

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

**OKSİM GRUBU İÇEREN SCHIFF BAZLARININ VE BUNLARIN
BAZI KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU
ve SIVI-SIVI EKSTRAKSİYON ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

EKREM ADIGÜZEL

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Bülent DEDE

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ISPARTA – 2011**

TEZ ONAYI

Ekrem ADIGÜZEL tarafından hazırlanan “Oksim Grubu İçeren Schiff Bazları ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Bülent DEDE
Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri :
Yrd. Doç. Dr. Ahmet AYDIN
Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Yrd. Doç. Dr. Halil OTURAK
Süleyman Demirel Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı



Doç. Dr. Mehmet Cengiz KAYACAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Friedel-Crafts Reaksiyonları	1
1.1.1. Friedel-crafts halojenlenme reaksiyonu	1
1.1.2. Friedel-crafts alkilleme reaksiyonu	2
1.1.3. Friedel-crafts açilleme reaksiyonu	2
1.1.4. Friedel-crafts katalizörleri	3
1.2. Oksimler	4
1.2.1. Oksimlerin genel özellikleri	4
1.2.2. Oksimlerin isimlendirilmesi	5
1.2.3. Oksimlerin eldesi	6
1.2.3.1. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan eldesi	6
1.2.3.2. Nitrosolama yöntemi	6
1.2.3.3. α Ketooksimlerin hidroksilaminle reaksiyonu	7
1.2.3.4. Kloralhidrat ile hidroksilaminin sentezi	7
1.2.4. Oksimlerin reaksiyonları	8
1.2.4.1. Isı ve ışık etkisi	8
1.2.4.2. Asitlerin etkisi	8
1.2.4.3. Oksimlerin indirgenmesi	9
1.2.4.4. Oksimlerin yükseltgenmesi	9
1.2.4.5. Beckmann çevrilmesi	10
1.2.4.6. Oksimlerin klorlanması	10
1.2.4.7. Oksimlerin karbonil bileşikleriyle reaksiyonu	11
1.2.5. Oksimlerin spektroskopik özellikleri ve metal kompleksleri	11
1.3. Schiff Bazları	13
1.3.1. Schiff bazlarının sentezi	14

1.3.2. Schiff bazlarının reaksiyonları	15
1.3.3. Schiff bazlarının metal kompleksleri	16
1.3.3.1. Schiff bazı metal komplekslerinin sınıflandırılması	16
1.4. Çözücü Ekstraksiyonu	19
1.4.1. Faz kuralı	20
1.4.2. Dağılma oranı	20
1.4.3. Yüzde ekstraksiyon	21
1.4.4. Ekstraksiyon verimini etkileyen faktörler	21
1.4.4.1. pH ve derişimin etkisi	21
1.4.4.2. Şelat reaktifinin etkisi	22
1.4.4.3. Element derişiminin etkisi	23
1.4.4.4. Sıcaklığın etkisi	23
2. KAYNAK ÖZETLERİ	24
2.1. Literatür Özeti	24
2.2. Çalışmanın Amacı	27
3. MATERYAL ve METOT	30
3.1. Kullanılan Maddeler	30
3.2. Kullanılan Aletler	30
3.3. Deneysel Bölüm	31
3.3.1. Oksimlerin sentezi	31
3.3.1.1. 4(Kloroasetil)bifenilin sentezi	31
3.3.1.2. 1-(4-Fenilfenil)-2-kloro-2-hidroksiimino-1-etanon' un sentezi	32
3.3.1.3. 1-(4- Fenilfenil)-2-(alkilamino)-2- hidroksiimino-1- etanon türevlerinin sentezi	32
3.3.2. Ligandların sentezi	34
3.3.3. Komplekslerin sentezi	36
3.3.3.1. Homodinükleer Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin [ML(H ₂ O) ₄ (phen) ₂] sentezi	36
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	37
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	42
5.1. ¹ H- ve ¹³ C- NMR Sonuçları	43
5.2. FT-IR Spektrumları	44
5.3. Termogravimetrik (TG-DTG) Analiz	46
5.4. Manyetik Duyarlılık	50

5.5. Molar İletkenlik.....	51
5.6. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları	51
6. KAYNAKLAR	55
EKLER.....	60
ÖZGEÇMİŞ	83

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

OKSİM GRUBU İÇEREN SCHIFF BAZLARININ VE BUNLARIN BAZI KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE SIVI-SIVI EKSTRAKSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ekrem ADIGÜZEL

**Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Bülent DEDE

Bu tez çalışmasında ilk olarak 4-(kloroasetil)bifenil, Friedel-Crafts açılleme 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 (kloro ketoksim) elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiğe p-kloranilin ve p-toluidin ayrı ayrı eklenerek 1-(4-fenilfenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevleri sentezlenmiştir. 1-(4-fenilfenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevlerinin benzidin ve 1,5 diaminonaftalin ile reaksiyonundan 4 yeni ligand elde edilmiştir.

Elde edilen bu ligandlara, uygun çözücüde çözülmüş metal tuzları eklenerek homodinükleer Co(II), Ni(II), Cu(II) kompleksleri sentezlenmiş ve sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik duyarlılık, molar iletkenlik, ¹H- ve ¹³C-NMR, FT-IR, ICP-OES, ve TG-DTG çalışmalarıyla aydınlatılmıştır. Ayrıca elde edilen 4 yeni ligandın bazı geçiş metallerine karşı sıvı-sıvı ekstraksiyon özellikleri incelenmiş ve Cu(II) metaline karşı yüksek ekstraksiyon özelliği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Oksimler, dinükleer kompleksler, sıvı-sıvı ekstraksiyon, schiff bazları

2011, 83 Sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

SCHIFF BASES INCLUDING OXIME GROUP AND SYNTHESICAL CHARACTERAZITION OF THEIRS SOME OF THE COMPLEXES AND INVESTIGATION OF LIQUID-LIQUID EXTRACTION FEATURES

Ekrem ADIGÜZEL

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

Supervisor: Asst. Prof. Bülent DEDE

In this thesis study, firstly, 4-(chloroacetyl)binefil has been synthesized according to Friedel-Crafts Acylation Reaction accompanied by catalyzer of aluminum chloride by using biphenyl and chloroacetyl. In the presence of dry HCl gas, 1-(4-phenylphenyl)-2-chloro-2-hydroxyimino-1-etanon (chloroketoxime) has been acquired with isopentyl nitrite reaction. Derivatives of 1-(4-phenylphenyl)-2-(alkylamino)-2-hydroxy-1-etanone have been synthesized by adding p-chloroaniline and p-toluidine to these compounds which are obtained. 4 new ligand have been obtained from reaction of derivatives of 1-(4-phenylphenyl)-2-(alkylamino)-2-hydroxyimino -1-etanone with benzidine and 1,5 diaminonaphthalene.

Homodinuclear metal complexes(Co(II), Ni(II), Cu(II)) were synthesized by adding metal salts loosening in suitable solvent to these ligands obtained and all ligand synthesized and structures of complexes have been illuminated through the study of elemental analyze, magnetic susceptibility, molar conductivity, ¹H- and ¹³C-NMR, FT-IR, ICP-OES, and TG-DTG. Furthermore, liquid-liquid extraction characteristics of 4 new ligand acquired against some of the transition metals were investigated and high extraction feature has been found towards Cu(II).

Key Words: Oximes, dinuclear complexes, liquid-liquid extraction, schiff bases

2011, 83 Pages

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmamda beni yönlendiren, tezimin her aőamasında tecrübe ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her zaman destek olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Bülent DEDE' ye sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde büyük emek ve çabaları olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve arkadaőlarıma teşekkür ederim.

2652-YL-11 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Baőkanlıęı'na teşekkür ederim.

Ekrem ADIGÜZEL

ISPARTA, 2011

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Mono ve dioksimlerin genel yapısı.....	5
Şekil 1.2. Benzaldoksimin geometrik izomerleri.....	6
Şekil 1.3. Ketoksimlerin izomerik yapıları.....	6
Şekil 1.4. Oksimlerin HCl ile formasyon değişimi.....	9
Şekil 1.5. Monooksimlerde gözlenen bağ.....	12
Şekil 1.6. Salisilaldoksim kompleksi.....	16
Şekil 1.7. N-O tipi schiff bazı.....	17
Şekil 1.8. O-N-O tipi schiff bazı.....	17
Şekil 1.9. O-N-S tipi schiff bazı.....	17
Şekil 1.10. N-N-O tipi schiff bazı.....	18
Şekil 1.11. O-N-N-O tipi schiff bazı.....	18
Şekil 1.12. N-N-N-N tipi schiff bazıları.....	19
Şekil 2.1. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden] benzidin' in yapısı.....	28
Şekil 2.2. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]- 1,5- diaminonaftalin' in yapısı.....	29
Şekil 2.3. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]- benzidin' in yapısı.....	29
Şekil 2.4. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]- 1,5-diaminonaftalin' in yapısı.....	29
Şekil 2.5. Ligandların sentezi.....	34
Şekil 2.6. Ligandların sentezi.....	35

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Ligandların ve bunların metal komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları	38
Çizelge 4.1 Devam	39
Çizelge 4.2. Ligandların ve bunların metal komplekslerinin karakteristik IR değerleri (cm^{-1})	40
Çizelge 4.2. Devam	41
Çizelge 5.1. Ligandların ^1H -NMR Sonuçları	43
Çizelge 5.2. Ligandların ^{13}C -NMR Sonuçları	44
Çizelge 5.3. Bazı komplekslerin termogravimetrik analiz sonuçları	48
Çizelge 5.3.(Devam)	49
Çizelge 5.4. Ligandların bazı metal tuzlarına karşı göstermiş oldukları ekstraksiyon değerleri	52
Çizelge 5.5. H_2BT ve H_2NT ligandlarına ait ekstraksiyon grafiği	53
Çizelge 5.6. H_2BK ve H_2NK ligandlarına ait ekstraksiyon grafiği	53

SİMGELER DİZİNİ

M	Molar
Ω	Ohm
S	Siemens
B.M	Bohr Magnetonu
$^1\text{H-NMR}$	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
$^{13}\text{C-NMR}$	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometre
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optiksel Emisyon Spektrometre
TG-DTG	Termogravimetri-Diferansiyel Termogravimetri
H ₂ BT	N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden] benzidin
H ₂ BK	N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloranilino)-1-etiliden] benzidin
H ₂ NT	N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden] 1-5 diaminonaftalin
H ₂ NK	N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloranilino)-1-etiliden] 1-5 diaminonaftalin
DMF	N,N-Dimetilformamit

1. GİRİŞ

Bir metal atomuna ligand adı verilen elektron verici bir grubun bağlanmasıyla oluşan bileşiklere koordinasyon bileşikler denir. Metal atomuna bağlanan ligand gruplarının değiştirilmesi ile elde edilen bileşikler farklı özellikler gösterebilmektedirler. Bu ligand gruplarından bir tanesi de oksim ve schiff bazı içeren ligandlardır. Koordinasyon bileşiklerinde önemli bir ligand grubu olan oksim ve schiff bazıları içeren bileşikler birçok endüstriyel alan da (tekstil, boya, polimer vb.) tıpta ve ilaç sanayinde etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Bu bileşiklerin böylesine geniş bir kullanım alanına sahip olması bu bileşiklere olan ilgiyi gün geçtikçe artırmaktadır.

Oksim ve schiff bazı içeren ligandların kullanım alanlarından bir tanesi de solvent ekstraksiyonudur. Solvent ekstraksiyonu; sulu faz içinde çözünmeyen organik solventin sulu faz ile karıştırılarak söz konusu metal iyonlarının organik faza alınması ve bekletilmesi ile yapılır. Bekletme işlemi sırasında organik faz sulu fazdan ayrılacağından organik faza geçen metal iyonları da fazdan ayrılmış olur.

Bu çalışmada da oksim ve schiff bazı içeren dört yeni ligand sentezlenmiş ve bunların mononükleer Cu(II), Ni(II), Co(II), kompleksleri yapılmıştır. Ayrıca sentezlenen ligandların solvent (sıvı-sıvı) ekstraksiyon özellikleri de incelenmiştir.

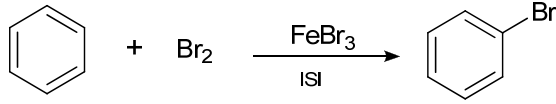
1.1. Friedel-Crafts Reaksiyonları

Aromatik bileşiklerin (benzen, difenilmetan, bifenil, vb.) halojen, alkil halojenür, açıl halojenür vb. bileşikler ile lewis katalizörleri eşliğinde verdiği elektrofilik reaksiyonlara Friedel-Crafts reaksiyonları denir. Lewis katalizörü olarak $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 , $FeBr_3$ vb. kullanıldığı gibi HCl , H_2SO_4 , HF gibi protonlu asitler de kullanılabilir. Friedel-Crafts reaksiyonları çok çeşitlidir ve en önemlileri aşağıda belirtilmiştir (Solomons ve Fryhle, 2002).

1.1.1. Friedel-crafts halojenlenme reaksiyonu

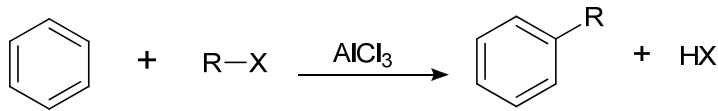
Benzen gibi aromatik bileşikler, lewis asiti katalizörü eşliğinde klor veya brom ile reaksiyona girerler. Bu reaksiyon aromatik bileşiklerin halojenlenmesi olarak bilinir.

FeCl₃, AlCl₃, FeBr₃ klorlama ve bromlama reaksiyonlarında en çok kullanılan lewis katalizörleridir (Fessenden vd., 2001).



1.1.2. Friedel-crafts alkilleme reaksiyonu

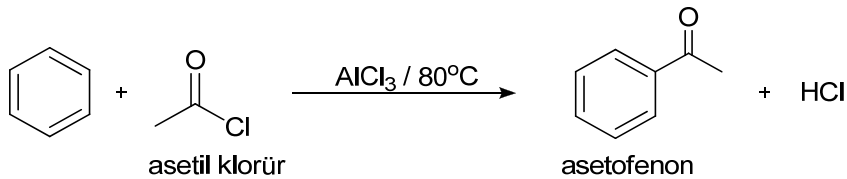
Aromatik bileşiklerin, lewis asiti katalizörü eşliğinde alkil halojenürler ile reaksiyonundan sübstitute edilmiş alkil halojenürler elde edilir (Fessenden vd., 2001).

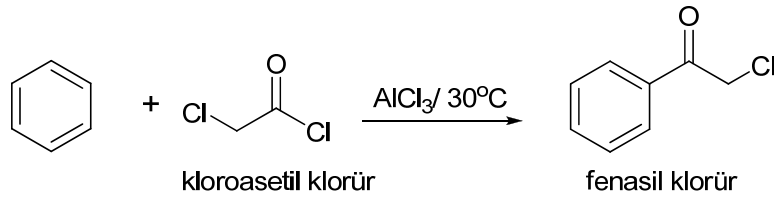


Bu reaksiyonda alkillenme reaktifi olarak alken ve alkollerde kullanılabilir. En etken alkillenme reaktifleri, kolayca karbonyum iyonu oluşturabilen bileşiklerdir. Bu yüzden elektron verici grup bulunduran hidrokarbonlar, Friedel-Crafts Alkilleme Reaksiyonu'nu kolaylaştırırlar. Alkillenme reaktifi olarak alkenler ve alkoller kullanıldığında, katalizör olarak H₂SO₄, H₃PO₄, HF gibi anorganik asitler kullanılır.

1.1.3. Friedel-crafts açilleme reaksiyonu

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





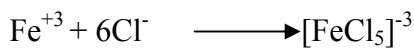
Açıl grubu elektron çekici bir grup olduğu için benzen halkasına katıldığında benzen halkasını pasifleştirerek ileri sübstitüsyonu engeller. Bu yüzden açillenme reaksiyonlarında poliaçillenme gözlenmez. Ayrıca Friedel-Crafts Açılleme Reaksiyonları'nda çevrilme olmaz, çünkü ortamda oluşan açilyum iyonu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

1.1.4. Friedel-crafts katalizörleri

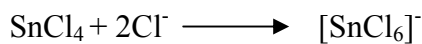
Friedel-Crafts reaksiyonlarında katalizör olarak lewis asitleri kullanılır. G.H. Lewis'in 1923 yılında yapmış olduğu asit baz tanımına göre; lewis asiti, elektron çifti alabilen; lewis bazı ise elektron çifti verebilen maddelerdir. Dolayısıyla bir maddenin lewis asiti olabilmesi için, merkez atomu üzerinde doğrudan veya dolaylı yoldan elektron çiftini alabilecek orbitallerinin olması gerekir. Aynı şekilde bir maddenin lewis bazı olabilmesi içinde, doğrudan ya da dolaylı yoldan elektron çiftine sahip olması gerekmektedir. Lewis asit baz tanımına örnek olarak trialkilamin ve bortriflorür arasındaki reaksiyon örnek olarak verilebilir.

Lewis asitleri 3 şekilde sınıflandırılır.

1- Bütün katyonlar elektron çifti alabildikleri için lewis asitlerdir.



2- Değerlik orbitallerinde elektron eksikliği olan ve koordinasyon sayısını artırabilen bileşikler lewis asiti özelliği gösterirler.



3- Merkez atomlarında bir yada birden fazla çoklu bağ olan CO₂ ve SO₃ gibi moleküller lewis asiti özelliği gösterir



Friedel-Crafts Katalizörleri benzeni alkilleme gücüne göre şu şekilde sıralanır.



Bu katalizörler arasında en pratik olanı Al₂Cl₆ dir. Bu bileşik susuz saklanamayacak kadar etkin bir bileşiktir ve süblimleştirilerek saflaştırılabilir.

1.2. Oksimler

Koordinasyon kimyasında önemli bir ligand grubunu oluşturan oksimler yapısında -C=N-OH grubu içeren bileşiklerdir. Oksim terimi genel bir adlandırma olup basitçe aldehit ve ketonların hidroksilaminle kondensasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Organik bir molekülde oksim grubu sayısına göre; mono, di, tri ve tetra oksimler olmasına rağmen, koordinasyon kimyasında, ligand olarak en çok mono oksimler ve vic-dioksimler kullanılır. Oksimler yaygın olarak O ve N atomları üzerinden merkez atomuna bağlanabilen çok yönlü ligandlar olarak da tanımlanır (Ramadan vd., 1997).

1.2.1. Oksimlerin genel özellikleri

Oksimler, su içerisinde belirli bir miktar çözünen, erime noktası yüksek olmayan genellikle renksiz maddelerdir (Singh vd., 1978). Oksimler taşıdıkları azometin grubundan dolayı amfoter maddelerdir. Amit oksitlerde, R gruplarından birinin yerini NH aldığı anda molekülün bazikliğinin biraz artmasına rağmen bu oksimler de amfoterdir (Chakravorty, 1974).

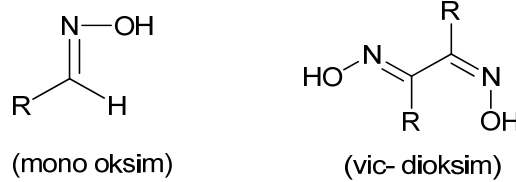
Oksimler, yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşu nedeniyle, derişik mineral asitlerde zor çözümler, suyla seyreltme durumunda çökerler ve hidroklorür kristalleri oluşur (Karipcin, 2001).

Basit oksimlerin pKa' sı 10-12 arasındadır (Brady ve Chokshi, 1929). Örneğin *syn* benzaldoksimin pKa' sı 10,68, benzofenonoksiminki 11,30' dur. Anti-keto grubunun asit gücünü artırmasından dolayı anti-dioksimler mono oksimlerden daha kuvvetli asitlerdir. pKa değerleri 7 ile 10 arasında değişir. Metilglioksimin pKa' sı 9,7, dimetilglioksiminki 10,7 civarındadır (Ungnade, 1963).

Oksimler her geçen gün bir yenisi sentezlenen kimyasal bir grup olup, birçok alanda özelliklede 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 fluoksamin antidepresant olarak tedavi amacıyla kullanılmaktadır (Uçan, 2002).

1.2.2. Oksimlerin isimlendirilmesi

Oksim ismi oksi-imin (R-C=N-OH) kelimelerinden gelmektedir. Bileşikte iki oksim grubu mevcut ise bu yapılara dioksim adı verilmektedir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Mono ve dioksimlerin genel yapısı

Oksimler, türetildikleri aldehit ve ketonların sonlarına oksim kelimesi eklenerek isimlendirilebildiği gibi (asetaldoksim, asetonoksim, benzofenon oksim vb.), ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla "hidroksimino" eki ile de isimlendirilebilirler. Örneğin [CH₃-C(N-OH)-COOH] bileşiği, 2-hidroksimino propiyonik asit olarak isimlendirilir. Ayrıca oksimler nitrozo bileşiklerinin yapı izomerleri oldukları için "isonitroso" terimi de kullanılır.

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) (Kurtoglu, 1999).



Şekil 1.2. Benzaldoksimin geometrik izomerleri

İsimplendirme, asimetrik ketonlardan meydana gelen oksimlerde referans alınan gruba göre değişebilir. Örneğin etil metil ketoksim iki şekilde isimlendirilebilir (Şekil 1.3).



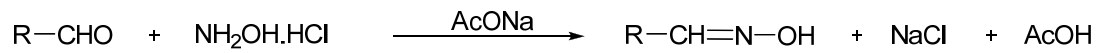
Şekil 1.3. Ketoksimlerin izomerik yapıları

Basit monooksimplerin syn- ve anti- izomerlerinin birbirine dönüşüm enerjileri aynı çözücüde 0,5-5 kcal/mol arasında değişmektedir. Bu fark oksimin molekül yapısına ve kullanılan çözücünün dielektrik sabitine bağlı olarak değişiklik gösterir.

1.2.3. Oksimplerin eldesi

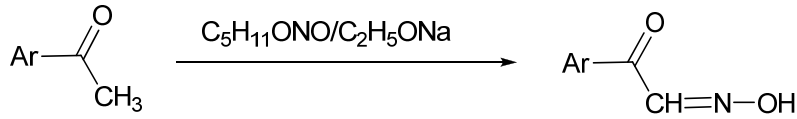
1.2.3.1. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan eldesi

Oksimpler, aldehit ve ketonların alkollü ortamda, kaynama sıcaklığında, ve optimum pH' da hidroksilaminle olan reaksiyonundan elde edilir.

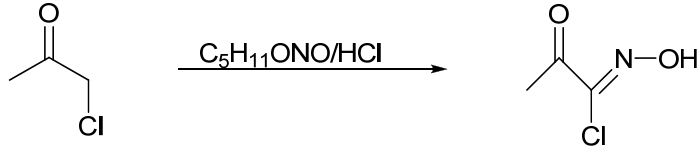


1.2.3.2. Nitrosolama yöntemi

α -Ketooksimplerin (isonitroso oksimpler) hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen grubu içeren bileşiklerden yararlanılır.

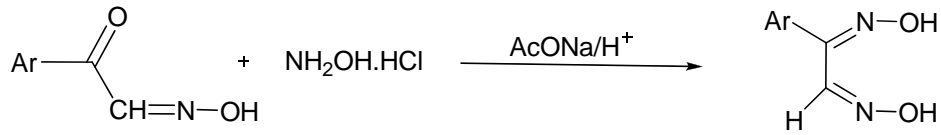


Bu reaksiyona benzer şekilde keton grubuna komşu CH₂ içeren zincirli ketonlarda alkilnitrit ile HCl' li ortamda keton grubu korunarak oksimler elde edilir.

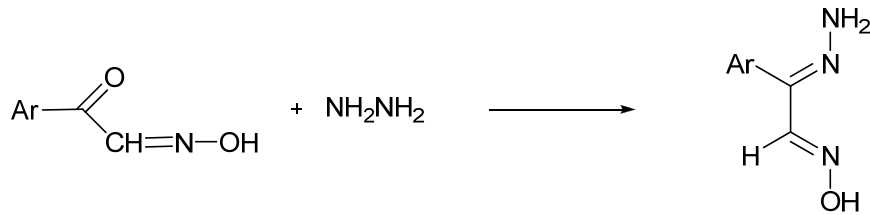


1.2.3.3. α Ketooksimlerin hidroksilaminle reaksiyonu

α Ketooksimlerin karboksil grubunun hidroksilaminle reaksiyonundan vic-dioksimler elde edilir.

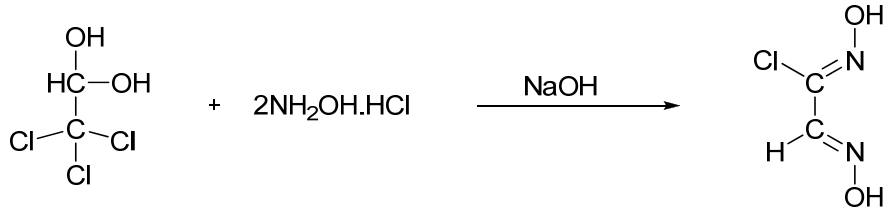


İsonitrosooksimler hidroksilaminle olduğu gibi hidrazin, dietilentriamin, 1,3-propandiamin vb. bileşikler ile de imin grubu içeren çeşitli oksim türevlerini verirler.



1.2.3.4. Kloralhidrat ile hidroksilaminin sentezi

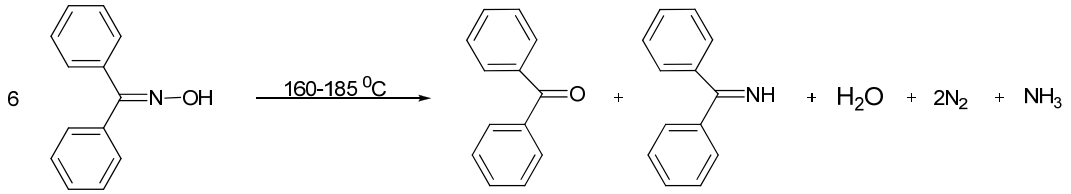
Vic-dioksimlerin önemli bir üyesi olan kloroglioksim, kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan elde edilir.



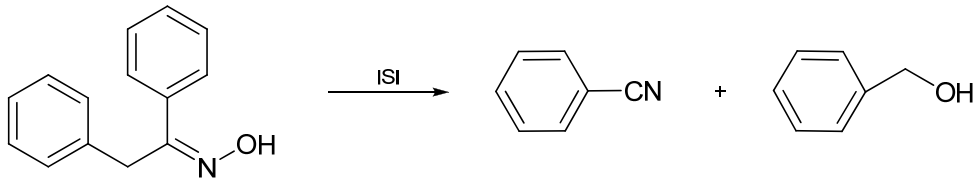
1.2.4. Oksimlerin reaksiyonları

1.2.4.1. Isı ve ışık etkisi

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

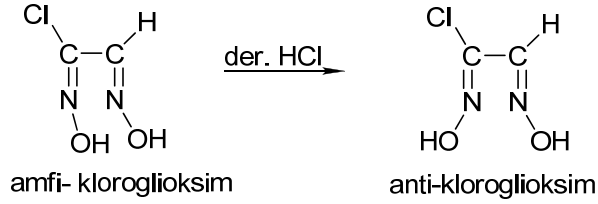
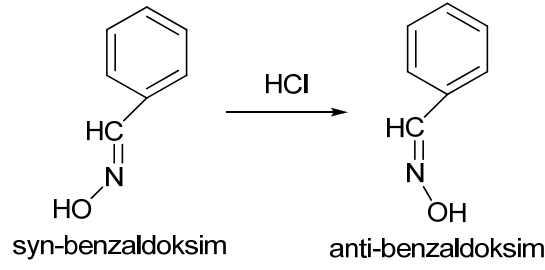


Oksimin yapısında α hidrojenleri varsa bozulma alkol ve nitrile ayrışma şeklinde olur.



1.2.4.2. Asitlerin etkisi

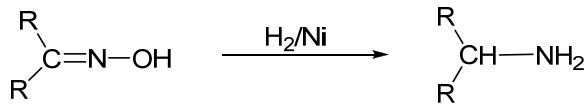
Oksimler kuvvetli mineral asitlerle etkileştirildiklerinde tuzlarına dönüşürler. Aynı zamanda izomerik dönüşüm yaparlar. Syn- ve amfi- izomerleri HCl ile anti izomerlerine dönüşür (Şekil 1.4) (Gök, 1981).



Şekil 1.4. Oksimlerin HCl ile formasyon değişimi

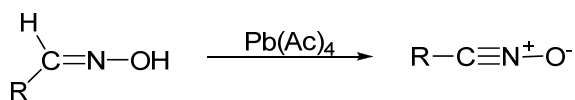
1.2.4.3. Oksimlerin indirgenmesi

Oksimler, kalay klorür ve kuru HCl, Raney Ni, Pd ve Pt katalizörlüğünde H₂ ve LiAlH₄ gibi indirgenme reaktifleri ile indirgenirler. Kullanılan indirgenme reaktifinin özelliğine bağlı olarak, -N-OH, =NH, -NH₂ gruplarını içeren bileşikler elde etmek mümkündür (Smith, 1966). Dialkilmooksimin H₂/Ni ile indirgenme reaksiyonu denklemde gösterilmiştir (Solomons ve Fryhle, 2002).



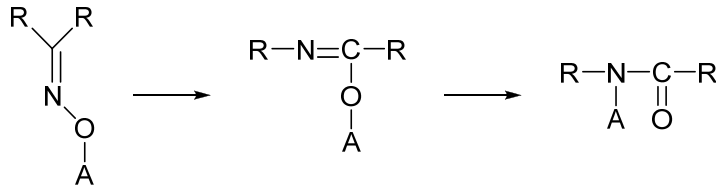
1.2.4.4. Oksimlerin yükseltgenmesi

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



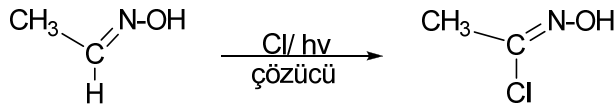
1.2.4.5. Beckmann çevrilmesi

Oksimlerin katalizlenmiş izomerizasyon ile amite dönüşümüdür. Özellikle ketooksimler, sülfürik asit, polifosforik asit, hidroklorik asit gibi inorganik asitlerle veya fosfor pentaoksit, fosfor pentaklorür gibi maddeler varlığında bir çevrilmeye uğrarlar. Alkil yada aril grubu azot atomu üzerine geçerek N-sübstitüe amitler meydana gelir (Solomons ve Fryle, 2002).

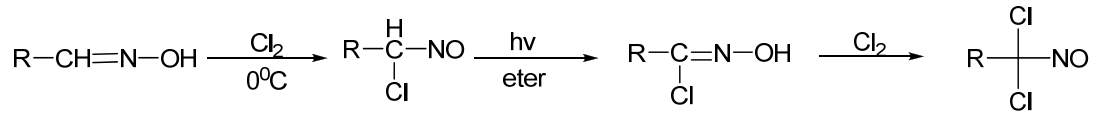


1.2.4.6. Oksimlerin klorlanması

Oksimler bir çözücü içerisinde klorlandığında hidroksamoil klorürleri verirler. Örneğin asetaldoksimin klorlanması ile asethidroksamoil klorür elde edilir. (Weiland, 1907).

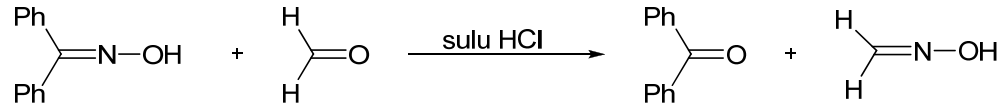


Elektrofilik reaksiyonların çoğu oksimlerin O veya N atomlarına etki ettikleri halde, halojenler oksim karbonuna etki ederek halonitroso bileşiklerini oluştururlar. Bu reaksiyonda ilk etki O atomunamı yoksa N atomunamı olduğu bilinmemektedir. Aldoksimlerin normal klorlanmasıyla kloro nitroso bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyonunda hidroksamit asit klorürleri meydana gelir. Şayet, klorlama ileri giderse, sararma ile kendini gösteren bir bozunma ürünü olan 1,1-dikloro nitroso bileşikleri oluşur (Rheinboldt ve Schmitz-Dumont, 1925; Karataş ve Tüzün, 1989; Uçan ve Mirzaoğlu, 1990).



1.2.4.7. Oksimlerin karbonil bileşikleri ile reaksiyonu

Oksimler formaldehit ile karıştırıldığında, sulu hidrolizde olduğundan çok daha kolay bir şekilde ketona dönüşürler ve aynı zamanda formaldoksim oluştururlar (Smith, 1966).



1.2.5. Oksimlerin spektroskopik özellikleri ve metal kompleksleri

Oksimlerin yapıları manyetik duyarlılık, IR, ve $^1\text{H-NMR}$ gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmaktadır. IR spektrumunda aldoksim ve ketoksimler için $3300-3130\text{cm}^{-1}$ de $-\text{OH}$, $1660-1600\text{cm}^{-1}$ de $\text{C}=\text{N}$ ve $1000-930\text{cm}^{-1}$ de N-O titreşimlerine ait karakteristik pikler görülür. Gaz halinde veya seyreltik çözelti ile IR spektrumu alındığında oksimin $-\text{OH}$ grubuna ait gerilme titreşimine ait bant $3600-3500\text{cm}^{-1}$ de çıkar. Bunun sebebi ise $-\text{OH}$ grubunun serbest olmasıdır (Burakevic, 1971).

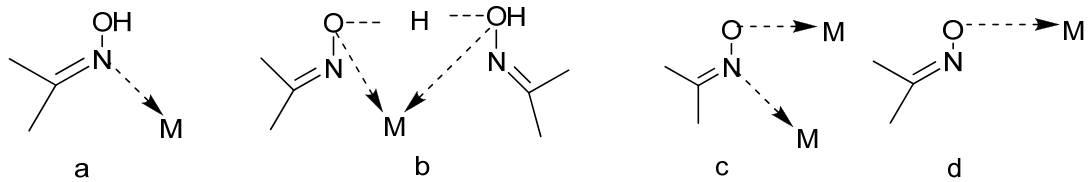
Doymuş konjuge olmayan oksimlerde $\text{C}=\text{N}$ bandı $1650-1685\text{cm}^{-1}$ de görülse de vic dioksimlerde söz konusu bant 1600cm^{-1} e kayabilir. Anti glioksimlerde $\text{C}=\text{N}$ titreşiminin 1621cm^{-1} civarında zayıf bir bant olarak görülmesi, merkez simetrik bir yapıda olmasından ileri gelir. Oksimlerde bir çift bağa komşu N-O titreşimine ait bandın $925-970\text{cm}^{-1}$ de şiddetli bir absorpsiyon gösterdiği, N-O frekansının konfigürasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermediği, ancak oksim grubuna bağlı süstitentlerin özelliğine göre değiştiği, dimetilglioksimde 952cm^{-1} , anti glioksimlerde 978cm^{-1} , anti dikloroglioksimlerde ise 1000cm^{-1} de görüldüğü belirtilmiştir (İrez ve Bekaroğlu, 1983).

Oksimlerin –OH protonlarına ait kimyasal kayma değerleri incelendiğinde alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimlerinin kimyasal kayma değerlerinin 10-11 ppm arasında olduğu, aromatik ve heteroaromatik oksimlerde ise 11,00-12,50 ppm arasında olduğu belirlenmiştir.

Aldoksimlerde syn ve anti olarak adlandırılan iki farklı yapı $^1\text{H-NMR}$ spektrumu yardımı ile belirlenebilmektedir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna ait kimyasal kayma değerleri, birbirinden 0,6 ppm uzaklıkta olan bir dublet pik şeklinde çıkmaktadır (Patai, 1970). İki farklı absorpsiyonun aynı anda görülmesi syn ve anti izomerlerinin varlığıyla açıklanabilir.

Dioksimlerde ise, O-H protonlarının çevrelerine bağlı olarak anti, syn ve amphi geometrik izomer durumlarına göre $^1\text{H-NMR}$ piklerinde farklılık gözlenir. Anti-izomerler için 10 ppm'in üzerinde tek pik gözlenmesine karşılık, amphi izomerlerde O-H gruplarından biri, bileşikteki diğer oksim azotu ile hidrojen bağı oluşturduğundan ve syn izomerlerde ise komşu oksijenle etkileştiğinden, birbirine yakın iki pik gözlenir. Bu protonlar D_2O ilavesi durumunda döteryum ile yer değiştirirler ve $^1\text{H-NMR}$ pikleri kaybolur (Deveci, 1991, Sevindir 1992).

Oksimler geçiş metallerinin çoğu ile kararlı koordinasyon bileşiği verirler ve bu bileşikler metallerle azot veya oksijen atomları üzerinden farklı şekillerde koordinasyon bağı yaparlar (Chakravorty, 1974). Aşağıda monooksimlerde gözlenen bağ türleri görülmektedir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Monooksimlerde gözlenen bağ

Bu yapılar arasında en fazla a ve b tipi kompleksler görülmektedir. C yapısı daha çok polinükleer komplekslerde görülmektedir. D tipi bağlanmalar daha az komplekste gözlenmektedir. Oksim grubunun koordinasyon şekli büyük ölçüde ligand molekülünün içerdiği diğer gruplara bağlıdır (Schrauzer ve Kohnle, 1964).

1.3. Schiff Bazları

Genel formülü $R-C=N-R_1$ olan schiff bazları (iminler) ilk olarak 1860 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından, primer aminlerin aldehit ve ketonlarla kondensasyon reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Schiff bazlarının koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılması ise ancak 1930 yılında Pfeiffer tarafından gerçekleştirilmiştir. Schiff Bazlarının ilk defa ligand olarak kullanılması Analitik Kimya ve Koordinasyon Kimyası açısından önemli bir olaydır. Çünkü o zamana kadar sadece NH_3 , H_2N-NH_2 , ve CN^- gibi küçük moleküllü maddeler ligand olarak kullanılmaktaydı (Gündüz, 1998).

Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun olması gerekmektedir (Patai, 1970).

Aldehitler primer aminlerle kondensasyon reaksiyonu sonucunda kolay bir şekilde schiff bazı oluştururken, ketonlarda aynı durum söz konusu değildir. Ketonlarda schiff bazı elde etmek için katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve uygun sıcaklık gibi pek çok faktörün göz önüne alınması gerekir. Özellikle aromatik ketonlardan schiff bazını elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir (Bilman, 1958; Patai, 1970).

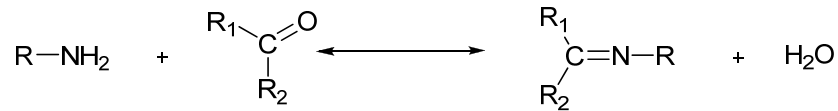
Geçmişten günümüze kadar farklı donör gruplara sahip schiff bazlı oksim bileşikleri sentezlenmiş ve bunların farklı metal atomları ile kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen bu ligand ve kompleks bileşikler radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, ilaç sanayisinde, boya endüstrisinde, plastik sanayisinde, tekstil sektöründe sıkça kullanılmaktadır. Ayrıca bu bileşiklerin göstermiş oldukları biyolojik aktiviteler, schiff bazlarına olan ilgiyi artırmaktadır.

Shiff bazlarının polimerleştirilmesi sonucunda elde edilen bileşiklerin birçok ağır metalin tutulmasında ve eser element tayininde kullanılabileceği düşünülmektedir. Pek çok organik reaksiyonda metal iyonlarının yönlendirme etkisi sayesinde, elde edilmesi mümkün olmayan veya çok düşük verimle elde edilebilen birçok heterosiklik bileşiğin elde edilmesini sağlamıştır (Şahin, 2006).

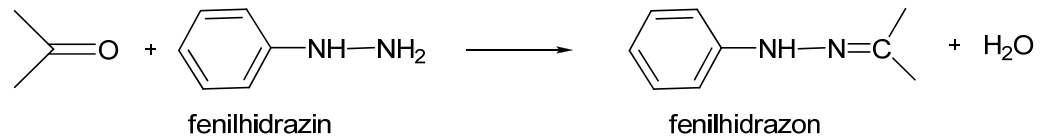
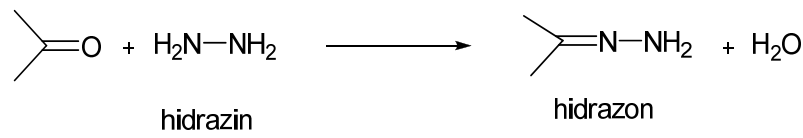
Bu tezde ise oksim grubu içeren dört yeni schiff bazı ligandı sentezlenip, bunların Cu(II), Ni(II), Co(II), kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen ligandların solvent (S1V1-S1V1) ekstraksiyonu özellikleri incelenmiştir.

1.3.1. Schiff bazlarının sentezi

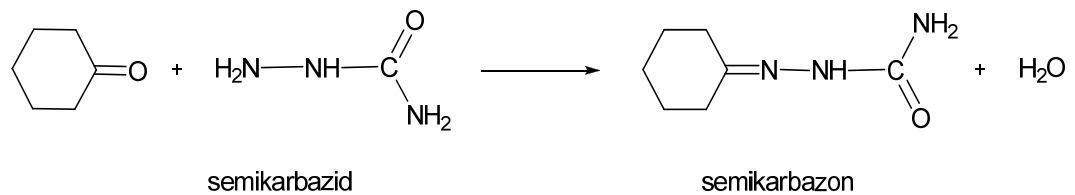
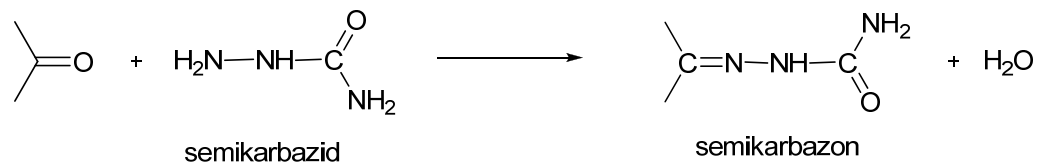
a) Aldehit ve ketonların primer aminler ile reaksiyonu sonucunda elde edilir.



b) Aldehit ve ketonların hidrazin ve fenilhidrazin ile olan reaksiyonu sonucunda schiff bazları elde edilir.

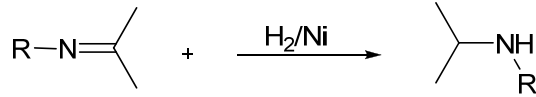


c) Aldehit ve ketonların semikarbazit ile reaksiyonu sonucunda elde edilir (Uçan, 2002).

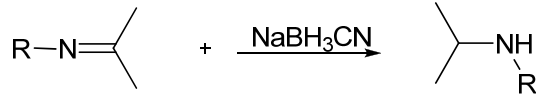


1.3.2. Schiff bazlarının reaksiyonları

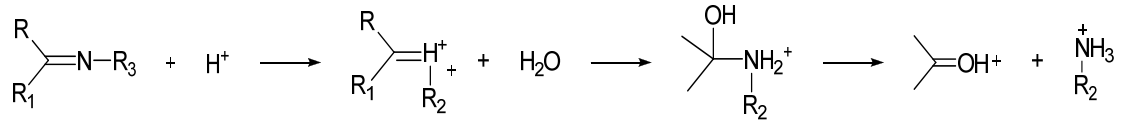
a) İmin bileşiklerine nikel katalizörlüğünde hidrojen eklenmesi sonucu sekonder aminler oluşur.



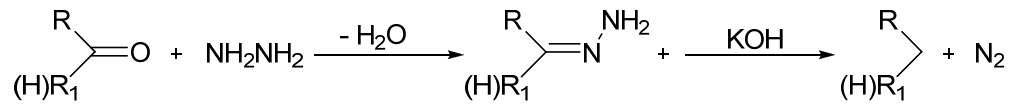
b) İmin bileşiklerine metalhidrür olan sodyumsiyano borhidrür (NaBH_3CN) katılınca imin indirgenir ve ikincil amin oluşur.



c) Schiff bazları asidik ortamda hidroliz edildiklerinde karbonil grubu ve amonyum oluşur.

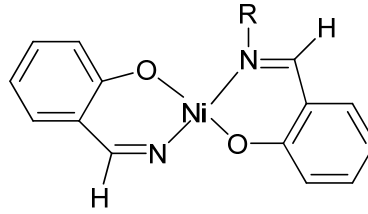


d) Kishner indirgenmesinde bir aldehit veya keton, hidrazin ve bir baz ile muamele edilerek yaklaşık 200°C ' ye ısıtılır. Reaksiyon sonucunda alkan ve azot gazı oluşur (Turan, 2003).



1.3.3. Schiff bazlarının metal kompleksleri

-C=N- bağının en karakteristik özelliklerinden biri metallerle kompleks teşkil etmesidir. Bu bağın diğer bir özelliğide çiftleşmemiş bir elektron taşıyan bir metal iyonu ile kararlı kompleks teşkil edecek kadar yeterli bazlığa sahip olmasıdır. Fakat azot atomu üzerindeki çiftleşmemiş elektronlar kararlı bir yapının oluşması için yeterli değildir. Bu nedenle kararlı kompleksler teşkil edebilmek için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir ilave grubun bulunmasına ihtiyaç vardır. Bu tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır öyle ki metal atomu ile beşli veya altılı şelat halkası meydana getirsin (Köksal, 1999). Bunlara en iyi örnek Salisilaldoksım kompleksleridir. Bu kompleksler suda çok az çözünür (Şekil 1.6).



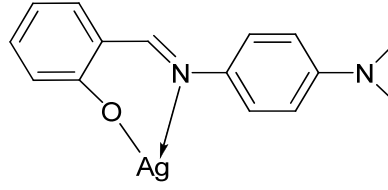
Şekil 1.6. Salisilaldoksım kompleksi

1.3.3.1. Schiff bazı metal komplekslerinin sınıflandırılması

Schiff bazlarının metal komplekslerinin sınıflandırılması, bileşiğin sahip olduğu donör atomlar dikkate alınarak yapılır. Buna göre en çok rastlanan metal kompleksleri: N-O, O-N-O, O-N-S, N-N-O, O-N-N-O, N-N-N-N donör atom sistemine sahip olanlardır. Bu türden Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerine ait örnekler aşağıda gösterilmiştir.

a) N-O tipi schiff bazları

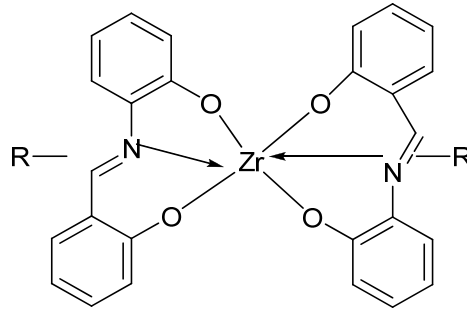
Salisilaldehit ile p-N,N'-dimetilanilin oluşturduğu N-O tipindeki Schiff bazı iki dişlidir ve Ag⁺ iyonu ile 1:1 kompleks oluşturur (Şekil 1.7) (Erk ve Baran, 1990).



Şekil 1.7. N-O tipi schiff bazı

b) O-N-O tipi schiff bazları

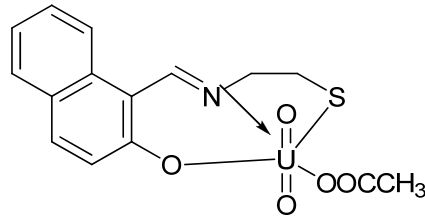
o-Hidroksianilin ile salisilaldehitten türeyen Schiff bazı üç dişli koordinasyon özelliğindedir. Zirkonyum metali ile 2:1 oranında reaksiyon vererek kompleks oluşturur. Zirkonyum kompleksinin tahmin edilen geometrisi aşağıdadır (Şekil 1.8)(Nath ve Yadav, 1995).



Şekil 1.8. O-N-O tipi schiff bazı

c) O-N-S tipi schiff bazları

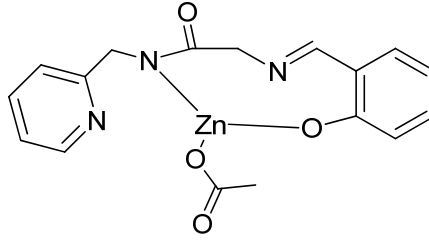
2-Hidroksi-1-naftaldehit ile 2-aminoetantiyolden oluşan üç dişli ve bazik özellik taşıyan Schiff bazı bu gruba örnek verilebilir (Şekil 1.9)(Syamal ve Singhal, 1981).



Şekil 1.9. O-N-S tipi schiff bazı

d) N-N-O tipi schiff bazları

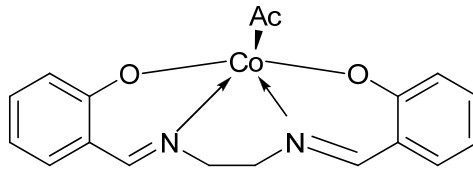
N-(glisil)- α -pikolilamin ile salisilaldehitten oluşan ürün N-(salisilideniminoaset)- α -pikolil bileşiğinin bir Zn^{2+} tuzu ile verdiği şelat N-N-O tipi Schiff bazı komplekslerine örnektir (Şekil 1.10)(Yüksel ve Bekaroğlu 1982).



Şekil 1.10. N-N-O tipi schiff bazı

e) O-N-N-O tipi schiff bazları

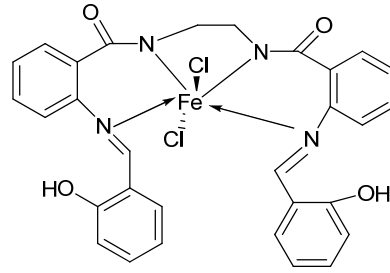
Süstitüe salisilaldehitten türeyen Schiff bazları bu gruba girer. En tanınmış üyesi salendir. Etilendiamin ile salisilaldehitin kondensasyon ürünü olan salen, Co(II) ile asetohidrato-N,N'-etilenbis(salisilideniminato)kobalt(III) kompleksini verir. Bu bileşiklerin hemen hepsi dört dişli özellik gösterir ve d-elementleri dışındaki bazı metallerle de kompleksler oluşturabilir (Şekil 1.11)(Fontaine vd., 1994).



Şekil 1.11. O-N-N-O tipi schiff bazı

f) N-N-N-N tipi schiff bazları

Bu gruba N,N'-bis(2-aminobenzoil)etilendiamin ile salisilaldehitten oluşan N,N'-bis(2-salisilideniminobenzoil)etilendiamin'in Fe(II) kompleksi örnek olarak verilebilir(Şekil 1.12)(Okur ve Bekaroglu, 1981).



Şekil 1.12. N-N-N-N tipi schiff bazları

1.4. Çözücü Ekstraksiyonu

Çözücü ekstraksiyonu (sıvı-sıvı ekstraksiyon), genellikle sulu bir çözelti içerisinde çözülmüş olan bir maddenin, başka bir çözelti (genellikle organik) yardımıyla ayırt edilmesi işlemidir. Çözünen bir madde A, önce iki çözeltiden birinde çözülür, sonra iki faz arasında dağılır. Bu dağılım dengeye ulaştığı zaman sulu fazda A maddesinin çözünen derişimi $[A]_{\text{sulu}}$ ve organik fazdaki derişimi $[A]_{\text{org}}$ 'dur. A maddesinin dağılım oranı şöyle verilir (Cevizkıran, 2006).

$$D = [A]_{\text{org}} / [A]_{\text{sulu}} \quad (1.1)$$

Dağılım oranı, organik fazdaki A maddesinin toplam analitik derişiminin sulu fazdaki toplam analitik derişime oranıdır.

Çözücü ekstraksiyonu tekniğinde organik faz metal ya da metaller için seçimli olan bir şelat yapıcı içermektedir. Bu teknik çok az maddelere uygulanabileceği gibi büyük miktardaki maddelere de uygulanabilmektedir. Çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile metal katyonlarının ayırma tekniği, kimyasal analiz amacı ile kullanılabilirliği gibi, endüstride Cu(II), Ni(II), Co(II) gibi katyonların hidrometalurjik yöntemlerle üretiminde de kullanılabilir. Endüstriyel amaçlı olarak, çözücü ekstraksiyonu ile sulu fazdan metallerin geri kazanılmasında aromatik β hidroksi oksimler, alkil hidroksi kinolinler, karboksilik asitler ve aminler ligand olarak kullanılan bileşik türleri arasındadırlar.

Yöntemin esası $M^{+n}_{(\text{aq})} + nHL_{(\text{org})} \longleftrightarrow MLn_{(\text{org})} + nH^{+}_{(\text{aq})}$ reaksiyonuna dayanır (Ceviziçi, 2006).

1.4.1. Faz kuralı

Bütün faz dağılımları için Gibbs' in klasik faz kuralı kullanılır.

$$V = C - P + 2$$

Bu eşitlikte P faz sayısı, V serbestlik derecesi, C bileşenlerin sayısı, 2 ise basınç ve sıcaklığın değişken olduğunu gösteren bir sayıdır. Birbiriyle karışmayan iki çözücü ile birlikte bir çözünen maddenin olduğu çözücü ekstraksiyonu sisteminde P= 2 ve C= 3 tür. Sabit sıcaklık ve basınçta serbestlik derecesi bir olur. Bu bir fazdaki çözünen değişimini belirlersek diğer fazdaki çözünen derişiminin de belirlenmiş olacağını söyler. Bundan başka her bir çözücü fazındaki çözünen derişimleri arasında bir ilişki olacağını görmekteyiz (Kara, 2001).

1.4.2. Dağılma oranı

Fazlarda bulunan bileşenler ve fazlar arasında dağılan türler arasındaki kimyasal etkileşmeler dağılmayı ve dağılan türlerin derişimini etkileyebileceğinden bu kimyasal etkileşmeler önemlidir. Analizciler olarak fazlar arasında ilgili bileşenin bütün ya da stokiyometrik dağılımıyla ilgilendiğimizden ekstraksiyonu anlayabilmek için daha pratik bir nicelik olan dağılma oranını D, tarif etmek gereklidir. Bu her bir fazda aynı bileşenin bütün türlerini içeren stokiyometrik bir orandır (Kara, 2001).

$$D = \frac{\text{organik fazdaki toplam konsantrasyon}}{\text{sulu fazdaki toplam konsantrasyon}} \quad (1.2)$$

Sulu faz ve organik faz içinde aynı tür değişik formlarda bulunuyorsa, her bir fazda bu türü içeren türlerin derişimlerinin toplamalarının oranı olarak dağılma oranı verilir.

1.4.3. Yüzde ekstraksiyon

Ekstraksiyonlarda pratik değer olarak yüzde ekstraksiyon kullanılır. Bu nicelikle dağılma oranı arasında şöyle ilişki kurulur;

$$\%E = \frac{100D}{D+(V_s/V_o)} \quad (1.3)$$

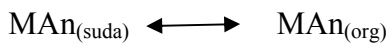
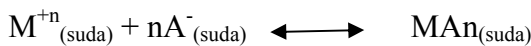
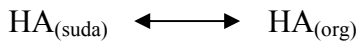
V_o ve V_s sırasıyla organik ve sulu fazların hacmini gösterir. Hacimler eşit olduğu zaman payda $D+1$ 'e sadeleştirilir. Analitiksel verileri veren yüzde ekstraksiyon teriminin ekstraksiyon için daha anlamlı olduğu görülebilir. Ekstraksiyon verimi %100'e yaklaştığı zaman dağılma oranı sonsuza yaklaşır. %99 ve %100 aralığında değişen ekstraksiyon verimi dağılma oranının %99' dan sonsuza değişmesi anlamına gelir. Bu gibi geniş aralıkta değişen dağılma oranlarının gözlenmesi, yani ekstraksiyonun yaklaşık olarak tam olacağı ifadesi yanlıştır (Kara, 2001).

1.4.4. Ekstraksiyon verimini etkileyen faktörler

1.4.4.1. pH ve derişimin etkisi

Şelatlaştırıcı maddeler, metal iyonlarının tamponlanmış bir sulu çözeltiden, bu şelatlaştırıcıları içeren organik bir çözücüye seçici ekstraksiyonuna dayanan ayırmalarda kullanılmaktadır (Skoog, 1992). Böyle bir işlemde birkaç denge ve tür söz konusudur.

Türler arasındaki iyonlaşmamış ligand HA, onun konjuge bazı A^- , metal ligand kompleksi MAN ve metal ile hidronyum iyonları bulunur. Önemli dengeler ise şunlardır:



Nötral şelatlaştırıcılar kadar organik şelatlaştırıcı maddelerde organik çözücülerde çok çözünür. Bu nedenle bunların dağılma katsayıları genellikle büyüktür. Polar olmayan organik fazdaki M^{+n} nin derişimi normal olarak çoğu durumda sifıra yaklaşıır. Reaktifin seçiciliği, çeşitli katyonlarla verdiği komplekslerin oluşum sabitlerinin bağıl büyüklüğüne bağlıdır. Denklemdede aktif reaktif A^- nin derişimi pH'ya bağlıdır. Bu yüzden pH ayarlanarak A^- nin derişimi ve böylece hangi katyonların ekstrakte edilip edilemeyeceği kontrol edilebilir. Denklemdede gibi bir sistemle ilgili ekstrakte edilen bir katyonun miktarı, pH ve şelatlaştırıcının derişimi arasındaki ifadeyi türetmek için, dağılma oranını kullanırız.

$$D = \frac{C_{org}}{C_{suda}} = \frac{[MAn]_{org}}{[M^{+n}]_{suda} + [MAn]_{suda}} \approx \frac{[MAn]_{org}}{[M^{+n}]_{suda}} \quad (1.4)$$

Burada C_{org} ve C_{suda} , M^{+n} nin organik ve sulu fazlardaki molar analitik derişimidir. Normal olarak $[MAn]_{suda} \ll [M^{+n}]_{suda}$ olduğunu kabul etmek uygundur. Çünkü; şelatlar çok fazla suda çözünmez. Çözeltideki şelat büyük ölçüde iyonlaşır.

D, iki fazdaki metalin toplam miktarından bağımsızdır, ancak; hem organik fazdaki HA' nin derişimi hem de sulu çözeltideki hidronyum iyonu derişime bağlıdır. Genellikle ekstraksiyon aşırı miktarda şelatlaştırıcı kullanılarak yapılır. Böylece organik fazdaki HA türünün derişimi, A^- içeren diğer bütün türlerin derişimine göre çok büyük olur.



Burada HA şelatlaştırıcı maddeyi gösterir. Bu dengenin pH' ya bağlı olduğu açıktır ve sulu fazın pH' sı kontrol edilerek metallerin ayrılması mümkün olur (Zolotov, 1970).

1.4.4.2. Şelat reaktifinin etkisi

Ekstraksiyon sisteminde şelatlaştırıcı reaktifin yapısını, reaktifin ayrışma ve dağılma katsayısı belirler. Şelat reaktifinin derişimi ekstraksiyonda önemli bir etkidir. Organik fazdaki reaktifin derişimindeki azalma, dağılma katsayısındaki yükselişe neden olduğu için ekstraksiyon verimi düşer. Bir ekstraksiyon sisteminde dağılma

katsayısı, organik fazdaki reaktifin denge derişimiyle ilgilidir. Ekstraksiyon yüksek reaktif derişimlerinde artar (Zolotov, 1970).

1.4.4.3. Element derişiminin etkisi

Derişimin çok yüksek olmaması şartıyla (10^{-3} M' dan küçük) ekstraksiyon metal derişiminden bağımsızdır. Bunun sebebi çok küçük element derişimlerinde dağılma katsayısının aynı kalmasıdır. Bu durum oldukça önemlidir. Yüksek saflıktaki maddelerden izole edilen eser türler böylece saflaştırılabilir. Metal derişiminin dar bir aralığında dağılma katsayısının değişmezliği birçok şelat bileşiği için gösterilmiştir. Bununla birlikte eğer element derişiminin değeri oldukça artırılırsa, dağılma katsayısı reaktifin denge derişiminde azalma olacağından dolayı azalır (Zolotov, 1970).

1.4.4.4. Sıcaklığın etkisi

Sıcaklık üzerinde yapılan değişiklikler ekstraksiyona etki eden tüm sabitleri değiştireceğinden dolayı sıcaklığın ekstraksiyon üzerine olan etkisini önceden kestirebilmek güçtür. Deneysel çalışmalarda sıcaklığın ekstraksiyon üzerindeki etkisi azdır, fakat genelde sıcaklık artırıldığı zaman ekstraksiyon veriminde bir düşüş gözlenir (Zolotov, 1970).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Literatür Özeti

Rheinboldt ve Schmitz-Dumont (1925), benzeni başlangıç maddesi olarak alarak, kloroetonunu, kloroketooksimini ve klorodioksimleri sentezlemişlerdir. Ayrıca klorodioksim bileşiğinin bazı aminler ile türevlerini de elde etmişlerdir.

Taylor (1931), keto ve dioksimlerin stereokimyalarını, belirli metaller ile verdikleri kompleksleri ve oluşturdukları komplekslerin özelliklerini incelemiştir.

Leslie ve Turner (1932), bifenil ile asetil klorür ve kloroasetil klorürden $AlCl_3$ katalizörlüğünde Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4,4'-bis(kloroasetil)bifenil [$ClCH_2-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-CH_2Cl$] bileşiklerini elde etmişlerdir.

Silver ve Lowry (1934), bifenil ile kloroasetil klorürden $AlCl_3$ katalizörlüğünde Friedel-Crafts reaksiyonuna göre $CH_3-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-CH_3$ ve $ClCH_2-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-CH_2Cl$ bileşiğini elde etmişlerdir.

Levin ve Hartung (1942) kloroeton bileşiklerinden, kloroeto oksim bileşiklerini elde etmişlerdir.

Lutz vd. (1947), difenilmetandan $AlCl_3$ katalizörlüğünde asetil klorür ile Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4,4-diasetildifenilmetan [$CH_3-CO-C_6H_4-CH_2-C_2H_4-COCH_3$] bileşiğini sentezlemişlerdir.

Breslow vd. (1968), bifenilin kloroetonunu [$ClCH_2-CO-C_6H_4-C_6H_5$] ve kloro ketoksim [$ClC(NO_2)-CO-C_6H_4-C_6H_5$] türevini elde etmişlerdir.

Jones ve ark. (1961) klorsuz keto oksim türevlerinin mono ve dioksimlerini ve metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Fakat bu ligand üzerinde klor olmadığı için amin türevlerini sentezleyememişlerdir.

Cavallini vd. (1963) 4-(kloroasetil)difenilmetan bileşiğini sentezlemiş, fakat bunun keto oksim ve amin türevlerini elde edememiştir.

Chakravorty (1974), dioksimler, keto oksimler, amin oksimler vb. birçok oksim çeşidi ve bunların metal komplekslerinin stereokimyası, manyetik özellikleri gibi konuları kapsayan kapsamlı bir çalışma yapmıştır.

Karipcin vd. (2002), difenilmetandan çıkarak benzer bir çalışma yapmışlardır. Difenilmetan ile asetil klorürden, 4,4'-bis(kloroasetil)difenilmetan ve 4,4'-metilenbis(fenilglioksihidroksimoil klorür) elde ederek, bunun 4,4'-bis(alkilaminoisonitrosoasetil) difenilmetan ligandlarını ve bu ligandların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerini sentezlemişlerdir.

Karipcin vd. (2007), 4-isonitrosoasetilbifenil ile diaminopropandan dört dişli dimine ligandı ve trinükleer Cu(II) komplekslerini sentezlemiş, karakterize etmiş ve optik özelliklerini incelemişlerdir.

Kiani vd. (2002), oksim ve Schiff bazı grupları içeren ligandlar ve bunların mononükleer Cu(II) komplekslerini sentezlemiş ve kristal yapısını aydınlatmışlardır. Sonuç yapının dimer şeklinde ve kare piramidal olduğunu tespit etmişlerdir.

Serbest vd. (2001), 3-{2-[2-(2-hidroksiimino-1-metilpropilidenamino)etilamino]-etilimino}bütan-2-on oksimden yola çıkarak mono-, di- ve trinükleer bakır(II) dioksim komplekslerini elde etmişlerdir. Mononükleer bakır(II), homo-di-, trinükleer bakır(II) ve hetero-dinükleer bakır(II)-mangan(II) komplekslerini incelemişlerdir. Bu çalışmaya benzer bazı çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda Cu(II)-Ni(II) kompleksleri ve özellikleri incelenmiştir.

Akagi vd. (2004), 2-(2-aminoetil)piridin ve 2,3-bütandion-2-oksinden elde edilen Schiff bazı ve 1,10-fenantrolin kullanarak dinükleer ve trinükleer Cu(II) kompleksleri sentezlemişler, kristal yapısını aydınlatmışlar ve metal atomlarının birbirine oksimat ve hidrokso gruplarıyla bağlandığını göstermişlerdir. Ayrıca manyetik ölçümler sonucu metal atomları arasında güçlü antiferromanyetik etkileşim olduğu belirlenmiştir.

Farklı ligandlar ile dinükleer Cu(II) kompleksleri sentezi, kristal yapısı, spektroskopik, manyetik özellikleri ve DNA ya etkileri ya da bazı bakterilere karşı biyolojik aktiviteleri ile ilgili daha başka çalışmalar da bulunmaktadır (Dominguez-

Vera vd., 1998; You ve Zhu 2004; Xu vd., 2005; Peralta vd., 2006; Wang ve Zheng, 2007; Chu ve Huang, 2007).

Grün ve ark. (2002) yaptıkları bir çalışmada 1,3-alt-thiacalix[4]bis(crown) eter bileşiğini sentezlemişlerdir. Daha sonra bu bileşiğinin alkali metal katyonlarının sıvı sıvı ekstraksiyon çalışmalarını yapmışlar ve sırasıyla Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ karşı seçicilik gösterdiğini bulmuşlardır.

Kim ve ark. (2002) yaptıkları bir çalışmada kaliks[4]aren-crown-5 eter bileşiğini sentezleyerek bu bileşiğin metal katyonların taşıma özelliklerini incelemişler ve bu bileşiğin Na⁺, K⁺, Mg⁺² ve Ca⁺² içerisinde en çok Ca⁺², a karşı seçicilik gösterdiğini bulmuşlardır.

Syunichi Oshima ve arkadaşları; N,N'- (2-piridinmetilaldehiden)-trans-1,2 diiminosisikloheksan (Trans-BPIC) ve N,N'-(2-piridinmetilaldehiden)-cis-1,2 diiminosisikloheksan (cis-BPIC) çift dişli Schiff bazlarını kullanarak Mn, Ni, Cu, Co, Zn, Cd, ve Pd metalleri ile ekstraksiyon uygulaması yapmışlardır. Zaman ve pH değişkenleri altında en iyi ekstraksiyon şartlarını sağlamışlardır. (Oshima, 2003).

Abe S. ve çalışma grubu tiyofen yada fenol grupları içeren iki yeni makrosiklik Schiff bazı kullanılarak bivalent geçiş metallerinin çözücü ekstraksiyonu üzerine ligand atomlarının etkisini çalışmışlardır. Makrosiklik yapıdaki fenol grupları geçiş metal iyonlarının ekstraksiyonunda büyük bir artışa yol açmıştır. Tetra fenil borat anyonu ile Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri iyon çifti olarak çözücü içine ekstrakte edilmiştir. Önerilen pH 5 te bakır metalinin ekstraksiyonla diğer metallere ayrılmaya izin verdiğini görmüşlerdir (Abe, 1993).

Miraç Ocak ve arkadaşları 2006 yılında vic dioksim ve bunun Ni komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen ligandla değişik metal tuzlarına karşı farklı çözücülerde ekstraksiyon çalışmaları yapmışlardır. Yapmış oldukları çalışmada en fazla Ag⁺ tuzlarının ligandlar tarafından tutulduğu belirlenmiştir (Ocak vd., 2006).

Bilgin ve arkadaşları bis(diazadioxo-12-crown-4 ethoxy) içeren vic dioksim ligandı, ve bu ligandın Cu(II), Ni(II), Co(III) komplekslerini sentezlemiş, ve bunların

karakterizasyonunu yapmıştır. Ayrıca sentezlenen ligandın alkali metallere ve bazı geçiş metallere karşı ekstraksiyon özelliklerini incelemiştir (Bilgin, 2006).

Karapınar ve Kabay 2007 yılında metoksiaminobifenilglioksim ligandları ve bunların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerini sentezlemiş, ve yapılarını aydınlatmıştır. Ayrıca bu ligandların alkali ve geçiş metallere karşı ekstraksiyon özelliklerini incelemiştir. Yaptığı bu çalışmalar da en fazla Cu(II) metalinin ligandlar tarafından tutulduğunu, alkali metallerin neredeyse hiç ligandlar tarafından tutulmadığını belirtmiştir (Karapınar ve Kabay, 2007).

Dede ve arkadaşları 2008 yılında schiff bazı içeren homo ve heterodinükleer Cu kompleksleri sentezlemiş, bu komplekslerin herbirinin H₂O₂' nin parçalanmasında göstermiş oldukları katalitik aktivitelerini incelemiştir. Ayrıca bu ligandların geçiş metallere karşı göstermiş oldukları ekstraksiyon özellikleri incelenmiş, en güçlü bağlanmanın Cu(II) metaline karşı gerçekleştiği bulunmuştur (Dede vd., 2008).

Dede ve arkadaşları 2009 yılında yeni dimin-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 bulmuştur (Dede vd., 2009).

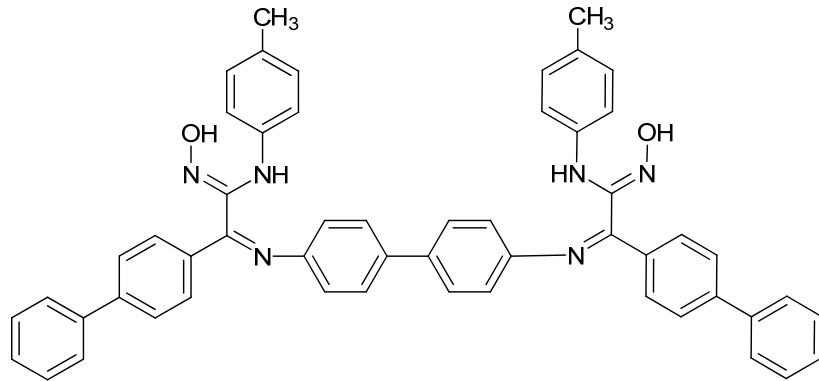
2.2. Çalışmanın Amacı

Son yüzyılda anorganik kimyanın en çok gelişen ve ilgi duyulan dalı şüphesiz koordinasyon kimyasıdır. Koordinasyon kimyasının gelişmesindeki en önemli etkenlerden biri schiff bazları ve bunların göstermiş oldukları aktivitelerdir. Uzun yıllar boyunca çok çeşitli schiff bazları 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 da amacımız oksim grubu içeren 4 yeni schiff bazını ve bunların homodinükleer Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerini sentezleyip çeşitli spektroskopik tekniklerle

yapılarını aydınlatmak ve ligandların göstermiş olduğu ekstraksiyon özelliklerini incelemektir.

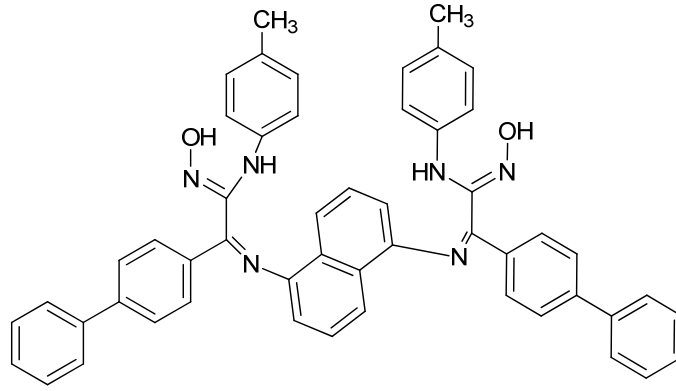
Bu çalışmada bifenilden çıkılarak Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4-(kloroasetil)bifenil ve bu bileşiğin kloroketoksimi olan 4-bifenilhidroksimoil klorür literatür bilgilerine göre sentezlenmiştir. Bu ketooksimin p- kloranilin ve p- toluidin ile reaksiyonundan oluşan ürünler de benzer literatürden yararlanarak elde edilmiştir. Elde edilen bu iki bileşiğe benzidin ve 1,5-diamino naftalin ayrı ayrı katılarak, literatürde olmayan dört yeni ligand sentezlenmiş ve bunların homodinükleer Cu(II), Ni(II), Co(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik duyarlılık, molar iletkenlik, ¹H- ve ¹³C-NMR, FT-IR, ICP-OES, ve TG-DTG çalışmalarıyla aydınlatılmıştır.

Elde edilen schiff bazlarının açık ve kapalı formülleri ve isimleri aşağıda verilmiştir.



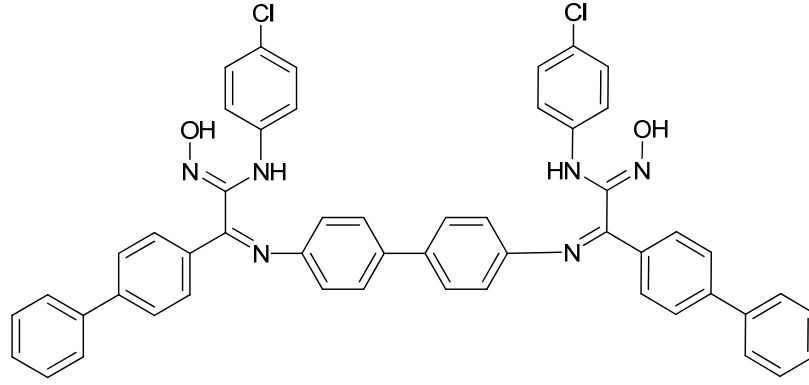
Kimyasal formülü: C₅₄H₄₄N₆O₂

Şekil 2.1. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden] benzidin' in yapısı



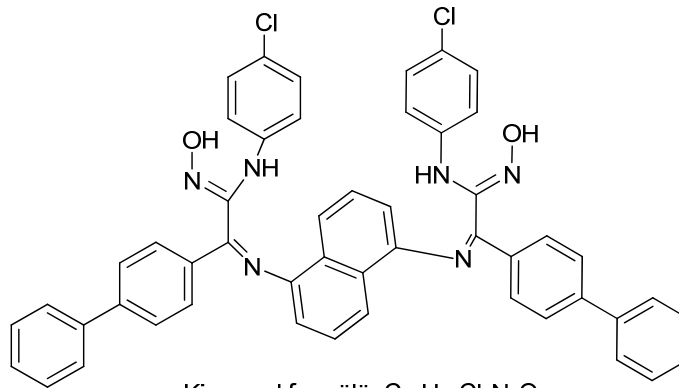
Kimyasal formülü: $C_{52}H_{42}N_6O_2$

Şekil 2.2. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-1,5-diaminonaftalin' in yapısı



Kimyasal formülü: $C_{52}H_{38}Cl_2N_6O_2$

Şekil 2.3. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-benzidin' in yapısı



Kimyasal formülü: $C_{50}H_{36}Cl_2N_6O_2$

Şekil 2.4. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]-1,5-diaminonaftalin' in yapısı

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich gibi firmalardan temin edilmiştir. Deneylerde bifenil, AlCl₃, kloroasetiklorür, izopentilnitrit, NaClO₄, 4-kloroanilin, p-toluidin, 1,10-fenantrolin monohidrat, HCl, kloroform, CaCl₂, etil alkol, metil alkol, diklorometan, H₂SO₄, NaCl, dietileter, heksan, NaHCO₃, Cu(ClO₄)₂.6H₂O, Ni(ClO₄)₂.6H₂O ve Co(ClO₄)₂.6H₂O kullanılmıştır. Ayrıca gerekli olan bazı ara maddeler laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir.

3.2. Kullanılan Aletler

¹H- ve ¹³C-NMR Spektrometresi: Bruker (300 MHz)

(Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü NMR Laboratuvarı-ANKARA)

IR Spektrofotometresi: Shimadzu IRPrestige-21 FT-IR

(SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-ISPARTA)

Termal Analiz: Perkin Elmer Diamond TGA Termal Analiz Cihazı

(SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-ISPARTA)

Elementel Analiz: LECO CHNS-932

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

Manyetik Susseptibilite: 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)

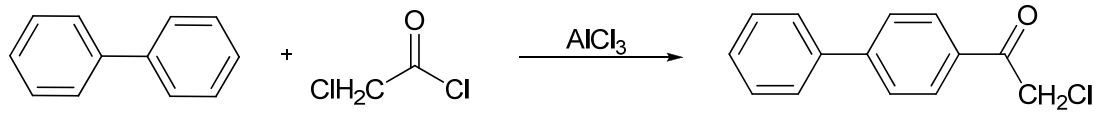
Erime Noktası Tayini: IA 9100 Electrothermal Digital Melting Point Apparatus
(SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-İSPARTA)

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

3.3. Deneysel Bölüm

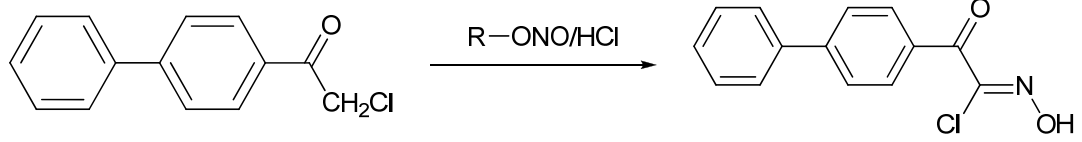
3.3.1. Oksimlerin sentezi

3.3.1.1. 4(Kloroasetil)bifenilin sentezi



Bu madde literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir (Levin ve Hartung, 1942; Karıpcin ve Arabalı, 2006; Dede, 2007). Üç boyunlu 250 mL'lik yuvarlak dipli bir balona 0,22 mol (29,33 g) AlCl₃ 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 NaHCO₃ çözeltisi ile yıkanmıştır. Daha sonra CaCl₂ 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)

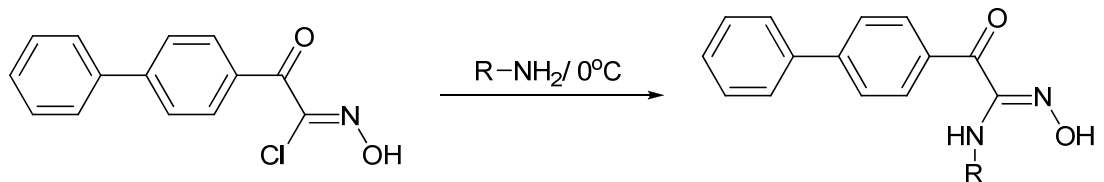
3.3.1.2. 1-(4-Fenilfenil)-2-kloro-2-hidroksiimino-1-etanon' un sentezi



Bu madde literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir (Levin ve Hartung, 1942; Karipcin ve Arabalı, 2006; Dede, 2007).

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 doymuş olması sağlanmıştır. Daha sonra damlatma hunisine 10-15 mL kloroformda çözünmüş 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)

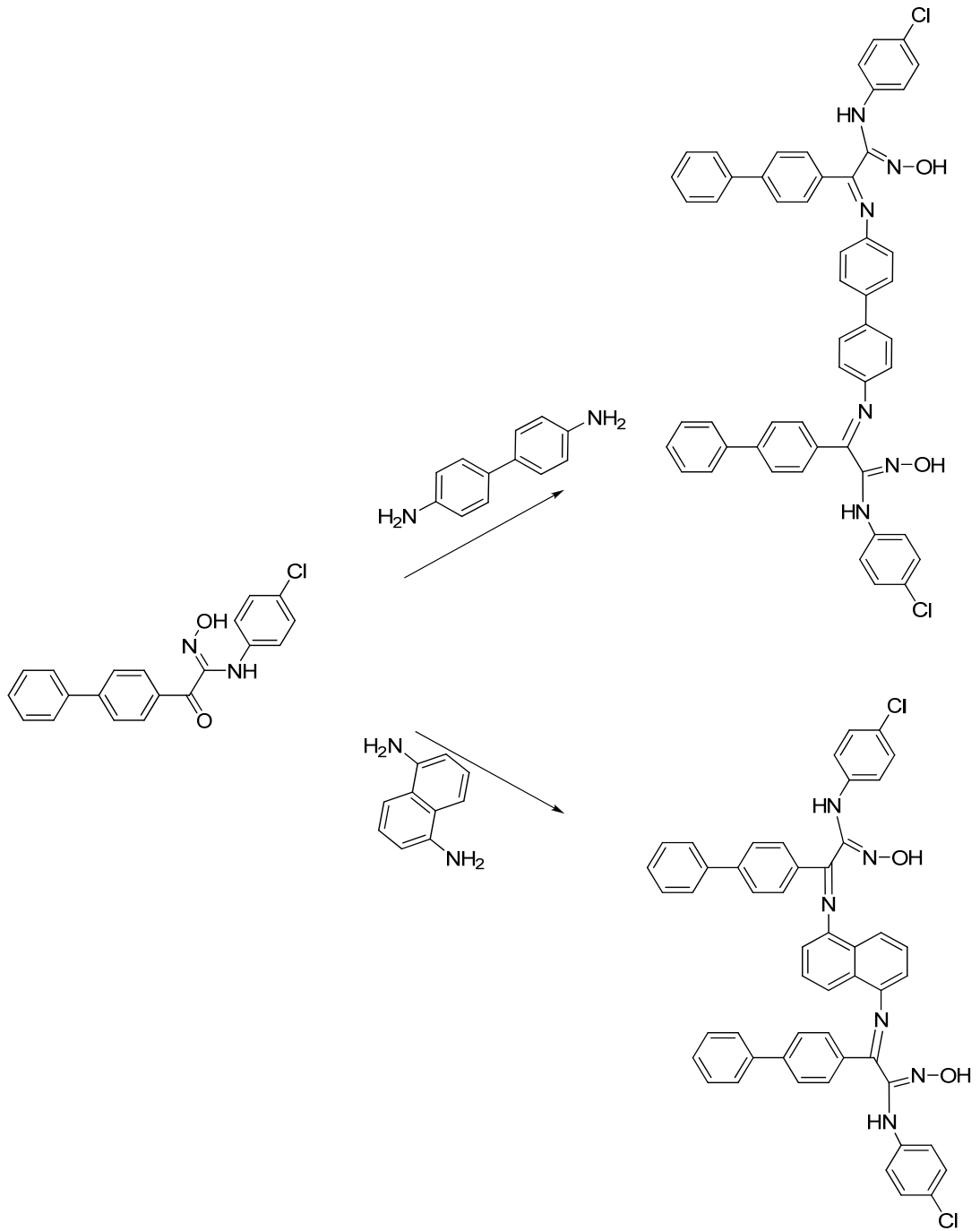
3.3.1.3. 1-(4- Fenilfenil)-2-(alkilamino)-2- hidroksiimino-1- etanon türevlerinin sentezi



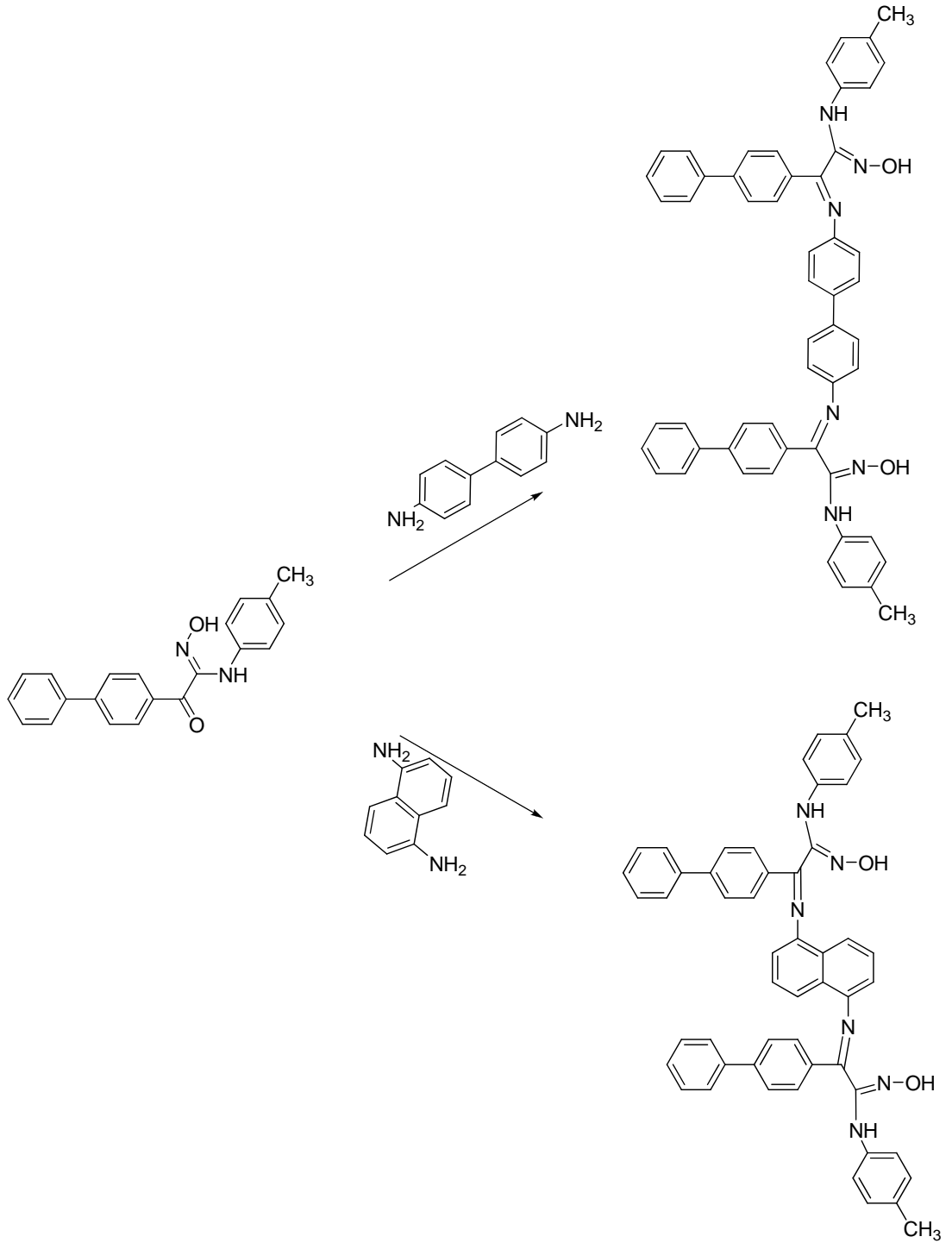
1-(4-Fenilfenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevleri (ketoksimler) literatürde belirtildiği gibi elde edilmiştir (Karipcin ve Arabalı, 2006; Dede, 2007).

15 mmol (3,89 g) 4-bifenilhidroksimoil klorür, 50 mL etanolde çözülüp, 0°C'nin altına kadar soğutulmuştur. Sonra, sıcaklığın 0°C'nin üzerine çıkmamasına dikkat edilerek, 30 mmol aminin (p-kloranilin, p-toluidin) alkollü çözeltisi damla damla eklenmiştir. Ekleme ile hemen çökme olmuştur. Soğukta 2 saat, oda sıcaklığında 1 saat daha karıştırmaya devam edilmiş ve çöken madde süzöldükten sonra, sırasıyla %1'lik NaHCO₃ su ve etil alkolle yıkanıp, P₂O₅ üzerinde kurutulmuştur. (1-(4-Fenilfenil)-2-(4-toluidino)-2-hidroksiimino-1-etanon bileşiği için E.N: 144⁰C, Verim: %85' dir. 1-(4-Fenilfenil)-2-(4-kloroanilino)-2-hidroksiimino-1-etanon bileşiği için E.N:168⁰C, Verim: %85' dir).

3.3.2. Ligandların sentezi



Şekil 2.5. Ligandların sentezi



Şekil 2.6. Ligandların sentezi

30 mmol 1-(4-fenilfenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevi 25 mL etil alkolde çözülmüş ve üzerine 15 mmol imin (benzidin veya 1,5-diaminonaftalin) ilave edilmiştir. Karışım oda sıcaklığında bir saat karıştırıldıktan sonra meydana gelen

Çökelek süzölerek ayrılmıştır. Çökeleğin oluşmadığı durumlarda ise bir miktar su ile çökme sağlanmıştır. Elde edilen çökelek dietileter ile yıkanıp P₂O₅ üzerinde kurutulmuştur.

3.3.3. Komplekslerin sentezi

3.3.3.1. Homodinökleer Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin [ML(H₂O)₄(phen)₂] sentezi

1 mmol ligand 10 ml etanol içerisinde çözölmüş ve üzerine; 10'ar mL etanol içerisinde önceden çözölerek hazırlanmış 2 mmol M(ClO₄)₂.6H₂O (M: Co, Ni, Cu) ve yine 2 mmol (0,36 gr) 1,10- fenantrolin katılmıştır. Elde edilen karışım geri soğutucu altında 60 °C de 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Meydana gelen ürün süzölmüş, su, soğuk etanol ve dietileter ile yıkanarak P₂O₅ üzerinde kurutulmuştur.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde, sentezlenen ligand ve bunların homodinükleer Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerinin verim, renk, erime noktası, iletkenlik, manyetik duyarlılık, hesaplanan ve bulunan elementel analiz sonuçları ile FT-IR spektrumlarında gözlenen karakteristik IR değerleri verilmiştir.

Sentezlenen ligandların ve komplekslerin ^1H ve ^{13}C -NMR, FT-IR spektrumları ve TG-DTG diyagramları ise EK-1, EK-2, EK-3 ve EK-4'te verilmiştir.

Çizelge 4.1.1. Ligandların ve bunların metal komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve element analiz sonuçları

Bileşikler	μ_{eff} (B.M.)	İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)	Renk	E.N. (°C)	Verim (%)	Hesaplanan(Bulunan) %					
						C	H	N	Cu	Ni	Co
$[\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_2]$ (H_2BT)	-	-	yeşil	169	72	80,17 (80,34)	5,48 (5,41)	10,39 (10,13)	-	-	-
$\text{Co}_2(\text{BT})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	7.87	143	kahverengi	290	51	60,20 (60,46)	4,27 (4,18)	9,00 (9,16)	-	-	7,57 (7,41)
$\text{Ni}_2(\text{BT})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	5.74	169	kahverengi	228	44	60,22 (60,32)	4,28 (4,36)	9,00 (9,21)	-	7,55 (7,43)	-
$\text{Cu}_2(\text{BT})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	2.88	137	siyah	220	48	59,85 (59,61)	4,25 (4,20)	8,95 (8,81)	8,12 (8,05)	-	-
$[\text{C}_{52}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_2]$ (H_2NT)	-	-	kahverengi	180	67	79,77 (79,65)	5,41 (5,24)	10,73 (10,95)	-	-	-
$\text{Co}_2(\text{NT})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	2.93	162	koyu yeşil	276	50	59,66 (59,83)	4,22 (4,37)	9,15 (9,37)	-	-	7,70 (7,83)
$\text{Ni}_2(\text{NT})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	2.41	135	kahverengi	216	53	59,67 (59,46)	4,22 (4,16)	9,16 (9,03)	-	7,67 (7,75)	-
$\text{Cu}_2(\text{NT})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	2.35	176	siyah	223	45	59,30 (59,21)	4,19 (4,05)	9,10 (9,28)	8,26 (8,12)	-	-

Çizelge 4.1 Devam

Bileşikler	μ_{eff} (B.M.)	İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{mol}^{-1}$)	Renk	E.N. (°C)	Verim (%)	Hesaplanan(Bulunan) %					
						C	H	N	Cu	Ni	Co
$[\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_2]$ (H_2BK)	-	-	sarı	180	67	73,49 (73,58)	4,51 (4,66)	9,89 (9,65)	-	-	-
$\text{Co}_2(\text{BK})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	7.8	178	yeşil	>300	47	57,16 (57,28)	3,79 (3,87)	8,77 (8,64)	-	-	7,38 (7,51)
$\text{Ni}_2(\text{BK})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	5.56	186	kahverengi	>300	42	57,17 (57,40)	3,79 (3,94)	8,77 (8,96)	-	7,35 (7,14)	-
$\text{Cu}_2(\text{BK})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	2.48	164	kahverengi	194	58	56,83 (56,61)	3,77 (3,61)	8,72 (8,61)	7,91 (7,79)	-	-
$\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_2$ (H_2NK)	-	-	koyu yeşil	168	74	72,90 (72,67)	4,40 (4,26)	10,20 (10,04)	-	-	-
$\text{Co}_2(\text{NK})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	5.31	165	yeşil	200	48	56,58 (56,33)	3,72 (3,64)	8,92 (8,98)	-	-	7,50 (7,46)
$\text{Ni}_2(\text{NK})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	2.73	182	yeşil	183	51	56,59 (56,41)	3,72 (3,88)	8,92 (8,77)	--	7,47 (7,59)	-
$\text{Cu}_2(\text{NK})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	2.00	147	koyu kahverengi	180	56	56,25 (56,38)	3,70 (3,82)	8,86 (8,73)	8,04 (8,17)	-	-

Çizelge 4.2. Ligandların ve bunların metal komplekslerinin karakteristik IR değerleri (cm⁻¹)

Bileşikler	O-H	N-H	C=N _{imin}	C=N _{oksim}	N-O	C-N	CIO ₄	M-O	M-N
[C ₅₄ H ₄₄ N ₆ O ₂] (H ₂ BT)	3367y	3446y	1654z	1600g	1427g	1507g	-	-	-
Co ₂ (BT)(phen) ₂ (H ₂ O) ₄	3498y	3445y	1660o	1602g	1449g	1500o	1108g, 1176z, 623o	524z	427z
Ni ₁₂ (BT)(phen) ₂ (H ₂ O) ₄	3508y	3447y	1657z	1600g	1450z	1509o	1110g, 1178z, 623o	518z	419z
Cu ₂ (BT)(phen) ₂ (H ₂ O) ₄	3500y	3443y	1666z	1600g	1447z	1504g	1110g, 1181z, 625o	523z	421z
[C ₅₂ H ₄₂ N ₆ O ₂] (H ₂ NT)	3231y	3381y	1670g	1603g	1419z	1518g	-	-	-
Co ₂ (NT)(phen) ₂ (H ₂ O) ₄	3443y	3389o	1654z	1600g	1419o	1521g	1090g, 1178z, 625o,	538z	453z
Ni ₁₂ (NT)(phen) ₂ (H ₂ O) ₄	3446y	3385y	1654z	1600g	1430o	1515g	1093g, 1178z, 625o	509z	441z
Cu ₂ (NT)(phen) ₂ (H ₂ O) ₄	3446y	3383y	1654z	1600g	1427o	1508g	1093g, 1178z, 623o	543z	433z

Çizelge 4.2. Devam

Bileşikler	O-H	N-H	C=N _{imin}	C=N _{oksim}	N-O	C-N	CIO ₄	M-O	M-N
[C ₅₂ H ₃₈ C ₁₂ N ₆ O ₂] (H ₂ BK)	3367o	3426o	1651g	1600o	1407o	1492o	-	-	-
Co ₂ (BK)(phen) ₂ (H ₂ O) ₄	3446y	3428y	1654z	1597o	1424o	1484o	1093o, 1178z, 623z	529z	416z
Ni ₂ (BK)Ni(phen) ₂ (H ₂ O) ₄	3446y	3426y	1654z	1600o	1427o	1504g	1093g, 1175z, 627o	506z	430z
Cu ₂ (BK)(phen) ₂ (H ₂ O) ₄	3446y	3428y	1654o	1600z	1419z	1481o	1087g, 1178z, 621z	498z	441z
C ₅₀ H ₃₆ Cl ₂ N ₆ O ₂ (H ₂ NK)	3367o	3428o	1647g	1597o	1405o	1487o	-	-	-
Co ₂ (NK)(phen) ₂ (H ₂ O) ₄	3446y	3428y	1654z	1597o	1439z	1481g	1090o, 1175z, 620z	538z	433z
Ni ₂ (NK)(phen) ₂ (H ₂ O) ₄	3446y	3429y	1654z	1600o	1424o	1492o	1090g, 1175z, 626g	504z	427z
Cu ₂ (NK)(phen) ₂ (H ₂ O) ₄	3446y	3429y	1653o	1603o	1416o	1490o	1090o, 1178z, 638z	535z	410z

g:güçlü, o:orta, z:zayıf, y:yayvan

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada başlangıç olarak, bifenil ve kloroasetilklorürden $AlCl_3$ katalizörü eşliğinde Friedel Crafts reaksiyonuna göre 4-(kloroasetil)bifenil elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiğin alkin nitrit ile asidik ortamdaki reaksiyonundan literatürde mevcut olan 1-(4-fenilfenil)-2-kloro-2-hidroksiimino-1-etanon (kloroketooksim) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiğin erime noktası literatürde belirtildiği gibi $124\text{ }^{\circ}C$ - $126\text{ }^{\circ}C$ aralığında bulunmuştur (Levin ve Hartung, 1942)

1-(4-fenilfenil)-2-kloro-2-hidroksiimino-1-etanon bileşiği $-5\text{ }^{\circ}C$ altında p-toluidin ve p-kloranilin ile reaksiyona sokularak 1-(4-fenilfenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevleri (ketooksim) elde edilmiştir. Bu bileşiklerin erime noktalarında literatüre uygun olarak $168\text{ }^{\circ}C$ ve $144\text{ }^{\circ}C$ olarak bulunmuştur (Karipcin ve Arabalı, 2006).

1-(4-fenilfenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevleri etil alkol ortamında benzidin ve 1,5-diaminonaftalin ile kondensasyon reaksiyonuna sokularak dört yeni schiff bazı elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları 1H - ve ^{13}C -NMR, FT-IR, TG-DTG teknikleri ve elementel analiz ölçümleriyle aydınlatılmıştır.

Elde edilen bu dört yeni bileşiğin, etanolde çözülmüş olan $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ tuzları ile 1:2 stokiyometrik orandaki reaksiyonu sonucunda 12 adet dinükleer metal kompleksi elde edilmiştir. Elde edilen bu kompleksler FT-IR, ICP-OES, elementel analiz teknikleri, manyetik duyarlılık ve iletkenlik ölçümleriyle yapıları aydınlatılmıştır. Sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları Çizelge 4.1.' de verilmiştir.

5.1. ^1H - ve ^{13}C - NMR Sonuçları

Sentezlenen dört ligandın ^1H - ve ^{13}C -NMR ölçümleri CDCl_3 çözücüsünde alınmış ve spektrumların kimyasal kayma değerleri çizelge 5.1’de verilmiştir. H_2BK ve H_2NK ligandlarında aromatik gruplara ait olan pikler sırasıyla 7,08-7,88 ppm ve 7,08-7,71 ppm aralığında gözlenmiştir. Ligandların yapısında bulunan oksim protonları her iki ligand için de 8,13 ve 8,15 ppm’de 2 protona karşılık gelen dublet pik olarak ortaya çıkmıştır. Oksim protonuna ait olan pikteki dublet yarılmanın, bu protonun amin yapısında bulunan N-H protonuyla etkileşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı şekilde, ligandların yapısında bulunan N-H grubuna ait olan pikler de oksim protonuyla etkileştiği için bu protonlara ait olan pikler 6,78-6,80 ppm ve 6,79-6,81 ppm’de dublet olarak görülmüştür.

H_2BT ve H_2NT ligandlarında aromatik yapıya bağlı olarak bulunan metil grubuna ait pik her iki ligand için de 2,24 ppm’de ortaya çıkmıştır. Yapıdaki aromatik protonlar ise sırasıyla 6,77-7,70 ve 6,98-7,70 ppm aralığında gözlenmiştir. Bu ligandların ^1H -NMR spektrumlarında görülen ve oksim ile amin protonlarına ait olan pikler, H_2BK ve H_2NK ligandlarının spektrumundaki aynı gruplara ait piklere oldukça benzemektedir. H_2BT ve H_2NT ligandlarında bulunan oksim grubuna ait pik 8,13 ve 8,15 ppm’de 2 protona karşılık gelen bir dublet göstermiştir. Bu ligandların N-H protonları ise yine H_2BK ve H_2NK ligandlarına benzer bir şekilde dublet olarak 6,71-6,73 ve 6,77-6,79 ppm’de ortaya çıkmıştır.

Çizelge 5.1. Ligandların ^1H -NMR Sonuçları

Bileşikler	O-H _(oksim)	C-H _(aromatik)	N-H	C-H _(alifatik)
H₂BT	8,13-8,15 (d, 2H)	6,77-7,70 (m, 44H)	6,71-6,73 (d, 2H)	2,24 (s, 6H)
H₂NT	8,13-8,15 (d, 2H)	6,98-7,70 (m, 42H)	6,77-6,79 (d, 2H)	2,24 (s, 6H)
H₂BK	8,13-8,15 (d, 2H)	7,08-7,88 (m, 38H)	6,78-6,80 (d, 2H)	-
H₂NK	8,13-8,15 (d, 2H)	7,08-7,71 (m, 36H)	6,79-6,81 (d, 2H)	-

Sentezlenen dört yeni ligandın CDCl_3 ortamında alınmış ^{13}C -NMR spektrum verileri Çizelge 5.2.'de verilmiştir. H_2BK ve H_2NK ligandlarının spektrumları incelendiğinde imin karbonu sırasıyla 186,04 ve 186,05 ppm de, oksim karbonu ise her iki ligand için 148,24 ppm de gözlenmiştir. Bu ligandların aromatik karbonlar, 110,01 ile 146,88 ppm aralığında ortaya çıkmıştır. H_2BT ve H_2NT ligandlarında imin karbonu sırasıyla 186,42 ve 186,41 ppm de, oksim karbonu ise yine her iki ligand için 149,06 ppm de görülmüştür. Aromatik karbonlar H_2BT ve H_2NT ligandları için 110,0-146,4 ppm aralığında ortaya çıkarken bu ligandlarda aromatik yapıya bağlı metil grubuna ait karbonlar ise her iki ligandın spektrumunda da 20,75 ppm de gözlenmiştir. Sentezlenen tüm ligandların ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumlarından elde edilen verilerin literatürdeki benzer çalışmalarda elde edilen bileşiklerin verileriyle uyumlu oldukları görülmektedir (Mercimek, 1999; Deveci ve İrez, 1995)

Çizelge 5.2. Ligandların ^{13}C -NMR Sonuçları

Bileşikler	$\text{C}_{(\text{imin})}$	$\text{C}_{(\text{oksim})}$	$\text{C}_{(\text{aromatik})}$	$\text{C}_{(\text{alifatik})}$
H_2BT	186,42	149,06	115,5-146,6	20,75
H_2NT	186,41	149,06	110,0-146,6	20,75
H_2BK	186,04	148,24	115,6-146,8	
H_2NK	186,05	148,24	110,0-146,8	

5.2. FT-IR Spektrumları

Elde edilen dört ligandın ve bunların dinükleer Co(II) , Ni(II) , Cu(II) komplekslerinin FT-IR spektrumları alınmış ve bu spektrumlarda görülen bazı karakteristik titreşim frekansları Çizelge.4.2 de verilmiştir.

1-(4-Fenilfenil)-2-(alkilamino)-2-hidroksiimino-1-etanon türevlerinde bulunan 1675 cm^{-1} civarında gözlenen karbonil grubuna ait belirgin pik, bu bileşiğe benzidin ve 1-5 diaminonaftalin katılmasıyla meydana gelen kondensasyon reaksiyonu sonucu kaybolmuş ve $1647\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$ aralığında titreşim frekansına sahip olan imin grubuna

ait pikler meydana gelmiştir. Karbonil grubuna ait pikin kaybolup imin grubuna ait pikin oluşması kondensasyon reaksiyonunun tamamlandığını göstermektedir.

Sentezlenen ligandlarda mevcut olan oksim grubuna ait OH grubunun gerilme titreşimleri $3231-3367\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. Komplekslerin FT-IR spektrumları alındığında oksim grubuna ait OH pikleri kaybolmuş, bunun yerine $3443-3508\text{ cm}^{-1}$ aralığında OH grubuna ait olan yayvan bandlar gözlenmiştir. Bu aralıkta görülen bandlar, metallere koordine olmuş su moleküllerinden kaynaklanmaktadır.

N-H grubuna ait gerilme titreşimleri ligandlarda $3381-3446\text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir. Komplekslerin N-H gerilme titreşimlerine bakıldığında ise bu gerilme titreşimlerinin $3389-3423\text{ cm}^{-1}$ de ortaya çıktığı görülmektedir. Ligandlar ile aynı ligandın komplekslerini ait N-H grubuna ait titreşim frekanslarında belirgin bir kaymanın görülmemesi, metal atomlarının liganda amin yapısındaki N-H azotundan bağlanmadığını göstermektedir.

Ligandlarda $1647-1670\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen imin grubuna ait C=N titreşimleri komplekslerde $1653-1666\text{ cm}^{-1}$ aralığına kaymıştır ve bu kayma metalin liganda imin azotundan bağlandığını ifade etmektedir. Sentezlenen ligandlarda $1405-1427\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen pikler N-O gerilme titreşimine aittir (Blinc ve Hadzi, 1958).

Metal tuzlarının liganlara N-O grubundaki oksijen üzerinden bağlanması sonucu bu gruba ait titreşim frekanslarında yaklaşık olarak $10-34\text{ cm}^{-1}$ lik bir artma meydana gelmiş ve bu bandlar $1416-1450\text{ cm}^{-1}$ aralığına kaymıştır. Ancak bu bağlanma oksim yapısında bulunan C=N grubunun titreşim frekansında belirgin bir değişiklik meydana getirmemiş ve $\nu(\text{C}=\text{N})$, hem ligand hem de komplekslerde $1597-1603\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Ligand ve komplekslerin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında kompleks oluşumuyla beraber oksim grubunda bulunan N-O bağına ait titreşim frekansının değişip C=N bağına ait titreşim frekansının fazla değişmemesi, metalin liganda oksim oksijeninden bağlandığını göstermektedir (Ramadan ve El-Mehasseb, 1997).

Sentezlenen komplekslerin FT-IR spektrumlarında 1087-1110 cm^{-1} aralığında kuvvetli, 1175-1181 cm^{-1} aralığında zayıf antisimetrik gerilme bantları ve 621-638 cm^{-1} civarında ise antisimetrik eğilme bantları görülmektedir ki bu bantlar koordine olmamış perklorat anyonlarını göstermektedir (Rosenthal, 1973; Vicente vd., 2000; Jasimuddin, 2006).

Ligandlara metal tuzlarının bağlanmasıyla elde edilen komplekslerin spektrumlarında 498-543 cm^{-1} de M-O bağına ait gerilme titreşimi, 410-453 cm^{-1} de ise M-N bağına ait gerilme titreşimleri görülmektedir (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 imin grubunun azotu ile oksim grubunun oksijeni üzerinden bağlandığını göstermektedir.

5.3. Termogravimetrik (TG-DTG) Analiz

Sentezlenen bazı komplekslerin termogravimetrik analizleri, 25 $^{\circ}\text{C}$ ile 900 $^{\circ}\text{C}$ arasında azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Komplekslerin termogravimetrik analizlerinde 900 $^{\circ}\text{C}$ ye kadar çıkılmasına rağmen, tam bir parçalanma gerçekleşmemiş bundan dolayı metalik artığın miktarı tespit edilememiştir.

$\text{Cu}_2\text{C}_{76}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{N}_{10}\text{O}_{14}$ genel formülüne sahip $[\text{Cu}_2\text{NT}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ kompleksinin parçalanmasının ilk basamağında 50–320 $^{\circ}\text{C}$ arasında % 20,4' lük bir kayıp meydana gelmiştir. Yapıdaki bu kaybın 2 mol toluidin, 4 mol su olduğu düşünülmektedir. (Hesaplanan kütle kaybı % 21' dir). 320 $^{\circ}\text{C}$ den 900 $^{\circ}\text{C}$ ye kadar ısıtma işlemi yapılmıştır, bu sıcaklıktaki toplam kütle kaybı % 48' dir ve yapı bozunmaya devam etmektedir.

$\text{Ni}_2\text{C}_{74}\text{H}_{58}\text{Cl}_4\text{N}_{10}\text{O}_4$ genel formülüne sahip $[\text{Ni}_2\text{NK}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ kompleksinde ilk aşamada 50–430 $^{\circ}\text{C}$ de % 33,5' lik bir kayıp söz konusudur. Yapıdaki bu kaybın 2 mol p-kloroanilin, 4 mol su ve 2 mol perklorat anyonu olduğu düşünülmektedir. (Hesaplanan kütle kaybı % 33' dür). Bu sıcaklıktan 900 $^{\circ}\text{C}$ ye

kadar ısıtma işlemi gerçekleştirilmiştir ve toplamda % 58' lik bir kütle kaybıyla bozunmanın devam ettiği görülmektedir.

$\text{Cu}_2\text{C}_{76}\text{H}_{60}\text{Cl}_4\text{N}_{10}\text{O}_{14}$ genel formülüne sahip $[\text{Cu}_2\text{BK}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ kompleksinde 50–150 °C de ilk aşamada meydana gelen % 5 lik bir kaybın 4 mol su molekülüne aittir. (Hesaplanan kütle kaybı % 4,8). İkinci aşamada, 150–300 °C de meydana gelen % 16 lık bir kütle kaybının 2 mol p-kloranilin molekülü olduğu düşünülmektedir.(Hesaplanan kütle kaybı % 16,1). 300–430 °C arasında meydana gelen % 22 lik kaybın ise 2 mol fenantrolin molekülü olduğu düşünülmektedir. Sıcaklık 900 °C ye kadar çıkarılması durumunda bozunmanın halen devam ettiği görülmektedir.

$\text{Co}_2\text{C}_{78}\text{H}_{66}\text{Cl}_2\text{N}_{10}\text{O}_{14}$ genel formülüne sahip $[\text{Co}_2\text{BT}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ kompleksinde 50-265 °C de ilk aşamada % 18 lik bir kütle kaybı 2 mol toluidin ve 4 mol su molekülüne karşılık gelmektedir (Hesaplanan % 18,4). İkinci aşamada ise 265-430 °C de % 24 lük bir kayıp meydana gelmiştir. Gerçekleşen bu kaybın 2 mol fenantrolin molekülü olduğu düşünülmektedir.(Hesaplanan kütle kaybı %23,1). Sıcaklık 900 °C ye kadar çıkarıldığı halde bozunmanın devam ettiği görülmektedir.

Çizelge 5.3. Bazı komplekslerin termogravimetrik analiz sonuçları

Kompleks	TG aralığı (°C)	DTG max (°C)	Tahmin edilen (Hesaplanan, %)		Değişim	Metalik kalıntı
			Kütle kaybı	Toplam kütle kaybı		
$[\text{Ni}_2\text{NK}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{phen})_2][\text{ClO}_4]_2$	50-430	50, 395	33,5 (33)		2 mol p-kloroanilin, 4 mol H_2O , 2 mol perklorat	
	430-	880				Bozunma devam ediyor.
$[\text{Cu}_2\text{NT}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{phen})_2][\text{ClO}_4]_2$	50-320	45, 280	20,3 (21)		2 mol p-toluidin, 4 mol H_2O	
	320-	385, 620				Bozunma devam ediyor.

Çizelge 5.3.(Devam)

Kompleks	TG aralığı (°C)	DTG max (°C)	Tahmin edilen (Hesaplanan, %)		Değişim	Metalik kalıntı
			Kütle kaybı	Toplam kütle kaybı		
[Co ₂ BT(H ₂ O) ₄ (phen) ₂](ClO ₄) ₂	50-265	50, 250	18 (18,4)		2 mol p-toluidin, 4 mol H ₂ O	
	265-430	380	24 (23,1)		2 mol fenantrolin	
	430-	540, 690				Bozunma devam ediyor.
[Cu ₂ BK(H ₂ O) ₄ (phen) ₂](ClO ₄) ₂	50-150	45	5 (4,8)		4 mol H ₂ O	
	150-300	200, 255	16 (16,1)		2 mol p-kloroanilin	
	300-430	320, 385	22 (22,4)		2 mol fenantrolin	
	430-	550				Bozunma devam ediyor.

5.4. Manyetik Duyarlılık

Sentezlenen bütün komplekslerin geometrik yapılarının tespit edilebilmesine yardımcı olması amacıyla manyetik duyarlılık değerleri ölçülmüştür. Elde edilen ölçümler sonucunda bütün komplekslerin paramanyetik oldukları anlaşılmıştır.

N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden]-benzidin, ve N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloranilino)-1-etiliden]-benzidin, ligandlarının homodinükleer Cu(II) komplekslerinin $[\text{Cu}_2\text{BT}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ ve $[\text{Cu}_2\text{BK}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ manyetik duyarlılık değerleri sırasıyla 2,88 ve 2,48 BM olarak ölçülmüştür. Bu değerler d^9 elektron düzenine sahip bakır iyonunun 1,73 BM olan değerinden bir miktar yüksek, dinükleer bakır kompleksleri için beklenen değerden düşüktür Homodinükleer bakır komplekslerinin manyetik duyarlılık değerlerinin beklenenden düşük çıkması bakır atomları arasında antiferromanyetik etkileşim olduğunu göstermektedir (Güp ve Kırkan, 2006).

H_2BT ve H_2BK ligandlarının homodinükleer Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin ölçülen manyetik duyarlılık değerleri sırasıyla 5,74-5,56 ve 7,87-7.80 BM'dir. Ni(II) komplekslerinin manyetik duyarlılık değerleri incelendiğinde bu değerlerin d^8 düzenine sahip oktahedral geometrideki iki Ni(II) iyonuna sahip kompleksin yapısını doğruladığı görülmektedir. Diğer taraftan H_2BT ve H_2BK ligandlarının homodinükleer Co(II) kompleksleri için ölçülen değerlerin, oktahedral geometriye sahip iki Co(II) (d^7) komplekslerinin manyetik duyarlılık değerine uymaktadır.

Sentezlenen H_2NT ve H_2NK ligandlarının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin ölçülen manyetik duyarlılık değerlerine bakıldığında homodinükleer Co(II) komplekslerinin 2,93-5,31 BM, Ni(II) komplekslerinin 2,41-2,73 BM ve Cu(II) komplekslerinin için ise 2,35-2,00 BM değerlerine sahip oldukları görülmüştür. Dinükleer kompleksler için oda sıcaklığında ölçülen tüm manyetik duyarlılık değerlerinin beklenen değerden küçüktür. Bu durum ise bu komplekslerdeki metal atomlarının antiferromanyetik etkileşim içerisinde olduğunu göstermektedir. (Ruiz vd., 1993).

5.5. Molar İletkenlik

Bu çalışmada elde edilen tüm bütün komplekslerin iletkenlikleri DMF çözücüsü içerisinde 1×10^{-3} M'lık çözeltileri hazırlanarak oda sıcaklığında ölçülmüş ve komplekslerin hepsinin elektrolit oldukları tespit edilmiştir. Komplekslerin elektrolit olması, her birinin perklorat tuzu olmalarından kaynaklanmaktadır. Komplekslerin molar iletkenlikleri ölçüldüğünde değerlerin 137-186 [$\Lambda_M S(\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$] arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu değerler her bir kompleksin 1:2 elektrolit olduğunu yani çözeltide üç iyonik tür bulunduğunu göstermektedir.

5.6. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları

Zehirli ağır metaller günümüzde en zararlı çevre kirleticileri arasında yer alırlar. Bunlar çevreye doğal kaynaklardan, insan etkenli kaynaklardan yayılabildiği gibi kullanımları gereği direkt çevreye yayılarak da kirliliğe neden olabilirler. Çevrenin doğal yapısının ve bileşiminin bozulmasına ve böylece insanların olumsuz yönde etkilenmesine neden olan bu zehirli ağır metallerin, ortamdaki giderilmesi üzerine son yıllarda değişik metotlar geliştirilmiştir (Memon ve Yılmaz, 2001).

Bu metotlardan biri de metallerin sulu ortamdan uzaklaştırılması için Schiff bazlarının kullanılmasıdır. Schiff bazı ligandlarında bulunan azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri, metal atomları ile etkileşerek metalleri tutarlar. Sentezlenen ligandların metal katyonlarına karşı ekstraksiyon çalışmaları Pedersen tarafından geliştirilen pikrat ekstraksiyon metodu ile yapılmaktadır (Pedersen, 1967). Bu metot da eşit miktarda metal nitrat çözeltisi ile pikrik asit etkileştirilerek pikrat çözeltisi elde edilir ve bu çözeltinin absorptans (A_0) değeri ölçülür. Hazırlanan pikrat çözeltisi daha sonra kloroformda çözümlenerek hazırlanmış ligand çözeltisi ile eşit hacimde karıştırılır ve bu karışım bir saat süre ile çalkalanır. Daha sonra bu karışımın sulu fazı ayrılır ve absorptans (A) değeri ölçülür. Bu absorptans değerlerinden yararlanarak ligandın metali sulu ortamda ekstrakte etme yüzdesi hesaplanır.

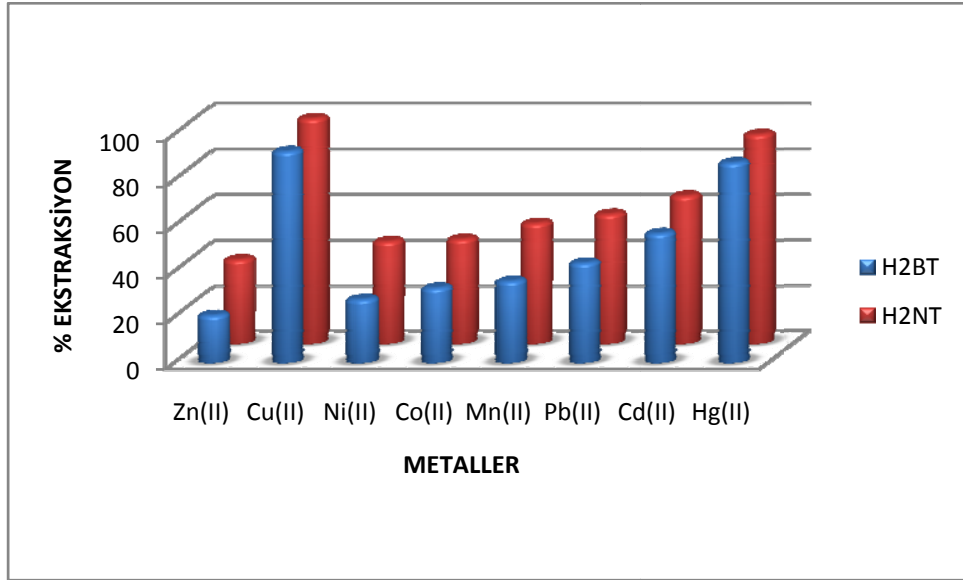
$$\% \text{ Ekstraksiyon} = [(A_0 - A) / A_0] \cdot 100 \quad (5.1)$$

Çizelge 5.4. Ligandların bazı metal tuzlarına karşı göstermiş oldukları ekstraksiyon değerleri

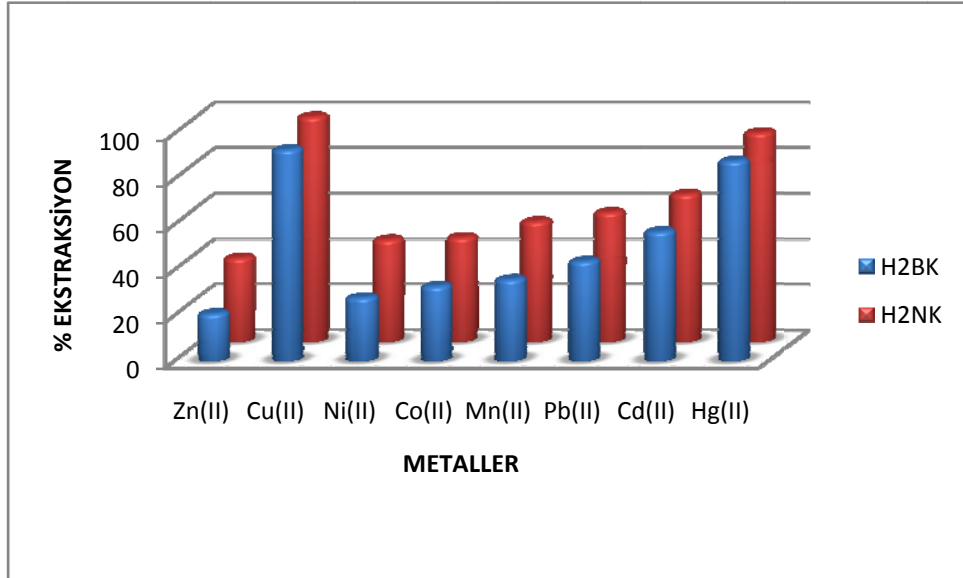
Bileşikler	Zn(%)	Cu(%)	Ni(%)	Co(%)	Mn(%)	Pb(%)	Cd(%)	Hg(%)
[C ₅₄ H ₄₄ N ₆ O ₂] (H ₂ BT)	14	92	32	36	20	69	82	89
[C ₅₂ H ₄₂ N ₆ O ₂] (H ₂ NT)	10	92	14	15	21	33	36	92
[C ₅₂ H ₃₈ C ₁₂ N ₆ O ₂] (H ₂ BK)	21	93	28	33	36	44	57	88
C ₅₀ H ₃₆ Cl ₂ N ₆ O ₂ (H ₂ NK)	37	99	45	46	53	57	65	92

Yapılan çalışmalarda ligandların farklı metal katyonlarına karşı değişik ekstraksiyon özelliği gösterdikleri belirlenmiştir. Ligandların Cu(II) ve Hg(II) metallere karşı oldukça seçici olduğu ve sulu fazdan organik faza en çok bu metalleri taşıdığı gözlenmiştir. Bunun sebebi sert-yumuşak asit baz teorisidir. Sentezlenen schiff bazı ligandları yumuşak baz oldukları için, yumuşak asit olan Hg(II), Cu(II) katyonlarına karşı çok yüksek tutunma gözlenmiştir. Katyonların ligandlara tutunmasında birçok faktör etkilidir. Bunlar makrosiklik etki, boşluk boyutu (cavity size), sert yumuşak asit baz teorisi ve ligandların donör atom sayısıdır. Tüm bunlara ek olarak sentezlediğimiz bileşiklerde bulunan oksim grubu da metal taşımada oldukça önemlidir. Fakat yapılan çalışmalar göstermektedir ki, bu tür ligandların metallere olan ilgisindeki en önemli faktör sert-yumuşak asit-baz teorisi ve donör atomlarının sayısı ve etkinliğidir (Pearson, 1963).

Çizelge 5.5. H₂BT ve H₂NT ligandlarına ait ekstraksiyon grafiği



Çizelge 5.6. H₂BK ve H₂NK ligandlarına ait ekstraksiyon grafiği



Sonuç olarak, yapılan bu tez çalışmasında literatürde bulunmayan dört yeni ligand, ve bunların homodinükleer metal kompleksleri sentezlenmiştir. Ligandların ve komplekslerin elemental analiz ve ICP-OES tayinleri yapılarak bulunan değerler, teorik olarak hesaplanan değerlerle uyum içindedir. Kompleksler için yapılan elementel analiz ve metal miktarı tayinlerine bakıldığında, metal ligand oranının beklenildiği gibi 2:1 olduğu görülmektedir. Yapılan spektroskopik çalışmalar sonucunda metal atomunun liganda oksim oksijeninden ve imin grubundaki azot atomu üzerinden bağlandığı anlaşılmıştır. Koordinasyonu tamamlayıcı, ikinci ligand olarak fenantrolin kullanılmıştır. Bir mol metal atomu, bir mol fenantrolin ve iki mol su ile koordine olmuş ve oktahedral kompleksler elde edilmiştir. Herbir kompleks için yapılan manyetik duyarlılık ölçümlerine ait sonuçlar da kompleksler için düşünülen oktahedral geometriyi doğrular niteliktedir.

Bu çalışmada ayrıca ligandların sulu ortamdan bazı geçiş metallerini uzaklaştırma kabiliyetleri sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi kullanılarak bulunmuştur. Ekstraksiyon çalışmaları sonucunda ligandların, çalışılan geçiş metalleri içerisinde en çok Cu(II) ve Hg(II)' ya karşı seçici olduğu ve bu metallerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında ve geri kazanımında etkin bir şekilde kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Abe, S., Sone, T., Fujii, K., Endo, M., 1993. Liquid-Liquid Extraction of Manganese(II), Copper(II) And Zinc(II) With Acyclic And Macrocyclic Schiff Bases Containing Bisphenol A Subunits. *Analytica Chimica Acta*, 274, 141-145.
- Bilgin A., Ertem, B., Dinç F., Gök Y., Karşlıoğlu S., 2006. Synthesis, Characterization Andextraction Studies of A New Vic-Dioxime and Its Complexes Containing Bis(Diazacrown Ether) Moieties. *Polyhedron*, 25, 3165–3172
- Blinç, R., Hadzi, D., 1958, Infrared Spectra and Hydrogen Bonding In The Nickel–Dimethylglyoxime And Related Complexes. *J. Chem. Soc.*,10,4536-4540.
- Bilman, J. H., Ve Tai, K. M., 1958. Reduction of Schiff Bases, Benzhydrylamines End Structurally Related Compounds. *Journal of Chemistry*, 23, 535-539.
- Bradly, O.L., Chkshi, N.M., 1929. The Isomerism of The Oximes. *Journal Chemical Society*. 2271.
- Burakevic, J. V., Lore, A. M., Volpp, G. P., 1971. Phenylglyoxime Separation, Characterization and Structure of Three Isomers. *Journal Organic Chemistry*, 36, 1-14.
- Ceviziçi, D., 2006. N, N'-Bis (Salisilaldehiden)-1, 4-Bis (M, P Ve O-Aminofenoksi) Bütan'ın Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Bazı Metallerin Ekstraksiyonunda Uygulanması, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 83s, Diyarbakır
- Chakravorty, A., 1974. Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes. *Coord. Chem. Rev.*, 13, 1-46.
- Dede, B., 2007. Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 135s, Isparta
- Dede, B., Özmen, İ.,Karipcin, F., Cengiz, M., 2009. Homo and Heteropolynuclear Copper(I) Complexes Containing A New Diimine–Dioxime Ligand and 1,10-Phenanthroline: Synthesis, Characterization, Solvent-Extraction Studies, Catalase-Like Functions and Dna Cleavage Abilities. *Application Organometal Chemistry*, 23, 512–519
- 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.
- Deveci, M.A., Hosseinzadeh, A., İrez, G., 1991. Synthesis of Four New Substituted Bis(Diaminogloximes) and Their Complexes With Some Transition Metals", *Synth. React.. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 21, 1073.
- Deveci, M. A., İrez, G. 1995. The Aliphatic Bis(Aminoglyoximes) Preparation of Their Geometric Isomers and Structural Investigation of Their Ni(II), Co(II)

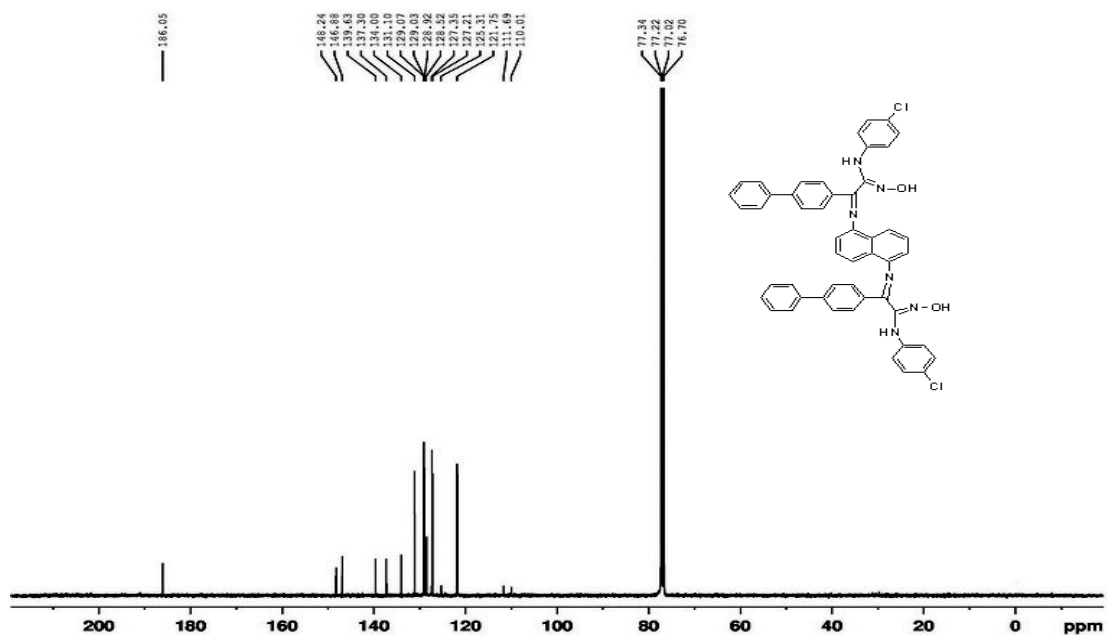
- And Cu(II) Complexes. Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. 25 (8), 1295–1307
- Erk, B., Baran, Y., 1990. Kinetics of Complexation of The Schiff Base (Dmaps) With Copper (II) and Silver (II) In Methanol. *Chimica Acta Turcica*, 18.
- Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., Logue, M.W., 2001. *Organik Kimya. Güneş Kitabevi*, 1170. Ankara.
- Fontaine, B., Danielle, F., Christen, G., 1994. *Usa*. 5.281-(C1.514-6: A 61 K 37/14)
- 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-Ol. *Spectrochim. Acta Part A*, 62, 694-702.
- Gök, Y., 1981, "Yeni A-Dioksim Sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi", Doktora Tezi, K. T. Ü., Trabzon.
- Gündüz T., 1998. *Koordinasyon Kimyası, Gazi Kitabevi*, 323. Ankara.
- Güp, R., Kırkan, B., 2006. Synthesis And Spectroscopic Studies of Mixed-Ligand and Polymeric Dinuclear Transition Metal Complexes With Bis-Acylhydrazone Tetradentate Ligands and 1,10-Phenanthroline. *Spectrochim. Acta Part A*, 64, 809–815.
- İrez, G., Bekaroğlu, Ö., 1983. The Synthesis and Complex Formation of Some New Substituted Amino Diaminoglyoximes. *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13(6), 781-797.
- Kara, D., 2001. Bazı Metal Katyonlarının N,N'-Bis(2hidroksi-5-Bromo-Benzil)1,2 Diaminopropan ile Çözücü Ekstraksiyonu ve Uygulamaları, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Balıkesir.
- Karapınar, E., Kabay, N., 2007. Synthesis, Characterization And Liquid–Liquid Extraction Properties of New Methoxyaminobiphenylglyoxime Derivatives and Their Complexes With Some Transition Metals. *Transition Metal Chemistry* 32:, 784–790
- Karataş, I., Tüzün, C., 1989. Terephthalohydroximoyl Chloride. *Org. Prep. Proced. Int.*, 21, 517.
- Karipcin, F., 2001. Bis(Fenilglioksim)Metan Türevleri ve Metal Komplekslerin Sentezi. S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 110s, Konya
- Karipcin, F., Arabalı, F., 2006. Synthesis and Characterization of New Ketooximes and Their Complexes. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 51(9), 1467-1472.
- Köksal, H., 1999. Yeni İmin-Oksim Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 105s, Elazığ
- 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

- Levin, N., Hartung, W.H., 1942. Amino Alcohols. Arylglyoxylohydroxamyl Chlorides., *J. Org. Chem.*, 7, 408
- Memon, S., Oguz O., Yilmaz, A., Tabakcı, M., Yilmaz, M., Ertul, S. 2001. Synthesis and Extraction Study of Calix[4]Arene Dinitrile Derivatives Incorporated In A Polymeric Backbone With Bisphenol-A. *Polymers and The Environment*, 9, 97-101.
- Mercimek, B., Özler, M. A., İrez, G., Bekaroğlu, Ö., Synthesis of A Novel Heterocyclic Dioxime and Its Mononuclear Complexes With Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II). 1999 *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 29 (3), 513–524.
- Nath, M., Yadav, R., 1995. Synthesis, Spectral And Thermal Studies of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) And Zn(II) Complexes of Schiff-Bases Derived From O- Aminobenzyl Alcohol. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 25(9), 1529-1547.
- Okur, A.İ., Bekaroğlu, Ö., 1981. *Bull. Tech. Univ. İstanbul*34(2).34(C.A.96:14544z).
- Oshima, S., Hirayama, N., Kubono, K., Kokusen, H., Honjo, T., 2003. Ion-Pair Extraction Behavior of Divalent Metal Cations Using Neutral Di-Schiff Base Ligands Derived From 1,2-Cyclohexanediamine and O-Phenylenediamine. *Talanta*, 59, 867-874
- Ocak, M., Özdemir, M., Ocak, Ü., 2006. Evaluation of A (E,E)-Dioxime Containing Two 15-Membered Dioxatrithiamacrocycles and Its Mononuclear Ni(II) Complex As Ag¹ Extractants. *Separation Science and Technology*, 41: 3039–3046,
- Patai, S., 1970. *The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond*. Interscience Publisher, 360, London.
- Patel, R.N., Singh, N., Gundla, V.L.N., Chauhan, U.K., 2007. Copper(II) Complexes of Tridentate N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylenetriamine: Superoxide Dismutase and Inhibitory Activity Against Bacteria and Fungi. *Spectrochim. Acta Part A*, 66, 726–731.
- Pearson, R.G., 1963. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533-3534.
- Pedersen, C.J. 1967. Cyclic Polyethers and Their Complexes With Metal Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017-7036.
- Ramadan, A.E.M., El-Mehasseb, I.M., 1997. Synthesis, Characterization and Superoxide Dismutase Mimetic Activity of Ruthenium(III) Oxime Complexes. *Trans. Met. Chem.*, 22, 529-534.
- Rheinboldt, H., Schmitz-Dumont, O., 1925. Über Die Reaktionsweisen Des Nitrosylchlorids. *Ann. Chem.*, 444, 113.
- Rosenthal, M.R., 1973. The Myth Of The Non-Coordinating Anion. *J. Chem. Edu.*, 50(5), 331-334.
- Ruiz, R., Lloret, F., Julve, M., Faus, J., Munoz, M.C., Solans, X., 1993. A Study of The Exchange Interaction Through Phenolato, Oximato and Oxamidato

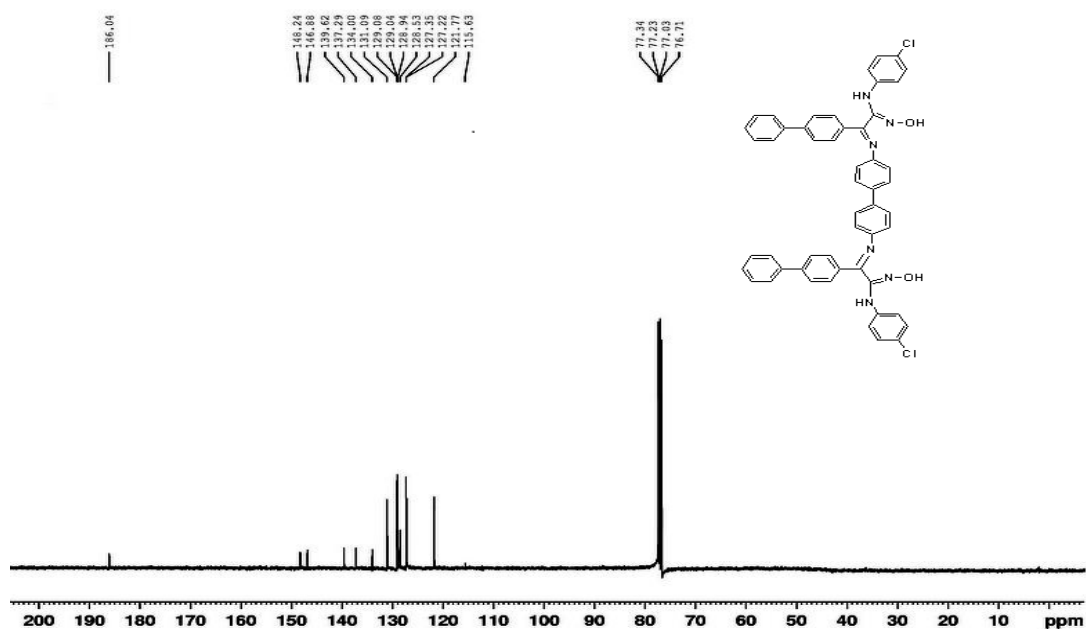
- Bridges In Mn(II) Cu(II) Dimers. Crystal Structure of [Cu(Salen)Mn(Hfa)₂]. *Inorg. Chim. Acta*, 213(1-2), 261-268.
- Sarı, N., Yüzüak, N., 2006. Synthesis And Characterization of Novel Polymeric-Schiff Bases and Their Complexes. *J. Inorg. and Organomet. Poly. and Mat.* 16(3), 259-269.
- Schrauzer, G.N., Kohnle, E.J., 1964. Coenzyme B12-Modelle. *Chem. Ber.*, 97, 3056-3064.
- Serbest, K., Karaböcek, S., Degirmencioglu, İ., Güner, S., Kormali, F., 2001. Mono-Di- and Trinuclear Copper(II) Dioxime Complexes; 3-{2-[2-(2-Hydroxyimino-1-Methylpropylideneamino)Ethylamino]Ethylimino}Butan-2-One Oxime. *Transition Met. Chem.*, 26(4-5), 375-379.
- Sevindir, H.C. ve Mirzaoğlu, R., 1992. " Synthesis and Complex Formation of Four New Unsymmetrical Vic-Dioximes", *Synth. React.. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 22(6), 851.
- 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 Spectrophotometric Reagent A Review. *Talanta*, 26, 425-444.
- Skoog, D.A., Et Al., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, P.760-771, Philadelphia, 1992.
- Smith, P.A.S., 1966. *The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds*. Benjamin, Vol III, Newyork.
- Solomons, T.W.G. Ve Fryhle, C.B., 2002. *Organik Kimya*. Literatür Yayıncılık Dağıtım, 1350, İstanbul.
- Syamal, A., Singhal, O.P., 1981. Synthesis and Characterization of New Dioxouranium(VI) Complexes With Tridentate Sulfur Donor Ligands. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43(11), 2821-2825.
- Şahin, S., 2006. Bazı Fenilglioksimlerin Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya
- Turan, N., 2003. 1,8-Diaminonaftalinden Elde Edilen Schiff Bazının Co(II), Ni(II), Cu(II), Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 34s, Elazığ.
- Uçan, H.İ., Mirzaoğlu, R., 1990. Synthesis and Complex Formation of Six New Asymmetrical Vic-Dioximes. *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 20(4), 437-449.
- Uçan, S. Y., 2002. İminooksimli Schiff Bazlarının Sentezi ve Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi. Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 62s, Niğde.

- Ungnade, H.E.F.B., Kissinger, L.W., 1963. Structure and Physical Properties of Glyoximes. *J. Org. Chem.*, 28, 134.
- Weiland, H., 1907. Über Acethydroxamsaurechlorid. *Ber.*, 40, 1667.
- Vicente, M., Lodeiro, C., Adams, H., Bastida, R., De Blas, A., Fenton, D.E., Macias, A., Rodriguez, A., Rodriguez-Blas, T., 2000. Synthesis And Characterization of Some Metal Complexes With New Nitrogen–Oxygen Donor Macrocyclic Ligand-X-Ray Crystal Structures of A 26-Membered Reduced Monoprotonated Macrocycle and A 20-Membered Pendant-Arm Schiff-Base Macrocyclic Cadmium(II) Complex. *Eur. J. Inorg. Chem.* 5, 1015-1024
- Yüksel, M., Bekaroglu, Ö., 1982. Some Transition-Metal Complexes of N-(Glycyl)-*l*-Picolyamine and Its Schiff-Base. *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 12(7), 911-922.
- Zolotov, Y.A., Extraction of Chelate Compounds, P.19-74, Ann Arbor -Humphrey, London, 1970.

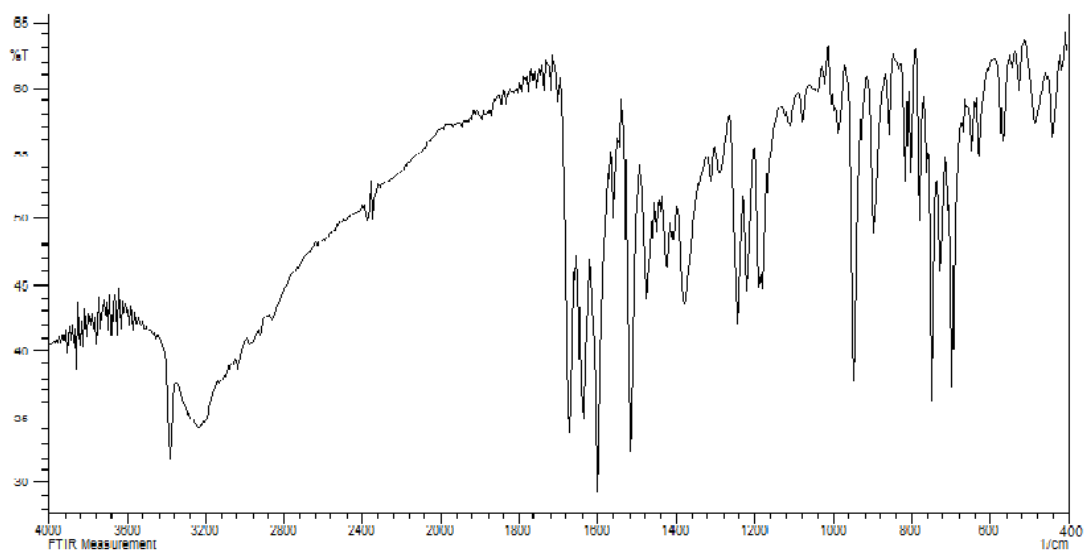
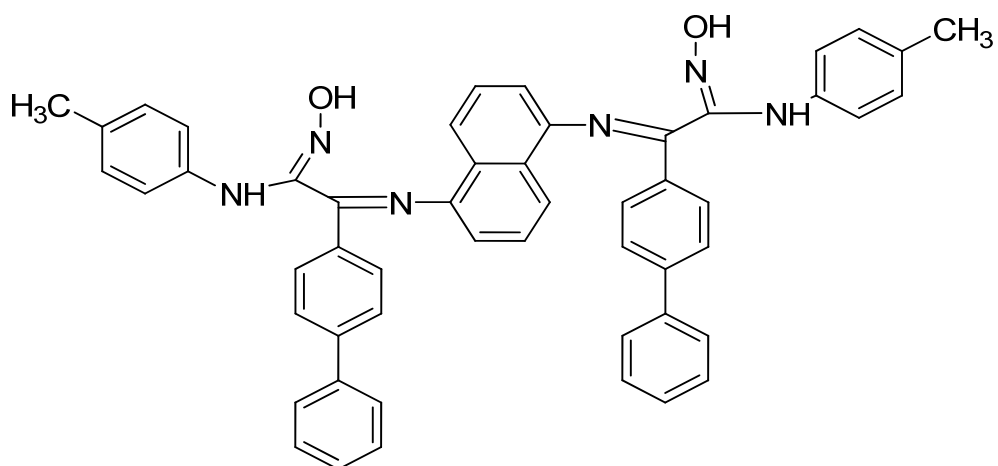
EKLER



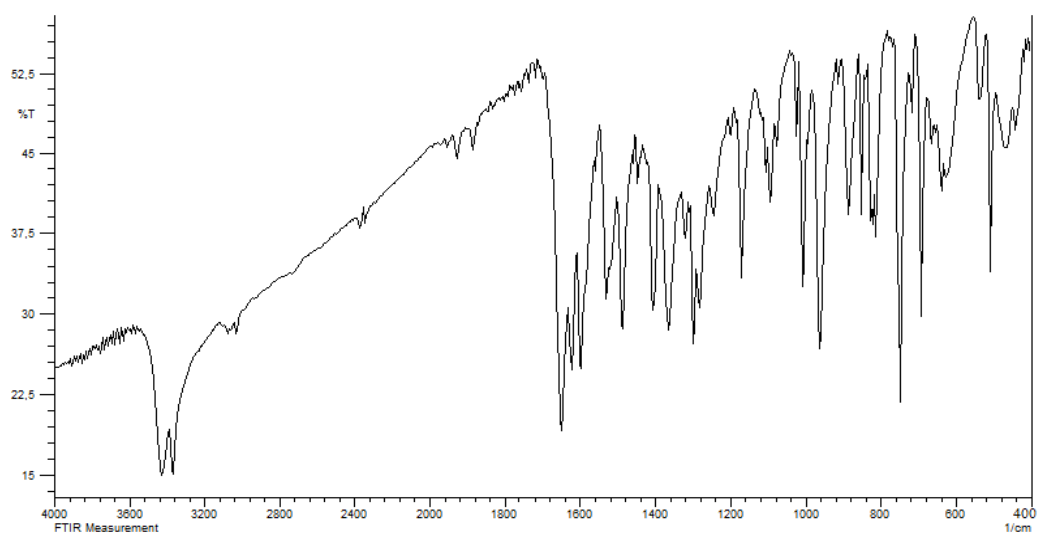
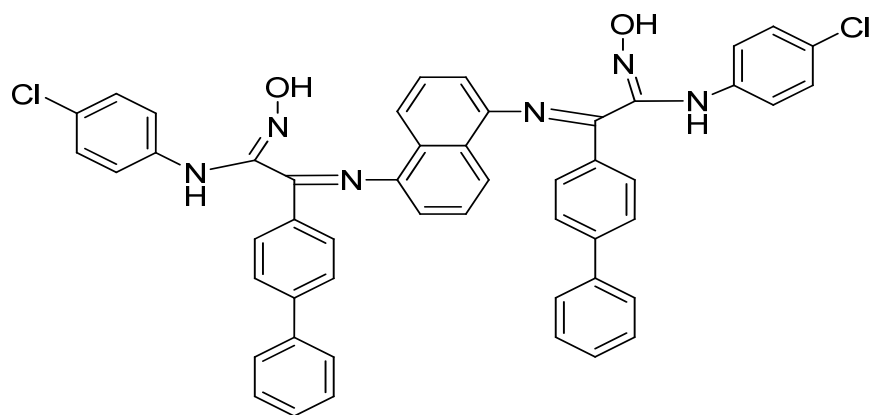
Ek 2.3. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden] 1-5 diaminonaftalin' in ¹³C-NMR spektrumu



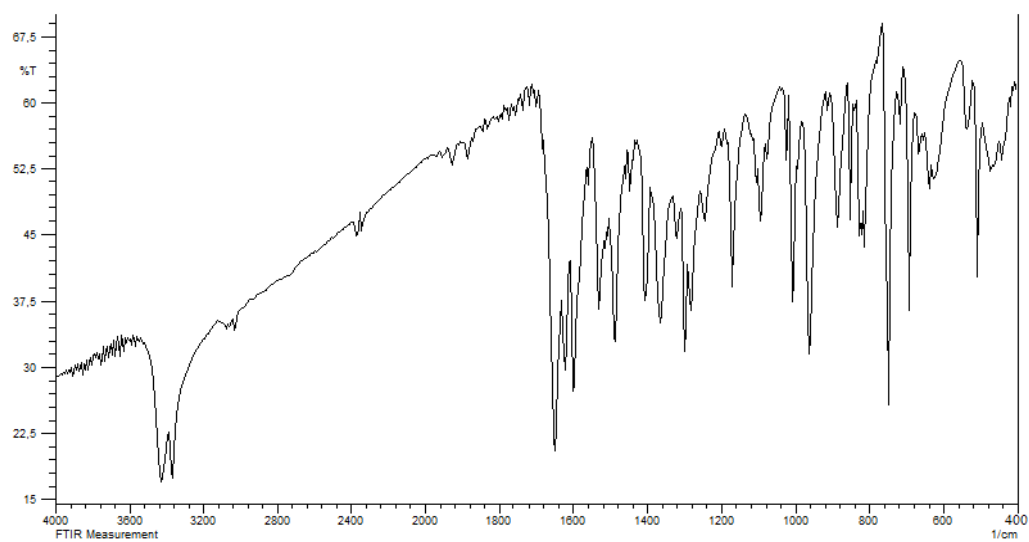
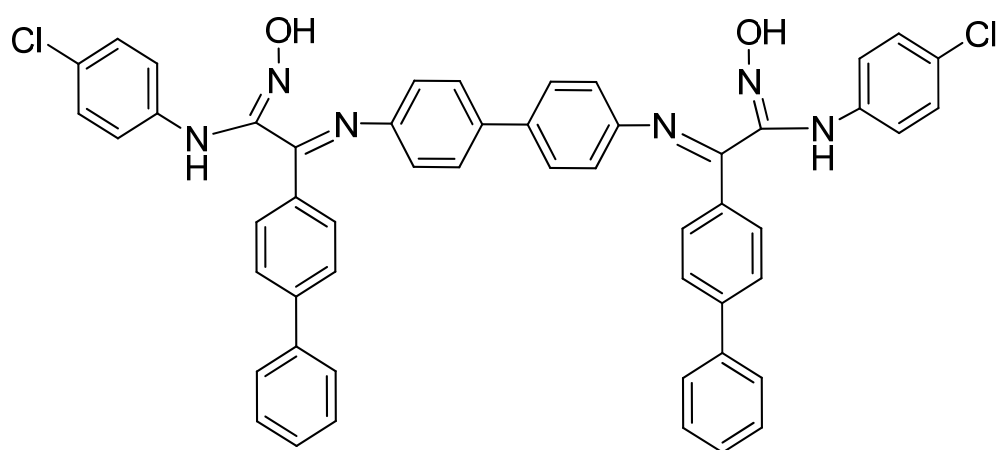
Ek 2.4. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden] benzidin' in ¹³C-NMR spektrumu



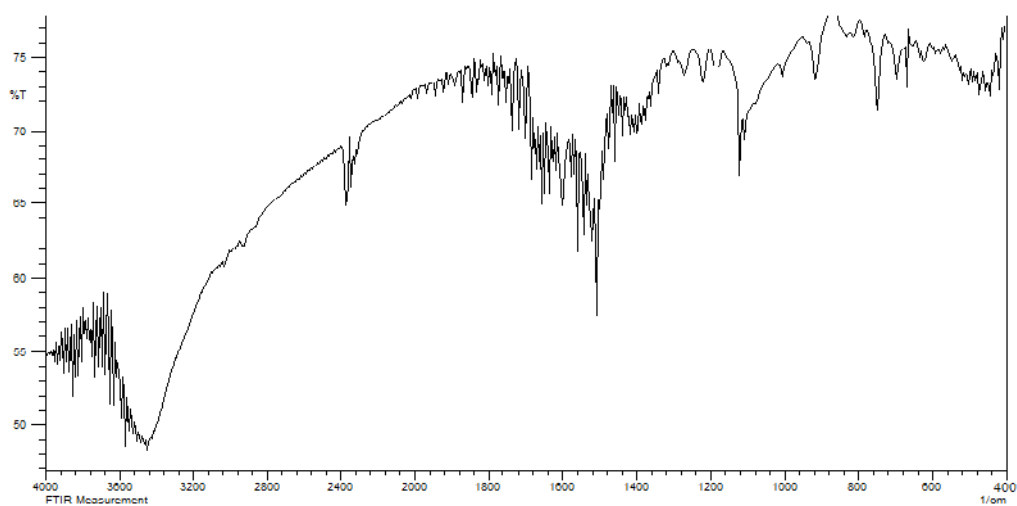
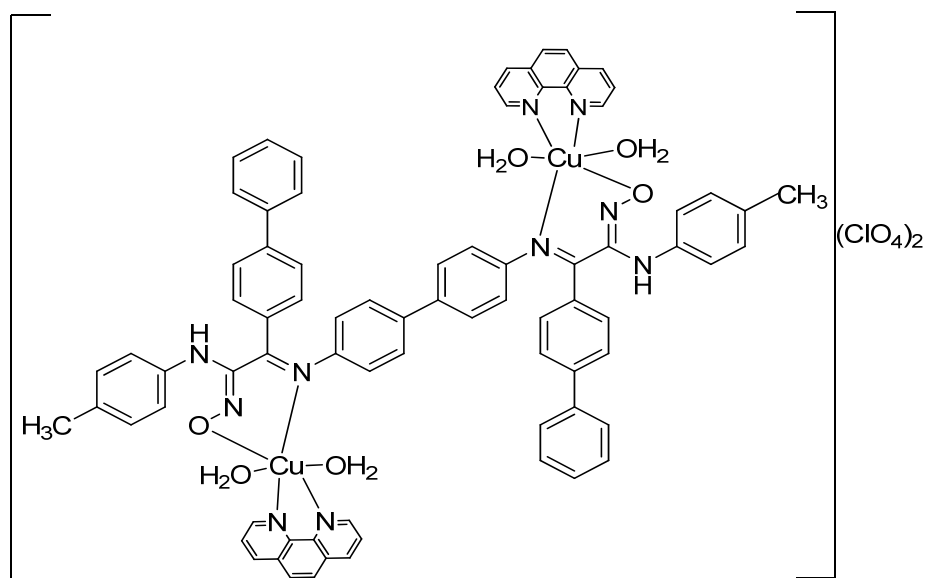
Ek 3.2. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden] 1-5 diaminonaftalin' in FT-IR spektrumu



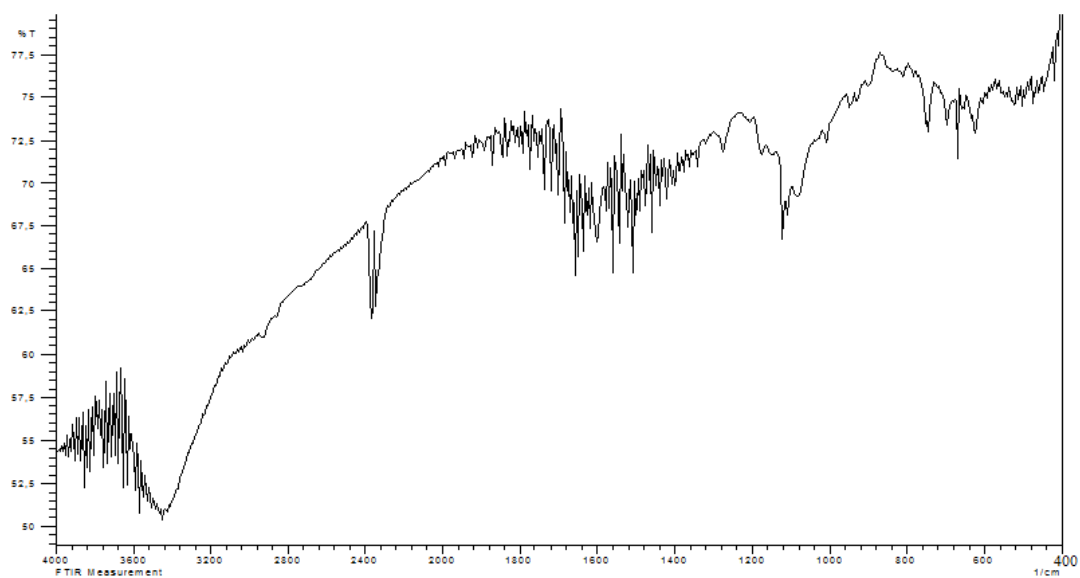
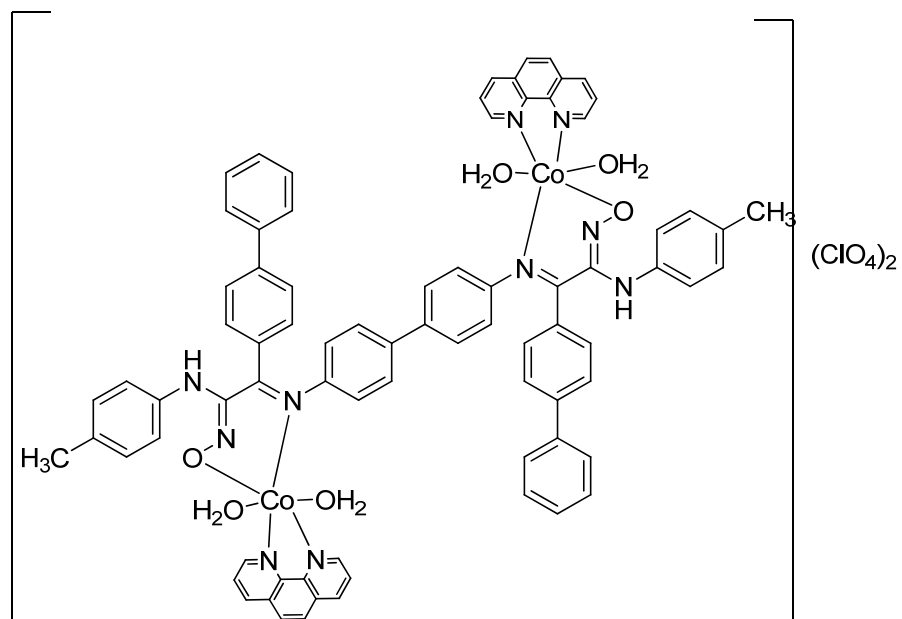
Ek 3.3. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden] 1-5 diaminoanftalin' in FT-IR spektrumu



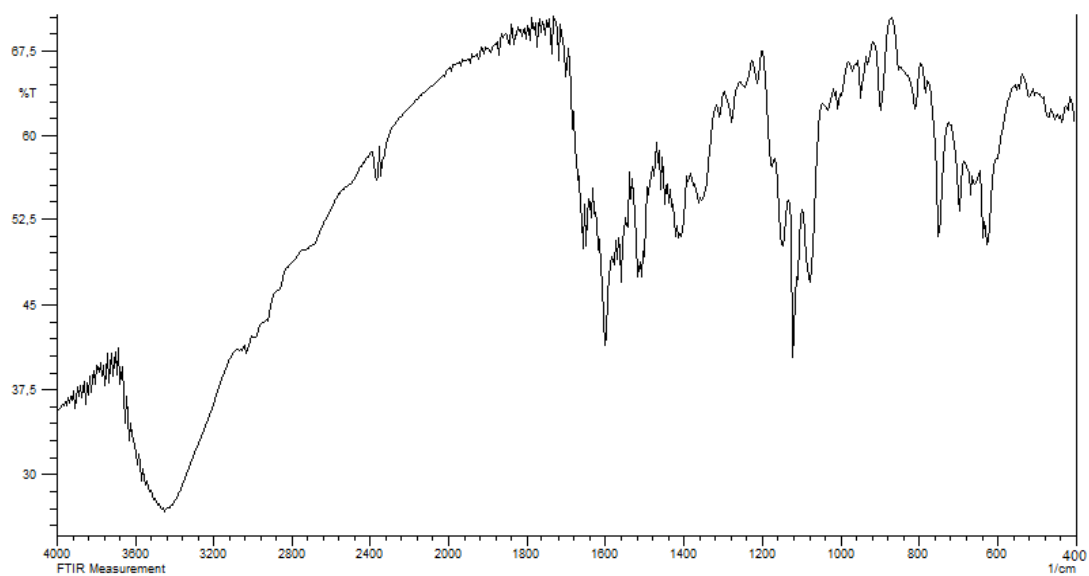
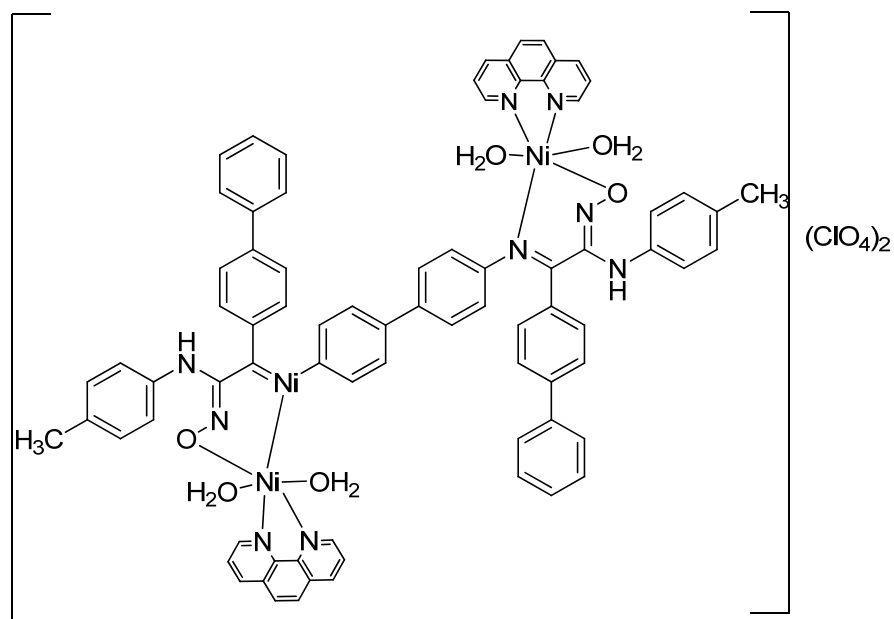
Ek 3.4. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden]benzidin' nin FT-IR spektrumu



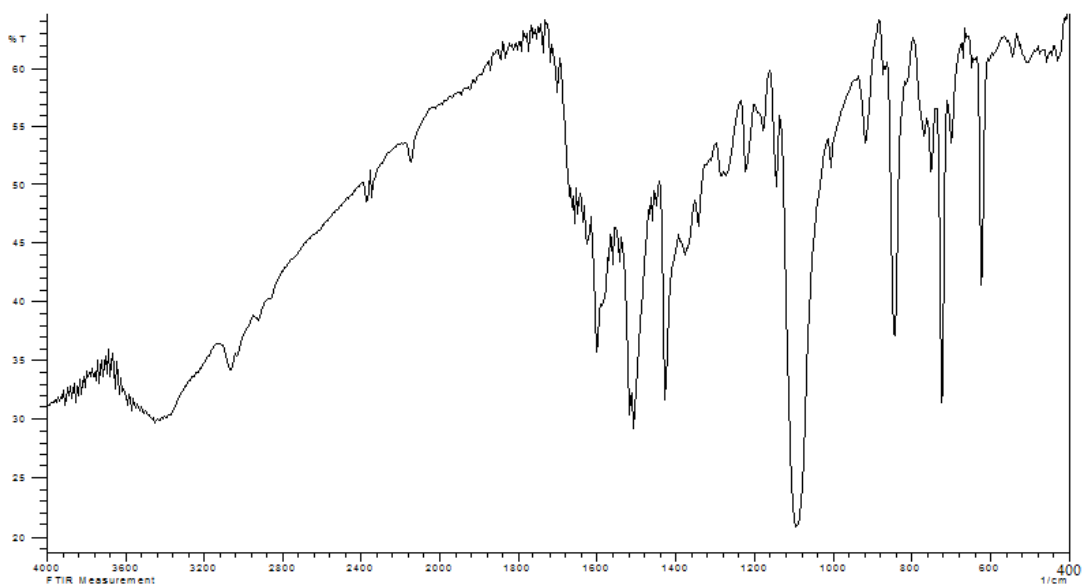
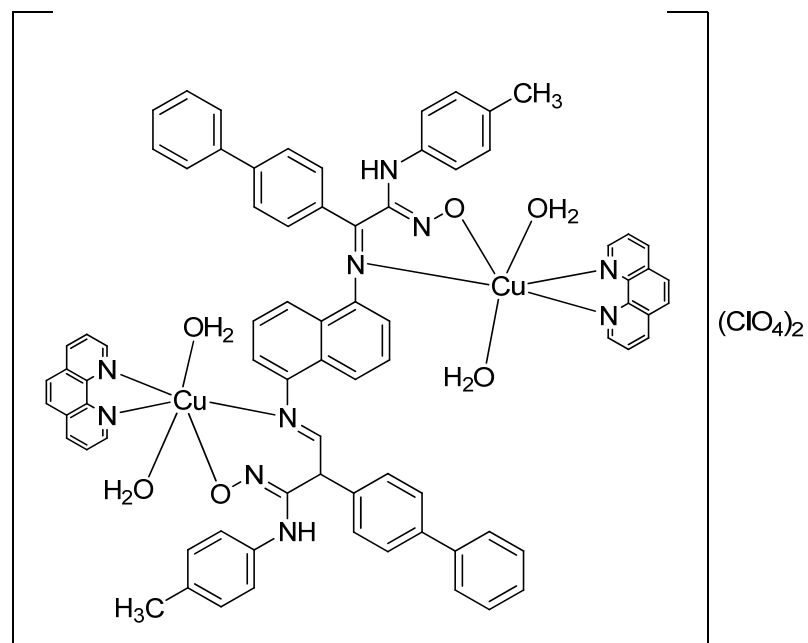
Ek 3.5. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden] benzidin' in Cu kompleksinin FT-IR spektrumu



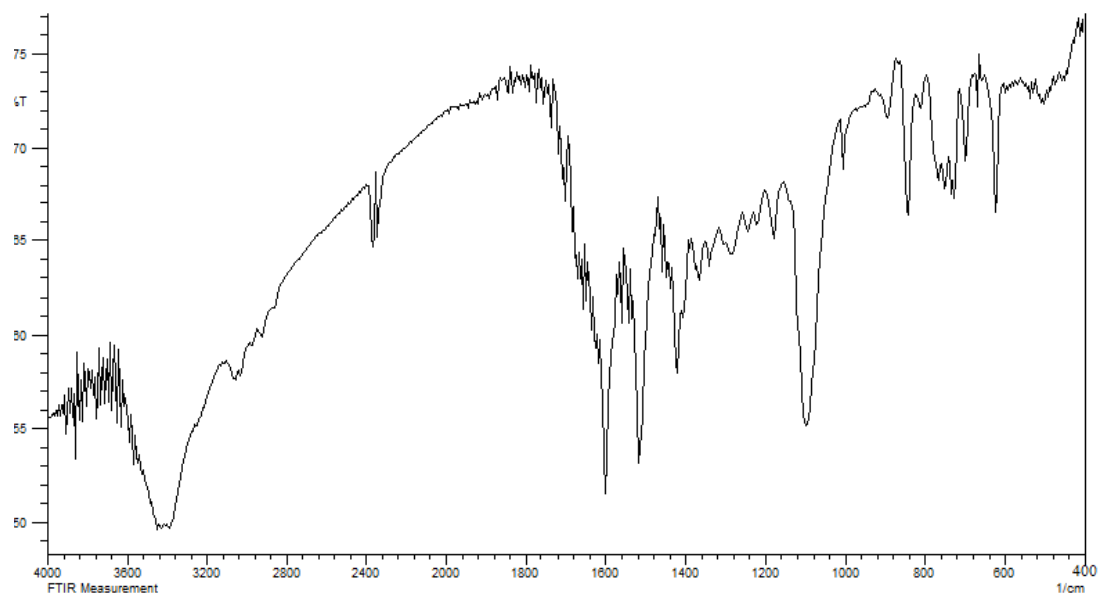
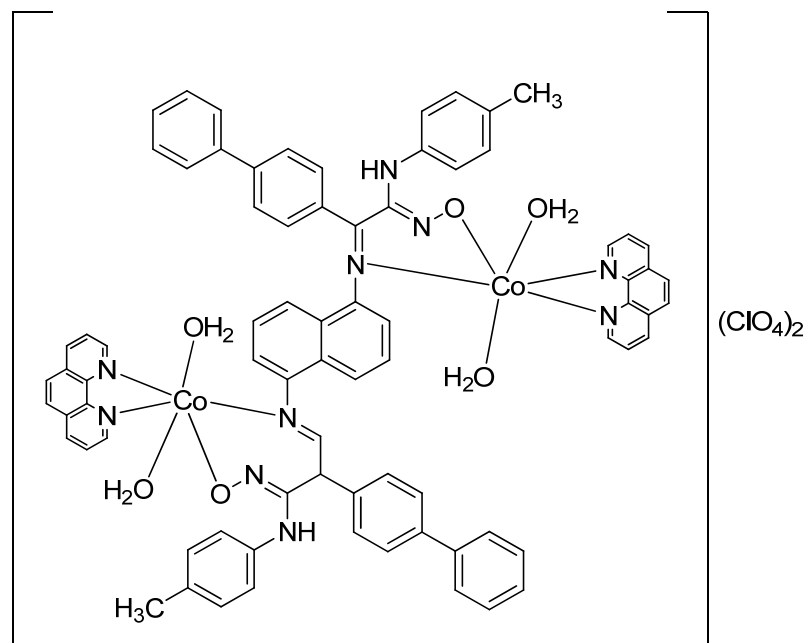
Ek 3.6. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden] benzidin' in Co kompleksinin FT-IR spektrumu



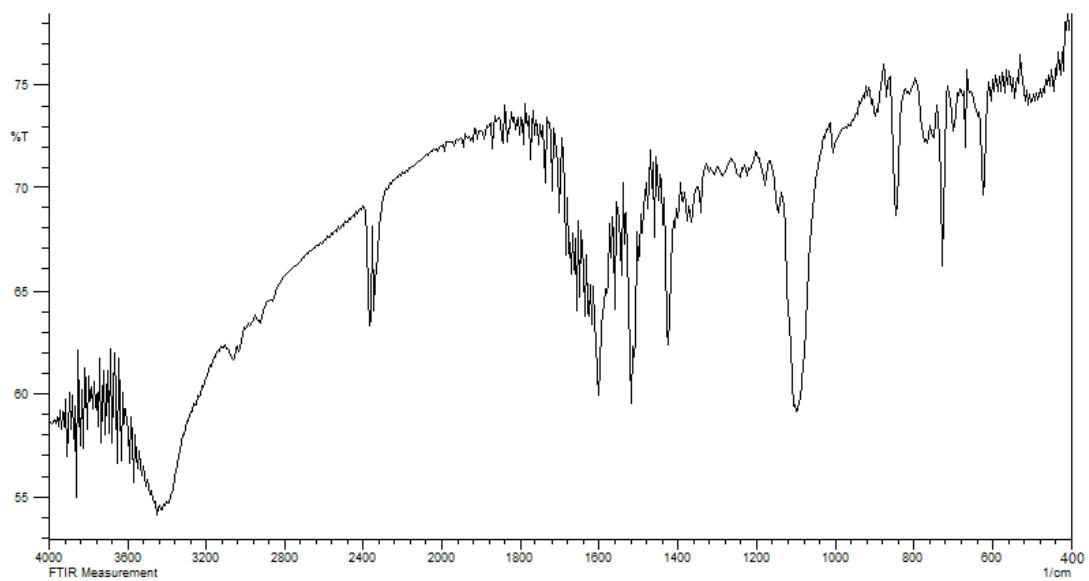
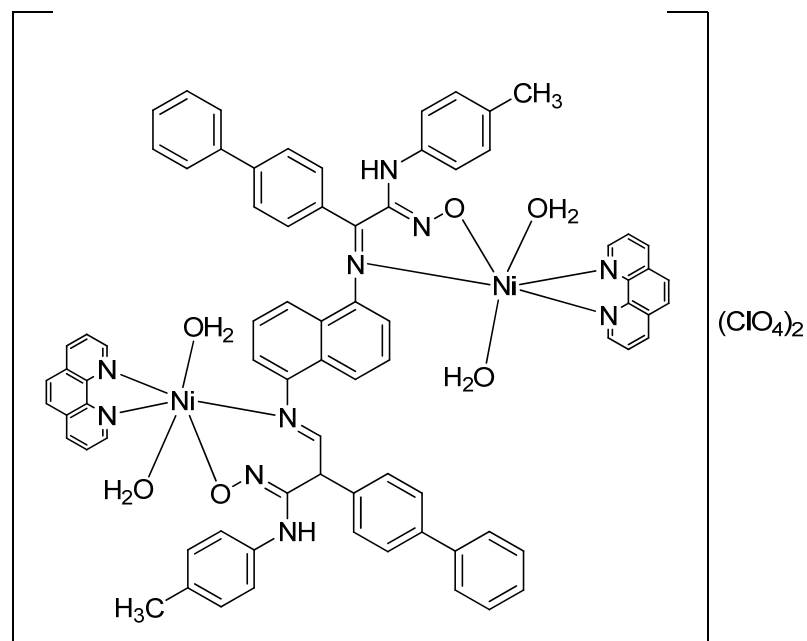
Ek 3.7. $\text{N}_2\text{N}'$ -bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden] benzidin' in Ni kompleksinin FT-IR spektrumu



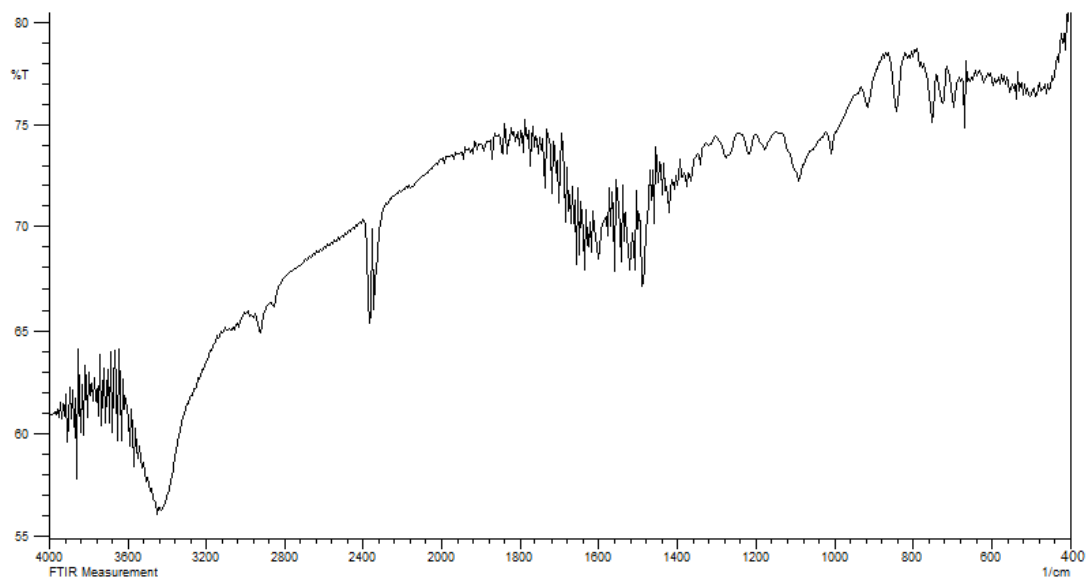
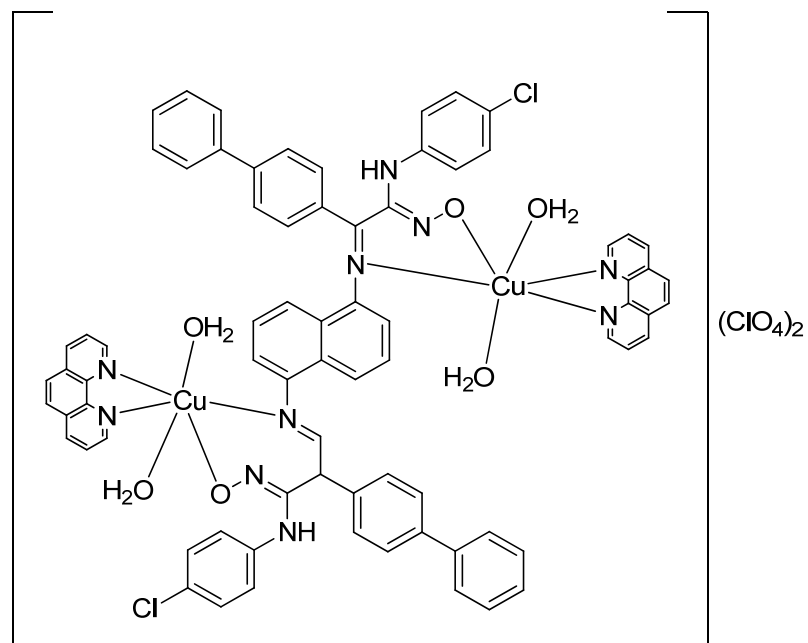
Ek 3.8. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden] 1-5 diaminonaftalin' in Cu kompleksinin FT-IR spektrumu



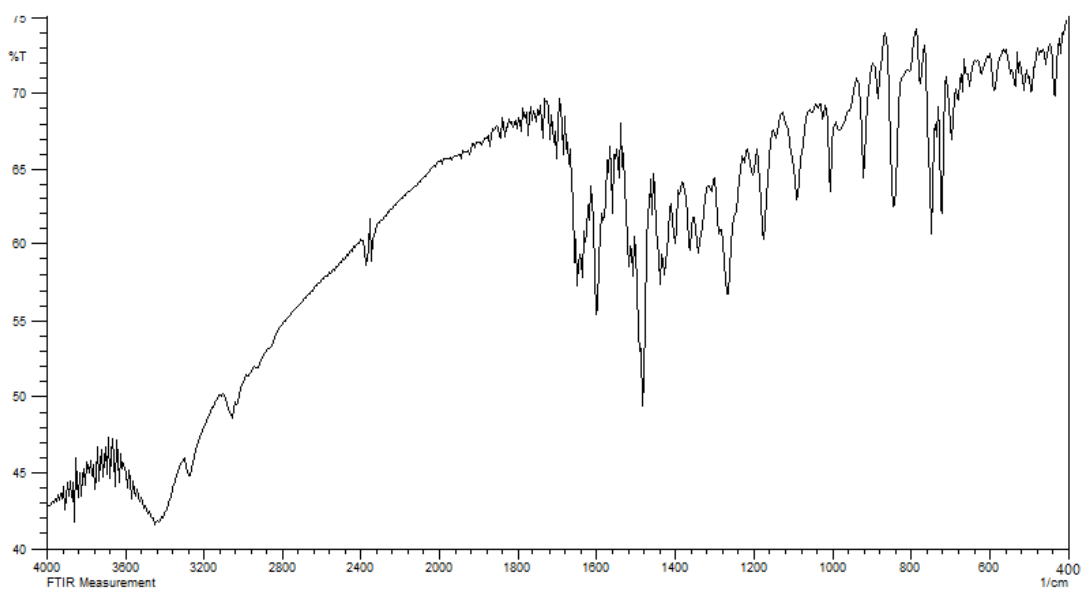
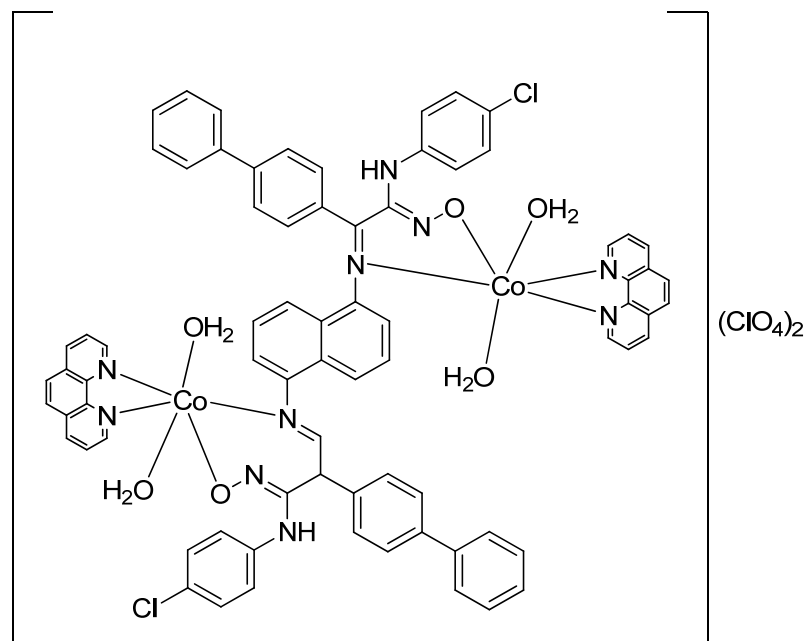
Ek 3.9. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden] 1-5 diaminonaftalin' in Co kompleksinin FT-IR spektrumu



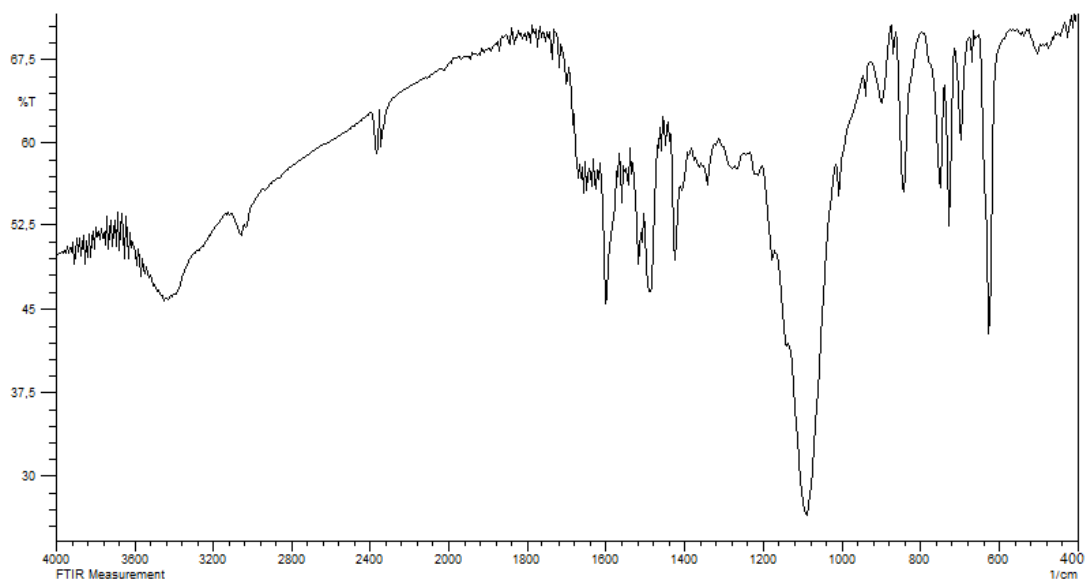
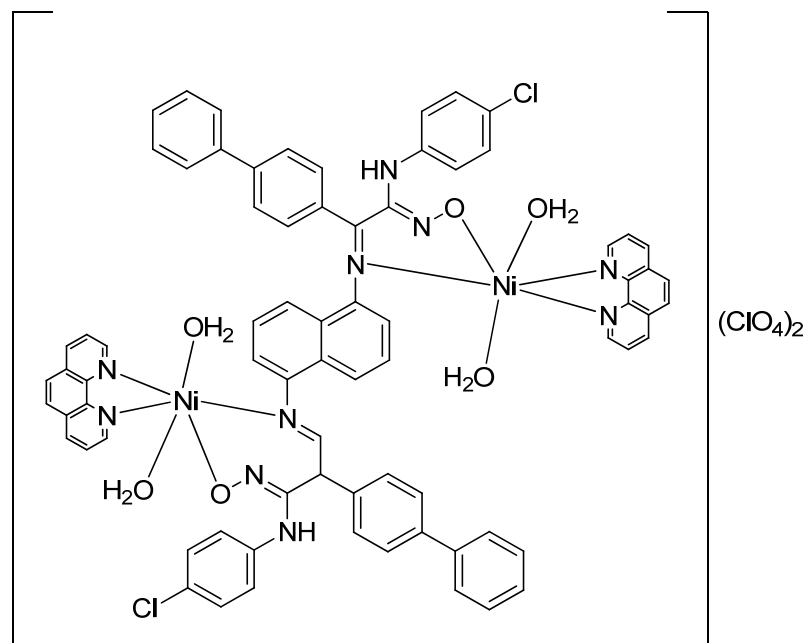
Ek 3.10. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden] 1-5 diaminonaftalin' in Ni kompleksinin FT-IR spektrumu



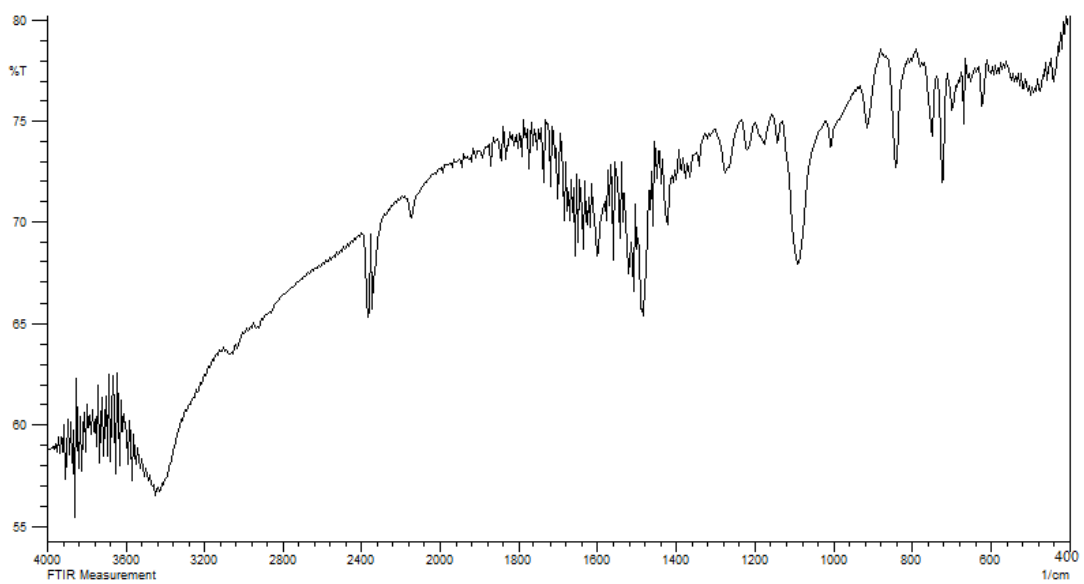
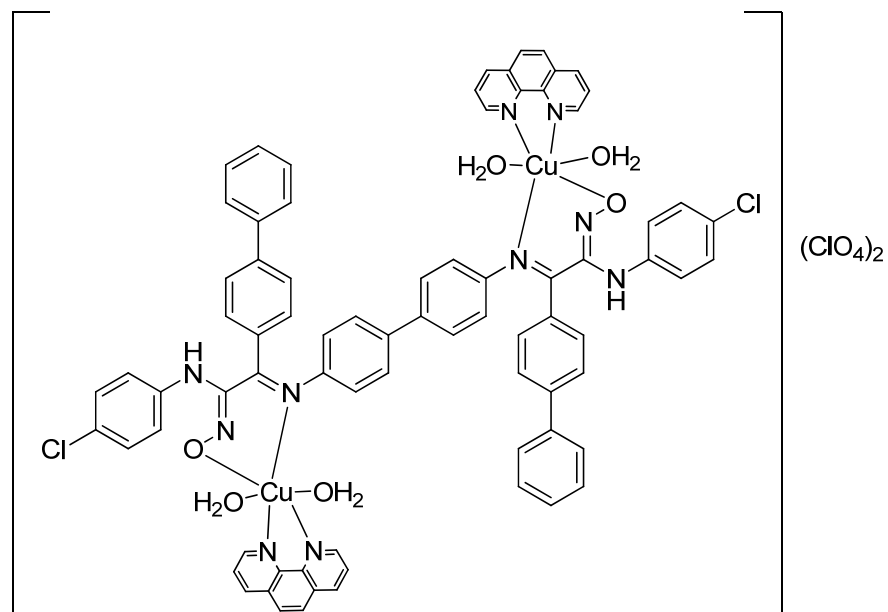
Ek 3.11. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden] 1-5 diaminonaftalin' in Cu kompleksinin FT-IR spektrumu



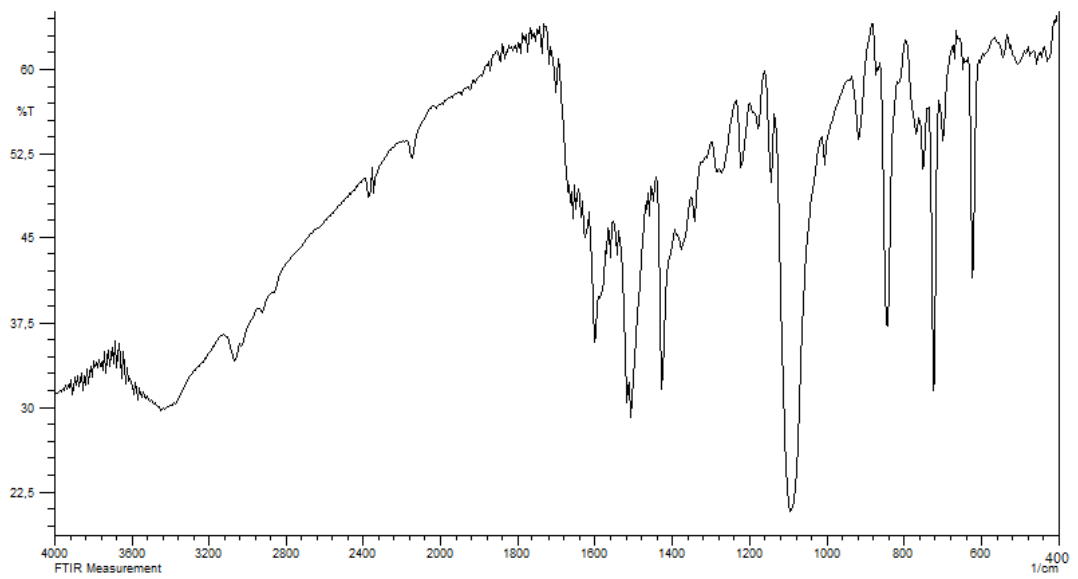
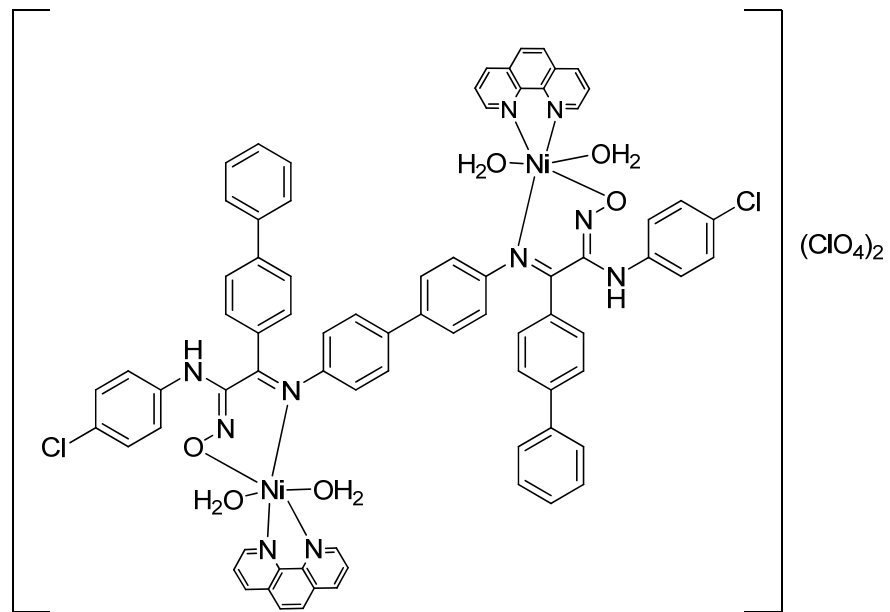
Ek 3.12. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden] 1-5 diaminonaftalin' in Co kompleksinin FT-IR spektrumu



Ek 3.13. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden] 1-5 diaminonaftalin' in Ni kompleksinin FT-IR spektrumu

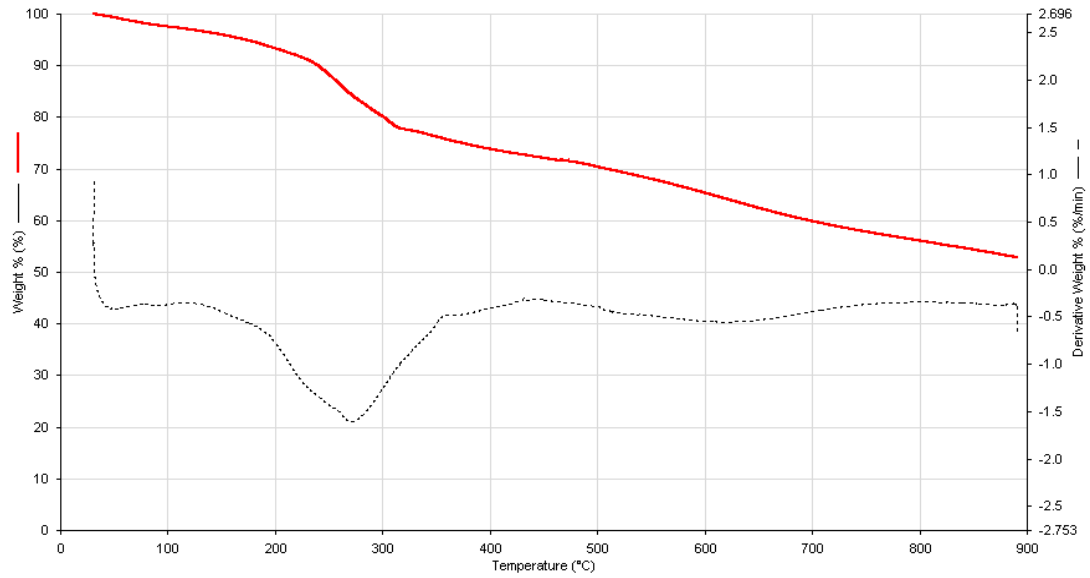


Ek 3.14. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden] benzidin' in Cu kompleksinin FT-IR spektrumu

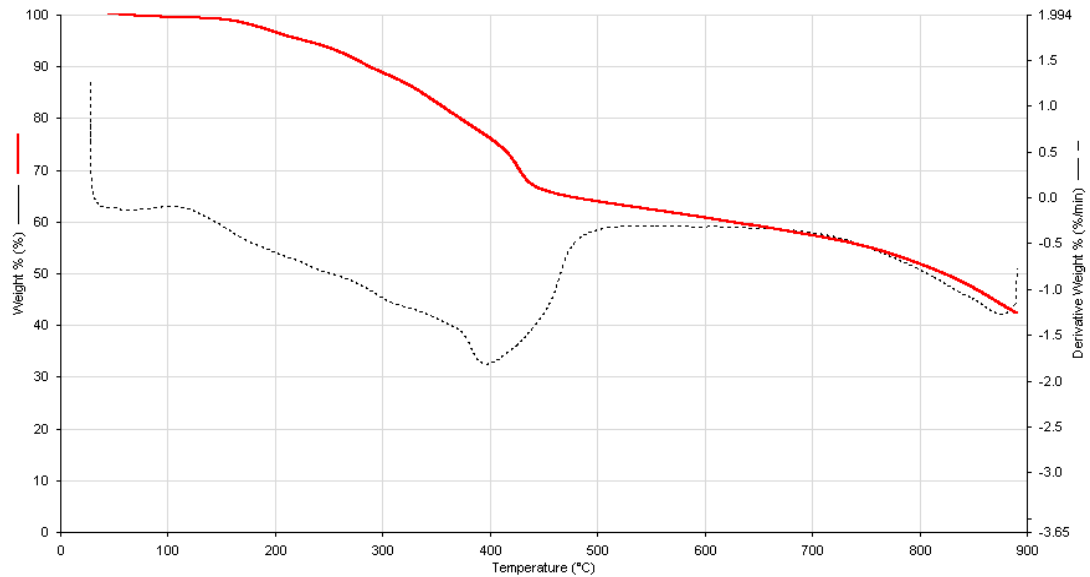


Ek 3.16. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden] benzidin' in Ni kompleksinin FT-IR spektrumu

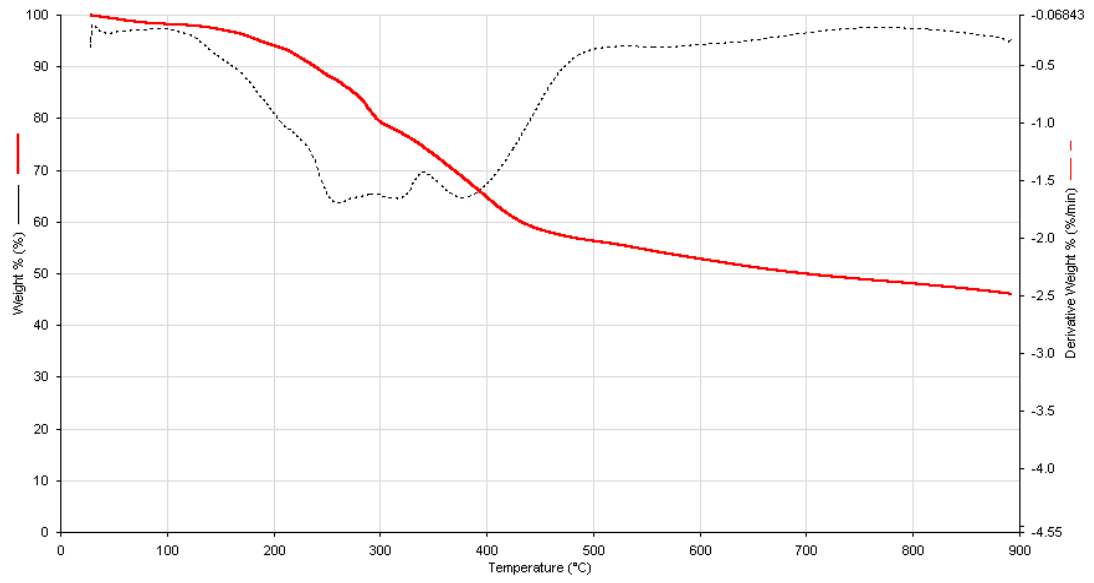
EK.4 Bazı Komplekslerin Termogravimetrik Analiz Spektrumları



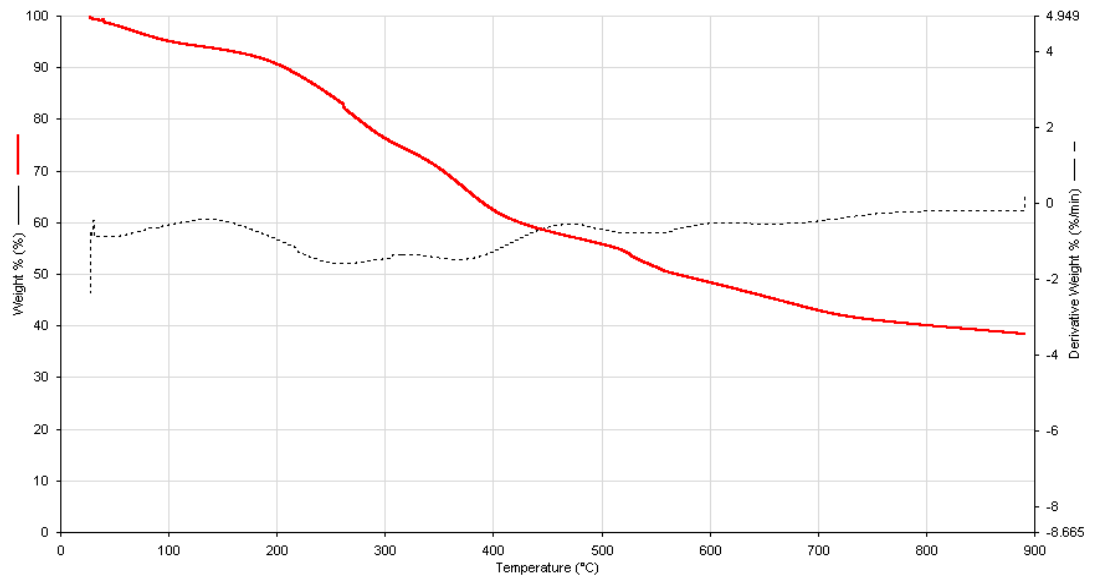
Ek 4.1. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden] 1-5 diaminonaftalin' in Cu kompleksinin termogramı



Ek 4.2 N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden] 1-5 diaminonaftalin' in Ni kompleksinin termogramı



Ek 4.3. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-kloroanilino)-1-etiliden] benzidin' in Cu kompleksinin termogramı



Ek 4.4. N,N'-bis[1-(4-fenilfenil)-2-hidroksiimino-2-(4-toluidino)-1-etiliden] benzidin' in Co kompleksinin termogramı

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ekrem ADIGÜZEL

Doğum Yeri : Erzurum



EĞİTİM BİLGİLERİ

Lisans: Süleyman Demirel Üniversitesi (2005 - 2009)

Yüksek Lisans: Süleyman Demirel Üniversitesi (2009 -)

UZMANLIK ALANLARI

Anorganik Kimya, Koordinasyon Kimyası

YABANCI DİL

İngilizce (İleri Seviye)

Ulusal toplantıda sunularak özet metin olarak yayımlanan bildiri:

1. Adıgüzel E., Dede B., 2011. Oksim Grubu İçeren Schiff Bazları ve Bunların Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sıvı-sıvı Ekstraksiyon Özelliklerinin İncelenmesi. III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Çanakkale

2. Adıgüzel E., Dede B., 2011. Yeni Bis(İmin-Oksim) Bileşiği ve Dinükleer Metal Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik Olarak Yapılarının Aydınlatılması ve Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Özelliklerinin İncelenmesi. XXV. Ulusal Kimya Kongresi, Erzurum