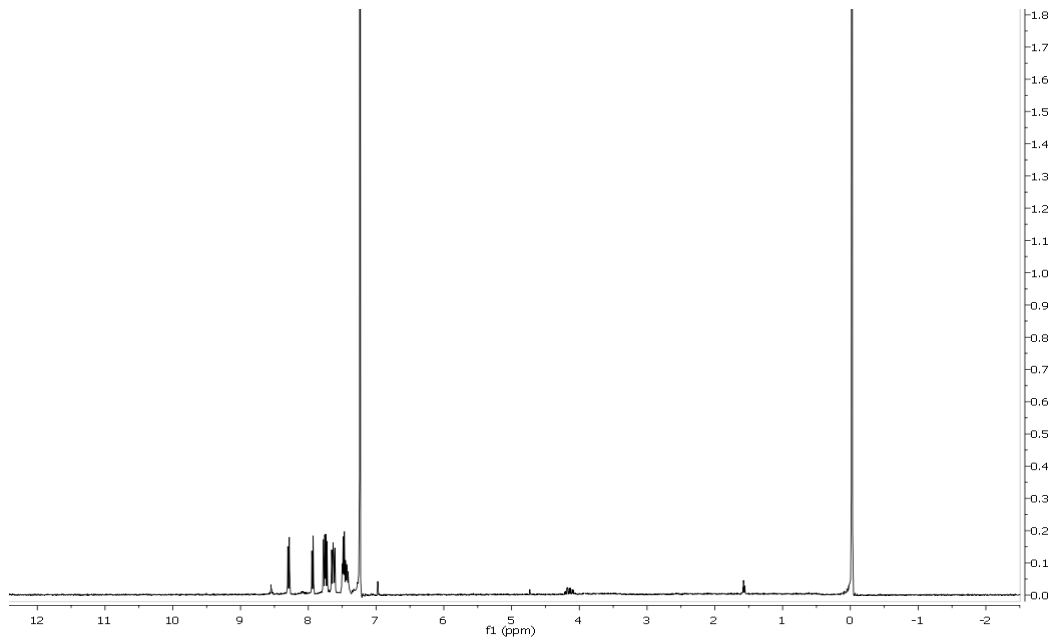
- Tünay, O., Germirli, F., and Orhon, D., 1990. An overview of the textile industry in Turkey–pollution profiles and treatability characteristics. *Water Science and Technology*, 22(9), 265-274.
- Tünay, O., Kabdasli, I., Eremektar, G., and Orhon, D., 1996. "Color removal from textile wastewaters," *Water Science and Technology*, 34, No.1, pp. 9-16.
- Uçan, S.Y., 2002. İminooksimli Schiff Bazlarının Sentezi ve Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi. Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 62s, Niğde.
- Yıldız Z.S., 1991. Yeni metal şelat bileşikleri sentezi ve yapıların aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y., Changhai, H., 1987. XXV. International Conference on Coordination Chemistry, 663.
- Walterick, Jr., Gerald C., 1988. "Composition for reducing color contamination of influent water", U.S. Patent 4,765,923.
- Wegermann, C. A., Strapasson, P., Romanowski, S. M., Bortoluzzi, A., Ribeiro, R. R., Nunes, F. S., and Drechsel, S. M., 2013. Synthesis, characterization and catalytic activity toward dye decolorization by manganese (II) mononuclear complexes. *Applied Catalysis A: General*, 454, 11-20.
- Westerhoff, P., Aiken, G., Amy, G., and Debroux, J., 1999. Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals. *Water Research*, 33(10), 2265-2276.
- Xu, H., Li, M., Wang, H., Miao, J., Zou, L., 2012. Fenton Reagent Oxidation and Decolorizing Reaction Kinetics of Reactive Red SBE. *International Conference on Future Energy, Environment, and Materials. Energy Procedia*, 16, 58 – 64.

## EKLER

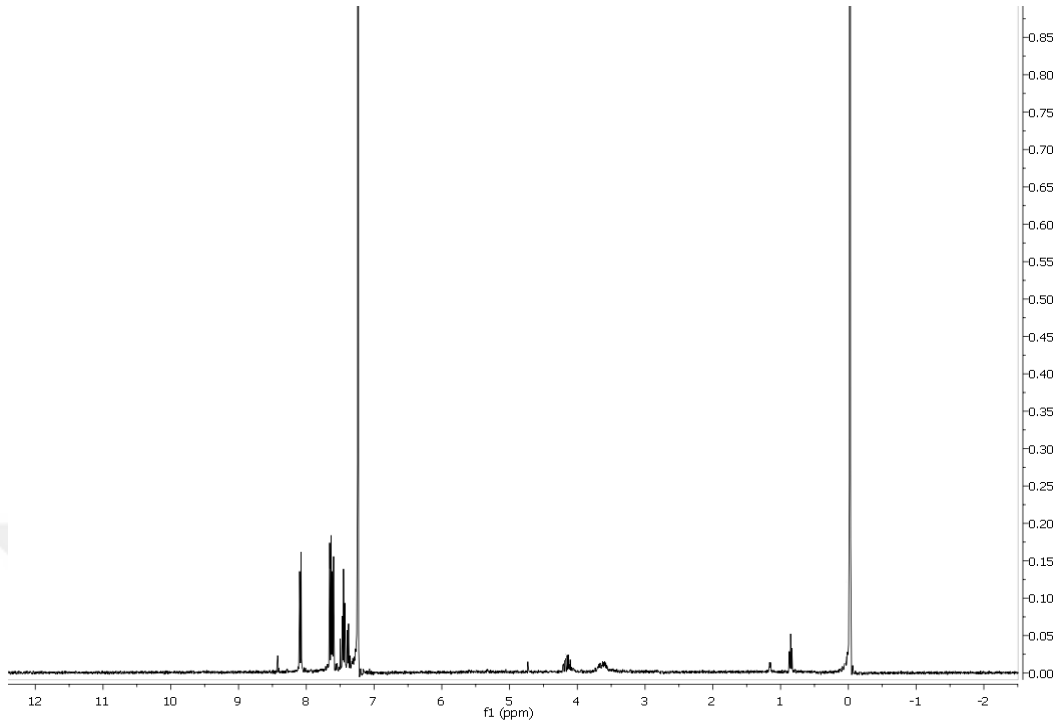
### EK 1. Ligandların $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları



Ek 1.1. Sodyum-3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-okso-prop-1-en-2-il) fenilalanin'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

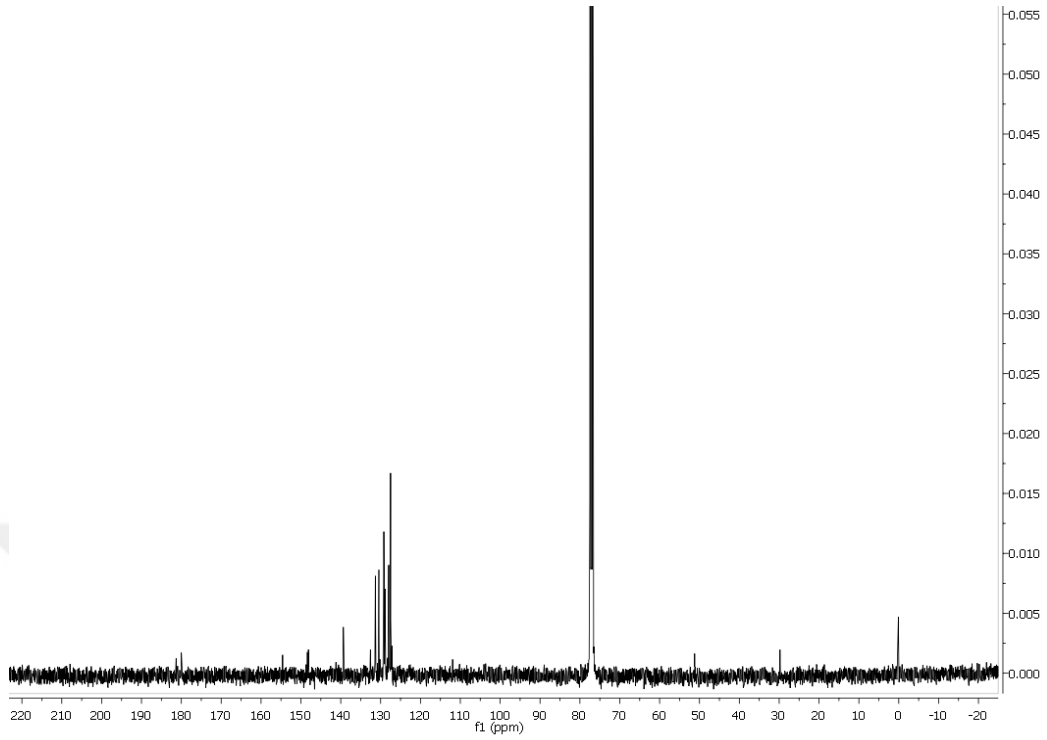


Ek 1.2. Sodyum-(3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-okso-prop-1-en-2-il) tirosin'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

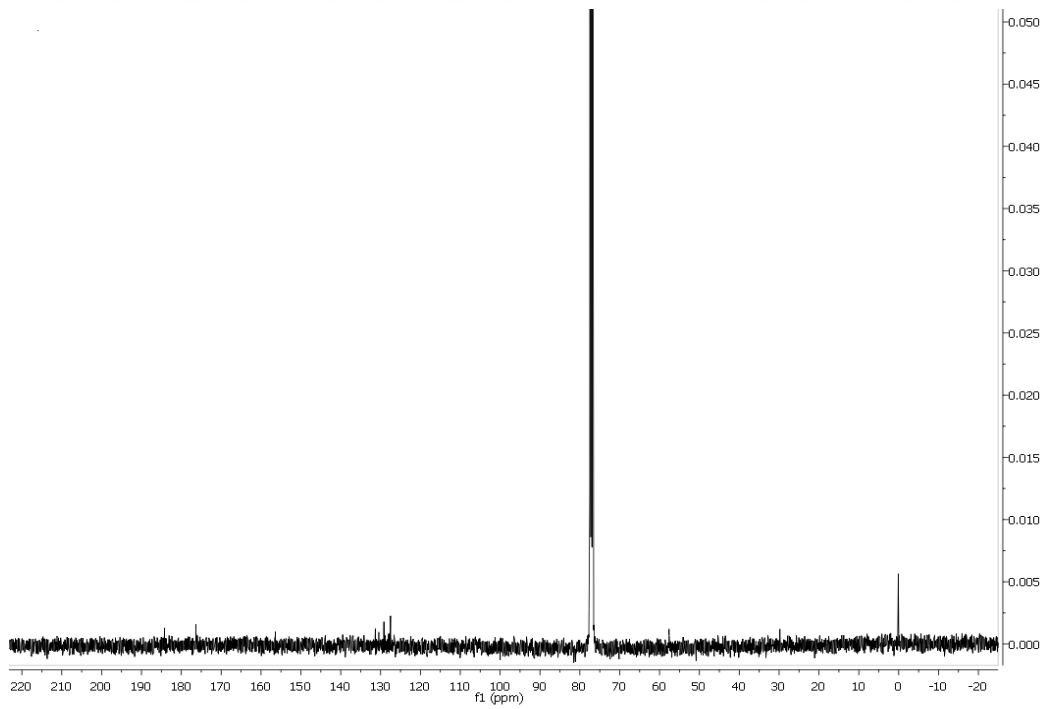


Ek 1.3. Sodyum-(2-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-(hidroksiimino)-2-oksoetil) lösin'in  $^1\text{H}$ -NMR spektrum

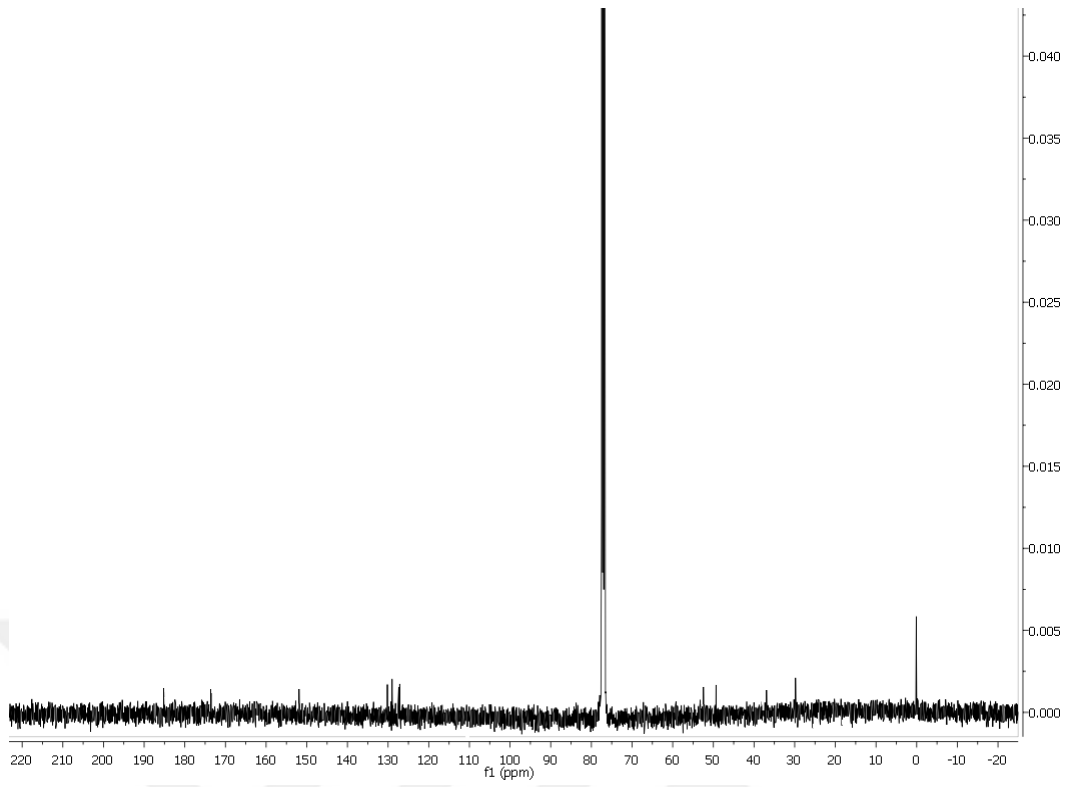
## EK 2. Ligandların $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumları



Ek 2.1. Sodyum-(3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-okso-prop-1-en-2-il)fenilalanin'in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

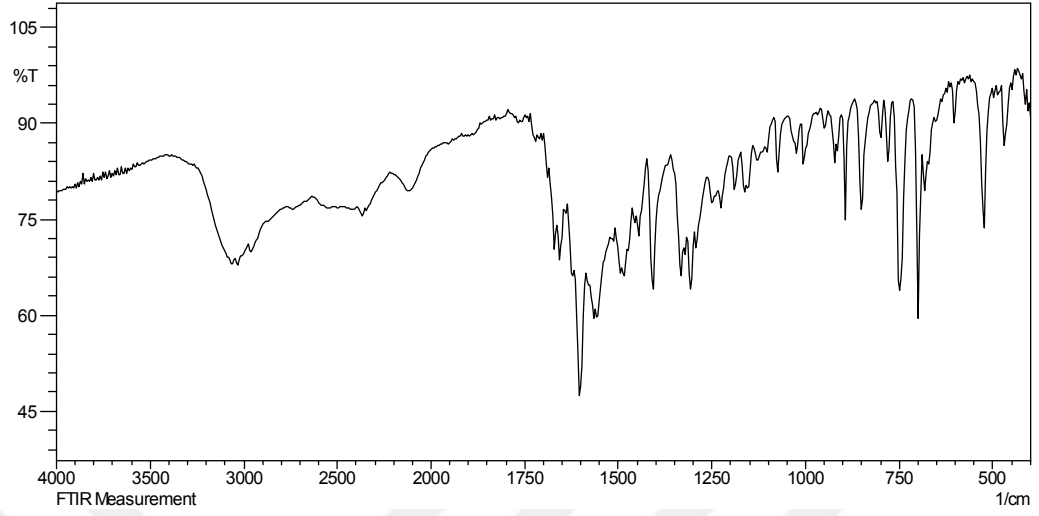


Ek 2.2. Sodyum-(3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-okso-prop-1-en-2-il)tirosin'in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

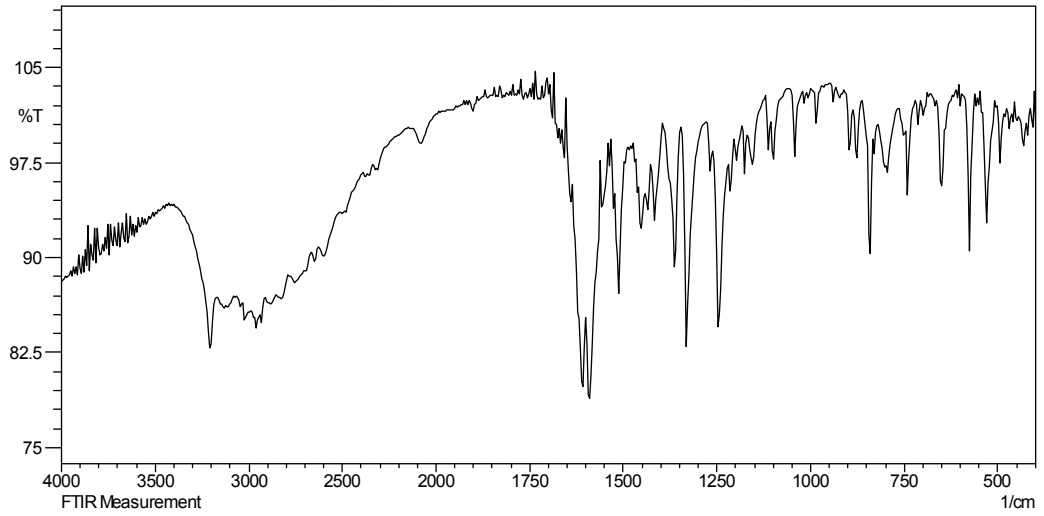


Ek 2.3. Sodyum-(2-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-(hidroksiimino)-2-oksoetil) lösin'in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

### EK 3. Ligandların ve Komplekslerin FT- IR Spektrumları

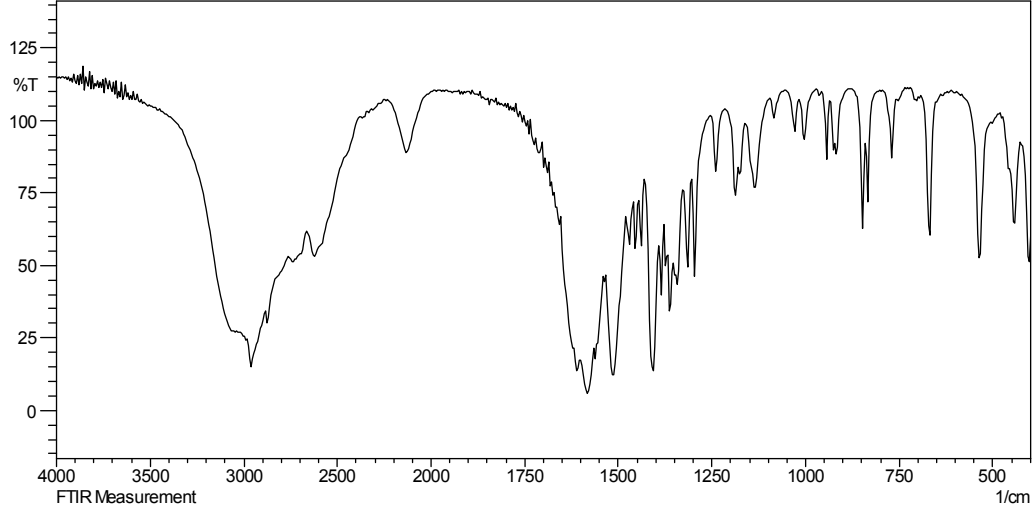


Ek 3.1. Sodyum-3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-okso-prop-1-en-2-il) fenilalanin'in FT-IR spektrumu

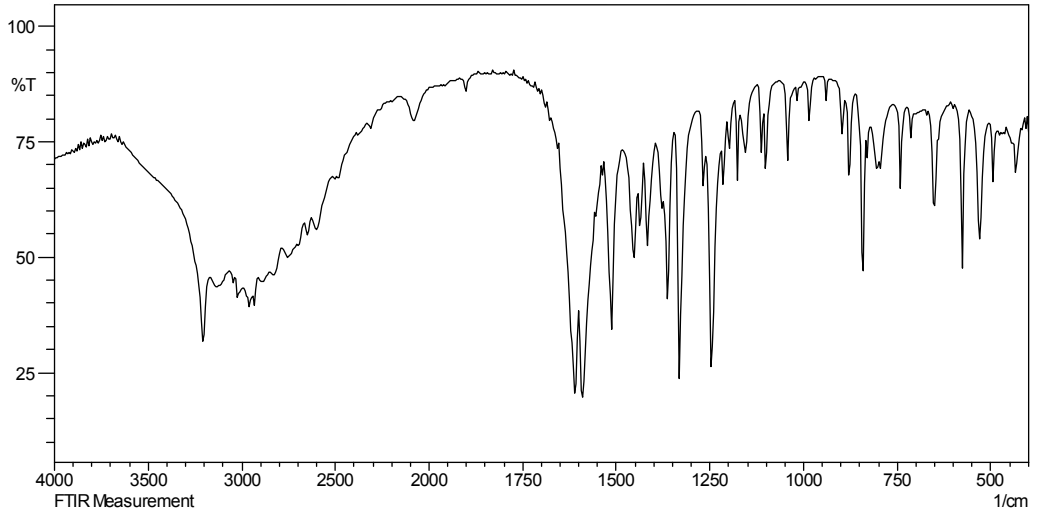


Ek 3.2. Sodyum-3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-okso-prop-1-en-2-il) tirozin'in FT-IR spektrumu

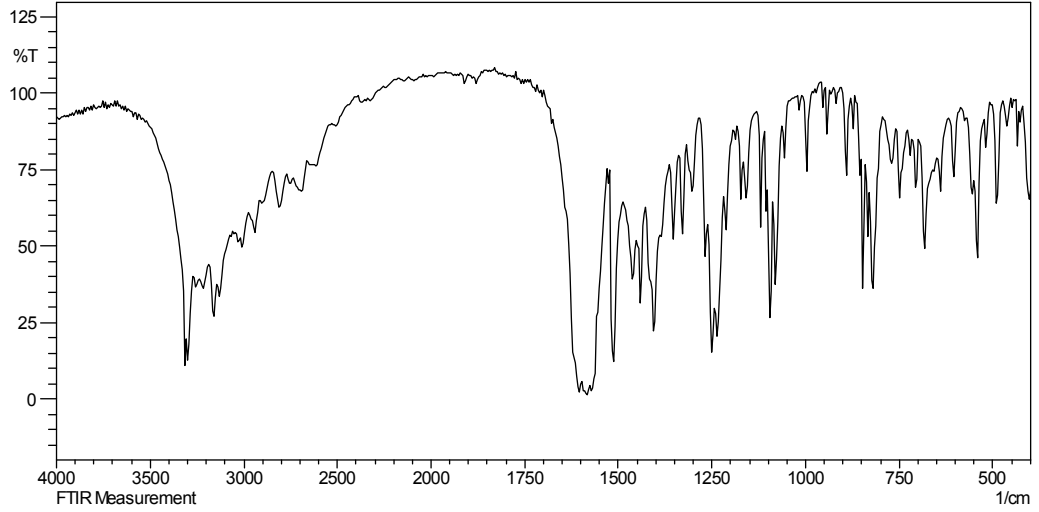




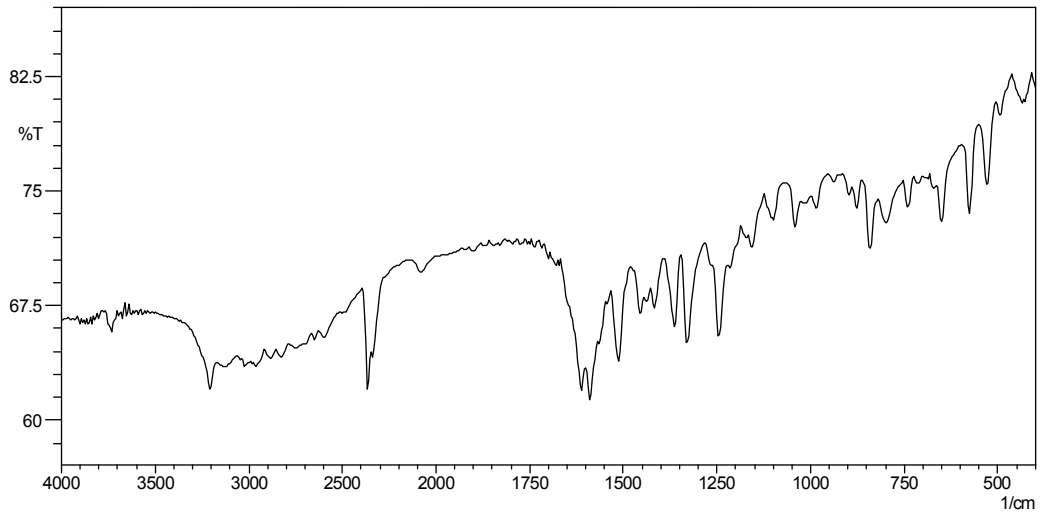
Ek 3.3. Sodyum-2-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-(hidroksiimino)-2-oksoetil lösin'in FT-IR spektrumu



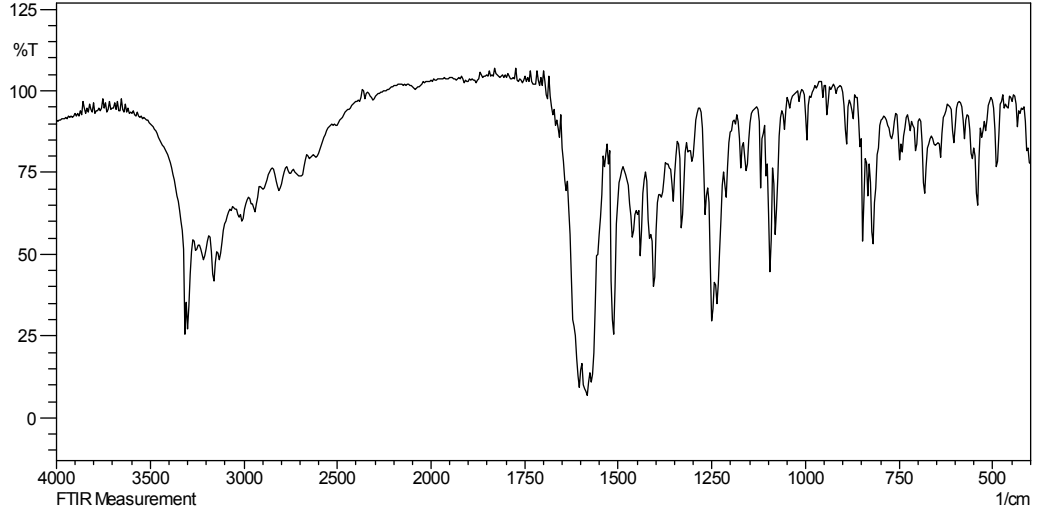
Ek 3.4. Sodyum-3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-okso-prop-1-en-2-il) fenilalanin' in Fe(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



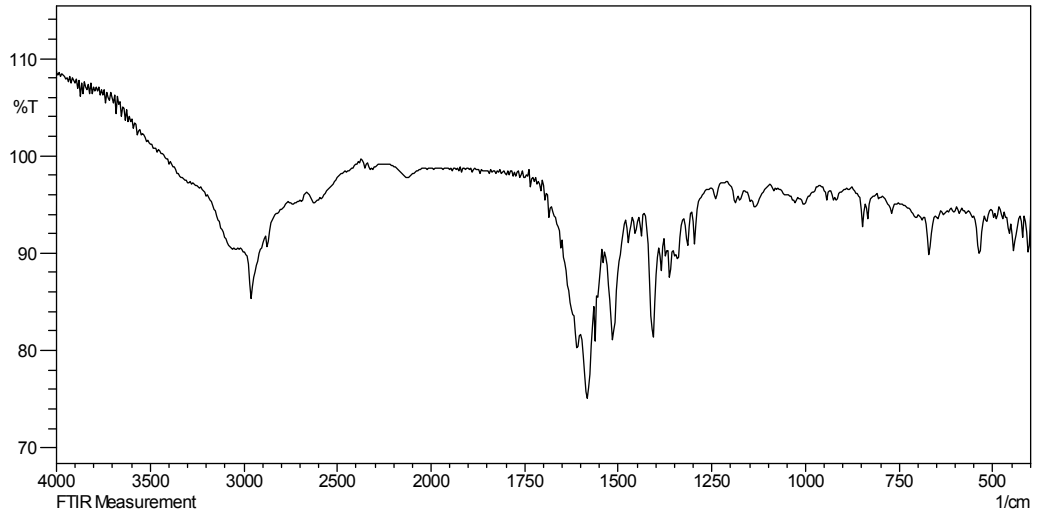
Ek 3.5. Sodyum-3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-okso-prop-1-en-2-il) fenilalanin'in Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



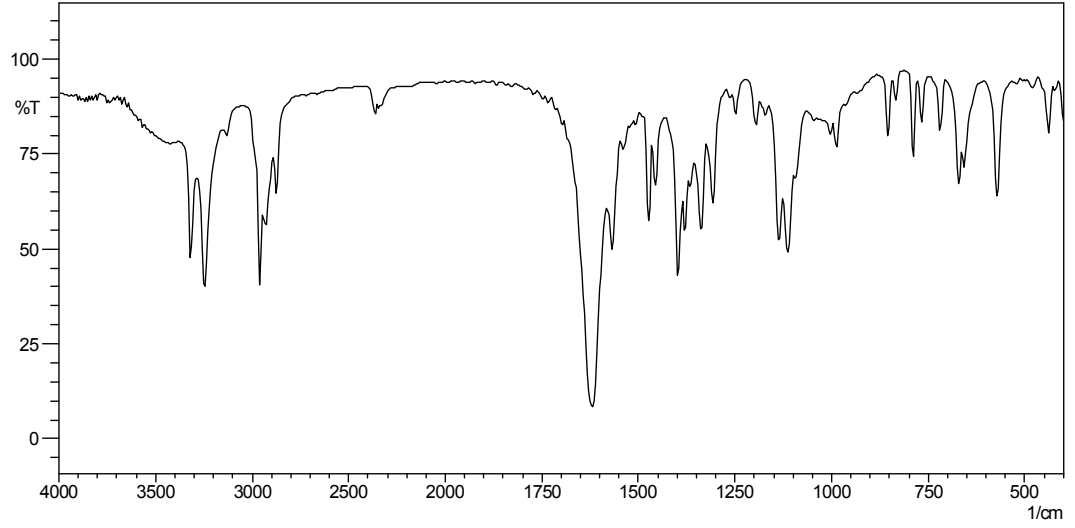
Ek 3.6. Sodyum-3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-okso-prop-1-en-2-il) tirozin'in Fe(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



Ek 3.7. Sodyum-3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-okso-prop-1-en-2-il) tirozin' Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

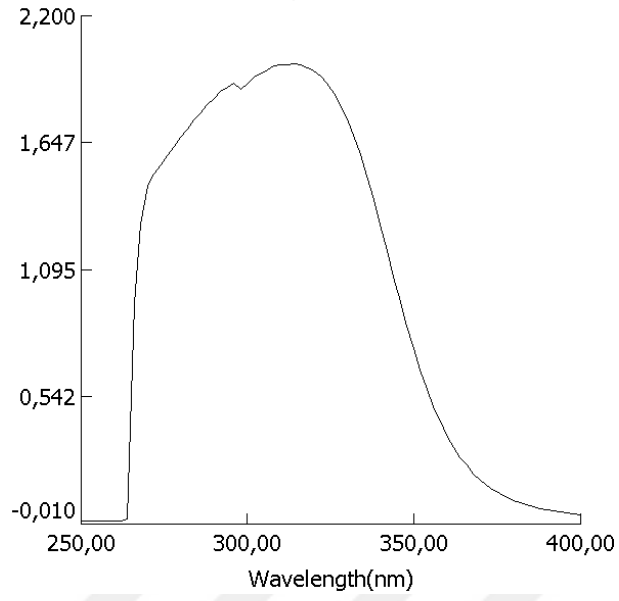


Ek 3.8. Sodyum-2-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-(hidroksiimino)-2-oksoetil) lösin'in Fe(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

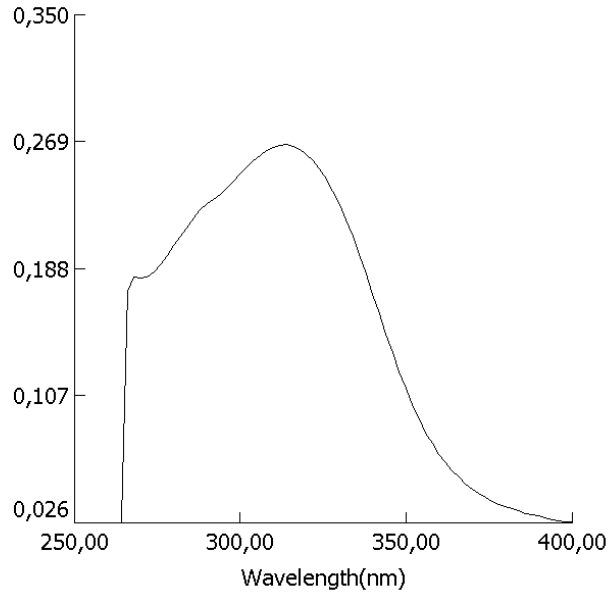


Ek 3.9. Sodyum-2-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-(hidroksiimino)-2-oksoetil lösin'in Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

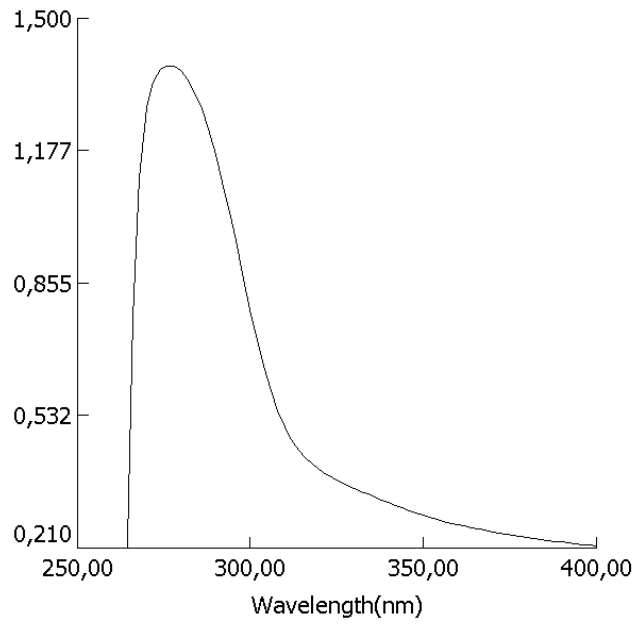
#### EK 4. Ligandların ve Komplekslerin UV-Vis Spektrumları



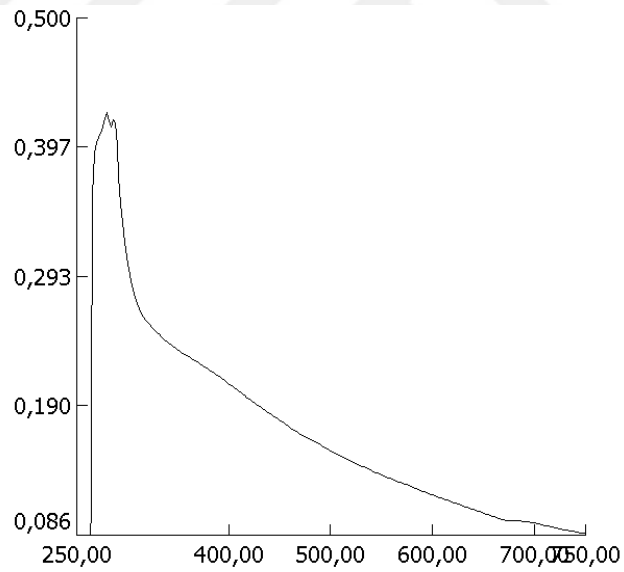
Ek 4.1. Sodyum-3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-okso-prop-1-en-2-il) fenilalanin'in Uv-Vis spektrumu



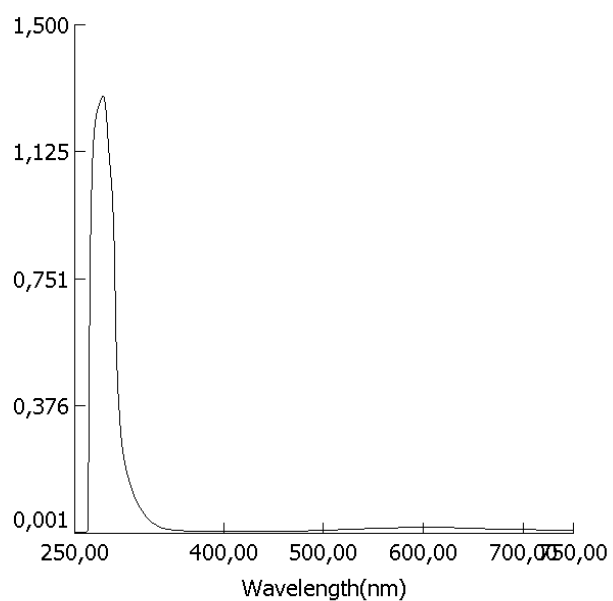
Ek 4.2. Sodyum-3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-okso-prop-1-en-2-il) tirozin'in Uv-Vis spektrumu



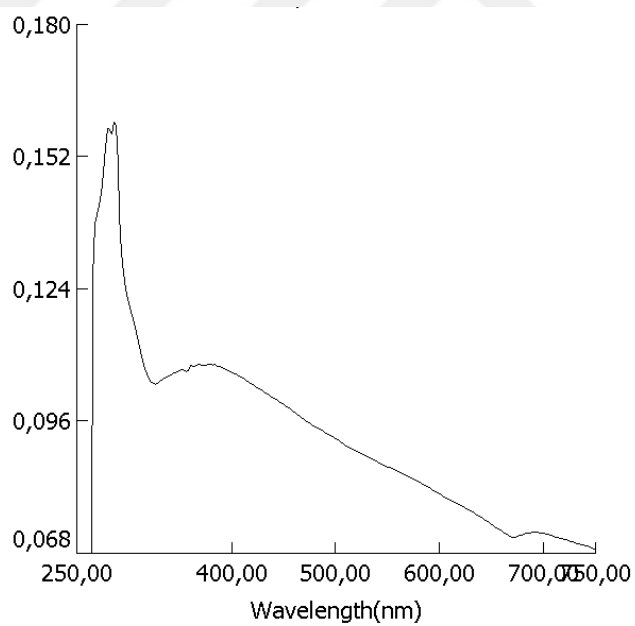
Ek 4.3. Sodyum-2-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-(hidroksiimino)-2-oksoetil lösin'in Uv-Vis spektrumu



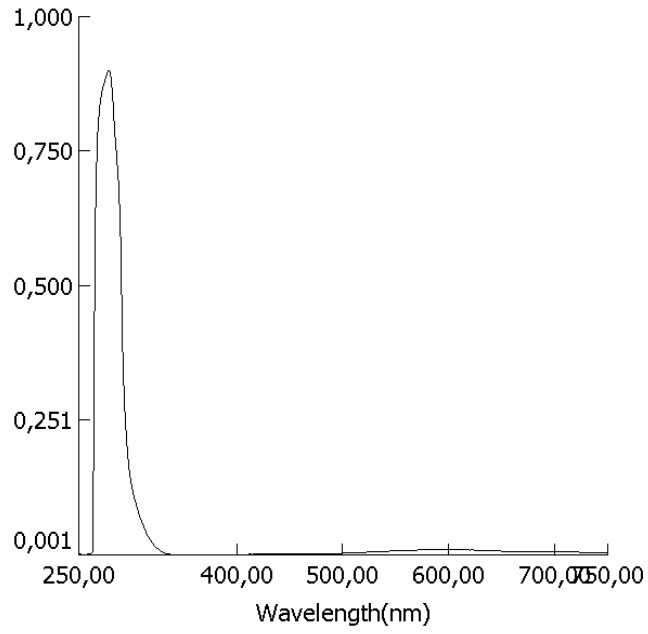
Ek 4.4. Sodyum-3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-okso-prop-1-en-2-il) fenilalanin'in Fe(II) kompleksinin Uv-Vis spektrumu



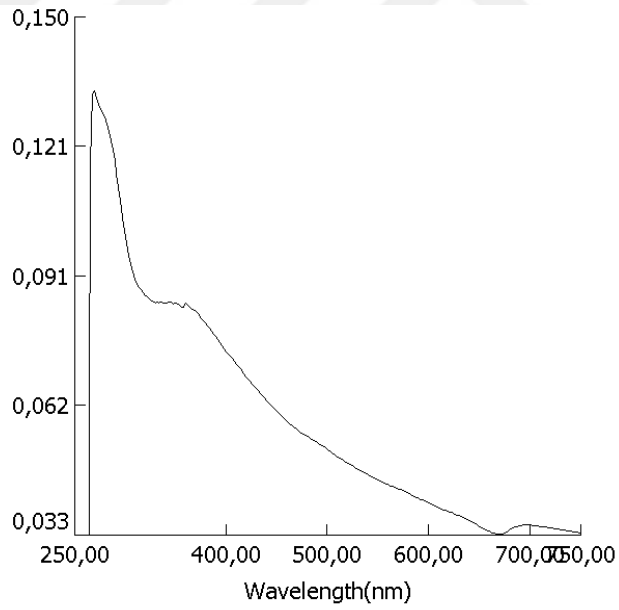
Ek 4.5. Sodyum-3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-okso-prop-1-en-2-il) fenilalanin'in Cu(II) kompleksinin Uv-Vis spektrumu



Ek 4.6. Sodyum-3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-okso-prop-1-en-2-il) tirozin'in Fe(II) kompleksinin Uv-Vis spektrumu

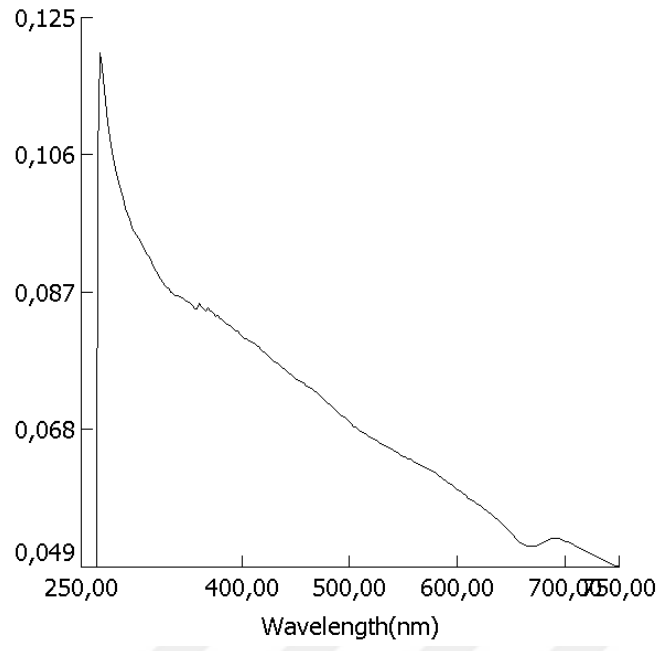


Ek 4.7. Sodyum-3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-okso-prop-1-en-2-il) tirozin'in Cu(II) kompleksinin Uv-Vis spektrumu



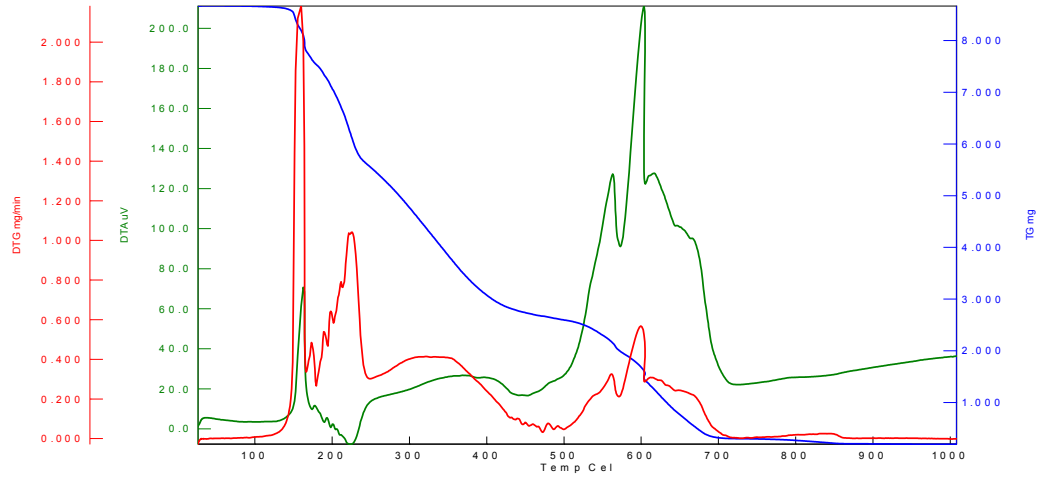
Ek 4.8. Sodyum-2-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-(hidroksiimino)-2-oksoetil) lösin'in Fe(II) kompleksinin Uv-Vis spektrumu



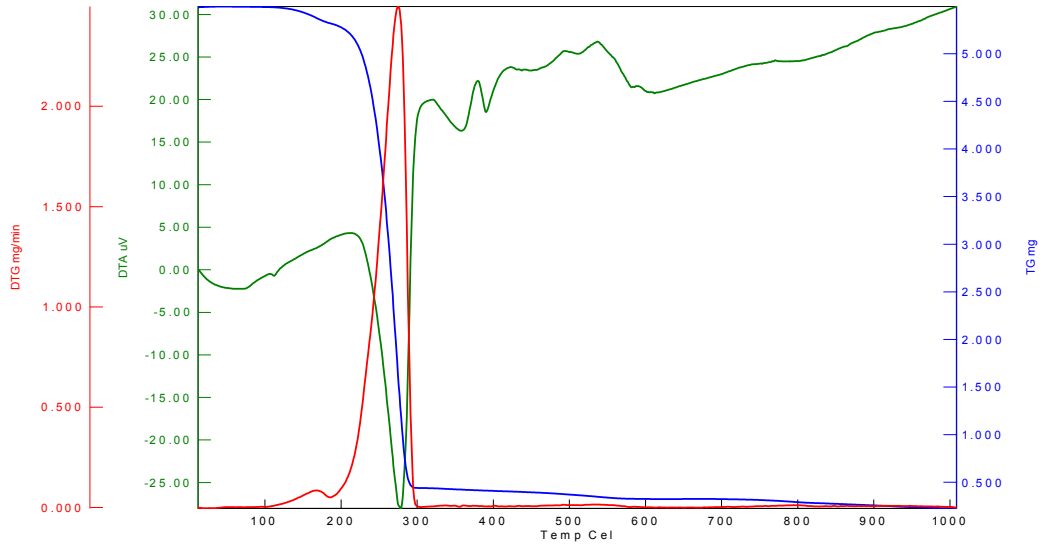


Ek 4.9. Sodyum-2-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-(hidroksiimino)-2-oksoetil lösin'in Cu(II) kompleksinin Uv-Vis spektrumu

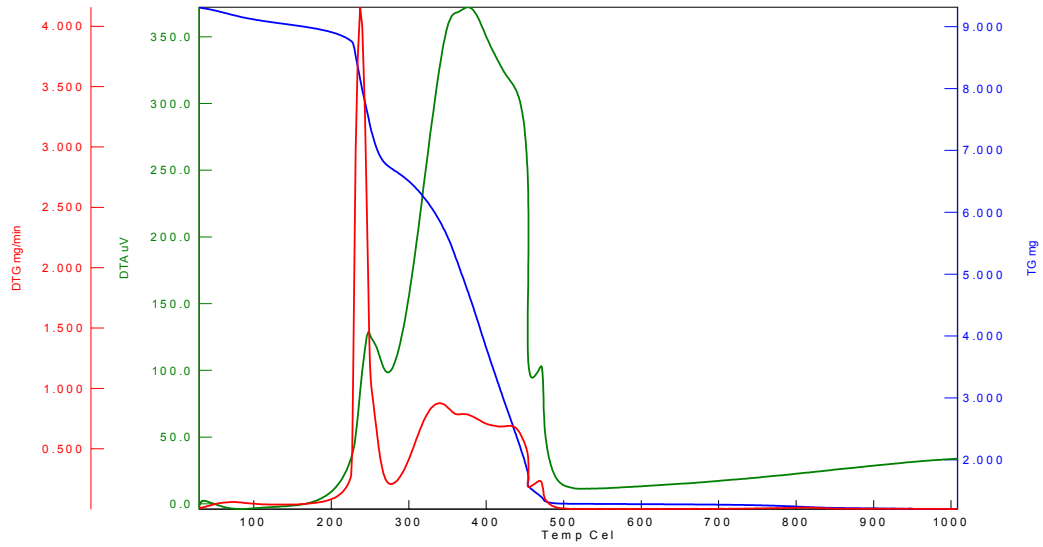
## EK 5. Bazı Komplekslerin Termogravimetrik Analiz Diyagramları



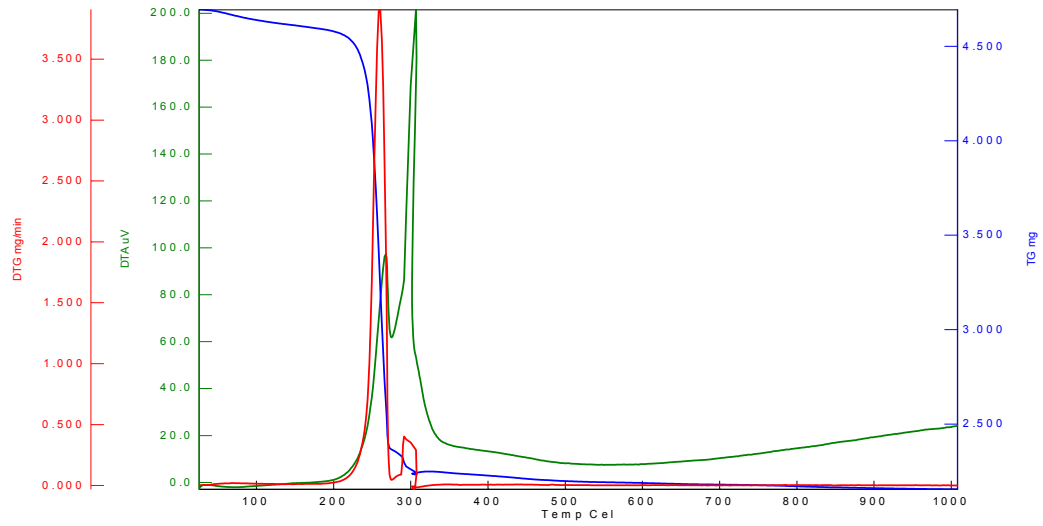
Ek 5.1. Sodyum-3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-okso-prop-1-en-2-il) fenilalanin'in Termal Analiz diyagramı



Ek 5.2. Sodyum-3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-okso-prop-1-en-2-il) lösin'in Termal Analiz diyagramı



Ek 5.3. Sodyum-3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-okso-prop-1-en-2-il) fenilalanin'in Fe(II) kompleksi'in Termal Analiz diyagramı



Ek 5.4. Sodyum-3-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-hidroksi-3-okso-prop-1-en-2-il) l6sln'in Cu(II) kompleksinin Termal Analiz diyagramı

## **ÖZGEÇMİŞ**

Adı Soyadı : Fuat YILDIRIM  
Doğum Yeri : Konya  
Medeni Hali : Bekar  
Yabancı Dili : İngilizce  
E-posta : ft\_yldrm@hotmail.com

### **Eğitim Durumu**

Lise : Kulu Lisesi, 2007  
Lisans : SDÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 2014

### **Yayınları**

Yıldırım, F., Dede, B., "Bazı İminooksim Moleküllerinin Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon ve Boya Renk Giderim Özelliklerinin İncelenmesi", 8. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 30 Mayıs-3 Haziran 2016, Isparta.