

**T.C.
MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**BİS-AÇILHİDRAZONMONOOKSİM LİGANDLARININ POLİNÜKLEER
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

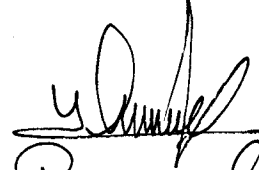
Gamze KARAYEL

MUĞLA 2007

Yrd. Doç. Dr. Ramazan GÜP danışmanlığında.....
Gamze KARAYEL tarafından hazırlanan bu
çalışma 17/08/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda
yüksek lisans tezi olarak oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

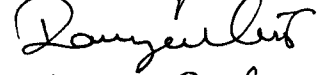
Başkan : Doç. Dr. Yücel SAHİN.....

İmza :



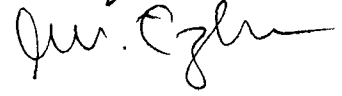
Üye : Yrd. Doç. Dr. Ramazan GÜP.....

İmza :



Üye : Yrd. Doç. Dr. M. Ali ÖZLER.....

İmza :



Üye :

İmza :

Üye :

İmza

ÖNSÖZ

Tez konusunun seçiminde, çalışmaların yönlendirilmesinde, araştırma olanaklarının sağlanmasında yardımlarını esirgemeyen ve bana yön veren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ramazan GÜP'e saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca, ilgi ve desteklerini gördüğüm Muğla Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine, araştırma görevlisi arkadaşlarıma ve Uzm. Dilek YILDIZ'a, Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma görevlisi Emrah GİZİROĞLU'na ve Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Öğretim üyesi Doç. Dr. Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU'na saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Hep yanımda olduklarını bildiğim ve yaşamımın her döneminde daima bana destek olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Gamze KARAYEL

MUĞLA 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VI
ABSTRACT	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	X
1.GİRİŞ	1
1.1.Schiff Bazları	3
1.1.1.Schiff bazları ve özellikleri.....	4
1.1.2.Schiff bazlarının oluşum mekanizması.....	7
1.1.3 .Azometin grubunun geometrik izomeri.....	9
1.1.4. Schiff bazlarının sentezleri	9
1.1.5. Schiff bazlarının metal kompleksleri ve spektroskopik özellikleri	10
1.2. Oksimler	13
1.2.1.Oksimler ve özellikleri	13
1.2.2.Oksimlerin elde edilmesi	17
1.2.2.1. Olefinlere NOCl Katılması ile Oksim Sentezi.....	17
1.2.2.2. Aktif Hidrojen Gibi Davranan Karbonun Nitrolanması ile Oksim Sentezi.....	17
1.2.2.3. Grignard Ayraçlarına Konjüge Baz Nitro Bileşiklerinin Katılması ile Oksim Sentezi	18
1.2.2.4. Aldehit ya da Ketonlara Hidroksilamin Katılması ile Oksim Sentezi.....	18
1.2.2.5 Nitrosolama Metodu ile Oksim Sentezi.....	18
1.2.2.6. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan Oksim Sentezi.....	19
1.2.2.7. Fumarik Asit ile Friedel-Crafts Tipi Reaksiyonlar Yoluyla Oksim Sentezi	19
1.2.2.8. Alkil Nitrit ile Ketonların Reaksiyonundan Oksim Sentezi	19
1.2.3. Oksimlerin kompleksleri	20
1.2.4.Oksim reaksiyonları.....	23
1.2.5.Oksimlerin spektroskopik özellikleri.....	24

1.3. Hidrazon bileşikleri	26
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	28
3. MATERYAL ve YÖNTEM	38
3.1.1.Çalışmada Kullanılan Cihazlar	37
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	37
3.3. Deneysel Bölüm	38
3.3.1. 4-aminobenzoil Hidrazin Sentezi.....	39
3.3.2. 2- aminobenzoil Hidrazin Sentezi	39
3.3.3.Diizonitrosoasetil-1,4-benzen Sentezi	40
3.3.4. Ligandların Sentezi.....	40
3.3.4.1. Diizonitroso-1,4-benzen bis(4-aminobenzilhidrazin)(H_4L^1)	40
3.3.4.2. Diizonitroso-1,4-benzen bis(2-aminobenzilhidrazin) (H_4L^2).....	41
3.3.5. Komplekslerin sentezi	42
3.3.5.1. $[Cu_2(H_4L^1)Cl_4]$ ve $[Cu_2(H_4L^2)Cl_4]$	42
3.3.5.2. $[(Cu_2(L^1)]$ ve $[(Cu_2(L^2)]$	43
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	45
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	46
5.1. Erime noktası, Renk ve Verim Bulgularının Değerlendirilmesi	46
5.2. 1H -NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi.....	46
5.3. ^{13}C -NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi.....	47
5.4. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi.....	48
5.5. Magnetik Süsseptibilite Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	49
5.6. UV-Vis Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	50
5.7. Elementel Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	52
5.8. Ligandlar ve Kompleksler İçin Önerilen Yapılar.....	52
5.8.1. Ligandların Yapıları	53
5.8.2. Komplekslerin Yapılar	54
KAYNAKLAR.....	56
ÖZGEÇMİŞ.....	62
EKLER	63
EK1.1. H_4L^1 Ligandının 1H -NMR spektrumu.....	63
EK 1.2. H_4L^2 Ligandının 1H -NMR spektrumu.....	63
EK 2. Ligandların UV spektrumları.....	65

EK 2.1. Diizonitroso-1,4-benzen bis(4-aminobenzoil hidrazon)'un bazik ortamda UV spektrumu.....	65
EK 2.2. Diizonitroso-1,4-benzen bis(4-aminobenzoil hidrazin)'in asidik ortamda UV spektrumu.....	66
EK 3. Ligandların ¹³ C-NMR spektrumları.....	67
EK 3.1. H ₄ L ¹ Ligandının ¹³ C-NMR spektrumu.....	67
EK 3.2. H ₄ L ² Ligandının ¹³ C-NMR spektrumu.....	68
EK 4. Ligand ve Komplekslerin IR spektrumları.....	69
EK 4.1. H ₄ L ¹ Ligandının IR spektrumu.....	69
EK 4.2. H ₄ L ² Ligandının IR spektrumu.....	70
EK 4.3 [(Cu ₂ L ¹) _n] Kompleksinin IR spektrumu.....	70
EK 4.4 [Cu ₂ (H ₄ L ²)Cl ₄] Kompleksinin IR spektrumu.....	71

**BİS-AÇILHİDRAZİNOKSİM LİGANDLARININ
POLİNÜKLEERKOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Gamze KARAYEL

**MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
2007**

ÖZET

Bu çalışmada aminobenzoilhidrazin ve diizonitrosoasetil-1,4-benzen içeren iki yeni açilhidrazonoksim, diizonitrosoasetil-1,4-benzen bis(4-aminobenzoil hidrazon) ve diizonitrosoasetil-1,4-benzen bis(2-aminobenzoil hidrazon)sentezlendi. Elde edilen hidrazonoksimlerin bakır(II) klorür ve bakır(II) asetat tuzlarıyla reaksiyonundan dinükleer ve polimerik yapıları iki farklı bakır(II) kompleksleri izole edilerek hem ligan hemde komplekslerin yapıları spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır. Açilhidrazonoksimler reaksiyon şartlarına bağlı olarak bakır(II) klorür ile karbonil oksijeni, imin ve oksim azotlarından doğal ligand olarak keto formunda koordinasyona girerek dinükleer kompleksler meydana getirmiştir.

Diğer yandan, açilhidrazonoksimlerin bakır(II) asetat ile kuvvetli baz varlığında reaksiyonundan oksim ve enolimin protonlarının ayrılmasıyla dimerik yapıları polimerik bakır kompleksleri elde edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada pH ve çözücü değişiminin ligan ve komplekslerin absorpsiyon davranışlarına etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Oksim, Hidrazon, Kompleks, Bakır(II), IR ve Elektronik spektra

Sayfa adedi: 85

Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. Ramazan GÜP

**SYNTHESIS of POLYNUCLEAR COMPLEXES BEARING BIS-
(ACYLHYDRAZONEOXIME) and INVESTIGATION of SPECTROSCOPIC
PROPERTIES**

(M. Sc. Thesis)

Gamze KARAYEL

MUGLA UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

2007

ABSTRACT

In this study, two new acylhydrazone-oximes containing aminobenzoyl hydrazine and diisonitrosoacetil-1,4-benzene, diisonitrosoacetil-1,4-benzene bis(4-aminobenzoyl hydrazine)(H₄L¹) and diisonitrosoacetil-1,4-benzene bis(2-aminobenzoyl hydrazine)(H₄L²) have been synthesized. The reaction of the synthesized hydrazone-oximes with copper(II) chloride and copper(II) acetate salts gives two types of copper(II) complexes depending on the reaction conditions. Then, the structure of both ligand and complexes were characterized by using common spectroscopic techniques. The reaction of acylhydrazoneoximes with copper(II) chloride in DMSO affords dinuclear chloro copper(II) complexes where coordination takes place in the keto form and acylhydrazoneoximes act as neutral ligand. The reactions of copper(II) acetate with the ligands, on the other hand, in the presence strong base result in precipitation of polymeric complexes where both the oxime and enolimine protons are deprotonated and acylhydrazoneoximes act as dianionic O,N,N'-ligands. Furthermore, the effect of pH on the absorption behavior of ligands have been investigated in this work.

Keywords: oxime, hydrazone, complex, copper(II), IR and electronic spectra.

Page number: 85

Adviser: Yrd.Doç.Dr. Ramazan GÜP

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Aril Schiff bazı elde edilme tepkimesi	4
Şekil.1.2. Azometin bağına komşu orto konumunda SH grubu bulunduran komplekslerin yapısı.....	7
Şekil.1.3. Salisilaldimin'in syn-izomeri	9
Şekil. 1.4. Salisilaldoksim'in Ni(II) kompleksi	11
Şekil. 1.5. N,N'-bis(salisilaldehit)o-fenilendiaminin kare düzlem metal kompleksi	12
Şekil 1.6. 2- Hidroksimino Propiyonik Asit	14
Şekil 1.7. syn- benzaldoksim	14
Şekil 1.8. anti- benzaldoksim	14
Şekil 1.9. syn- <i>p</i> -tolilfenil ketoksim veya anti-fenil- <i>p</i> -tolil ketoksim	14
Şekil 1.10. syn vic-dioksim	15
Şekil 1.11. amphi (veya syn-,anti-) vic-dioksim	15
Şekil 1.12. anti- vic-dioksim.....	15
Şekil.1.13. Dioksimlerde izomerlik	16
Şekil 1.14. Olefinlere NOCl katılması.....	17
Şekil 1.15. Karbon atomunun nitrolanması	17
Şekil 1.16. Grignard ayraçlarına konjüge nitro bileşikler katılması reaksiyonu	18
Şekil 1.17. Aldehit ya da ketonlara hidroksilamin katılması reaksiyonu	18
Şekil 1.18. Nitrosolama metodu ile oksim sentezi.....	19
Şekil 1.19. Ketiminlerin hidroksilaminlerle reaksiyonundan oksim eldesi	20
Şekil 1.20. Fumarik asit'ten oksim eldesi	20
Şekil 1.21. Sikloheksanon ile metilnitrit'ten dioksim eldesi.....	20
Şekil.1.22. Oksimlerde gözlenen bağ tipleri.....	20
Şekil 1.23. Ligandların tautomerik formları	21
Şekil.1.24. Monomerik bakır(II) kompleksleri için önerilen yapılar	22
Şekik.1.25. Dimerik Cu(II) kompleksleri için önerilen yapı	22
Şekil.1.26. H ₂ LH ligandının yapısı	25

Şekil.2.1. Açilhidrazonoksim ligandından monomerik Cu(II) kompleksinin sentezi	27
Şekil.2.2. Açilhidrazonoksim ligandından dimerik Cu(II) kompleksinin sentezi	28
Şekil.2.3. Mono- ve binükleer Cu(II) kompleksleri	29
Şekil.2.4. Yapısı önerilen dinükleer Cu(II) kompleksleri $[Cu_2(L^1)(phen)_2]Cl_2$	30
Şekil.2.5. Mono- ve binükleer Cu(II) kompleksleri.....	31
Şekil.2.6. Arilhidrazon Ligandı.....	32
Şekil.2.7. $M(L)_2$ Kompleksin yapısı $M=Co(II), Ni(II), Cu(II)$ ve $Zn(II)$	33
Şekil.2.8. Monooksim paladyum(II) kompleksleri.....	34
Şekil.2.9. Kompleksin Yapısı	35
Şekil.2.10. Kompleksin Yapısı	35
Şekil.2.11. Kompleksin Yapısı	36
Şekil.2.12. Kompleksin Yapısı	36
Şekil.3.1. H_4L^1 Ligandının yapısı	40
Şekil.3.2. H_4L^2 Ligandının yapısı	40
Şekil.3.3. H_4L^1 ligandının dinükleer Cu(II) komplekslerinin sentezi.....	41
Şekil.3.4. H_4L^2 ligandının dinükleer Cu(II) komplekslerinin sentezi.....	42
Şekil.3.5. L^1 ligandının dinükleer Cu(II) komplekslerinin sentezi.....	42
Şekil.3.6. L^2 ligandının dinükleer Cu(II) komplekslerinin sentezi.....	43
Şekil.5.1. H_4L^1 Ligandının Yapısı	52
Şekil.5.2. H_4L^2 Ligandının Yapısı	52
Şekil.5.3. $[Cu_2(H_4L^1) Cl_4]$ kompleksleri için önerilen yapı.....	53
Şekil.5.4. $[Cu_2(H_4L^2) Cl_4]$ kompleksleri için önerilen yapı.....	53
Şekil.5.5. Binükleer polimerik kompleksler $[(Cu L^1)]_n$ için önerilen yapılar.....	54
Şekil.5.6. Binükleer polimerik kompleksler $[(Cu L^2)]_n$ için önerilen yapılar.....	54

TABLULAR DİZİNİ

<u>Tablo No</u>	<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.1 Ligandların ve komplekslerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri..	45
Tablo 4.2 Ligandların ¹ H-NMR spektrum sonuçları.....	47
Tablo 4.3 Ligandların ¹³ C-NMR spektrum sonuçları.....	47
Tablo 4.4.Ligandların ve komplekslerinin bazı karakteristik IR değerleri.....	49
Tablo 4.5. Komplekslerin Magnetik susseptibilite değerleri.....	50

KISALTMALAR ve SİMGELER

DMSO : Dimetilsülfoksit

DMF : Dimetilformamit

CHCl₃ : Kloroform

NMR Spektroskopisi : Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi

UV Spektroskopisi : Ultra Viyole Spektroskopisi

B.M : Bohr Magneton

L : Litre

mL : Mililitre

g : Gram

GİRİŞ

Organik ve inorganik bileşiklerin kaynaşması ile meydana gelen koordinasyon bileşikleri, bu iki bilim dalı arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır. Bir metal iyonunun, elektron verici gruplar ile bağ oluşturması sonucu meydana gelen maddelerin, konfigürasyonlarının ve yapılarının aydınlatılması, bu araştırma sahasında önemli bir yer tutmaktadır.

Koordinasyon Kimyası alanında modern çalışmalar, Werner'la başlamıştır. Werner koordinasyon teorisiyle kompleks bileşiklerin bir çok özelliklerini açıklamıştır. Werner bu çalışmalardan dolayı Nobel ödülü almıştır. Koordinasyon bileşikleri, merkez atomu olarak metal içeren iyon veya moleküllerin metal atomunu sardığı bileşiklerdir. Günümüzde suların sertliğinin giderilmesinde, radyoaktif metallerin uzaklaştırılmasında, enzimleri inaktif kılmada, oksijen taşıyıcı olarak, metal iyonlarının titrasyonunda, kağıt kromatografisinde, amino asitlerin nicel tayinlerinde, metallerin saf olarak elde edilmesinde, peroksitlerin ve C vitamininin stabilize edilmesinde, bitkilerdeki bazı metal eksiklerinin giderilmesinde koordinasyon bileşikleri kullanılmaktadır. Koordinasyon bileşiklerinin, biyolojik sistemlerde önemi her geçen gün artmaktadır. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki etkinliğinin anlaşılması bu bileşiklerin daha çok araştırılmasına olan ilgiyi artırmaktadır (Sarıkahya ve ark., 1987; Gündüz, 1994). Bileşikleri bir arada tutan kimyasal bağlara Pauling tarafından kuantum mekaniğinin uygulanmasıyla valans bağ teorisi doğmuştur (Bekaroğlu, 1990). Bu teori; komplekslerin sadece hibrit türü ve geometrisiyle ilgilenir. Metallerin ve elektronların elektriksel alandaki davranışlarını göz önüne almaz. Daha sonra kristal alan teorisi ve molekül orbital teorisinin de gelişmesiyle koordinasyon bileşiklerindeki bağlanma, komplekslerin elektronik spektrumlarındaki yük transfer olayları ve diğer yapısal özelliklerin izahı mümkün olmuştur (Griffith vd., 1957). Spektroskopik yöntemlerin gelişmesi ve bu alanda kullanılması da çalışmalara büyük katkı sağlamıştır (Huheey, 1972).

Koordinasyon bileşiklerinin çok önemli bir grubunu oluşturan *vic*-dioksimler ve makrosiklik bileşiklerin gösterdikleri çeşitli özellikler, bu grup bileşiklerin bilimsel ve ticari bakımdan çok önemli bir duruma gelmesine neden olmuştur. Koordinasyon

bileşiklerinin bu grubu, boyar maddeler ve lak sanayinde otooksidasyon katalizörlerinde polimerizasyon endüstrisinde, analitik reaktifler olarak, makrosiklizasyon reaksiyonlarda, su geçirmezlik ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, ilaç sanayiinde, cevher zenginleştirmede, metal ekstraksiyonunda, biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadır (Schrauzer, 1964). Oksim kimyası Tschugaef'in Ni'in gravimetrik ölçümleri için ayıraç olarak dimetilglioksim'i tanımlamasıyla aktif hale geldi. Oksim ligand olarak geçiş metalleri kimyasının gelişmesinde önemli rol oynamıştır. Bu gelişmeye pek çok makalede değinilmiştir. Bu makalelerde önce Chakravorty bazı basit oksimlerin (vic-Dioksim), -kinonmonoksim, -karbonil, -imin, -pridin, -azo, -hidroksi ve -amidoksim kimyasal yapılarından bahsetmiştir. Bertrand ve Eller geçiş metalleri ile oksimlerin bağlarını açıklamışlardır. Mehrota basit vic-dioksim içeren komplekslerin sentezi, yapıları ve reaktiviteleri ile ilgilenmiştir. Tasker ve arkadaşları fenolik oksim ligandlarının koordinasyonu tanımladılar. Chanduri metal oksimat stratejisi kullanarak ligan bloklu, çeşitli homo ve heterometalik paramagnetik kompleksler sentezledi. Bu sentezlenen moleküller magnetizm alanına önemli katkılar sağladı; oksimato grubu (C=NO-) bileşiği değişik bölgelerdeki ortalama ferromagnetiklikten, güçlü antiferromagnetikliğe doğru etkileyebilmektedir (Constantinos ve ark., 2005). Koordinasyon bileşikleri canlı yapılarda hayati öneme sahiptirler. Hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki hemin prostetik grubu bu tür bileşiklere örnektir. Koordinasyon bileşiklerinin çok önemli bir grubunu oluşturan vic-Dioksimler ve makrosiklik bileşikler çok değişik özellikler göstermektedir. Bu tür bileşikler bilimsel ve ticari bakımdan çok önemli duruma gelmiştir (Constantinos ve ark., 2005).

Oksimler; tarımda, eczacılıkta son ve ara ürün, anti-oksidant ve prepolimer reaktifleri olarak kullanılması oksimlerin gelişmekte olan uygulama alanları arasındadır (Bambenek ve Pelaum,1963). Herbisid olarak kullanılan oksimler; süstitüe olmuş piridil-sikloheksandionlar (Markley, 1991), sulfonilüre içeren oksim eterler(Belluci ve Gerber, 1985), propiyonik asid ihtiva eden oksimler (De silva, 1983) ve fenil ketoksim karbamatlardır (Searle, 1971). İnsektisid olarak kullanılan oksimler; alkil-aril keton oksimler (Bull ve Searle,1980) , o-alkildenamino tiyofosfatlar ve tiyofosfonatlar (Gutman, 1972), hidroksi benzaldoksimler misel

karakterli) (Epstein ve Bodor, 1981), süstitüe olmuş oksim eterler (Nishioka ve ark., 1979) , hidroksi benzaldoksimler-bis metil karbamatlardır (Lorenz ve ark., 1972). Fungusid olarak kullanılan oksimler; benzoin oksim ve türevleri (Haken ve ark., 1980), fenil piridil ketoksimler ve onların *O*-asetil türevleri (Massolini ve ark., 1989), polihaloaseton oksimler (Chi-tung, 1987), 8-kinolinol türevi, nitrozo bileşikler ve oksimleri (Tibor, 1961), piridin ve pirazin türevleri özellikle bahçecilik ve çiçekcilik ile ilgili uygulama alanlarında kullanılır(Dorn, 1982). Suni tatlandırıcı olarak kullanılan oksimler; 4-substitüentli-1,4-sikloheksadien-1-karboksialdehitin oksimleri (Acton ve ark., 1979) doymamış yapı içeren siklik halkalı oksimlerdir (Unterhalt ve Ghori, 1980).

Deri koruyucu olarak kullanılan oksimler; deri ve lifli malzemelerin yumuşaklığını ve su geçirmeme özelliğini artırmak için uygulanan işlemlerde (Mathias, 1965), boyama ve vernikleme işleminde kullanılır (Zbigniev ve Andrzej, 1963). Organofosfor zehirlenmelerine ve fosforlu savaş gazlarına karşı kullanılan oksimler; biasetilaminooksim ve piridin-2-aldoksim (Edery ve Schatzberg, 1958) , 3, 3'-bispiridinyum mono oksimler (Sikder ve ark., 1992) , bispiridinyum türevleridir (Inns ve Leadbeater, 1983). Tıbbi ilaç olarak kullanılan oksimler; 3-hidroksi-5-hidroksimetil-2-metilisonikotinaldoksım (Piridoksal oksim) epilepsi tedavisinde kullanılmaktadır (Pham ve ark., 1970), eritromisin oksimler antibiyotik olarak kullanılır (Pliva, 1971), kortison yapımında kullanılır (Brooks ve ark., 1958) , radyoaktif izotop olarak teknesyum kompleksi kullanılır (Steinmetz ve ark., 1993), o-(w-aminoalkil) oksimler lokal anestezi ve analjezik olarak kullanılırlar (Kurihara ve ark., 1980; Gümüş, 1999). Parfüm sanayinde kullanılan oksimler; propan tetramer ve propan trimer oksimler,çiçek kokulu parfüm bileşenleri olarak kullanılır (Hercules, 1982), isobütılaldehid oksim,2-metilbütılaldehit oksim ve izovaleraldehitler, doğada yetişen Hedychium Coronarium bitkisinin baharat kokusuna benzer bir koku meydana getirmek için kullanılır (Toyoda ve ark., 1993). Karbon sanayinde; asetofenon oksimler kopyalama kağıdında boya katkı maddesi olarak kullanılır (Moore Business Forms Inc, 1978). Dodekanol oksim bazı kimyasal maddelerle karıştırılarak yazıcı mürekkeplerinde katkı maddesi olarak kullanılır (Yoshioka, 1987). Deterjan sanayinde kullanılan oksimler; o-polyalkoksilat ve polyalkoksilat

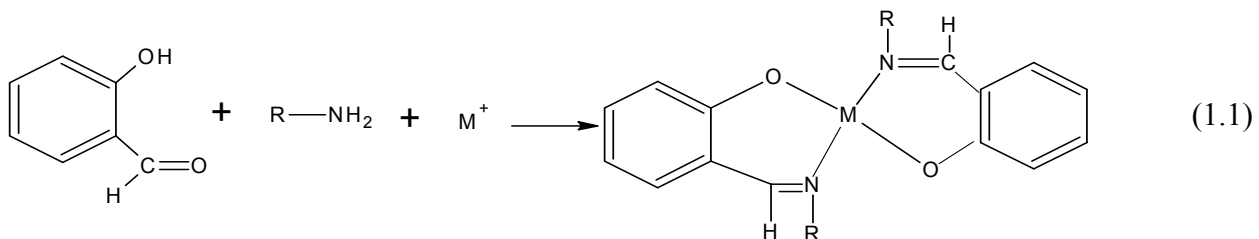
nalkonon oksimler deterjan olarak kullanılır (Kuntschik ve Edwards, 1970; Gümüş, 1999).

1.1. Schiff Bazları

Aldehit ve ketonların uygun reaksiyon şartlarında primer aminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen ve yapılarında karbon-azot çift bağı bulunan bileşiklere “Schiff Bazları” denir. Genel olarak yapılarında karbon-azot çift bağı (C=N) bulunan bileşiklere “Azometin ya da İmin bileşikleri” ve karbon azot çift bağından oluşan fonksiyonel grubada “Azometin Grubu” denir.

Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiştir (Schiff, 1869). 1930 yılında Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır (Pfeiffer, 1932).

Salisilaldehit ile stokiometrik orandan biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle, alkollü veya sulu-alkollü ortamda az miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetat varlığında geçiş metalleri ile geri soğutucu altında ısıtılması ile N-alkil salisilaldiminlerin metal kompleksleri ilk kez Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869). Bu tepkimeye ait denklem aşağıda verilmiştir.



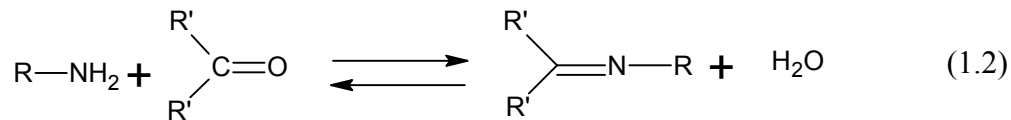
Şekil.1.1. Schiff bazı elde edilme tepkimesi

1.1.1. Schiff bazları ve özellikleri

Azometin grubundaki azot atomuna elektron salıcı bir alkil ya da aril grubu bağlandığında azometin bileşiğinin kararlılığı (stabilitesi) artmaktadır. Azot atomunda –OH taşıyan oksimler, -NH taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, alkil ya da aril sübstitüentini taşıyan schiff bazlarına göre hidrolize karşı çok daha dayanıklıdır.

Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan. N-Alkil veya N-aril sübstitüe imin yapısındaki schiff bazları hidrolize karşı pek dayanıklı

değildir. Özellikle düşük pH ' larda denklem 1.2. de gösterildiği gibi kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılır (1.2).



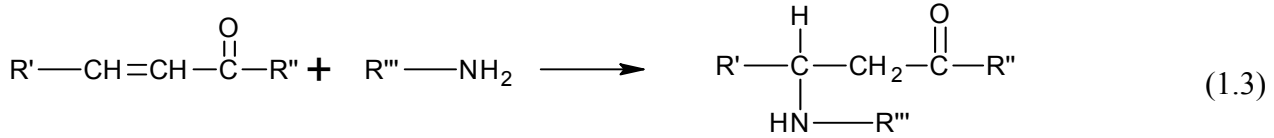
Reaksiyon iki yönlüdür ve hızla gerçekleşir. Reaksiyon azot atomunda en az bir tane eşleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminlerle (örneğin: hidroksilamin, semikarbazit veya hidrazinle) yapıldığı takdirde tam olarak tamamlanır. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek bir verimle izole edilebilir. Hidrolize yatkın olmaları nedeniyle Schiff bazlarının elde edilmesinde daha çok susuz ortamda çalışılır. Reaksiyon sonucu meydana gelen su azeotrop oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır.

Diaril ve alkil-aril ketonlardan schiff bazı elde edilirken, reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, aldehit ve dialkil ketonlardan schiff bazı sentezinde suyun uzaklaştırılması gerekli olmamaktadır. Buradan diaril ve alkilaril ketiminler hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha az dayanıklıdır (Pratt, 1961) .

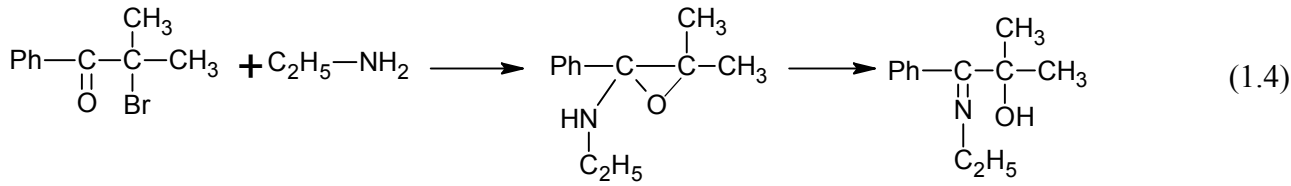
Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondenzasyonunda, para pozisyonunda elektron çekici bir sübsitüentin aldehitte bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise reaksiyon hızının azaldığı anlatılmıştır (Pratt, 1961).

Aldehitler, primer aminlerle kolayca schiff bazı verdikleri halde, ketonlardan schiff bazı elde edilmesi oldukça zordur. Ketonlardan schiff bazı elde edebilmek için reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop bir karışım oluşturan bir çözücü seçilmesi, katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gerekir. Özellikle aromatik ketonlardan schiff bazını elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir (Bilman, 1958, Patai, 1970).

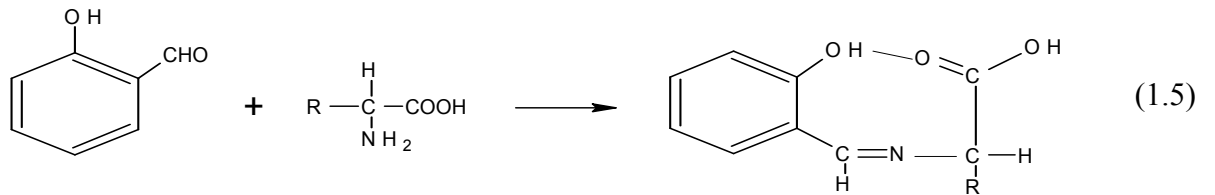
α -, β - doymamış ketonlar primer aminlerle ve amonyakla azometin bileşiği vermezler. Fakat çift bağa katılma sonucu β -amino ketonları oluştururlar (1.3).



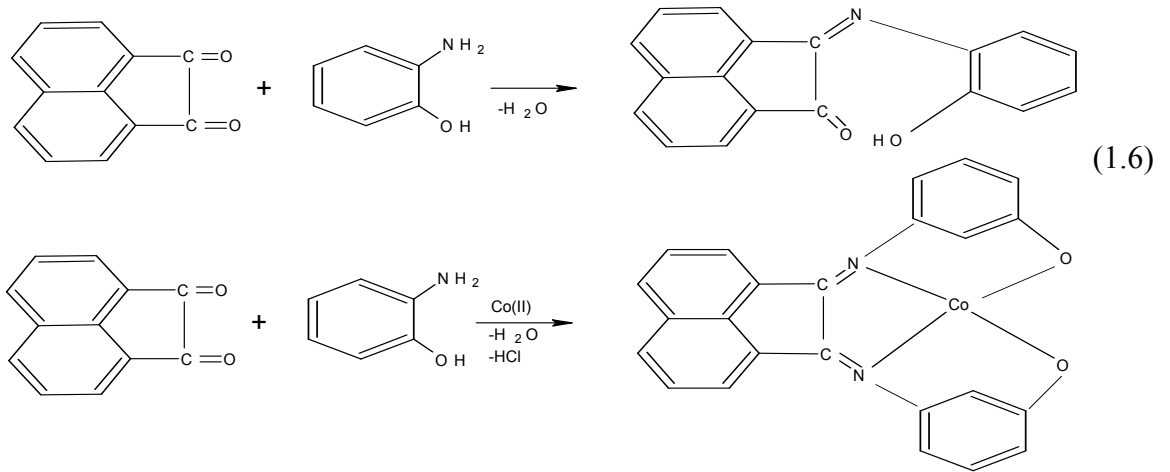
α -Bromoketonlar alkil aminlerle tepkimeye girdiğinde α -hidroksi iminleri verir. Reaksiyonda ara ürün olarak epoksitler oluşur (Stevens, 1963)(1.4).



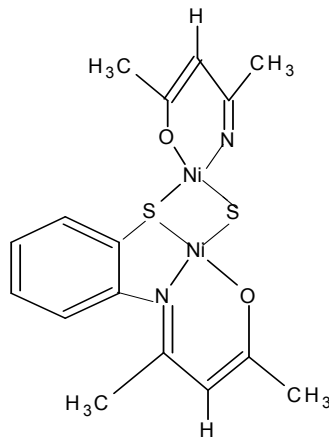
α -amino asitlerin o-hidroksi benzaldehit veya benzer aldehitlerle verdikleri schiff bazları şelat bağları nedeniyle kararlı olduğundan sentezlenebilmektedir (Gerngrossi, 1963)(1.5).



Bir α -Diketon olan asenaftakinon metanollü çözeltilinde o-aminofenol ile doğrudan reaksiyona girdiğinde karbonil gruplarından sadece birinin o-aminofenolle azometin bağı oluşturduğu denklem 1.6. da gösterilmiştir. Aynı reaksiyon Co^{+2} ve UO_2^{+2} iyonları varlığında gerçekleştirildiğinde ise metal iyonlarının yönlendirici etkisi nedeni ile asenaftakinondaki her iki karbonil grubunun azometin bağına dönüştüğü görülmüştür (Bıçak 1980)(1.6).



Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılır. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranırlar. Ligandin yapısında azometin bağına komşu orto konumunda OH, SH gibi gruplar varsa bunlar metalle birlikte altılı halka oluşturdukları için dayanıklı kompleksler meydana gelir (Ancin ve ark. 2002)(Şekil 1.7).



Şekil.1.2. Azometin bağına komşu orto konumunda SH grubu bulunduran komplekslerin yapısı

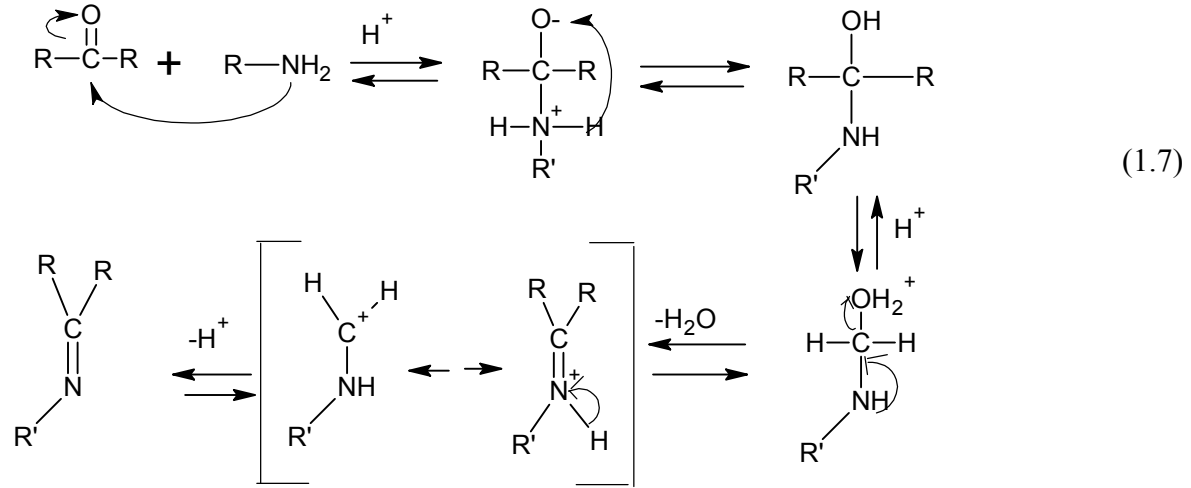
1.1.2. Schiff bazlarının oluşum mekanizması

Schiff bazlarının oluşum mekanizması; ilk basamakta nükleofilik özelliğe sahip olan amin asidik ortamda karbonil grubuna katılır. Daha sonra azot bir proton kaybederken oksijene bir proton bağlanır, protonlanmış $-OH$ grubu su olarak ayrılır

(Denklem 1.8). İmin oluşumu pH 'a bağlı bir tepkimedir. $\text{pH} < 3$ olduğunda aminin tuzu oluşacağından serbest amin derişimi ihmal edilecek kadar düşer. Bu durumda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve bu basamak tepkime mekanizmasında hız belirleyen basamak olur.

Asitliğin azalmasına karşılık birinci basamak daha hızlı ikinci basamak ise daha yavaş yürür. En uygun pH bu iki aşırı ucun arasındaki ($\text{pH } 3\text{--}4$) pH tır. Bu nükleofilik katılma tepkimesini başlatmak ve yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşmesi için yeterlidir (Uyar, 1988).

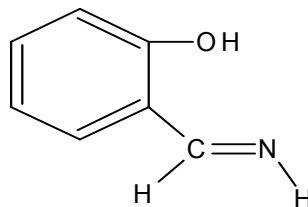
Nükleofilik katılma:



Bu mekanizma, hidrazonların, semikarbozonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir. Aralarındaki fark schiff bazlarının hidrolize yatkın olmaları yani dehidrasyon kademesinin hız belirleyen basamak olarak ortaya çıkmasıdır.

1.1.3. Azometin grubunun geometrik izomeri

Aldiminlerde, syn-izomeri, C=N çift bağı çevresindeki hidrojen ve azota bağlı substitüentin çift bağ düzleminin aynı tarafında olması halinde kullanılır (Şekil 1.3).

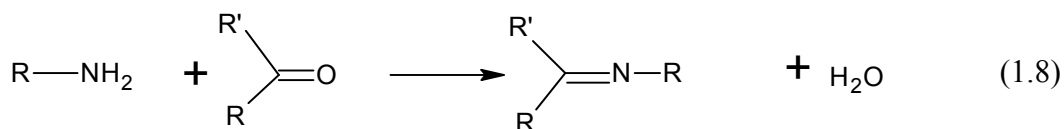


Şekil.1.3. Salisilaldimin'in syn-izomeri

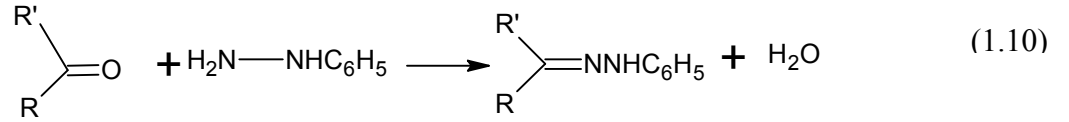
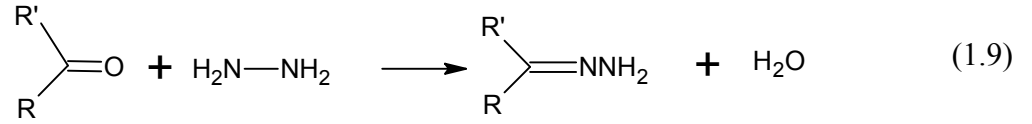
C=N bağı etrafındaki dönmenin C=C bağına göre daha kolay olması stereoizomerlerin birbirlerine dönüşebilmesini sağlar. Bunun nedeni ise karbona göre daha elektronegatif olan azot atomunun azometin bağına bir polarizasyona yol açmasıdır. Eğer azometin grubundaki N atomunda elektron salıcı grup varsa, (oksimler ve hidrazonlarda olduğu gibi) elektronegatif grubun N atomunun negatif yüklerini karbona doğru itmesi polarizasyonun azalmasına ve kovalent çift bağ karakterinin artmasına neden olur. Yani azot atomunda elektron salıcı bir grubun bulunması azometin bağı (C=N) etrafındaki dönmeyi zorlaştırır (Bıçak, 1980).

1.1.4. Schiff bazlarının sentezleri

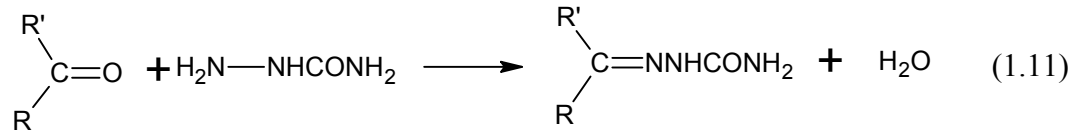
- a) Aldehit ve ketonların primer aminlerle reaksiyonlarından, denklem 1.8.' da verilmiştir.



- b) Aldehit ve ketonların hidrazin ve fenilhidrazin ile reaksiyonlarından, denklem 1.9.' ve 1.10.'de verilmiştir.



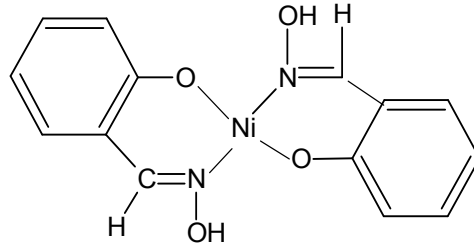
c) Aldehit ve ketonların semikarbazit ile reaksiyonlarından, denklem 1.11.'de verilmiştir.



1.1.5. Schiff bazlarının metal kompleksleri ve spektroskopik özellikleri

Azometin bağındaki azot atomunun serbest elektron çifti taşıması bu grubun elektron verici olmasına yani bazik karakterde olmasına neden olur. Böylece Lewis bazı durumundaki azometin grubu serbest elektron çiftini metale vererek koordinasyon bileşikleri oluşturur. Azometin grubunun bazik olması, eşleşmemiş elektronların metal iyonları ile koordinasyon yaparak kararlı kompleksler oluşturması için yeterli değildir.

Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesi için molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (örneğin; fenolik OH grubu gibi) bulunmalıdır. Böylece meydana gelen beşli ve altılı kararsız halkaları ortaya çıkar. Bunlara en iyi örnek salisilaldoksım kompleksleridir (Demirhan, 1997). Bu kompleksler suda çok az çözünür (Şekil 1.4).



Şekil. 1.4. Salisilaldoksım'in Ni(II) kompleksi

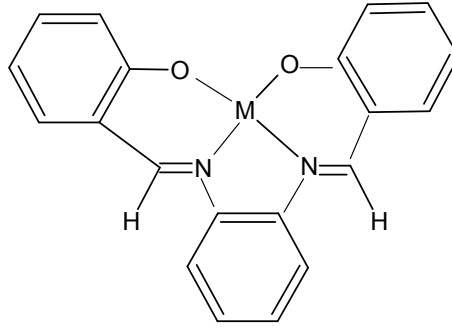
Bu tür bileşiklerin iki değerlikli metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin yapıları karedüzlem veya tetrahedraldir. Bu yalnızca metal iyonunun karakterine değil, aynı zamanda azot atomundaki substitüentlerin karakterine de bağlıdır.

Bu komplekslerin yapılarının aydınlatılması için en iyi metod magnetik susseptibilitesinin ölçümüdür. Ni^{+2} , Pd^{+2} ve Pt^{+2} iyonları d orbitallerinde 8 elektrona sahiptirler ($Ni^{+2} : [Ar] 3d^8 4s^0 4p^0$). Bu iyonların dörtlü koordinasyon yapıları için iki ayrı olasılık vardır. Bu iyonlar eğer dsp^2 hibrit orbitalleri ile koordinasyona girerse böyle bir kompleks kare düzlem yapıda ve diamagnetik olacaktır. İyonlar sp^3 hibrit orbitalleri ile koordinasyona girdiğinde ise tetrahedral yapıda ve paramagnetik bir kompleks oluşur (Bıçak, 1980).

Kobalt atomu nikel atomundan bir eksik elektrona sahiptir ve dsp^2 hibrit orbitalleriyle bağ yapan Co(II) iyonunun kompleksleri karedüzlem yapıda ve bir tane eşleşmemiş elektron taşıdıklarından paramagnetiktir. Kobalt (II) 'nin sp^3 hibrit orbitalleri ile oluşturduğu tetrahedral yapıdaki komplekslerde ise üç tane eşleşmemiş paralel spinli elektron bulunduğu için paramagnetiktir. Kobalt (III)'ün d^2sp^3 hibrit orbitalleri ile bağ yaparak oluşturduğu oktahedral komplekslerde ise eşleşmemiş elektron yoktur. Oktahedral yapıdaki Co(III) kompleksleri diamagnetiktir.

Çinko(II) atomu d orbitalinde on elektrona sahiptir ve sp^3 hibrit orbitalleri ile tetrahedral yapıda diamagnetik kompleksler oluşturur. Salisilaldiminin ve salisilaldoksımın Ni(II), Cu(II) ve Pd(II) kompleksleri karedüzlem yapıda ve diamagnetiktir. Şekil 1.15. de yapısı verilen

N,N'-bis(salisilaldehit)o-fenilendiamin Ni(II) kompleksi karedüzlem yapıda ve diamagnetik, Cu(II) kompleksi ise karedüzlem yapıda ve paramagnetiktir (Mokhles, 2001).



Şekil. 1.5. N,N'-bis(salisilaldehit)o-fenilendiaminin kare düzlem metal kompleksi

Geçiş metal komplekslerinin IR spektrumlarında metal-ligand titreşim bantları uzak-IR' de ($650\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) görünür. Metal-azot (M-N) titreşim bantları amin komplekslerinde $500\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ de ortaya çıkar (Djebbar, 2001).

Asetonil aseton ve türevlerinin metal kompleksleri ile yapılan çalışmalarında metal-oksijen (M-O) titreşim bandları $500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında, metal-kükürt (M-S) titreşim bandı $420\text{--}440\text{ cm}^{-1}$ arasında bulunmuştur (Burger, 1965). Sulu komplekslerde ise su molekülü, koordinasyon suyu halinde veya kristal suyu halinde bulunur.

Su molekülü koordinasyon halinde ise -OH düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşim bantları $650\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkar. Eğer su molekülü kristal suyu halinde ise zayıf hidrojen köprüleri vardır. Suyun gerilme titreşimleri $3350\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında, eğilme titreşimleri $1630\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkar (Gül ve Bekaroğlu, 1982).

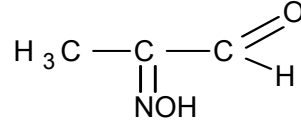
1.2.Oksimler

1.2.1. Oksimler ve özellikler

Oksimler, aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonları sonunda oluşan, yapısında karbon-azot çifte bağı taşıyan bileşiklerdir. Oksim ismi, oksiminin kısaltmasıdır ve eğer aldehitlerden elde edilmişlerse aldoksim, ketondan elde edilmişlerse ketoksim olarak isimlendirilirler (Singh ve ark., 1979; Migrdichian, 1957).

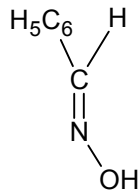
Oksim bileşikleri şelat oluşturma, biyolojik olarak parçalanabilme, oksijen tutma özelliklerinin yanısıra biyolojik ve fotokimyasal reaksiyonlardaki farklı etkinlikleriyle tanınmaktadır. Son yıllarda oksimler boyar maddeler için ara ürünler, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, manyetik teyp bantlarının yapısında, değerli metallerin geri kazandırılmasında, tatlandırıcılarda, parfümlerde ve kozmetik nemlendiricilerde kullanılmaktadır. Oksimler genellikle renksiz, orta derece sıcaklıklarda eriyen organik maddelerdir. Çözünürlüğü suda çok azdır. Molekül ağırlığı düşük olan oksimler uçucudurlar. Amfoterik karakterde olan oksimler taşıdıkları hidroksil protonundan dolayı asidik özellik gösterirken, azot atomu nedeniyle de zayıf bazik özelliğe sahiptirler; çok kuvvetli asit ve bazlarla tuz oluştururlar (Singh ve ark., 1979). Oksimlerin hidroksil protonundan dolayı dissosiyasyon sabitleri 10^{-10} – 10^{-12} arasında değişir. Alifatik oksimlerin asitliği genellikle molekül ağırlığının artması ile azalırken, oksim grubuna komşu karbonil grubunun varlığı asitliği arttırmaktadır. Aromatik oksimlerde asitlik derecesi, aromatik halkanın süstitüentlerine bağlı olarak değişir (Migrdichian, 1957). Oksimlerin hidrojen bağı yapıları da asitliklerini ve erime derecelerini etkileyen diğer bir faktördür (Jerslev, 1957). Oksimler katı fazda genellikle intermoleküler hidrojen bağı yaparlar (Singh ve ark., 1979). Hidrojen bağı genellikle $O-H\cdots N$ arasında olmakla birlikte, $N-O\cdots H$ arasında da mümkündür (Jerslev, 1957).

Asetaloksim [$\text{CH}_3\text{-CH=NOH}$] gibi, bugün ana grup aldehit veya keton olmak kaydıyla hidroksimino eki vasıtasıyla oksim grubu isimlendirilebilir. Örneğin Şekil 1.16. 'deki yapı 2- hidroksimino propiyonik asit olarak isimlendirilebilir.

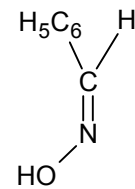


Şekil 1.6. 2- Hidroksimino Propiyonik Asit

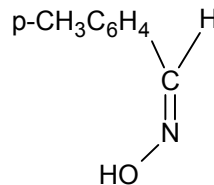
Hantzsch, Werner doktora çalışmaları sırasında C=N grubuna sübstitüentlerin saldırılarındaki farklılıkların temelinde, oksimlerin izomerlerinin bulunduğunu açıklamışlardır. Oksim kimyasında syn- ve anti- terimleri cis- ve trans- terimlerinin yerine kullanılmaktadır. Bu durumda aldoksimlerde syn- formunda H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunurlar. Bu iki grup, ters taraflarda bulunduğu konfigürasyon anti- formundadır. Şekil 1.7'de syn- , Şekil 1. 8'de anti- benzaldoksim gösterilmektedir. Keton türevleri ve ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler, referans olarak kullanılan sübstitüentlerin yerine göre seçilir. Şekil 1.7 ve Şekil 1.8 'de syn-*p*-tolilfenil ketoksim veya anti-fenil-*p*-tolilfenil ketoksimi belirtmektedir.



Şekil 1.7. syn- benzaldoksim

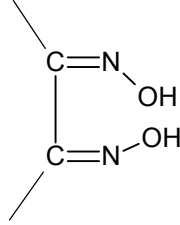


Şekil 1.8. anti- benzaldoksim

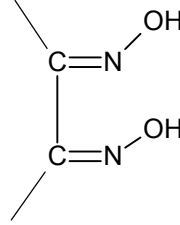


Şekil 1.9. syn-*p*-tolilfenil ketoksim veya anti-fenil-*p*-tolil ketoksim

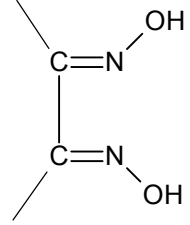
vic- dioksimlerde ise bu ekler; OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak değişmektedir. Şekil 1.10. ,1.11. ve 1.12. sırasıyla *syn-* ,*amphi-* ve *anti-* formlarını göstermektedir.



Şekil 1.10. *syn-*



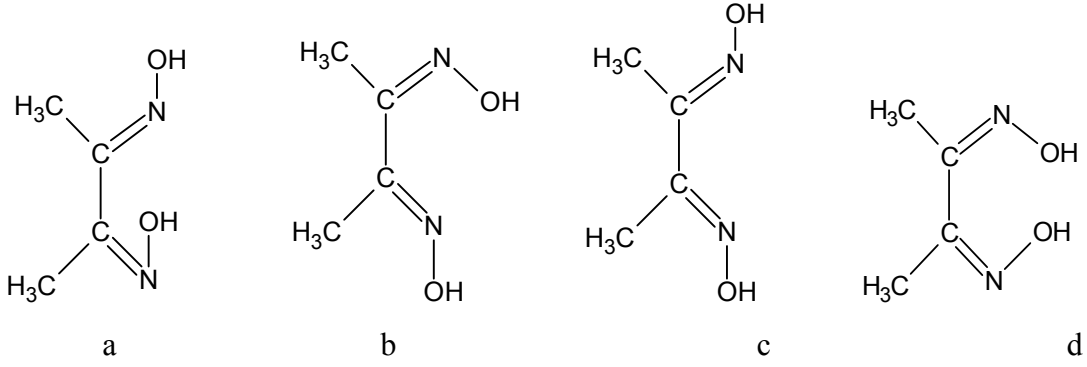
Şekil 1.11. *amphi* (veya *syn-*,*anti-*)



Şekil 1.12. *anti-*

Basit oksimlerin geometrik izomerleri *syn* ve *anti* ön ekleriyle gösterilir (Smith, 1966). Benzaldoksimde olduğu gibi *syn* eki, aldehitlerde hidrojen ve hidroksilin birbirlerine göre, ters tarafta olması durumunda kullanılır. Keton türevleriyle ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler referans olarak alınan sübstitüentin yerine göre seçilir.

vic-Dioksimlerde ise -OH gruplarının birbirlerine olan pozisyonuna göre dört izomerik yapı söz konusudur. Bunlar, şekil 1.13.' de verilen *anti* (β) (a), *syn* (δ) (b), *amphi* (δ) (c) ve *amphi* (α) (d) yapılarıdır (Nesmeyanov and Nesmeyanov, 1976).



a: (2*E*,3*E*)-bütan-2,3-dion oksim
 b: (2*Z*,3*Z*)-bütan-2,3-dion dioksim

c: (2*Z*,3*Z*)-bütan-2,3-dion oksim
 d: (2*Z*,3*E*)-bütan-2,3-dion oksim

Şekil.1.13. Dioksimlerde izomerlik

Geometrik izomere sahip oksimlerin yapıları uzun süre aydınlatılamamış, bu alandaki tartışmalı konular ilk kez 1921 yılında Meisenheimer ve Theilacker tarafından açıklığa kavuşturulmuştur. Spektroskopik yöntemlerle oksim konfigürasyonları kesin olarak aydınlatılmış ve birbirlerine dönüşüm reaksiyonları geniş ölçüde incelenmiştir (Smith, 1966). Aldoksimlerde *syn* ve *anti* ekleriyle iki farklı yapının bulunduğu ¹H-NMR spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna ait C—H kimyasal kayma değerleri birbirinden 0,6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır. İki farklı absorpsiyonun aynı anda olması *syn* ve *anti* izomerlerinin varlığı ile açıklanabilir (Burger, 1973).

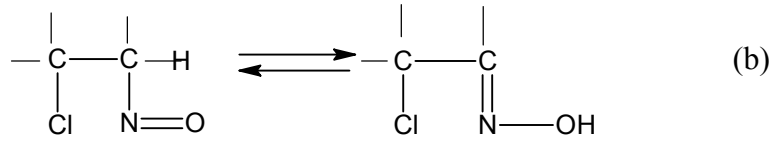
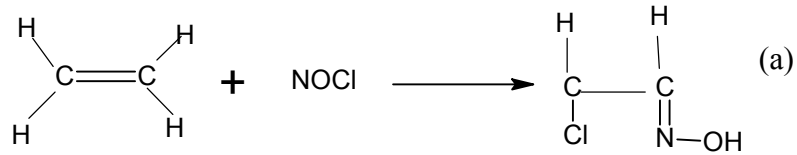
1.2.2. Oksimlerin elde edilmesi

1.2.2.1. Olefinlere NOCl Katılması ile Oksim Sentezi

Olefinlere NOCl katılmasında her zaman ilk ürün β -halonitrozo bileşiktir, fakat bu yalnızca birbirini izleyen C ve N atomları varlığında ve H atomu yok ise (a) stabildir.

Eğer H

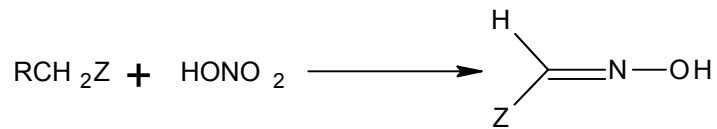
var ise (b) nitrozo bileşiği oksime tautomerize olur (Constantinos ve ark., 2005).



Şekil 1.14. Olefinlere NOCl katılması

1.2.2.2. Aktif Hidrojen Gibi Davranan Karbonun Nitrolanması ile Oksim Sentezi

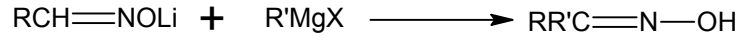
Bir Z grubuna komşu olan C atomu (Z: CO-OR', CHO, COR', CONR'₂, COO⁻, CN, NO₂, SOR', SO₂OR', SO₂NR'₂ ya da benzer elektron çekici gruplar) nitrik asit ya da alkil nitratlarla nitrolanabilir. İlk ürün C-Nitrozo bileşiktir fakat hidrojen tautomerizasyonu olmadığı sürece stabildir. Eğer hidrojen tautomerizasyonu var ise ürün oldukça stabil oksimdi (Constantinos ve ark., 2005).



Şekil 1.15. Karbon atomunun nitrolanması

1.2.2.3. Grignard Ayıraçlarına Konjüğe Baz Nitro Bileşiklerinin Katılması ile Oksim Sentezi

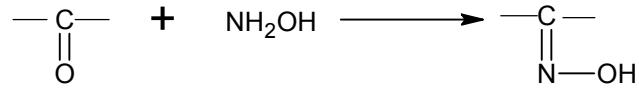
Grignard ayıraçlarına konjüğe baz nitro bileşikleri (Nitro bileşiklerinin BuLi ile muamele edilmesiyle elde edilir) ile $\text{ClCH=NMe}_2 + \text{Cl}^-$ de reaksiyona sokulması sonucu oksim verirler (Constantinos ve ark., 2005) .



Şekil 1.16. Grignard ayıraçlarına konjüğe nitro bileşikleri katılması reaksiyonu

1.2.2.4 . Aldehit ya da Ketonlara Hidroksilamin Katılması ile Oksim Sentezi

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



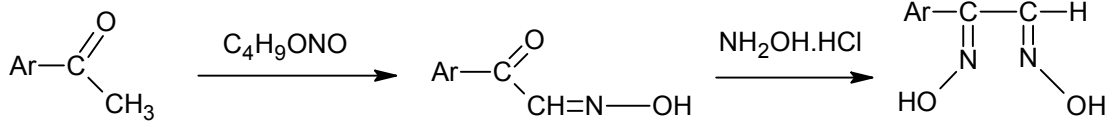
Şekil 1.17. Aldehit ya da ketonlara hidroksilamin katılması reaksiyonu

Bir karbonil bileşiğinden (aseton) hidroksilamin ile oksim sentez reaksiyonunun mekanizması Şekil 1.17.'de verilmiştir.

1.2.2.5. Nitrosolama Metodu ile Oksim Sentezi

α -Keto oksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen grubu içeren bileşiklerden yararlanır. Bu yöntemle sentez Şekil.1.18 de verilmiştir (Burakevich,1971).

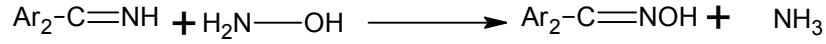
α -Keto oksimlerin karbonil grubunun hidroksil amin ile reaksiyonundan vic-dioksimler elde edilir (Uçan ve Mirzaoğlu, 1990) .



Şekil.1.18. Nitrosolama metodu ile oksim sentezi

1.2.2.6. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan Oksim Sentezi

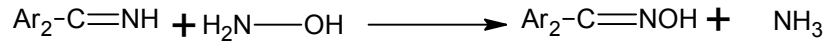
Oksimler; ketonlara göre, ketiminlerden daha kolay elde edilir.



Şekil 1.19. Ketiminlerin hidroksilaminlerle reaksiyonundan oksim eldesi

1.2.2.7.Fumarik Asit ile Friedel-Crafts Tipi Reaksiyonlar Yoluyla Oksim Sentezi

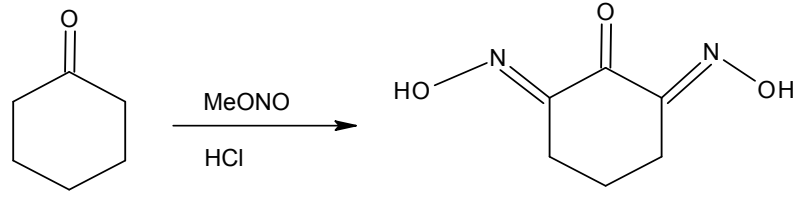
Metod oksim eldesi için kestirme olmasına rağmen ihtiyaç duyulan reaktiflerin çokluğundan dolayı pek kullanılmaz (Gümüş ve Ahsen, 2002).



Şekil 1.20. Fumarik asit'ten oksim eldesi

1.2.2.8.Alkil Nitrit ile Ketonların Reaksiyonundan Oksim Sentezi

Halkalı ketonlardan sikloheksanon ile metilnitrit'in HCl'li ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan keton grubu korunarak dioksim sentezi mümkündür (Macit, 1996).

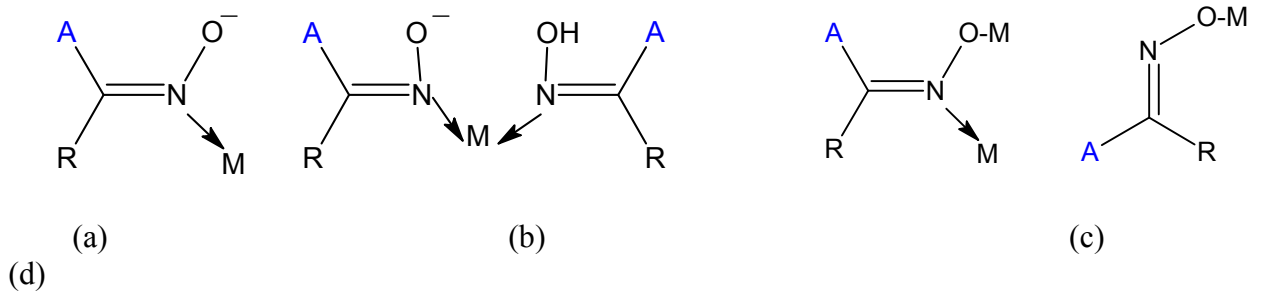


Şekil 1.21. Sikloheksanon ile metilnitrit'ten dioksime eldesi

1.2.3. Oksimlerin Kompleksleri

Oksimlerin çeşitli metal iyonları ile vermiş oldukları bileşikler hakkında oldukça fazla çalışma yapılmıştır. 1905 yılında L.Tschugaeff tarafından nikel dimetilglioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra bu çalışmalar başlamış, günümüze kadar değişik şekillerde devam etmiştir.

Oksimler, geçiş metallerinin çoğu ile kararlı koordinasyon bileşikleri verirler ve bu bileşiklerde metallerle azot veya oksijen atomları üzerinden farklı şekillerde koordinasyon bağı yaparlar (Chakravorty, 1974). Aşağıdaki şekil.1.32.'de mono oksimlerde gözlenen bağ tipleri görülmektedir (a-d) .

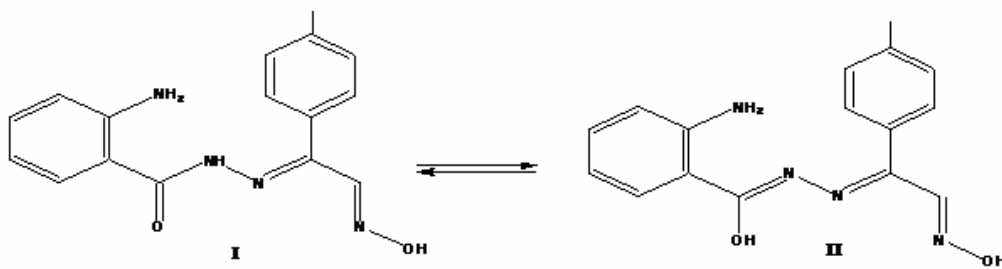


Şekil.1.22. Oksimlerde gözlenen bağ tipleri

Basit oksimler de bir oksim grubu ligand olarak etki eder. Bunların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) tuzlarıyla $M(\text{Oksim})_nX_2$ ($n:2,4$, $X:\text{Cl}$) tipinde kompleksler verdiği bilinmektedir. Oksimin stereokimyası, oksim komplekslerinin yapısını belirleyici bir etkendir. Oksimin *anti*, *amphi* ve *syn* oksim komplekslerine nazaran daha karardır.

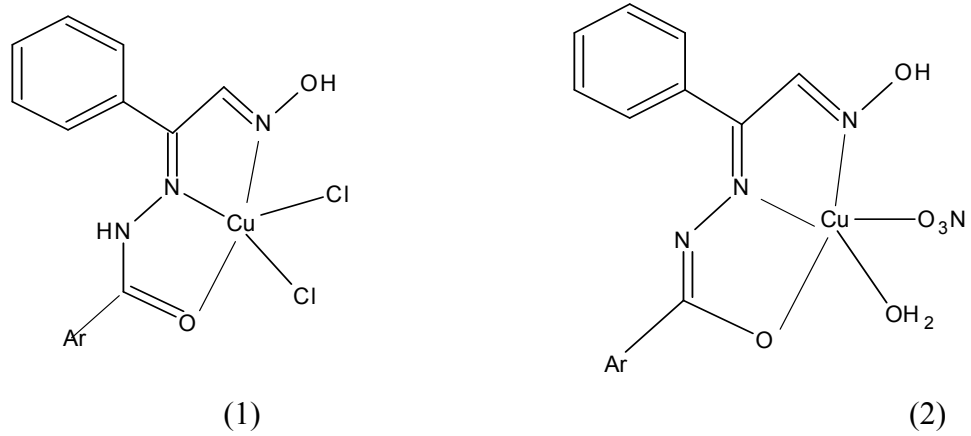
Oksim ve hidrazonlar endüstride, ilaç sanayide ve metal iyonlarının tanınmasında kullanılan iki önemli bileşik sınıfıdır. Bu bileşikler karbonil oksijeni, azometin ve imin nitrojeni gibi birçok potansiyel bağlanma bölgesine sahiptir.

Hidrazonoksimler de keto hidrazon kısmı metallere ketoamid ya da enolimin formunda koordinasyona girerler.

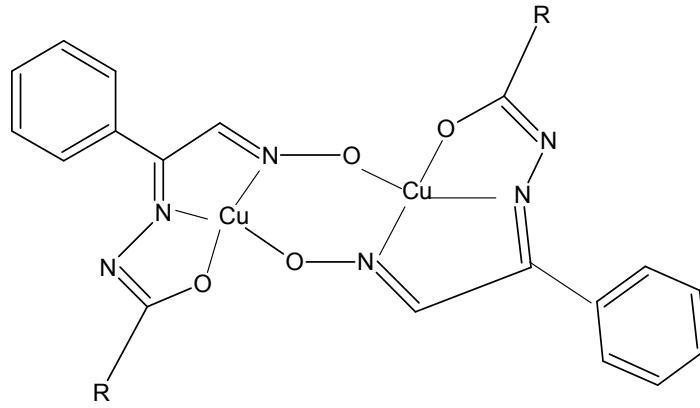


Şekil 1.23. Ligandların tautomerik formları

Hem oksim hem de hidrazon kısmı içeren böyle bileşikler tipik olarak üç dişli ligand olarak davranırlar. Reaksiyon koşullarına ve kullanılan metal tuzlarının cinsine bağlı olarak ligandlar nötral, monoanyonik ve dianyonik O,N,N atomları üzerinden üçdişli açilhidrazonoksim ligandları olarak koordinasyona girerler. Böylece mono- ya da binükleer metal kompleksleri meydana getirirler. Aşağıdaki şekillerde reaksiyon koşullarına ve kullanılan metal tuzlarına bağlı olarak sentezlenen Cu(II)'nin 3 farklı kompleksi verilmiştir.



Şekil.1.24. Monomerik bakır(II) kompleksleri için önerilen yapılar



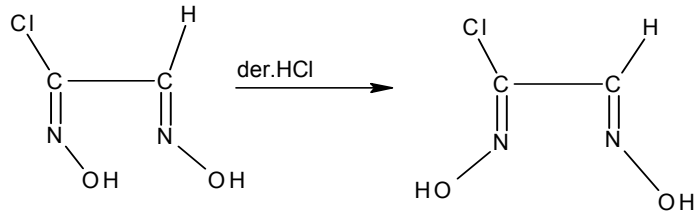
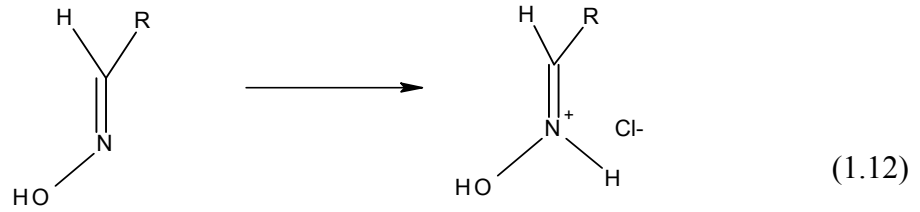
Şekik.1.25. Dimerik Cu(II) kompleksleri için önerilen yapı

Burada birinci yapıda ligand keto formunda nötral olarak koordinasyona girerken ikinci yapıda enol formunda monoanyonik ligand olarak koordinasyona girmiş ve mononükleer bakır kompleksleri meydana getirmiştir. Reaksiyon koşulları olarak birinci kompleks oda sıcaklığında $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılarak sentezlenirken, ikinci ve üçüncü yapılar geri soğutucu altında sırasıyla $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tuzlarının ve KOH 'ın varlığında sentezlenmiştir.

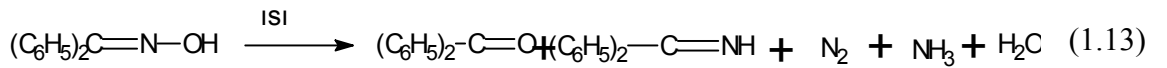
1.2.4. Oksimlerin Reaksiyonları

Oksimlerin birçok reaksiyonları vardır, önemli olan bazı reaksiyonlar aşağıda açıklanmıştır.

- a) Asitlerin etkisi: Oksimler kuvvetli mineral asitlerle, tuzlarına dönüşürler. Aynı zamanda izomerik dönüşüm yaparlar. Syn- ve amphi- izomerleri HCl ile anti- izomerlerine dönüşür(1.12).



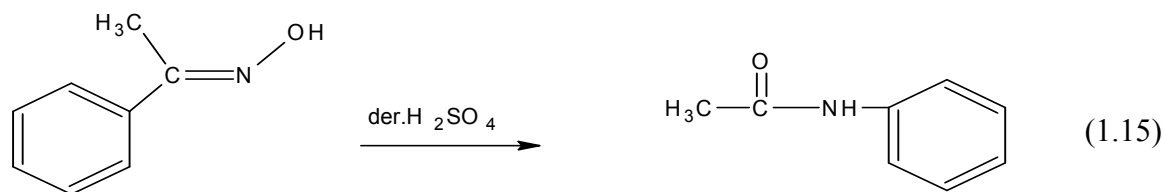
- d) Isı ve ışık etkisi: Oksimler oldukça kararlı maddeler olmalarına rağmen, uzun süre ışık ve hava oksijenine maruz kaldıklarında bazı bozunmalar olur. Bozunmalar sonucunda genellikle ana karbonil bileşiği ile bazı azotlu inorganik maddeler meydana gelir. Örneğin, benzofenon oksim ısı tesiriyle bozduğunda azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır (1.13).



- e) Oksimlerin indirgenmesi: Oksimler, çeşitli reaktiflerle imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilir (1.14).



f) Beckmann çevrilmesi: Beckmann çevrilmesi, oksimlerin katalizlenmiş izomerizasyonu ile amide dönüşümüdür. Özellikle keto oksimler, sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitler varlığında bir çevrilmeye uğrarlar. Alkil veya aril grubu azot atomu üzerine göç ederek, N-sübstitüe amidler meydana gelir. Örneğin asetofenonoksim derişik sülfürik asit beraberinde Beckmann çevrilmesine uğrayarak aset anilidi verir (1.15).



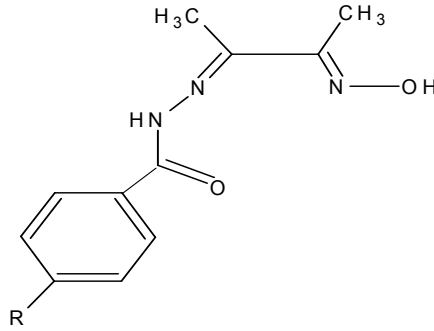
1.2.5.Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Oksimlerin yapıları magnetik susseptibilite, IR ve ^1H -NMR spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmaktadır. IR spektrumunda Aldoksim ve ketoksimler için $3300-3301 \text{ cm}^{-1}$ de $-\text{OH}$, $1660-1600 \text{ cm}^{-1}$ de $\text{C}=\text{N}$ ve $1000-930 \text{ cm}^{-1}$ deki $\text{N}-\text{O}$ titreşimlerine ait karakteristik bantlar görülmektedir. Seyreltik çözelti veya gaz halinde IR spektrumu alındığında oksimin $-\text{OH}$ grubuna ait gerilme titreşimine ait bant $3600-3500 \text{ cm}^{-1}$ de çıkar. Bunun sebebi $\text{O}-\text{H}$ grubunun serbest olmasıdır (Burakevich, 1971).

Doymuş konjuge olmayan oksimlerde $\text{C}=\text{N}$ bandı $1685-1650 \text{ cm}^{-1}$ de görülürse de vic-dioksimlerde söz konusu bant 1600 cm^{-1} yakınlarına kadar kayabilir. Anti-Glioksimlerde $\text{C}=\text{N}$ titreşiminin 1621 cm^{-1} civarında zayıf bir bant olarak görülmesi merkez simetrik bir yapıda olmalarından ileri gelir. Oksimlerde bir çift bağa komşu $\text{N}-\text{O}$ titreşimine ait $\text{N}-\text{O}$ bandının $970-925 \text{ cm}^{-1}$ arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterdiği $\text{N}-\text{O}$ frekansının konfigürasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermediği ancak oksim grubuna bağlı sübstitüentlerin özelliğine göre değiştiği

dimetilglioksimde 952 cm^{-1} , anti-glioksimlerde 978 cm^{-1} , anti-diklorglioksimlerde ise 1000 cm^{-1} de görüldüğü rapor edilmiştir (Karataş ve ark., 1991, İrez ve ark., 1983).

Oksimlerin ^{13}C -NMR spektrumlarına bakıldığında, $-\text{C}=\text{O}$ pikinin $150\text{--}200\text{ ppm}$, aromatik halkaya ait karbon pikleri $110\text{--}150\text{ ppm}$, $\text{R}-\text{C}=\text{NOH}$ karakteristik oksim pikinin ise $145\text{--}170\text{ ppm}$ ve $\text{C}=\text{N}-\text{NH}-$ piki ise çevresindeki H atomlarına bağlı olarak 130 ppm civarı çıkar (Erdik,1998). Nahed ve Laila, hidrazonoksimlerden sentezledikleri ligand ve komplekslerin ^{13}C -NMR spektrumlarını aldıklarında H_2LH ligandına ait ($\text{C}=\text{O}$) 154.71 , ($\text{C}=\text{N}-\text{OH}$) 153.29 , ($\text{C}=\text{N}-\text{NH}$) 141.47 , 130.97 , 128.66 , 128.01 ve aromatik C piklerini ise 127.04 ppm de görüldüğünü rapor etmişlerdir.



Şekil.1.26. H_2LH ligandının yapısı

Yine bu liganda ait ^1H -NMR spektrumlarını aldıklarında ise şu sonuçları bulmuşlardır, 11.60 (1H, oksim OH), 10.63 (1H, CONH), 7.77 (2H, d, aromatik), 7.27 (2H, d, aromatik), 2.36 (3H, s, CH_3 -aromatik), 2.14 (3H, s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{NN}$), 2.00 (3H, s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{NO}$).

Aromatik ve heteroaromatik oksimlerde $-\text{OH}$ 'a ait kimyasal kayma değerlerinin $12.50\text{--}11.00\text{ ppm}$ arasında görüldüğünü bildirilmiştir (Uçan ve Mirzaoğlu, 1990).

R. Güp ve B. Kırkan, hidrazon türevlerinden sentezledikleri komplekslerin IR spektrum ölçümleri sonucu hidrazon bileşiklerinin karakteristik amid I bandı $1667\text{--}1641\text{ cm}^{-1}$ de $\text{C}=\text{N}$ grubuna ait gerilme titreşim piklerinin ise $1633\text{--}1604\text{ cm}^{-1}$ de görüldüğünü rapor etmişlerdir.

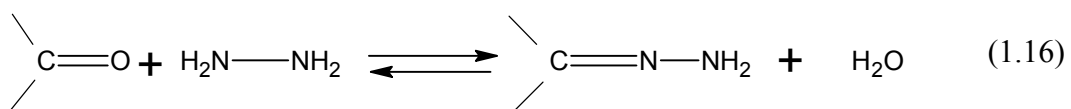
Ayrıca hidrazon türevlerinden sentezledikleri antranolhidrazonun karakteristik IR pikleri NH_2 grubunun simetrik ve asimetric durumuna göre $3472\text{--}3463\text{ cm}^{-1}$ ve $3356\text{--}3346\text{ cm}^{-1}$ de ortaya çıktığı görülmüştür (Güp ve Kırkan, 2005).

Canpolat ve Kaya, schiff bazı türevlerinden sentezledikleri yeni 5-metoksisalisiliden-p-Aminoasetofenonoksimin Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) ile komplekslerini sentezlemişler ve spektroskopik çalışmalar yapmışlardır.

5-metoksisalisiliden-p-aminoasetofenonoksimin IR spektrumunda oksim O-H piklerinin 3350–3400, fenolik O-H piklerinin 3250–3295, fenolik CH=N piklerinin 1625, oksim C=N piklerinin 1595, C-O pikinin 1265 ve N-O pikinin ise 1005 cm⁻¹ de görüldüğü rapor edilmiştir. Bu ligandın Co(II), Ni(II) ve Zn(II) ile komplekslerinde piklerin yerlerinin çok fazla değişmediği görülmüştür (Canpolat ve Kaya, 2004).

1.3.Hidrazon Bileşikleri:

Hidrazonlar, hidrazin ile karbonil bileşiklerinin kondensasyon reaksiyonu sonucu oluşan bileşiklerdir. Aldehit ve ketonların organik kalitatif tayininde kullanılabilir. Fakat 2,4-dinitrofenilhidrazonlardan farklı olarak, basit hidrazonlar genellikle düşük erime noktalarına sahiptirler. Bununla beraber hidrazonlar, Wolff-Kishner indirgenmesi diye bilinen aldehit ve ketonların karbonil gruplarının –CH₂ gruplarına indirgenmesi için uygun bir yöntemin temelini oluştururlar (Solomons, 2002) (1.16).

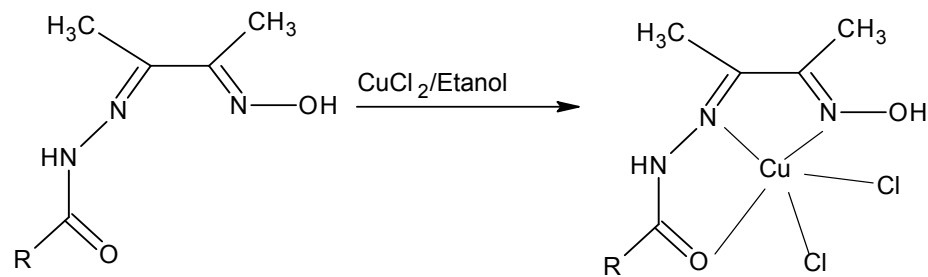


Benzoilhidrazonlar, alifatik ve aromatik aldehitler ya da ketonlardan oluşmuş farklı donör atomlar içeren bileşik sınıfıdır. Geçiş metal iyonlarıyla oluşturdukları koordinasyon bileşikleri farklı yapı ve özelliklere sahiptir. Bu bileşiklerin birçoğu biyolojik aktiviteye sahip olmalarından dolayı biyokimyadaki ve eczacılıktaki çalışmalarda kullanılmıştır. Bu anlamda, benzilhidrazonların yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezi ve araştırılması hem bilimsel açıdan hem de pratik açıdan oldukça ilgi çekmiştir.

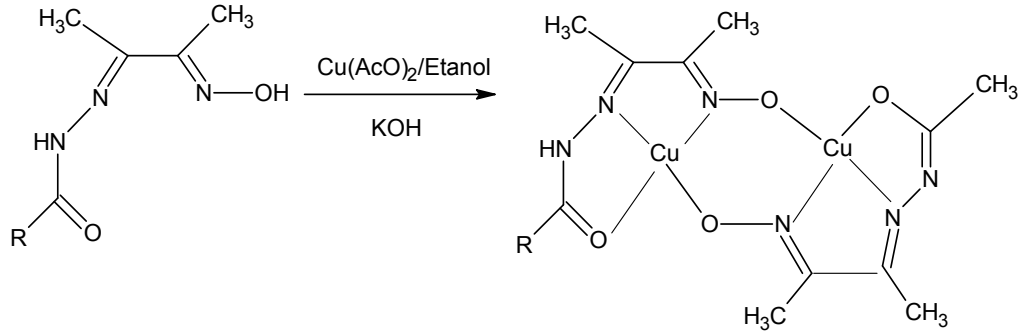
2.KAYNAK ÖZETİ

Schiff bazları ve oksimler, sürekli bir yenisi sentezlenen geniş bir kimyasal grup olup başlıca sağlık ve kozmetik olmak üzere bazı önemli kimyasal reaksiyonlarda da katalizör görevi yaparak çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Schiff baz ve oksim kompleksleri antitümör, antiviral, antifungal ve antibakteriyel gibi biyolojik aktivitelere sahiptir. Ayrıca bazı oksimler antibiyotik olarak klinik kullanım alanı bulmuşlardır.

İskander, F. M., El-Sayed, L., (2003) Hidrazonoksim ligandlarından türetilen metal komplekslerinin sentezini yapmışlardır. Bu çalışmada açilhidrazonoksim Cu(II) kompleksinin sentezi, karakterizasyonu ve magnetokimyasal çalışmalarını yapmışlardır. Sentezledikleri 3 tip bakır(II) komplekslerinin genel formülleri $[Cu(H_2L) Cl_2]$, $[(Cu(HL)_2)2NO_3.nH_2O]$ ve $[Cu(L)_2]$ 'dir. Sırasıyla H_2L , HL ve L ligandları nötral, monoanyonik ve dianyonik O,N,N üç dişli açilhidrazonoksim ligandları izole edildi ve karakterizasyonu yapıldı. Çeşitli sıcaklıklarda yapılan magnetik susseptibilite ölçümlerinde $[(Cu(H_2L)]Cl_2$ yapısı için Curie-Weiss davranışında olduğu görülmüştür. Diğer iki komplekste ise güçlü antiferromanyetik etkileşme olduğunu gözlemlemişlerdir.

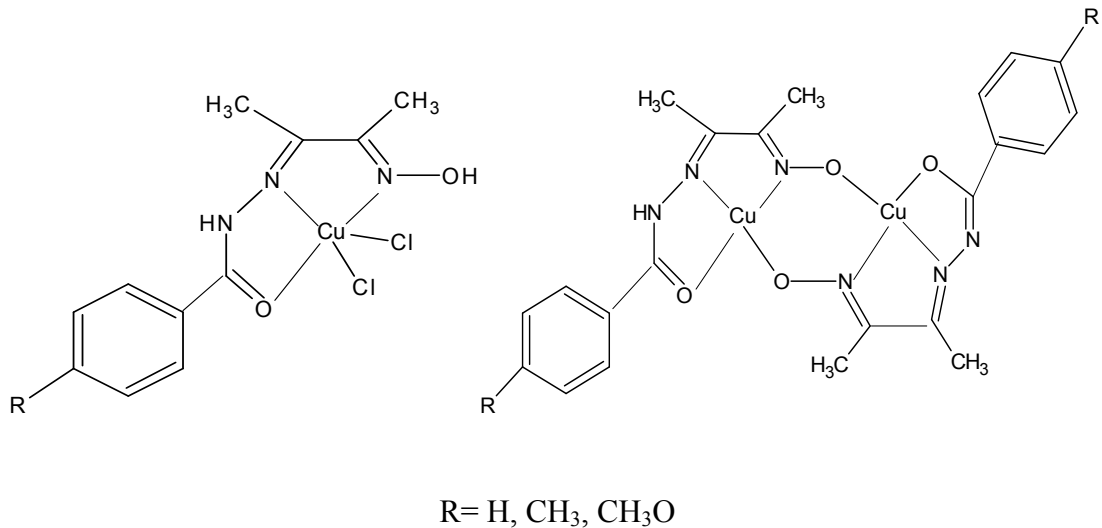


Şekil.2.1. Açilhidrazonoksim ligandından monomerik Cu(II) kompleksinin sentezi



Şekil.2.2. Aşilhidrazonoksim ligandından dimerik Cu(II) kompleksinin sentezi

Salem, M.H. ve El-Sayed, L.(2005) Hidrazonoksim ligandlarından türetilen metal komplekslerinin sentez çalışmalarında bulunmuşlardır. Bu çalışmada arilhidrazonoksimden genel formülleri $[Cu(H_2LR)Cl_2] \cdot n.H_2O$, $[Cu(HLR)Cl]$, $[(Cu(HLR))_2] \cdot 2NO_3 \cdot n.H_2O$ ve $[(Cu(LR))_2] \cdot n.H_2O$ olan mono ve binükleer bakır(II) kompleksleri sentezlendi. H_2LR , HLR ve LR sırasıyla, nötral, monoanyonik ve dianyonik O,N,N üç dişli arilhidrazonoksim ligandlarıdır. Elektrospray iyonizasyon (ESI) mass spectra verileri DMF ya da DMSO içinde bakır(II) komplekslerinin tri ya da tetranükleer yapıda olduğunu göstermiştir.

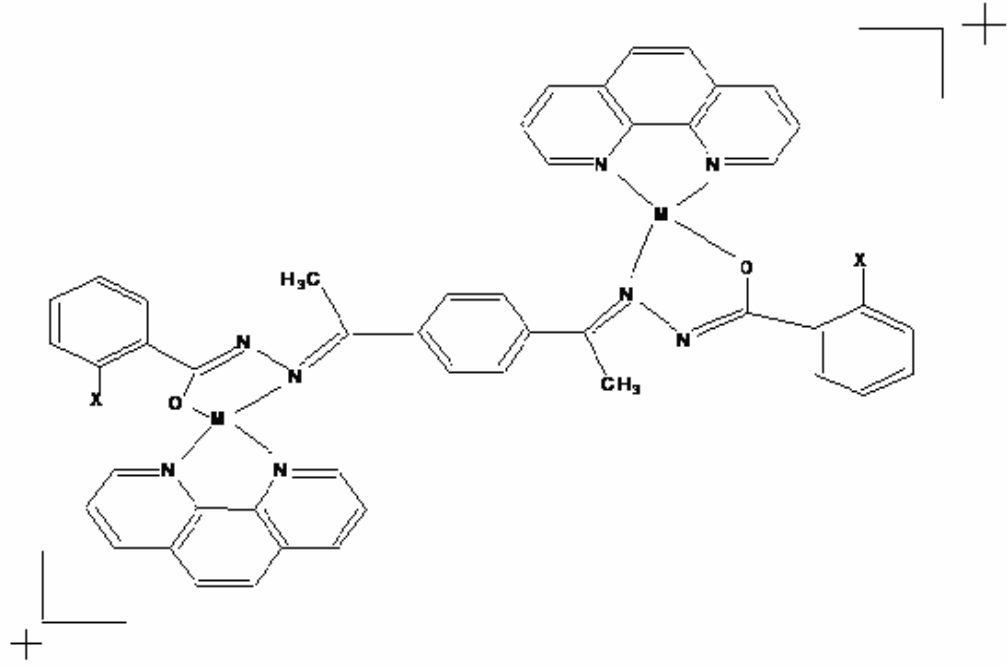


Şekil.2.3. Mono- ve binükleer Cu(II) kompleksleri

El-Behery, M. ve El-Twigry, H. (2006) 7-kloro-4-hidrozinanolin' den türetilen hidrazon yeni schiff bazı ligandı ile bunun $UO_2(II)$, $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$

ve Cu(II) ile komplekslerini sentezlemişler, sentezlenen ligand ve komplekslerin magnetik, spektral ve antimikrobiyal özellikleri üzerine çalışmalar yapmışlardır. Sentezlenen ligandın monoprotik iki dişli ligand olarak davrandığını görmüşlerdir. Bu ligandın yukarıdaki iyonlarla mononükleer komplekslerini sentezlemişler, sadece Fe(II) iyonu için LiOH'ın varlığında binükleer yokluğunda ise mononükleer kompleksi sentezlenmiştir. Spektroskopik yöntemlerle yapıları aydınlatılmış ve bütün komplekslerin oktahedral yapıda olduğu ayrıca Cu(II)'nin kare düzlem, Ni(II)'nin tetrahedral ve UO₂(II) kompleksinin ise pentagonal bipiramidal geometride de bulunabileceklerini görmüşlerdir. Dinükleer Fe(II) kompleksinde antiferromagnetik etkileşmenin olduğu yapılan magnetik susseptibilite ölçümleriyle anlaşılmıştır. Ek olarak ligand ve komplekslerin antibakteriyal aktivitelerine bakılmış ve gram pozitif, gram negatif ve mantarlara karşı yüksek antibakteriyal aktivite gösterdikleri bulunmuştur.

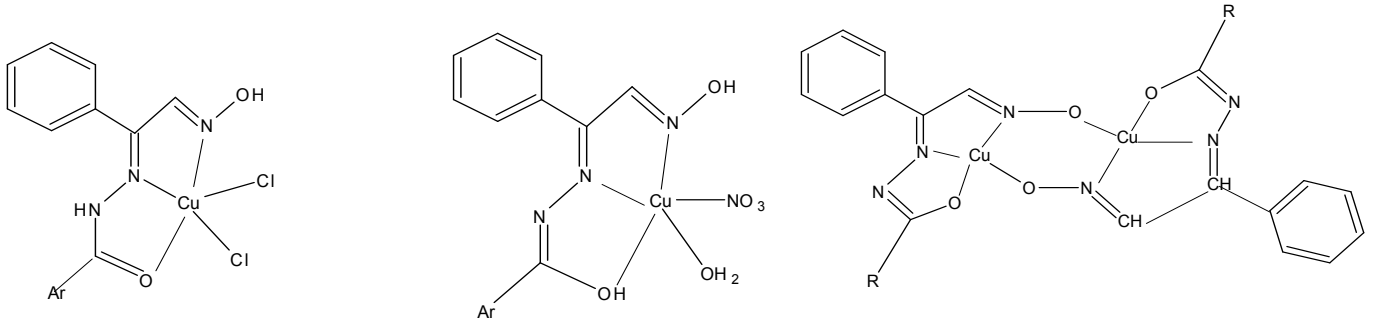
Güp, R. ve Kırkan B. (2005) bis-açilhidrazon dört dişli ligand ve 1,10 fenantrolin ile polimerik ve karışık ligandlı dinükleer geçiş metal kompleksleri sentezlemişler ve spektroskopik çalışmalar yapmışlardır. Dinükleer metal(II) komplekslerinin genel formüllerinin $[M_2L(phen)_2]Cl_2$ ($L=L^1$ ya da L^2) polimerik dinükleer komplekslerin ise $[(M_2L_2)]$ ($L=L^1$ ya da L^2) formülünde olduğu görülmüştür. Ligandların dianyonik dördü dişli ligand olarak davrandığı ve koordinasyona enol tautomerik formunda katıldığı görülmüştür.



Şekil.2.4. Yapısı önerilen dinükleer Cu(II) kompleksleri $[Cu_2(L^1)(phen)_2]Cl_2$

Güp, R. ve Kırkan, B. (2005) Hidrazonik ligand ve heterosiklik koligand içeren Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin sentezini yapmış ve spektroskopik özelliklerini incelemişlerdir . Bu çalışmalar sonucunda monobazik iki dişli ligand olarak davrandığı ve koordinasyona enol tautomerik formunda girdiği IR sonuçlarından görülmüştür.

Güp,R. ve Giziroğlu, E. (2005) İzonitrosoasetofenon 2-aminobenzilhidrazon ligandını ve bu ligandın Ni(II) ve Cu(II) ile komplekslerini sentezlemişler ,bu bileşiklerin IR,1 H-NMR gibi spektroskopik yöntemlerle yapılarını aydınlatmışlardır. Ayrıca hidrazon-oksım bileşiğinin ekstraksiyon özelliklerini incelemişlerdir. Elementel analiz, spektroskopik ve magnetik çalışmalar sonucu bakır komplekslerinin hem mononükleer hemde binükleer olduğu nikelin ise sadece binükleer kompleksler oluşturduğu görülmüştür. Ayrıca açilhidrazonoksım ligandının sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile geçiş metal (Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Cr^{+3} , Hg^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Mn^{+2}) gibi katyonların ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Ligand Cu(II) metal iyonuyla güç bağ oluşturduğu görülmüştür.

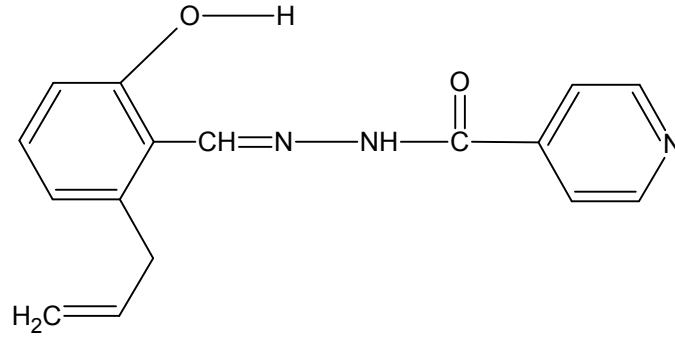


Şekil.2.5. Mono- ve binükleer Cu(II) kompleksleri

Kuriakose, M. ve Suresh, E. (2007) Hidrazon ligandı içeren 2-benzolpridinin iki yeni vanadyum komplekslerini sentezlemişler ve spektroskopik özellikleriyle birlikte kristal yapının aydınlatılması üzerine çalışmalar yapmışlardır.

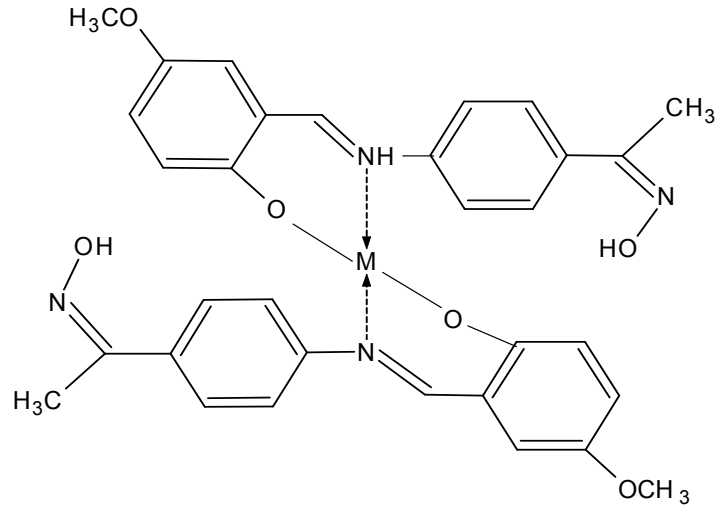
Pouralimardan, O. ve Janiak, C. (2006) Hidrazon schiff baz-mangan (II) komplekslerinin sentezi, kristal yapıları ve katalitik aktiviteleri üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada ligandların karbonil ve fenolik oksijenle azometin azot atomundan koordinasyona girdiğini ve O,N,O üç dişli ligand olarak davrandığını spektroskopik ortaya koymuşlardır. Katalitik çalışmada ise sentezlenen komplekslerin asetonitril içinde yüksek verimle sikloheksenin epoksidasyonunda kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Pramod, S. ve Deo, M.(2006) Arilhidrazonlar ile süstitüe naftalaldehitlerin Co(II), Ni(II) ve Cu(II) ile sentezledikleri kompleksler üzerine spektral çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada iki yeni arilhidrazon ligandlarıyla birlikte Co(II), Ni(II) ve Cu(II)'nin koordinasyon bileşiklerini sentezleyip spektroskopik yöntemler ve magnetik susseptibilite ölçümleriyle yapılarını karakterize etmişlerdir. IR spektrum sonuçları ligandların naftolik oksijen atomu, azometin nitrojen atomu ve enolik oksijen atomundan koordinasyona girerek üç dişli ligand olarak davrandığını göstermiştir. Ayrıca Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin oktahedral yapıda Cu(II) kompleksinin ise kare düzlem yapıda olduğunu göstermişlerdir.



Şekil.2.6. Arilhidrazon Ligandı

Canpolat E. ve Kaya M. (2004) Yeni 5-Metoksisalisiliden-p-aminoasetofenonoksim ligandının ve onların Co(II), Ni(II) , Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin karakterizasyonu ve sentezi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Çalışmalar sonucu schiff bazı O,N donor atomları üzerinden iki dişli olarak davranır ve komplekslerinin tetrahedral geometride olduğu belirlenmiştir.



Şekil.2.7. M(L)₂ Kompleksin yapısı M=Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)

Sumita, N. R. ve Mishra, D. D (1997) normalin altında magnetik momente sahip olan arilhidrazon türevlerinden türetilen oksovanadyum (IV) binükleer schiff bazı komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu komplekslerin yapıları elementel analiz, magnetik susseptibilite ve spektroskopik yöntemlerle (IR ve UV-vis) karakterize edilmiştir. Komplekslerin oda sıcaklığındaki magnetik moment değerlerinin 0,97–1,03 B.M arasında olduğunu bulmuşlardır, buradan da

komplekslerin binükleer yapıda olduğunu ve metal merkezleri arasında antiferromagnetik etkileşmenin olduğunu göstermişlerdir.

Andrew, G.S, Peter, A. T., (2002) fenolik oksim ve komplekslerinin yapıları hakkında çalışmalarda bulunmuşlardır. Aşağıda genel yapısı gösterilen fenolik oksimler pas önleyici gibi görevlerde endüstride yaygın olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada fenolik oksimlerin koordinasyon kimyasında oluşturdukları kompleksler incelenmiştir. Özellikle orta ya da yüksek oksidasyon basamağına sahip geçiş metal iyonlarıyla polinükleer kompleksler oluşturmuşlardır.

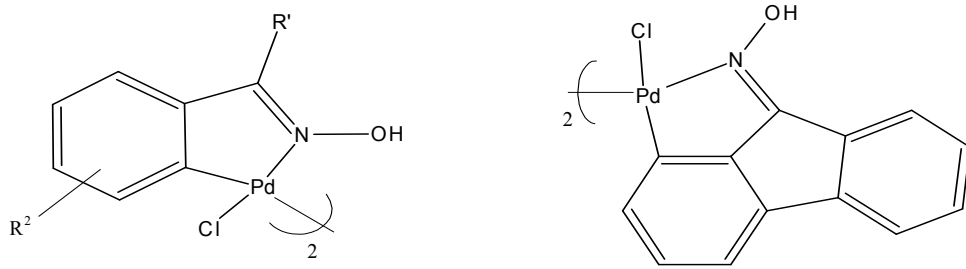
Mohammed, A. ve Sülfab, Y. (2006) Gümüş(III) 'ün dört dişli imin-oksım ya da üç dişli imin-oksım-amin ligandlarıyla komplekslerini sentezlemişler ve bu komplekslerin karakterizasyonunu yapmışlardır. Öncelikle Ag(I), $S_2O_8^{2-}$ ya da asit varlığında PbO_2 ile Ag(III)'e yükseltgenmiştir. Daha sonra sentezlenen kompleksler spektroskopik yöntemlerle ve magnetik susseptibilite ölçümleriyle yapı analizi yapmışlardır. Kompleksin çiftleşmiş d^8 elektronlarından dolayı diamagnetik ve yapısında kare düzlem yapıda olduğunu bulmuşlardır.

Coşkun,A. (2006) 4-fenoksifenilglioksım ve 4,4'-oksibis(fenilglioksım) ligandlarını ve bunların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) ile komplekslerini sentezlemiştir. FT-IR sonuçlarına göre Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin kare düzlem yapıda, buna karşın Co(II) komplekslerinin oktahedral yapıda olduğu görülmüştür.

Ayrıca oksimlerden sentezlenen oksım-palladasiklikler birçok önemli reaksiyon için katalizör görevi görürler. Oksım-palladasiklikler temel olarak oldukça kararlı komplekslerdir , oksijen ve neme karşı dayanıklıdırlar. Dolayısıyla çeşitli karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonları için çok yönlü ve oldukça etkili katalizör olabilirler. Oksım-palladasiklik komplekslerinin diğer ilgi çekici özelliği ise başlangıç maddesi olan sterik ve elektronik açıdan uygun aromatik ketonları seçerek istenen uygun özellikte kompleksleri sentezleyebilmeleridir. Ayrıca sentez proseslerinde oldukça kolay ve ucuz olması nedeniyle oksım-palladyum komplekslerinin üzerine çalışmalar yapılmış ve katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Bütün bu sebeplerden dolayı bilim adamlarının ilgisini çekmektedir.

Alonso, D.A ve ark. (2000) asetofenon, benzofenon, 4,4'-diklorobenzofenon gibi ketonlardan oksimler sentezleyerek bu bileşiklerin palladyum komplekslerini izole ederek yapıları aydınlatılmıştır. Sentezlenen monooksimlerin palladyum (II)

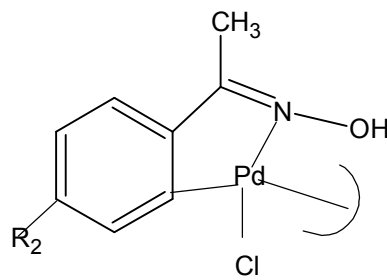
komplekslerinin Heck ve Suzuki reaksiyonlarında katalizör olarak özellikleri incelenmiştir. Ayrıca bu çalışmada çözücü, baz ve substituent gibi etkenlerin reaksiyon üzerine etkileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Yapılan çalışma sonunda palladyum-oksım komplekslerinin çok sayıda karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonları için etkili katalizörler olduklarını görmüşlerdir. Ayrıca Heck ve Suzuki proseslerinde zamanı ve sıcaklığı düşürdüğünü görmüşlerdir.



$R_1 = \text{Ph}, p\text{-ClC}_6\text{H}_4, p\text{-MeOC}_6\text{H}_4, \text{M}$ $R_2 = \text{H}, \text{Cl}, \text{MeO}, \text{H}$

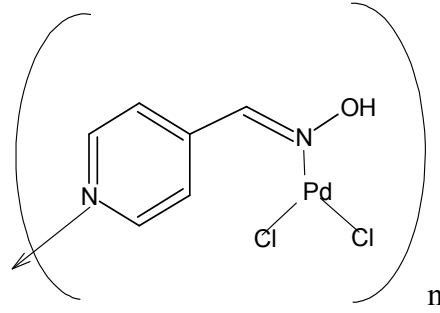
Şekil.2.8. Monooksım palladyum(II) kompleksleri

Botella , L. ve Najera, C. (2002) asetofenon oksimlerinin aril boronik asitlerin aromatik ve hetero aromatik bromür ve klorürlerle sulu ve oksijenli ortamlardaki Suzuki-Miyaura reaksiyonlarındaki katalizör etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında oksım-palladyum komplekslerinin Suzuki-Miyaura reaksiyonlarında oda sıcaklığında sulu ve oksijenli ortamlarda oldukça etkili katalizörler olduklarını ortaya koymuşlardır. Ayrıca alifatik borik asitlerin sulu ortamda aromatik bromür ve klorürlerle oksım-palladyum kompleksleri varlığında etkili bir şekilde reaksiyona girdiğini buna karşılık alilik ve benzilik klorürlerin sıcaklığında sulu-aseton içinde Suzuki-Miyaura reaksiyonlarını verebildiklerini ortaya koymuşlar.



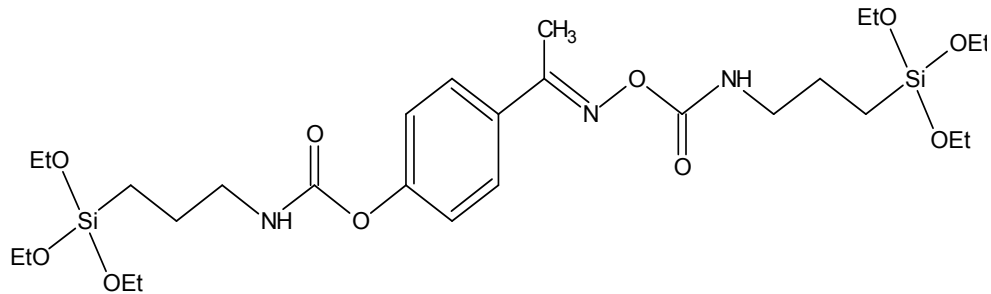
Şekil.2.9. $R_2 = \text{H}$ veya OH

Solodenko, W. ve ark. (2004) 4-piridinaldoksimin sodyum tetrakloropalladat(II) ile reaksiyonundan su ve organik çözücülerde çözünmeyen yeni bir Pd(II) katalizörü sentezlenmiştir. Sulu ortam heterojen katalizörü Suzuki-Miyaura Reaksiyonunda mikrodalga altında etkisini araştırmışlardır. Yaptıkları deneylerde herhangi bir başka katı faz kullanmadan piridin-aldoksim palladyum(II) heterojen katalizörünün daha aktif olduğunu ve geniş uygulama alanına sahip olduğunu göstermişlerdir.



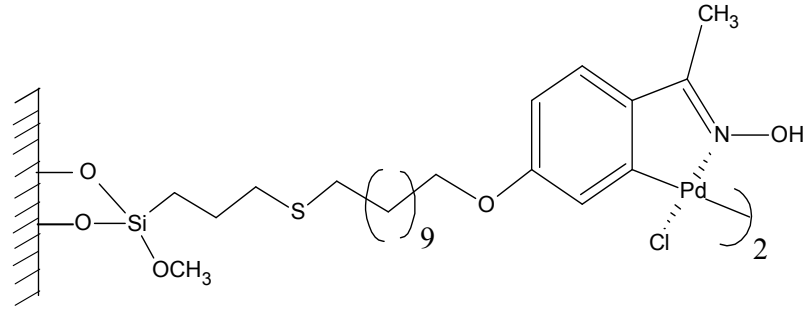
Şekil.2.10

Corma, A., ve ark.(2005) çalışmalarında tetraetilortosilikata 4-hidroksiasetofenonoksimin palladyum(II) kompleksini bağlayarak elde edilen yeni bileşiklerin bromobenzenlerin fenilboronik asit ile Suzuki-Miyaura tipi reaksiyonlarında katalitik aktivite gösterdiklerini gözlemlemişlerdir. Pd-oksimin kompleksi bağlanmış bileşiklerin, benzer amorf silika katalizörlerden daha etkili olduklarını gördüler. Bununla beraber yazarlar, katalizörün geri kazanım esnasında sulu ortamda dayanıklılığının dezavantaj olduğunu önerdiler.



Şekil.2.11

Baleiaz, C. ve ark. (2003) çalışmalarında 4-hidroksiasetofenon oksim içeren oksim-paladyum halkalı kompleksi merkaptopropil ile modifiye edilmiş silika'ya kovalent bağla bağlayarak elde ettikleri silika destekli paladyum katalizörü *p*-kloroasetofenon ve fenil boranik asidin sulu ortamdaki Suzuki reaksiyonunda heterojen katalizör olarak aktivitesini inceledi. Silika'ya bağlanmış paladyum katalizörünün Suzuki reaksiyonu için aktif ve etkili bir heterojen katalizör olduğunu ve aynı örneğin sekiz defa kullanılmasına rağmen aynı aktiviteyi gösterdiğini ortaya koydu.



Şekil.2.12

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1.1. Çalışmada kullanılan cihazlar

İnfrared spektrofotometresi: IR spektrumları Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Pye-Unicam SP 1025, Mattson 1000 FTIR, model spektrofotometrede KBr pellet ile çekirilmişdir.

Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi: ^1H NMR spektrumları Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü'nde bulunan Mercury-300BB model cihaz ile alınmıştır.

Erime Noktası Tayin Cihazı: Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Muğla Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Büchi SMP-20 model cihaz ile bakılmıştır.

Elementel Analiz: Sentezi yapılan bileşiklerin elementel analizleri Ankara TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarın'da yaptırılmıştır.

UV-Visible Spektrofotometre: Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektrumları Muğla Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Shimadzu marka UV-1601 model UV-Vis spektrofotometre ile çekilmiştir.

Magnetik Susseptibilite: Komplekslerin magnetik susseptibiliteleri Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Sherwood Scientific MXI model Gouy magnetik susseptibilite terazisi ile yapıldı.

3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

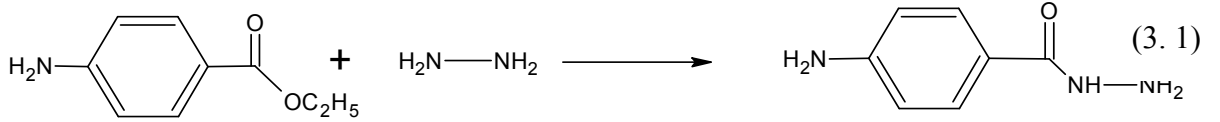
Bu çalışmada kullanılan bütün maddeler analitik saflıktadır. Kimyasal maddeler Merck, Fluka, Sigma ve Carlo Erba firmalarından elde edilmiştir.

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak kullanılan diizonitrosoasetil-1,4-benzen, 1,4-diasetil benzenden çıkılarak literatüre göre (Özler, M.A., p-Fenilen Bis(Glioksim) ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Konya, 1996) sentezlenmiştir. 4-aminobenzoil hidrazin ve 2-aminobenzoil hidrazin (Kömürcü vd., 1994) literatüre göre

sentezlenmiştir. Ayrıca gerekli olan bazı ara maddelerde laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir.

3.3. Deneysel bölüm

3.3.1. 4-Aminobenzoil hidrazin sentezi



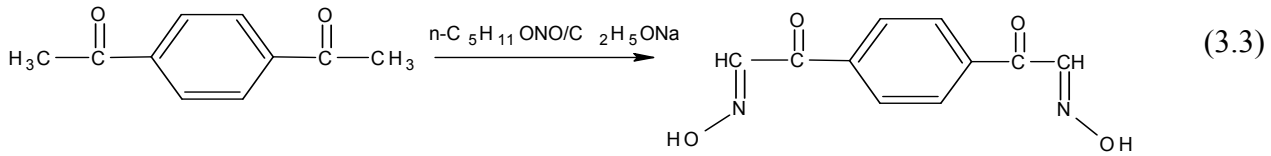
10 g (66,22 mmol) etil 4- aminobenzoat ve 15 mL (303,45 mmol) hidrazin hidrat 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışıma, 6 mL etanol ilave edilerek geri soğutucu altında 1 saat daha kaynatıldı. Elde edilen çökelek süzüldü, bol su ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu. (Erime noktası: 265–270 °C).

3.3.2. 2- Aminobenzoil hidrazin sentezi



15 ml (100,5 mmol) etil o-aminobenzoat ve 22,5 ml (455,17 mmol) hidrazin hidrat 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışıma 6 ml etanol ilave edilerek geri soğutucu altında 1 saat daha kaynatıldı. Elde edilen çökelek süzüldü, bol su ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu.(erime noktası: 225 °C)

3.3.3. Diizonitrosoasetil-1,4-benzen sentezi



1,20 g (52,17 mmol) temiz Na metali 15 ml mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 0 °C’de yavaş yavaş 7 ml (51 mmol) soğuk amilnitrit karıştırılarak damlatıldı. Karışım 30 dk. karıştırıldıktan sonra üzerine 1,00 g (6,2 mmol) 1,4-diasetilbenzenin mutlak etanoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon karışımı 60 °C’ de 24 saat karıştırılıp oluşan koyu kahverengi kristaller süzüldü, eterle birkaç defe yıkandı. Çok az su ile çözümlenerek %10 ’ luk asetik asit ile asitlendirildi. Oluşan çökelek süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak kloroform veya etanol-su (1:2) karışımında kristallendirildi. Verim: 0,50 g (%50). Erime noktası: 215 °C

Bu bileşik, etil alkol, CHCl₃, DMSO ve DMF’ de çözünür.

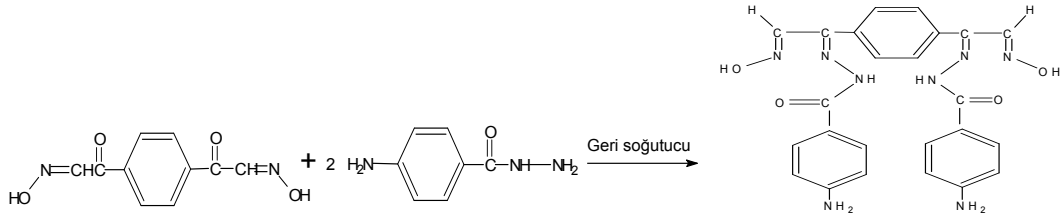
3.3.4. Ligandların Sentezi

3.3.4.1. Diizonitrosoasetil-1,4-benzen bis(4-aminobenzoil hidrazon)(H₄L¹)

100 ml’lik balon içerisinde 2x10⁻³ mol (0,302 g) 4-aminobenzoil hidrazin 10 ml etanolde çözüldü. Bu çözeltiliye magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak 1x10⁻³ mol (0,22 g) diizonitrosoasetil-1,4-benzen’in 10 ml etanoldeki çözeltisi ve birkaç damla asetik asit ilave edilerek geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Süre sonunda çöken madde süzülüp alkolle ve kloroformla yıkandı ve açık havada kurutuldu.

Erime noktası: 270–275 °C

Bu bileşik (C₂₂H₂₂O₂N₈) DMSO ve DMF’ de çözünür.



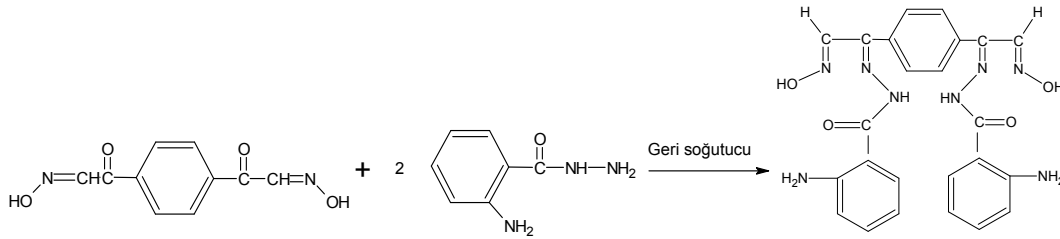
Şekil.3.1. Diizonitrosoasetil–1,4-benzen bis(4-aminobenzoil hidrazon) (H_4L^1) Ligandının yapısı

3.3.4.2. Diizonitrosoasetil–1,4-benzen bis(2-aminobenzoil hidrazon) (H_4L^2)

100 ml 'lik balon içerisine 2×10^{-3} mol (2mmol) 2-amino benzoil hidrazin asit hidrazit alınarak 5 ml etanolde çözüldü. Bu çözeltiye magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak 1×10^{-3} mol (1mmol) diizonitrosoasetil–1,4-benzenin 5 ml etanoldeki çözeltisi ve birkaç damla asetik asit ilave edilerek geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Daha sonra çöken madde süzülüp alkolle veya kloformla yıkandı ve açık havada kurutuldu.

Erime noktası: 218–220 $^{\circ}C$

Bu bileşik ($C_{22}H_{22}O_2N_8$) DMSO ve DMF'de çözünür.



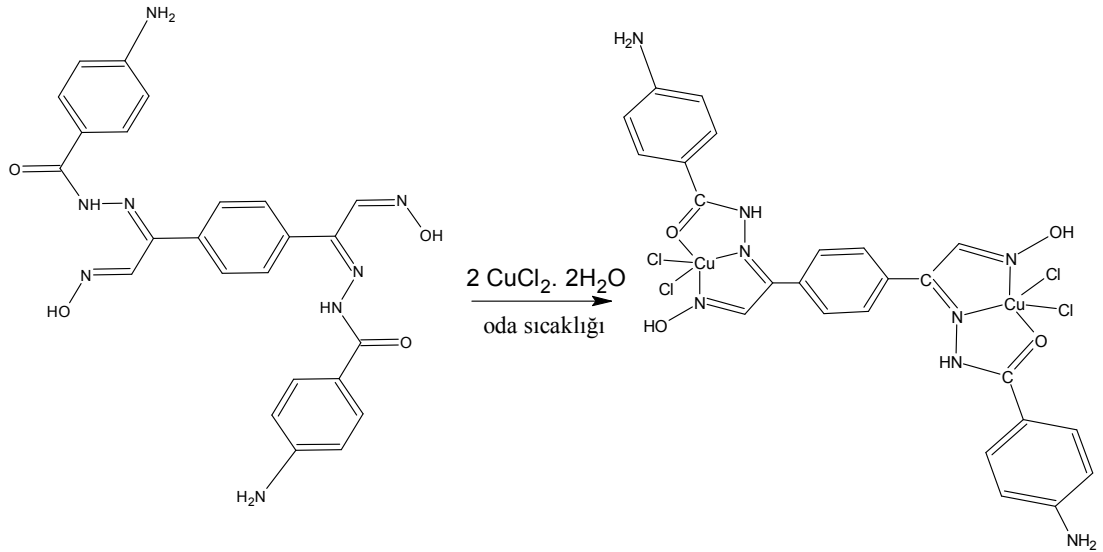
Şekil.3.2. Diizonitroso–1,4-benzen bis(2-aminobenzoil hidrazon) (H_4L^2) Ligandının yapısı

3.3.5. Komplekslerin sentezi

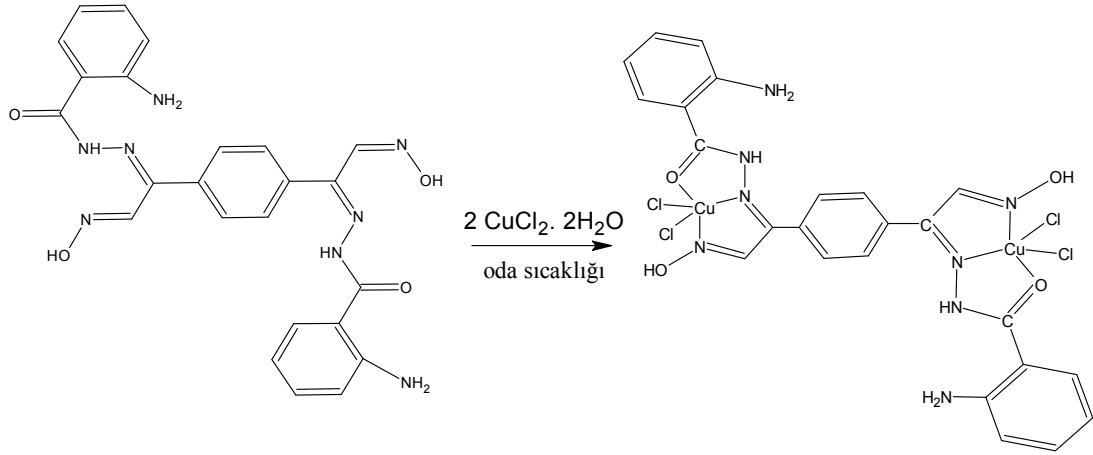
3.3.5.1. $[\text{Cu}_2(\text{H}_4\text{L}^1)\text{Cl}_4]$ ve $[\text{Cu}_2(\text{H}_4\text{L}^2)\text{Cl}_4]$

100 ml'lik balon içerisine 1×10^{-3} mol ligand (0,486 g) (H_4L^1 ve H_4L^2) alınarak 5 ml DMSO da çözüldü. Bu çözeltilere magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak 2×10^{-3} mol (0,340 g) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ' ın 5 ml DMSO' daki çözeltilerinin ilavesinden sonra oda sıcaklığında 5 saat karıştırıldıktan sonra 50 ml etilalkol ilave edildi. Oluşan çökelekler süzülüp alkolle yıkandıktan sonra desikatörde kurutuldular.

Bu bileşik ($\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_8\text{Cu}_2\text{Cl}_4$) DMSO ve DMF de öznr.



Şekil.3.3. H_4L^1 ligandı ile dinükleer Cu(II) komplekslerinin sentezi

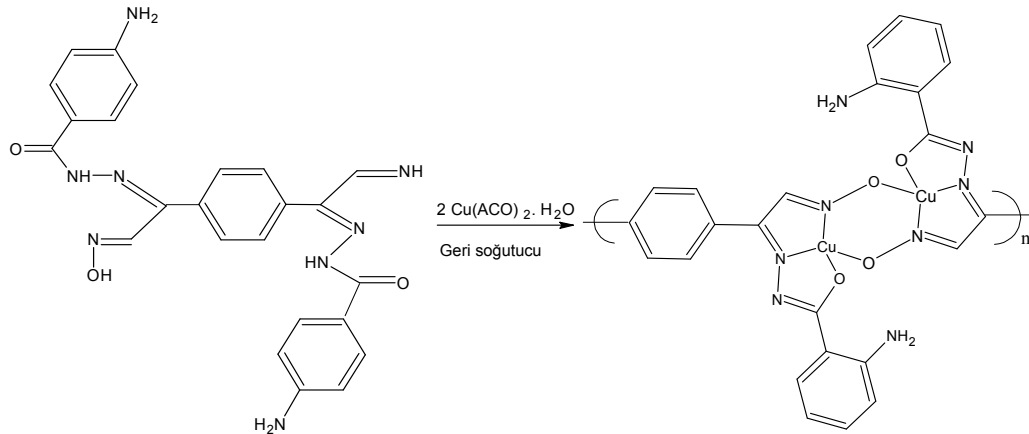


Şekil.3.4. H_4L^2 ligandı ile dinükleer Cu(II) komplekslerinin sentezi

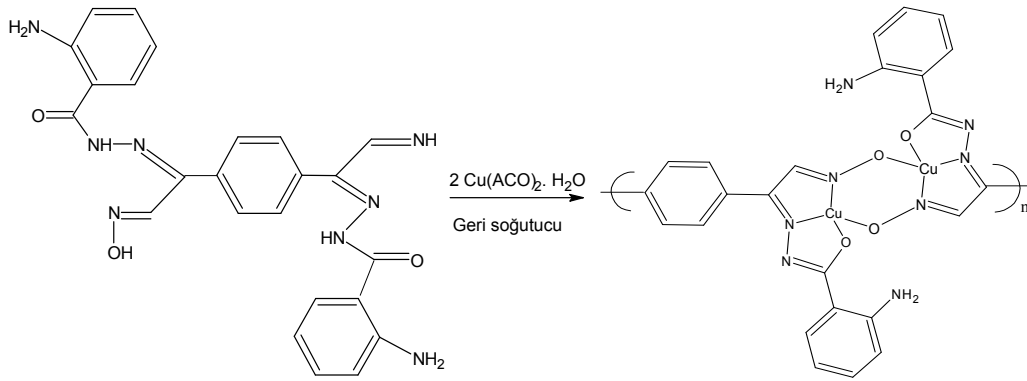
3.3.5.2. $[(Cu(L^1))_n]$ ve $[(Cu(L^2))_n]$

100 ml'lik balon içerisine 1×10^{-3} mol ligand (0,486g) (H_4L^1 ve H_4L^2) alınarak 5 ml alkolde çözüldü. Bu çözeltilere magnetik karıştırıcılar ile karıştırılarak 2×10^{-3} mol (0,398g) $Cu(AcO)_2 \cdot H_2O$ 'ın 5 ml etanoldeki çözeltilerinin ilavesinden sonra 4×10^{-3} mol (0,112g) KOH ilave edilerek geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Oluşan çökelekler süzülüp alkolle yıkandı ve desikatörde kurultular.

Bu bileşik ($C_{22}H_{22}O_2N_8Cu_2$) DMSO ve DMF de çözünür.



Şekil.3.5. H_4L^1 ligandı ile dinükleer Cu(II) komplekslerinin sentezi



Şekil.3.6. H_4L^2 ligandı ile dinükleer $\text{Cu}(\text{II})$ komplekslerinin sentezi

4.ARAŞTIRMA BULGULARI

Hidrazon oksimli schiff bazları ve bakır komplekslerinin sentezlenmesi amacıyla yapılan çalışmada sırasıyla iki hidrazonoksimli schiff bazı ve dört metal kompleksi sentezlenmiştir. Çıkış maddesi olarak alınan 1,4-diasetil benzenin nitrosolanmasıyla diizonitroso-1,4-benzen sentezlenmiştir. Bununda 4-aminobenzoil hidrazin ve 2-aminobenzoil hidrazin ile reaksiyonundan sırasıyla dizionitroso-1,4-benzen bis(4-aminobenzoil hidrazon) (H_4L^1) diizonitroso-1,4-benzen bis(2-aminobenzoil hidrazon) (H_4L^2) ligandları elde edilmiştir. Yeni açilhidrazon-oksim bileşiklerinin bakır(II) klorür ile oda sıcaklığında etkileştirilmesiyle kloro grupları içeren dinükleer kompleksler izole edilmiştir. Buna karşılık ligandların bakır(II) asetat ile bazik ortamda geri soğutucu altında etkileştirilmesiyle ligandların dianyonik olarak davrandığı dinükleer yapıları polimerik kompleksler elde edilmiştir.

Sentezlenen ligand ve kompleksin yapıları 1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR ve UV-Vis spektroskopik yöntemleriyle ve magnetik susseptibilite ölçümleriyle aydınlatılmıştır. Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak ligandlar ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1. Erime Noktası, Renk ve verim bulgularının değerlendirilmesi

Sentezlenen bileşiklerin, erime noktaları, renkleri ve verimleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Tablo.4.1’ de görüldüğü gibi sentezler sırasında verimler çok yüksek olmuştur. Dağılım aralığı %75-%90 ’dır. Görüldüğü gibi kompleksler %90 gibi yüksek verimle elde edilirken ligandlar ise %75 gibi verimle sentezlenmiştir. Komplekslerin erime noktaları, beklenildiği gibi ligandlardan yüksek çıkmıştır.

Tablo 4.1 Ligandların ve komplekslerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bileşik	Magnetik Moment	Renk	E.N.(Boz.) °C	Verim %
H ₄ L ¹		Açık sarı	270–275	75
[Cu ₂ (H ₄ L ¹)Cl ₄]		K.kahverengi	350<	90
[Cu (L ¹)] _n		K.kahverengi	350<	90
H ₄ L ²		Açık Sarı	218–220	75
[Cu ₂ (H ₄ L ²)Cl ₄]		A.Kahverengi	236–240	90
[Cu (L ²)] _n		A.Kahverengi	350<	90

5.2. ¹H-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen iki monoksim H₄L¹ ve H₄L² ligandlarının DMSO da alınan ¹H-NMR spektrumları değerlendirilerek Tablo.4.2’de verilmiştir.

Ligandların ¹H-NMR değerleri incelendiğinde, H₄L¹ ve H₄L² ligandları için karakteristik oksim OH protonlarına ait pikin 13,20 ppm’de iki hidrojenlik ve singlet pik olarak çıktığı görülmüştür. Muhtemel olan molekül molekül içi hidrojen bağından dolayı oksim OH protonlarına ait kimyasal kayma değerlerinin düşük alana kaydığı düşünülmüştür. H₄L¹ ve H₄L² ligandları için NH protonlarına ait pikin 12,80 ppm’de iki hidrojenlik ve singlet pik olarak görülmüştür. Diğer karakteristik piklere bakıldığında; H₄L¹ ligandı için NH₂ pikinin dört hidrojenlik ve singlet pik olarak

6,80 ppm'de, H_4L^2 ligandı için 6,70 ppm'de yine dört hidrojenlik ve singlet pik olarak çıktığı görülmüştür. Ligandların $-CH=$ pikleri ise 8,75 ppm'de iki hidrojenlik ve singlet pik olarak, benzen halkalarına ait karakteristik Ar-H piklerinin ise oniki hidrojenlik ve multipler pik olarak 6,90–8,20 ppm arasında çıktığı görülmüştür.

Görüldüğü gibi bizim çalışmalarımız da teorik olarak verilen bilgiler ve literatürdeki çalışmalarla uyum içerisindedir.

Tablo 4.2 Ligandların bazı karakteristik 1H -NMR değerleri(δ ppm)

Bileşik	OH oksim	C-H=N	Aromatik hidrojen(Ar-H)	-NH	-NH ₂
H_4L^1	13,10(s,2H)	8,75(s,2H)	6,90-8,20(m,12 H)	12,80(s,2H)	6,80(s,4H)
H_4L^2	13,10(s,2 H)	8,75(s,2H)	6,90-8,20(m,12 H)	12,80(s,2H)	6,70(s,4H)

5.3. ^{13}C -NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen H_4L^1 ve H_4L^2 ligandlarının DMSO da alınan ^{13}C -NMR spektrumları değerlendirilerek Tablo.4.3'de verilmiştir. Sentezlenen iki monoksim ligandlarında, ($-C=N-OH$) oksim gruplarına ait karbon atomunun kimyasal kayma değerleri 151,7-153,6 ppm'de, ($-C=N-NH$) azometin gruplarına ait karbon atomunun kimyasal kayma değerleri 145,8-148,4 ppm'de, aromatik halkanın karbon atomunun pikleri 113,2-145,8 ppm'de ve ($-C=O$) karbonil gruplarına ait karbon atomunun kimyasal kayma değerleri ise 190 ppm civarlarında çıkmıştır. Görüldüğü gibi çalışmamızda bulunan değerler ile literatürde yapılan çalışmalar uyum içerisindedir.

^{13}C -NMR spektrumunda karbonil karbonlarının kolayca bulunduğu, 160–250 ppm'de soğurma yaptıkları, aldehit karbonili hariç şiddetleri en düşük pikler olduğu, aromatik halkanın ^{13}C atomlarının kimyasal kayma aralıklarının 145–110 pmm olduğu, oksimlerin $-C=NOH$ piklerinin ise 145–170 ppm de soğurma yaptıkları bildirilmektedir(Erdik,1993). Sentezlenen monooksim ligandlarında ise fenil halkasına ait pikler 115–145 ppm aralığında benzer pikler halinde gözlenmiştir. Ayrıca ($-C=NOH$) oksim grubunun piki 151,7 ppm' de, karbonil grubunun ($-C=O$) karbon atomunun kimyasal kayma değeri 180–200 ppm' de gözlenmiştir.

Tablo 4.3 Ligandların ^{13}C -NMR spektrum değerleri (δppm)

Bileşik	(C=N) _{Oksim}	(C=N) _{azometin}	Ar-C	(C=O)
H ₄ L ¹	151,7-153,6	145,8-148,4	113,2-145,8	188,9
H ₄ L ²	151,7-153,6	145,8-148,4	113,2-145,8	188,9

5.4. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen 6 yeni bileşiğin kırmızı ötesi (IR) spektrumları değerlendirilerek toplu halde Tablo 4.4 'de verilmiştir.

Ligandların IR spektrumlarına bakıldığında, H₄L¹ ligandı için -NH₂ grubununa asimetrik ve simetrik NH bandlarının 3425 ve 3354 cm⁻¹ de, OH gerilme bandının ise geniş bir band olarak 3300 cm⁻¹ civarında çıktığı görölmüştür. Alifatik -CH, aromatik halkaya ait C-H ve N-O gerilme bandları sırasıyla 2880, 3040 ve 1185 cm⁻¹ de görölmüştür. Karakteristik $\nu(\text{C=N})_{\text{hidrazon}}$ 1622 cm⁻¹ de, $\nu(\text{C=N})_{\text{oksim}}$ 1600 cm⁻¹ ve $\nu(\text{C=O})$ ise 1638 cm⁻¹ de görölmüştür. H₄L² ligandı için -NH₂ grubuna ait asimetrik ve simetrik $\nu(\text{N-H})$ bandları 3464 ve 3365 cm⁻¹, OH gerilme bandını ise geniş bir band olarak 3168 cm⁻¹ de çıktığı görölmüştür. Alifatik -CH, aromatik halkaya ait bandlar ve N-O gerilme bandları sırasıyla 2887, 3043 ve 1158 cm⁻¹ çıktığı görölmüştür. Karakteristik $\nu(\text{C=N})_{\text{hidrazon}}$ 1610 cm⁻¹, $\nu(\text{C=N})_{\text{oksim}}$ 1584 cm⁻¹ ve $\nu(\text{C=O})$ ise 1639 cm⁻¹ de görölmüştür.

Sentezlenen dört kompleksin IR spektrumları incelendiğinde, dinökleer kloro Cu(II) komplekslerinin ([Cu₂(H₄L¹)Cl₄] ve [Cu₂(H₄L²)Cl₄]) IR spektrumlarına bakıldığında [Cu₂(H₄L¹)Cl₄] kompleksinin NH₂ grubuna ait $\nu(\text{N-H})$ simetrik ve asimetrik $\nu(\text{N-H})$ bandlarının 3482 ve 3374 cm⁻¹'de ve OH gerilme bandının ise 3300 cm⁻¹ civarında çıktığı görölmüştür. Her iki komplekste de alifatik -CH ve aromatik halkaya ait C-H bandları koordinasyona katılmadığından dolayı liganda olduğu gibi sırasıyla 2887 cm⁻¹ ve 3043 cm⁻¹'de çıkmıştır. [Cu₂(H₄L¹)Cl₄] kompleksi için karakteristik $\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{C=N})_{\text{hidrazon}}$, $\nu(\text{C=N})_{\text{oksim}}$ ve $\nu(\text{N-O})$ bandları sırasıyla, 1621, 1695, 1578 ve 1157 cm⁻¹ de çıktığı, [Cu₂(H₄L²)Cl₄] kompleksi için yine aynı bandların sırasıyla 1626, 1640, 1564 ve 1098 cm⁻¹ de çıktığı görölmüştür.

Ligandlardaki bu bandların komplekslerde düşük alana doğru kaydığı görülmüştür. Bunun nedeni olarak; oda sıcaklığında sentezlenen kloro komplekslerinde ligandların nötral ve O,N,N üç dişli ligand olarak davrandığı düşünülmüştür.

Öte yandan geri soğutucu altında sentezlenen polimerik yapılu Cu(II) komplekslerinin ($[Cu(L^1)]_n$ ve $[Cu(L^2)]_n$) IR spektrumlarına bakıldığında, $[Cu(L^1)]_n$ kompleksinin $-NH_2$ grubuna ait simetrik ve asimetrik ν (N-H) bandlarının 3400 ve 3346 cm^{-1} de, $\nu(C=N)$ oksim bandının 1677 cm^{-1} ve $\nu(N-O)$ 1109 cm^{-1} de, $[Cu(L^2)]_n$ ise 3466 ve 3356 cm^{-1} de, $\nu(C=N)$ oksim bandının 1675 cm^{-1} ve $\nu(N-O)$ bandının 1102 cm^{-1} de çıktığı, OH ve $\nu(C=O)$ gerilme bandlarının ise her iki ligandda da kaybolduğu görülmüştür. Ayrıca 1602 cm^{-1} ve 1609 cm^{-1} de $>C=N-N=C<$ grubuna ait yeni bir band görülmüştür. Bu verilerden yola çıkarak, ligandların oksim -OH grubundan protonun ayrılmasıyla enol formunda koordinasyona girdiği, dianyonik ve O,N,N üç dişli ligand olarak davrandığı söylenebilir.

Görüldüğü gibi çalışmalarımızda bulunan sonuçlar literatür çalışmalarıyla uyum içerisindedir.

Tablo 4.4. Ligandların ve komplekslerinin bazı karakteristik IR değerleri(cm^{-1})

Bileşik	ν (N-H) NH ₂	ν (C=N- N=C)	ν (O-H)	ν (C=O)	ν (C=N) hidrazon	ν (C=N) oksim	ν (N- O)
H ₄ L ¹	3425, 3354	-	3300	1638	1622	1600	1185
[Cu ₂ (H ₄ L ¹)Cl ₄]	3482, 3374	-	3300	1621	1695	1578	1157
[Cu(L ¹) _n]	3471, 3389	1609	-	-	-	1677	1109
H ₄ L ²	3464, 3365	-	3168	1639	1610	1584	1158
[Cu ₂ (H ₄ L ²)Cl ₄]	3446, 3368	-	3300	1626	1640	1564	1098
[Cu(L ²) _n]	3466, 3356	1602	-	-	-	1675	1102

5.5. Magnetik Susseptibilite Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Magnetik susceptibilite ölçümleri, komplekslerin geometrik yapıları hakkında bilgi vermektedir. Bu nedenle sentezlenen 4 kompleksin magnetik susceptibilite ölçümleri değerlendirilerek toplu halde Tablo.4.5 de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında d⁹ yapılı metal iyonları için beklendiği gibi tüm kompleksler paramagnetik özellik göstermektedir. [Cu₂(H₄L¹)Cl₄] ve [Cu₂(H₄L²)Cl₄] magnetik moment değerleri 1,88 ve 1,92 B.M'dir.

Bu değerler, beklenildiği gibi bir eşleşmemiş elektrona karşılık gelen d⁹ Cu(II) iyonu için hesaplanan 1,73 B.M değerinden biraz büyüktür. Buna karşılık dinükleer yapılı Cu(II) kompleksleri için beklenen magnetik susceptibilite değeri 3,5 B.M'den

düşüktür. Bu anormal magnetik susseptibilite değeri merkez atomları arasındaki zayıf antiferromagnetik etkileşim ile açıklanabilir. Zira bu tip etkileşimler çok merkezli polinükleer komplekslerde ortaya çıkmaktadır. Molekül içindeki iki paramagnetik iyon spinleri birbirlerini etkileyerek magnetik susseptibilitenin düşmesine neden olur (Gündüz,1998).

Öte yandan dimerik yapılı polinükleer Cu(II) komplekslerinin oda sıcaklığı magnetik susseptibilite değerleri monooksim Cu(II) kompleksleri için beklenildiği gibi $[(Cu_2L^1)_n]$ ve $[(Cu_2L^2)_n]$ için sırasıyla 1,26 ve 1,23 B.M çıkmıştır. Tek elektronlu d^9 yapılı kompleksler için beklenenden çok daha düşük olan bu değer, birbirine komşu Cu(II) iyonları arasındaki kuvvetli antiferromagnetik etkileşimin varlığına bir delildir.

Görüldüğü gibi bizim çalışmalarımız da teorik olarak verilen bilgiler ve literatürdeki çalışmalarla uyum içerisindedir.

Tablo.4.5. Komplekslerin Magnetik Susseptibilite Değerleri

Bileşikler	B.M(μ_{eff})
$[Cu_2(H_4L^1)Cl_4]$	1,88
$[Cu_2(H_4L_2)Cl_4]$	1,92
$[(Cu_2L^1)_n]$	1,26
$[(Cu_2L^2)_n]$	1,23

5.6. UV-Vis Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen iki yeni açilhidrazonoksim ligandının etanollü ortamda UV-vis. alınmış ve değerleri Tablo.5.6. da verilmiştir. Ayrıca asidik ve bazik ortamdaki spektrumları da alınarak ve pH'nın spektrum üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Basit iminler ve oksimler orta şiddette π - π^* soğurması ve zayıf n- π^* soğurması gösterirler. Konjüge iminlerde K bandı 220–230 nm de gözlenir ve soğurma şiddetlidir. İminlerin asitlendirilmesi ile K bandı kırmızıya, 270–290 nm'ye kayar (Erdik, 1998). Benzen kromoforunda üç belirgin mor ötesi soğurması görülür ve hepsi π - π^* türüdür. Benzenin 184, 204 ve 256 nm bandları için değişik

adlandırmalar vardır. Benzende substitusyon, soğurmada kırmızıya kaymaya ve soğurma şiddetinde artmaya neden olur. Oksokrom substitusyonu, yani benzen halkasına ortaklanmamış elektron çiftleri içeren heteroatomun bağlanması sonucu bandlarda kırmızıya kayma gözlenir. Çözeltinin pH'sı spektrumlar üzerinde etkilidir. Fenolün fenolat anyonuna dönüştürülmesi bandları kırmızıya kaydırır ve şiddetini arttırır. Tersi olduğunda yani katyon oluştuğunda ise bu kayma kaybolur ve aksine bandların yeri ve şiddeti benzen halkası ile aynıdır (Erdik, 1998).

Spektrum değerlerine bakıldığında 252–259 nm arasında görülen küçük dalga boylu UV bandının benzen halkasının π - π^* geçişine ait olduğu düşünülmektedir. 280–300 nm arasında ortaya çıkan iki UV bandı ise muhtemelen ligandların yapısında bulunan $-C=O$ ve $-C=N$ gruplarına ait n- π^* geçişlerine ait olduğu tahmin edilmektedir. Ligandların 393–403 nm arasında verdikleri oldukça geniş görünür bölge bandları ise bileşiklerin bütün elektronik sisteminden kaynaklanan π - π^* geçişlerine ait olduğu tahmin edilmektedir.

Ligandların UV spektrumları hem asidik hem de bazik ortamda oldukça farklılık göstermektedir. UV spektrumlarına pH'ın etkisinin araştırılmasında etilalkoldaki çözeltisine HCl ve KOH ilave edilmiştir. Nötral ortamda 372 nm'de gözlenen bandın düşük pH (<1,50) değerlerinde kaybolduğu gözlemlendi. Bunuda açilhidrazonoksim ligandının amino ucunun protonlanmasıyla kuvvetli asidik ortamda katyonik formda bulunmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Diğer taraftan, nötral ortamda 372nm'de gözlenen bandın yüksek pH (>10,29) değerlerinde kaybolduğu gözlemlendi. Ayrıca ~305 nm değerlerinde yeni bir band gözlemlendi ve bu bandın şiddeti artan pH değerleriyle birlikte arttığı görüldü. Bunuda açilhidrazonoksim ligandının açilhidrazon kısmının deprotonlanmasıyla kuvvetli bazik ortamda anyonik formda bulunmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Sonuç olarak, ligandların amfoter özellik kazandıran $-NH_2$ ve oksim OH grubundan dolayı asidik ve bazik ortamlarda katyonik ve anyonik formlar oluşturduğunun bir göstergesi olarak kabul edilebilir.

5.7. Elementel Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

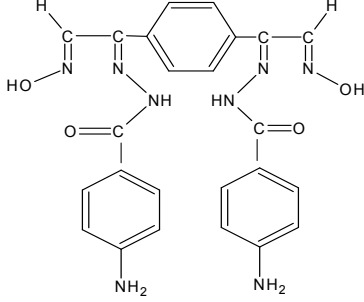
Sentezlenen 6 yeni bileşiğin karbon miktarlarının dağılım aralığı %60.05-%38.96, hidrojen miktarlarının dağılım aralığı %5.36-%3.74, azot miktarlarının dağılım aralığı %23.83-%13.96 arasında hesaplanmıştır. Elementel analiz sonucu bulunan karbon, hidrojen ve azot miktarları aynı çizelgede verilmiştir. Bu çizelge incelendiğinde sentezlenen bileşiklerin elementel analiz bulguları, hesaplanan C, H ve N miktarlarına çok yakın oldukları gözlenecektir.

Bileşik	Kapalı Formül	M.A.	Hesaplanan % (Bulunan)		
			C	H	N
H ₄ L ¹	C ₂₄ H ₂₂ O ₄ N ₈	486.5	59.25 (60.05)	4.56 (5.36)	23.03 (23.83)
[Cu ₂ (H ₄ L ¹)Cl ₄]	C ₂₄ H ₂₂ O ₄ N ₈ Cu ₂ Cl ₄	755.4	38.16 (38.96)	2.94 (3.74)	14.84 (15.64)
[Cu(L ¹) _n]	C ₂₄ H ₂₂ N ₈ O ₄ Cu ₂	613.5	46.98 (47.78)	3.62 (4.42)	18.26 (19.06)
H ₄ L ²	C ₂₄ H ₂₂ O ₄ N ₈	486.5	59.25 (60.05)	4.56 (5.36)	13.16 (13.96)
[Cu ₂ (H ₄ L ²)Cl ₄]	C ₂₄ H ₂₂ N ₈ O ₄ Cu ₂ Cl ₄	927.5	38.16 (38.96)	2.94 (3.74)	16.82 (17.62)
[Cu(L ²) _n]	C ₂₄ H ₂₂ N ₈ O ₄ Cu ₂	613.5	46.98 (47.78)	3.62 (4.42)	18.26 (19.06)

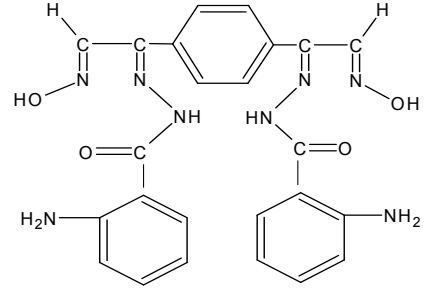
5.8. Ligand ve Kompleksler için Önerilen Yapılar

5.8.1. Ligandların Yapıları

Literatürde bulunmayan iki yeni ligand için önerilen yapılar Şekil.5.1 ve Şekik.5.2 deki gibidir.



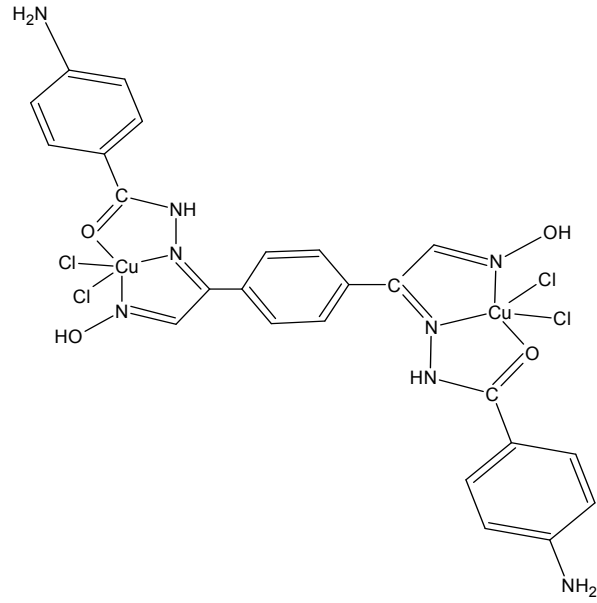
Şekil.5.1. H_4L^1 Ligandının Yapısı



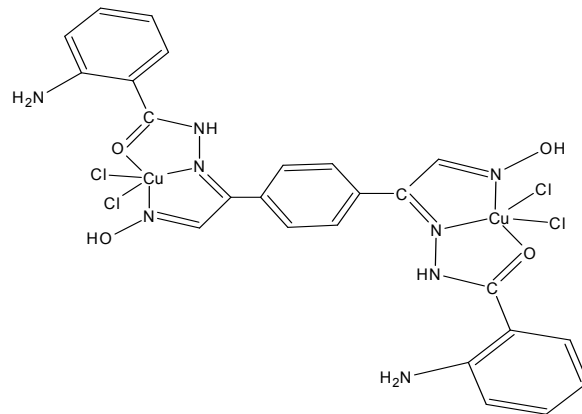
Şekil.5.2. H_4L^2 Ligandının Yapısı

5.8.2. Komplekslerin Yapıları

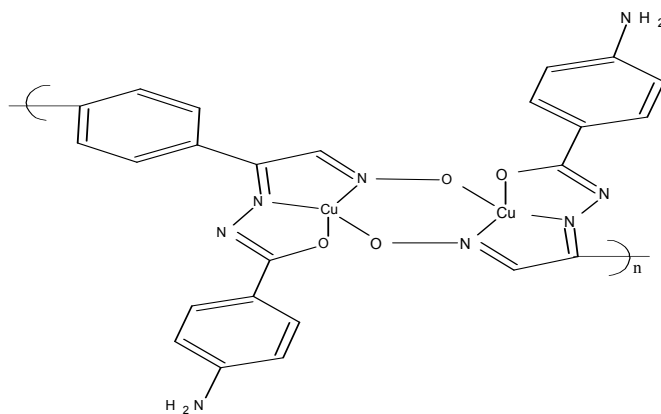
Sentezi yapılan iki yeni ligandın Cu(II) tuzlarıyla farklı reaksiyon koşullarıyla metal kompleksleri elde edilmiştir. Kompleksin yapılarının aydınlatılmasında magnetik susseptibilite ve 1H -NMR, UV-Vis. IR, ^{13}C -NMR gibi spektroskopik ölçümlerin sonuçlarından faydalanılmıştır. Kompleksler için önerilen yapılar Şekil.5.3, Şekil.5.4, Şekil.5.5 ve Şekil.5.6 da verilmiştir.



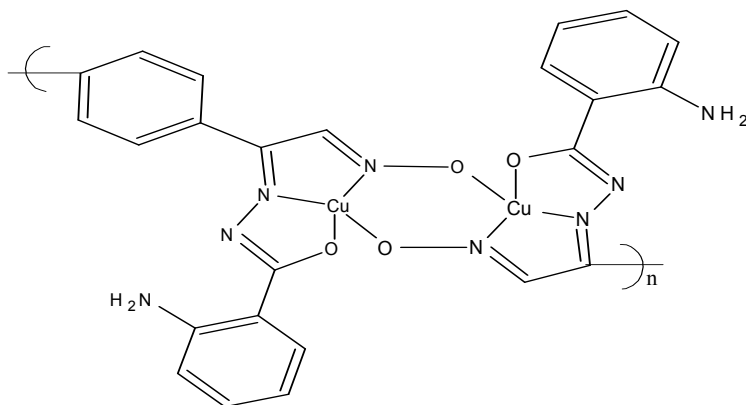
Şekil.5.3. $[\text{Cu}_2(\text{H}_4\text{L}^1)\text{Cl}_4]$ kompleksleri için önerilen yapı



Şekil.5.4. $[\text{Cu}_2(\text{H}_4\text{L}^2)\text{Cl}_4]$ kompleksleri için önerilen yapı



Şekil.5.5. Binükleer polimerik kompleksler $[(Cu_2L^1)_n]$ için önerilen yapılar



Şekil.5.6. Binükleer polimerik kompleksler $[(Cu_2L^2)_n]$ için önerilen yapılar

KAYNAKLAR

Abdel, S.A., Hassib, H.B., 2006,Hydrazone Schiff Base-Manganese(II) Complexes:Synthesis,Crystal Structure and Catalytic Reactivity,2006,*Inorganica Chimica Acta*,In Pres.

Ancin, N., İde, S., Öztaş, S.G., Tüzün, M., 2002, Journal Of Molecular Structure, 606: 45-50.

Bacchi, A., Carcelli, M., Pelizzi, G.,2006, Trinuclear Copper (II) Complexes of Bis(acylhydrazone) Ligands. Structural Analysis and Magnetic Properties of a Sulfata-bridged Hexanuclear Dimer.*Inorganica Chimica Acta*,359: 2275-2280.

Baji H., Flammang, M., 1995, Synthesis and Antifungal Activity of Novel (1-aryl-2- heterocycl)ethylideneaminomethyl Substituted Dioxalozes,*Eur.J. Med. Chem.* 30: 617-626.

Baleizao, C., Corma,A., Garcia, H., Leyva, A., *Chem. Commun.*, 2003,606

Bangard, B.P., Nikat, S.M., 1995, The Reduction of Aromatic Oximes to Amines with Borohydride Exchange Resin-Nickel,*Acetate Synth. Commu.*, 25:863-869.

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

Bıçak, N., 1980,1,2-Asenaftendion 'un Primer Aminlerle Doğrudan ve Metal İyonları Varlığındaki Reaksiyonları,Doktora Tezi, İ.T.Ü., Kimya Fakültesi, İstanbul

Bilman,J.M. and Tai, K.M., 1958, Reduction of Schiff Bases II.Benzhydrylamines and Structurally Related Compounds , *J. Of Org. Chem.* 23:535-539.

Botella, L., Najera,G., 2002, Cross-Coupling Reactions with Boronic Acids in Water Catalysed by Oxime-derived Palladacycles, *Journal of Organo Metallic Chemistry*,663:46-57.

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

Burger,K., Ruff, F., 1965,Infrared and Ultra-Violet Spectrophotometric Study of the Dimethylglyoxime Complex of Transition Metals, *J. Inorg. Nucl.Chem.*, 27,179

Canpolat, E., Kaya, M.,2004, Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff Base Liganda: Synthesis and Characterization of a New 5-

Methoxysalicylidene-p-Aminoacetophenoneoxime and Its Complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II), *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 31: 790-794.

Chakravorty, A., 1974, Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, *Coord. Chem. Rev.*, 13:1-46.

Chriba, T., Okimato, M., 1983, Electrocatalytic Reduction Using Raney Nickel, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56: 719-723.

Constantinos, J.M., Theocharis, C.S., 2005, The Coordination Chemistry of Pridyl Oximes, *Polyhedron*, 1: 61.

Corma, A., Das, D., Garcia, H., *Journal of Catalysis*, 2004, 229, 322

Costamagna, J., Lillo, E., 2003, Ni(II) Complexes with Schiff Bases Derived from Amino Sugars, *Carbohydrate Research*, 338:1535-1542.

Coşkun, A., 2006, The Synthesis of 4-Phenoxyphenylglyoxime and 4,4'-Oxybis(phenylglyoxime) and Their Complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II), *Turk J. Chem.*, 30 : 461-469.

Coşkun, A., 2006, The Synthesis of 4-Phenoxyphenylglyoxime and 4,4'-Oxybis(phenylglyoxime) and Their Complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II), *Turk J. Chem.*, 30: 461-469.

Demirhan, F., Sarıkahya, F., and Sarıkahya, Y., 1997, Reactions of Tin (IV) Tetrachloride with Some Transition Metal Ion Schiff Base Complexes, *Doktora Tezi*, E.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü, İzmir.

Djebbar, S., Benali, O., and Deloume, J.P., 2001, *Journal of Molecular Structure*, 569 :121-128.

El-Behery, M., El-Twigry, H., 2007, Synthesis, Magnetic, Spectral and Antimicrobial Studies of Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III) and UO₂ (II) Complexes of a New Schiff Base Hydrazone Derived from 7-chloro-4-hydrazinoquinoline, *Spectrochimica Acta*, 66: 28-36.

El-Sayed, L., Iskander, F. M., 2003, Metal Complexes Derived From Hydrazoneoxime Ligands: I. Synthesis, Characterization And Magnetochemical Studies Of (Acylhydrazoneoxime)Copper(II) Complexes, *J. Coord. Chem.*, 56:1075-1084.

El-Sayed, L., Salem, M. H., 2005, Metal Complexes Derived from Hydrazoneoxime Ligands: II. Synthesis, Electrospray Mass Spectra and magnetochemical Studies of Some Copper(II) Complexes Derived from p-substituted Aroylhydrazoneoximes, *J. Coord. Chem.*, 58:1327-1343.

Erdik, E., 1993, Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Büro Kitapevi, Ankara

Ertaş, M., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., 1987, Synthesis of Bis(ferracenylamino)glyoxime and Its Nickel(II) Complexes, *J. of Organometallic Chem.*, 333: 383-385

Freeman, L.P., 1973, Less Familiar Reactions of Oximes, *Chem. Rev.* 73(4):283-292.

Fuentealba, M., David, C., 2007, Pentamethylcyclopentadienyl Organoiron(II) Hydrazone Complexes: Synthesis, Spectroscopic Characterization and Second-order Nonlinear Optical Properties. X-ray Crystal Structure of Complexes, *Journal of Organometallic Chem.*, 692: 1099-1109.

Georgross, O. and Olcay, A., 1963, Syntheses Des Benzylidenglycinathylesters und Bemerkungen Zur Stabilität Der Azomethin Gruppe in Schiffischen Basen, 96:2550-2555.

Gheorghiu, C.V. and Rucinski, E., 1957, Condensation of Isothiocyanates with Oximes, *Rev. Chem. Acad. Rep. Populaire, Roumaine*, 2:1-19.

Gök, Y., and Bekaroğlu, Ö., 1981, The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of some New α -Dioximes, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 11:621-631

Gök, Y., and Özcan, E., 1991, Synthesis and Characterization of 2,3-bis(hidroxyimino)-1,2,3,4-tetrahydro-pyrido[2,3-b]pyrazin and Its Nickel(II), Cobalt(II), Cadmium(II), Palladium(II) and Cobalt(III) Complex, *Transition Metal Chem.*, 16 :393-396.

Griffith, J.S., Orgel, L. E., 1957, Ligand-Field Theory, *Quart. Revs.*, 11: 381-389.

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

Gündüz, T., 1998, Koordinasyon Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.

Güp, R., Giziroğlu, E., 2006, Metal Complexes and Solvent Extraction Properties of İsonitrosoacetophenone 2-aminobenzoylhydrazone, *Spectrochimica Acta*, 65: 719- 726.

Güp, R., Kırkan, B., 2005, Synthesis and spectroscopic studies of copper (II) and nickel (II) complexes containing hydrazonic ligands and heterocyclic coligand, *Spectrochimica Acta*, 62:1188-1195.

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, *Spectrochimica Acta* 64: 810-816.

Hoshino, N., Ito, T., Multinuclear Nickel(II) Complexes with Schiff Base Ligands, 2003, *Synthetic Metals*, 137: 1309-1310.

Hranisavljevic-Jacovljevic, M., Pexjkovic-Tadic, I., and Stojiljkovic, A., 1963, Thin-Layer Chromatography of Isomeric Oximes, *J.Chromatog.*, 12,70.

Huheey, E. J., 1972, *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, Harper and Row, Newyork.

Iffland, D.C and Yen, T.F., 1954, Preparation of Amines by Low Pressure HYdrogenation of Oximes, *J.Am. Chem. Soc.*, 76,4180-1

Iskander, F., Sayed, L., Werner, R., 2003, Metal Complexes Derived from Hydrazoneoxime Ligands : I. Synthesis, Characterization and Magnetochemical Studies of (Acylhydrazoneoxime) Copper(II) Complexes, *J. Coord. Chem.*, 56: 1075-1084.

Issa, M.R., Hassnein, A., UV-vis, IR and ¹H NMR Spectroscopic Studies of Some 6-chloro,2-pyridyl Hydrazones, *Spectrochimica Acta*, 65: 206-214.

Jerslev, B., 1957, Crystal Structure of Oximes, *Nature*, 180: 1410-1412.

Kuriakose, M., Suresh, E., 2007, Synthesis, Spectroscopic Studies and Crystal Structures of Two New Vanadium Complexes of 2-benzoylpyridine Containing Hydrazone Ligands, *Polyhedron*, In Press.

Ma, S. M. ve Angelici, R. J., 1980. Novel Transition-Metal Complexes of Camphorquinone Dioxime Ligands. *J. of Am. Chem. Soc.*, 19, No.2, p. 363-370

March, J., 1977, *Advanced Organic Chemistry 2nd Press.*, Mc Graw-Hill Book Company, Newyork.

Mathias, G., 1965, Double Liasion, 113:47-51.

Mercimek, B. 1988. Yeni *vic*-Dioksim Türevlerinin Sentezi Ve Bunların Ni(II), Co(II), Cu(II), UO₂(VI), Cd(II) ve Zn(II) ile Verdikleri Komplekslerin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, Konya

Migrdichian, V., 1957, Organic Synthesis Open-Chain Saturated Compounds, Reinhold Pub. Corp., Newyork

Mixic, G.V., Thiele, K., Fisher, J., 1975, Verfahren Zur Herstellung Von Imidazolymethylcarbonyl Oximethane, Swiss. Pat., 75/16,70

Mohamed, A., Z. Eltayeb, Y., 2007, Stabilization of the Trivalent Oxidation State of Copper by Tridentate Imine-Oxime-Amine Ligands, *Polyhedron*, 26:1-5.

Mohammed, A., Sulfab, Y., 2006, Stabilization of the Trivalent Oxidation State of Copper by Tridentate Imine-Oxime, *Polyhedron*, 26: 1-5.

Mohammed, A., Sulfab, Y., 2006, Synthesis and Characterization of Silver (III) Complexes with Tetradentate and Tridentate Ligands with Imine-Oxime Groups. *Polyhedron*, 26: 39-42.

Mokhles, M., 2001, Spectroscopic Characterization of some Tetradentate Schiff Bases and their Complexes with Ni(II), Cu(II) and Zn(II), *J. Of the Chinese Chem. Society*, 48:153-158.

Nesmeyanov, A.N., 1976, Fundamentals of Organic Chemistry, 2, Moscow 166.

Norihisa, H., Ito, T., 2003, Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Multinuclear Manganese Complexes with Schiff Base Ligands, *Inorg. Chemist. Communications*, 6:377-380.

Özler, M.A., p-Fenilen Bis(Glioksim) ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Konya, 1996.

Patai, S., 1970, The Chemistry of Carbon Nitrogen Double Bond Group, London

Petersen, B. S. ve Larsen, E. 1973. *Anti-, Amphi and Cis-Trans* Isomerisms in Some Bis(dioximato)nickel(II) Complexes. *Acta Chem. Scand*, 27, No. 9, p. 3271-3301

Pouralimardan, O., Janiak, C., 2006, Hydrazone Schiff Base –Manganese (II) Complexes : Synthesis, Crystal Structure and Catalytic Reactivity, *Inorganic Chimica Acta*, In Press.

Pramod, K., Deo, N., 2006, Spectral Studies on Cobalt (II), Nickel(II) and Copper (II) Complexes of Naphthaldehyde Substituted Arolyhdrazones, *Spectrochimica Acta*, 64: 853-858.

Pratt, E. F., and Kamlet, M., 1961, Reactions Rates by Distillation. IX. The Condensation of Anilines with Benzaldehydes, *J. Of Org. Chem.* 26: 4029-4032.

Purtaş, F., Suda Çözünebilir Yeni vic-Dioksim Ligandı ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş, 2006.

Rerich, M.N., Trottier, C., 1963, Lithium Aluminium Hydride-Aluminium Chloride Reduction of Oximes, *Tetrahedron Letter*, 629-34

Salem, H. M., Sayed, L., Haase, W., 2005, Metal Complexes Derived from Hydrazoneoxime Ligands: II. Synthesis, Electrospray Mass Spectra and Magnetochemical Studies of some Copper(II) Complexes Derived from p-1343

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

Schiff, H., 1869, Untersuchungen Über Salicinderivative, *Amalen Der Chemie*, 150: 193-200.

Searle, R. G., Haddock, E., 1971, British Patent., 1:207,788.

Sikder, A.K., Pandey, K. S., 1992, *J.Pharm. Pharmacol.*, 44: 1038-1040.

Singh, K., Singh, M., 2006, Synthesis, Characterization and Biological Studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complexes with Bidentate Schiff Bases Derived by Heterocyclic Ketone, *European Journal of Medicinal Chemist*, 41:147-153.

Smith, P.A.S., 1966, The Chemistry of Open-chain, Organic Nitrogen Compounds, 2. Newyork, Benjamin 28.

Steinkopt, W. and Jurgens, B., 1911, *J. Für. Pc. Chem.*, 83:415-457.

Stevens, C. L., Blumberg, S.P., and Munk, M., 1963, Reactions of α -bromo Ketones with Primary Amines, *J. Of Org. Chem.*, 28 :331-336

Sumita, N. R., Mishra, D.D., 1997, *Polyhedron*, 16: 1825-1829

Sunden, J.K., 1969, Reduction of Oximes, *Chem.Ind.*, 9,260

Tibar, Z., 1961, *Biochem. Pharmacol.*, 7:195-200.

Uçan, S., İminooksimli Schiff Bazlarının Sentezi ve Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Niğde, 2002.

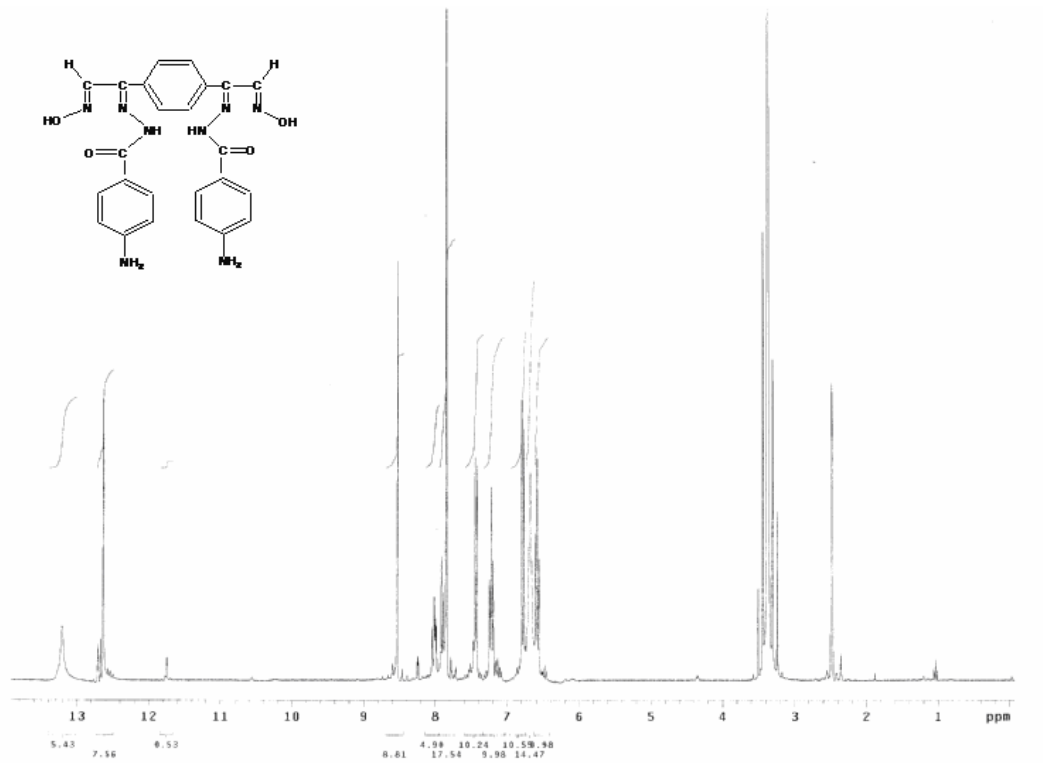
Uyar, T., 1988, Organik Tepkimeler, Okan Yayıncılık, Ankara

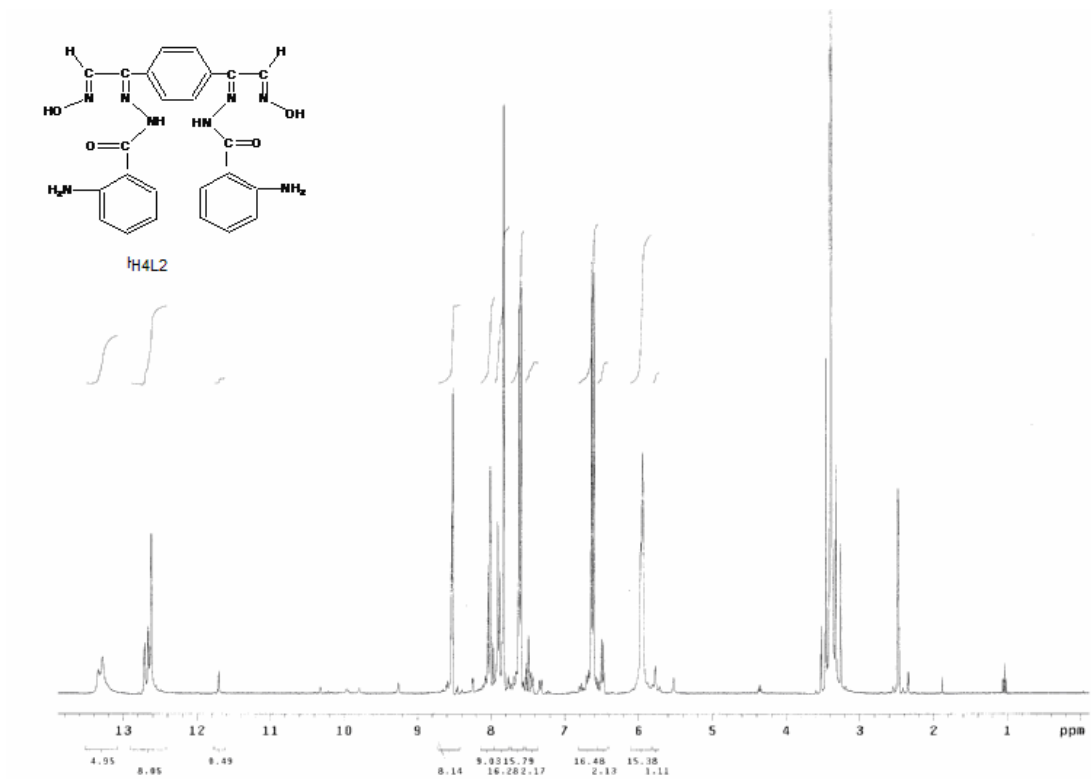
Yhou, Q., Zhou, H., Wang, Q., 1992, Reduction of Oximes to Amines by Catalytic Hydrogen Transfer Reaction, Zhongguo Yiyao Gongye Zazhi, 22: 316-318.

Zhu, Q. C., and Hutchins, R.O., 1994, Asymmetric Reductions of Carbon-Nitrogen Double Bonds, a Review, Org. Prep. Proceed, 26(2).

ÖZGEÇMİŞ

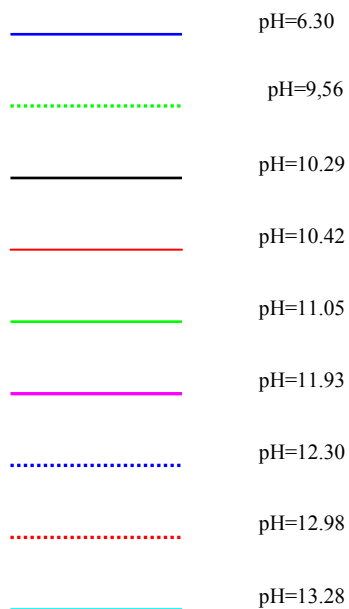
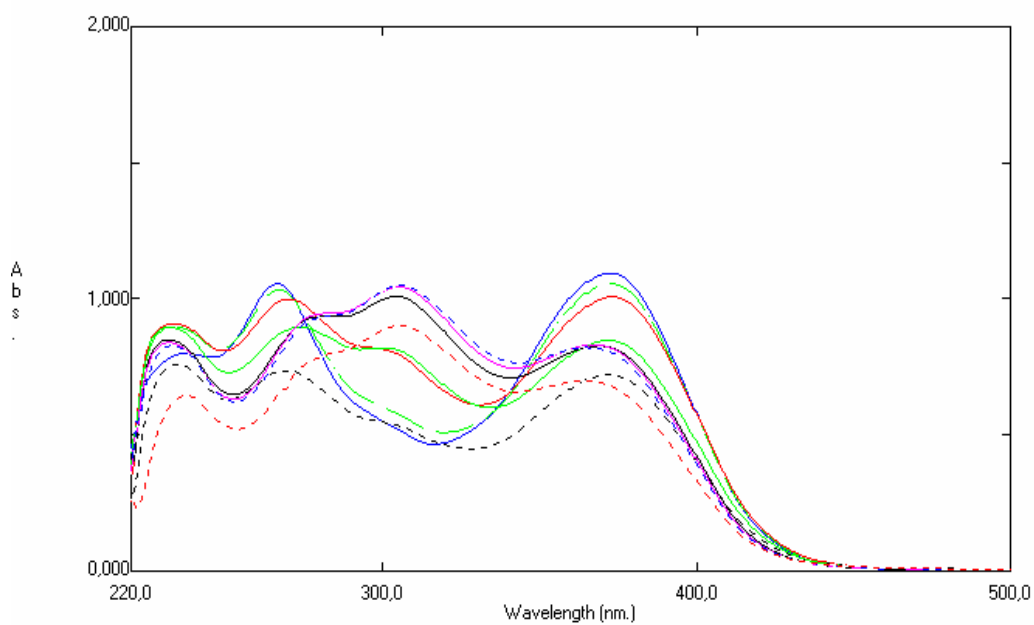
Gamze KARAYEL 1981 yılında İzmir-Bornova' da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Seferishisar Zafer ilköğretim okulunda tamamladı. Lise öğrenimini Bodrum Lisesinde tamamladı. 2000 yılında Muğla Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 'ne girdi ve 2004 yılında Lisans eğitimini tamamladı. 2004 yılında Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisansa başladı. 2005 yılında Muğla üniversitesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Yüksek Lisans eğitimine halen devam etmektedir. Yabancı dili İngilizcedir.

EKLER**EK.1** Ligandların $^1\text{H-NMR}$ spektrumları**EK1.1.** H_4L^1 Ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

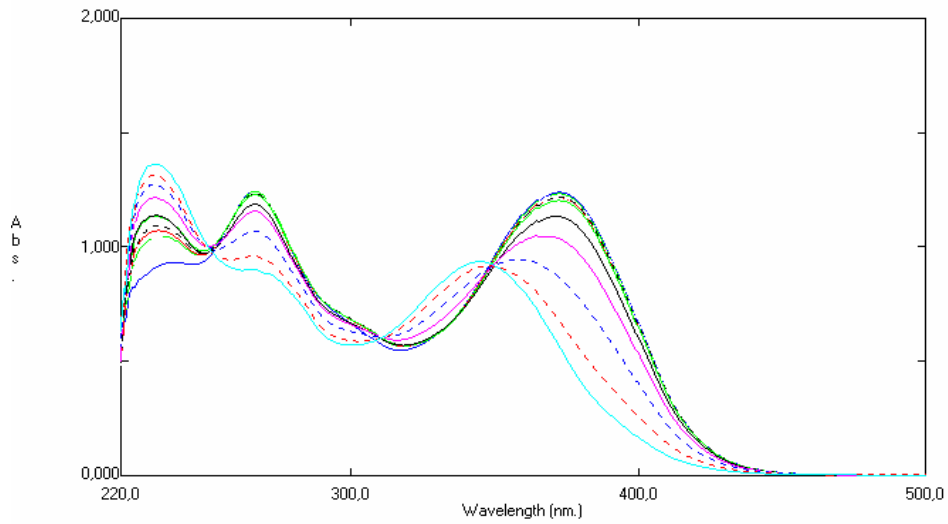
EK1.2. H₄L² Ligandının ¹H-NMR spektrumu

EK 2. Ligandların UV spektrumları

EK 2.1. Diizonitroso-1,4-benzen bis(4-aminobenzoil hidrazon)'un bazik ortamda UV spektrumu



EK 2.2.Diizonitroso-1,4-benzen bis(4-aminobenzoil hidrazin)'in asidik ortamda UV spektrumu



— pH=6,30

⋯ pH=3,72

— pH=3,27

⋯ pH=3,10

— pH=2,84

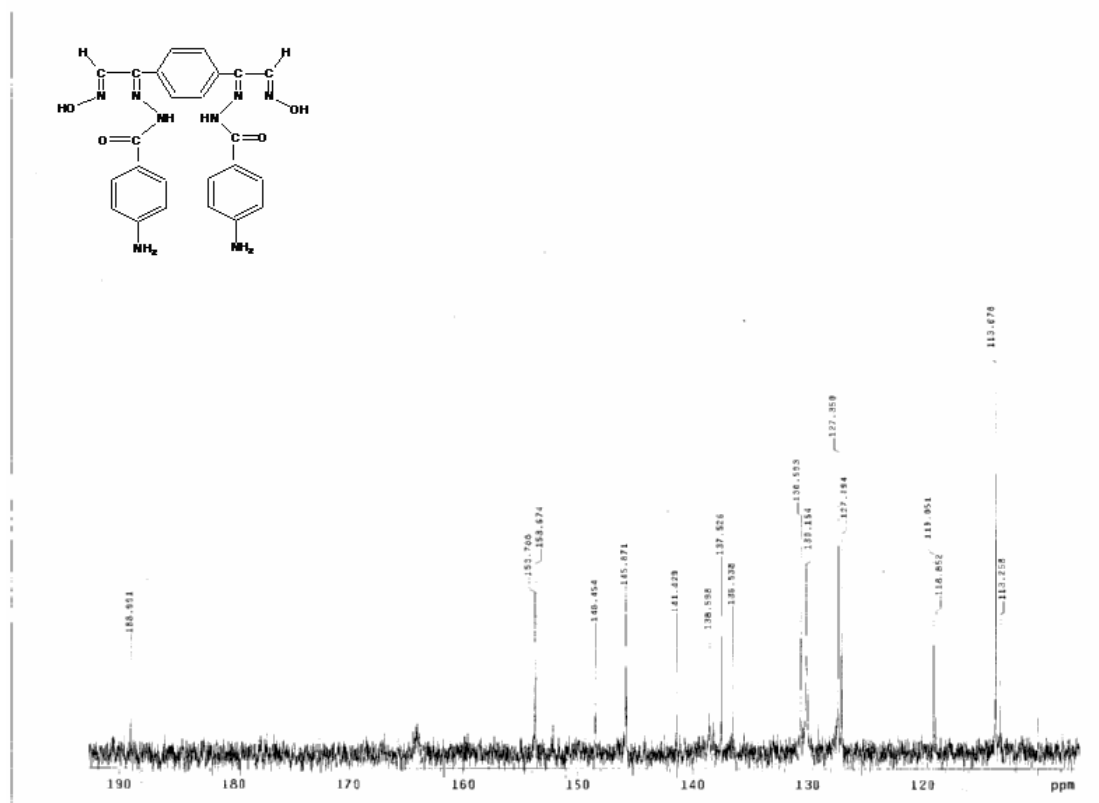
— pH=2,16

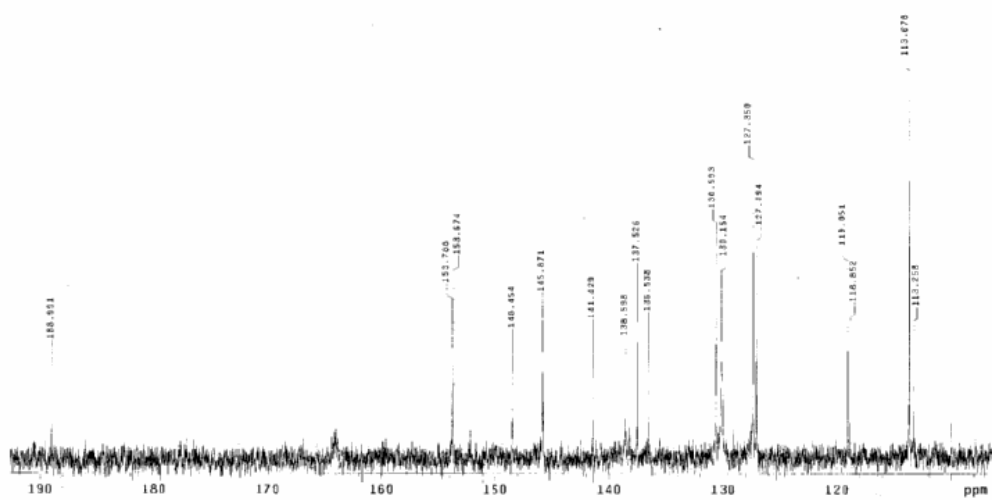
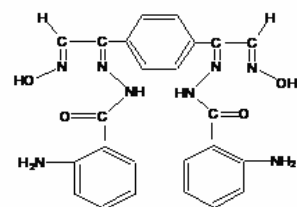
— pH=1,78

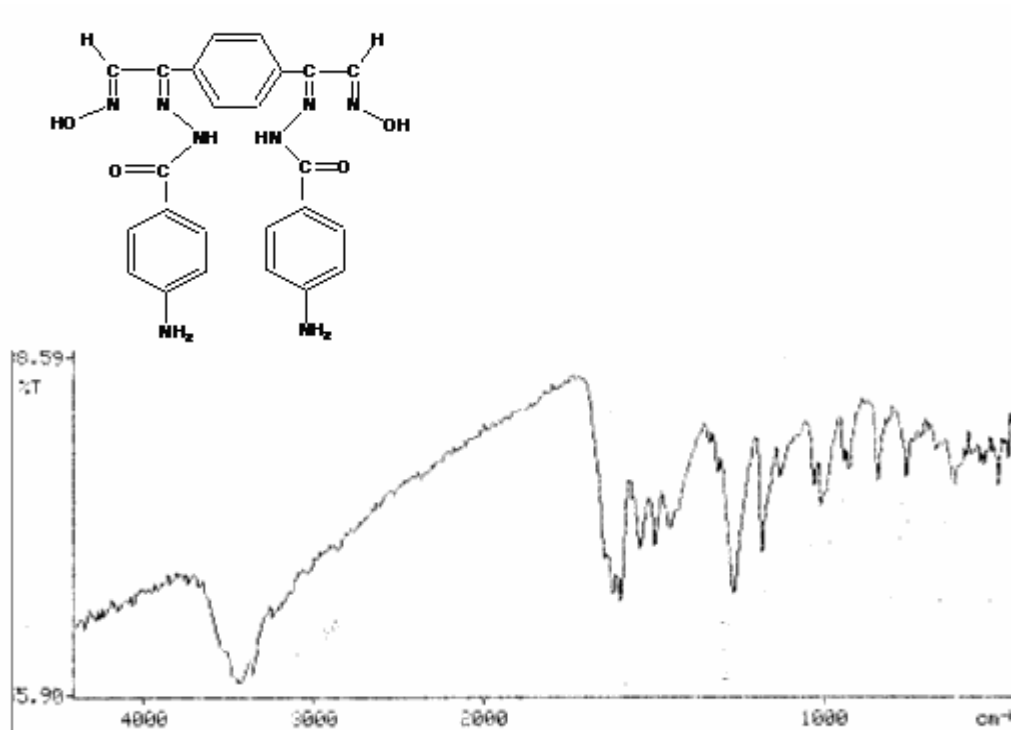
⋯ pH=1,50

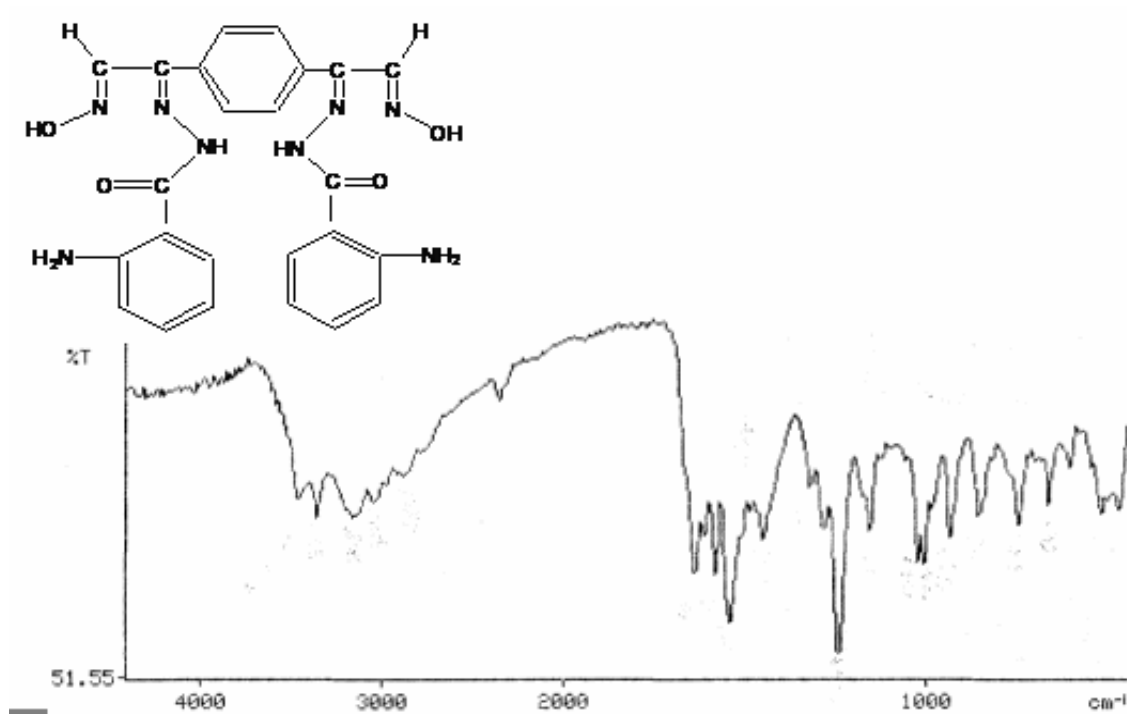
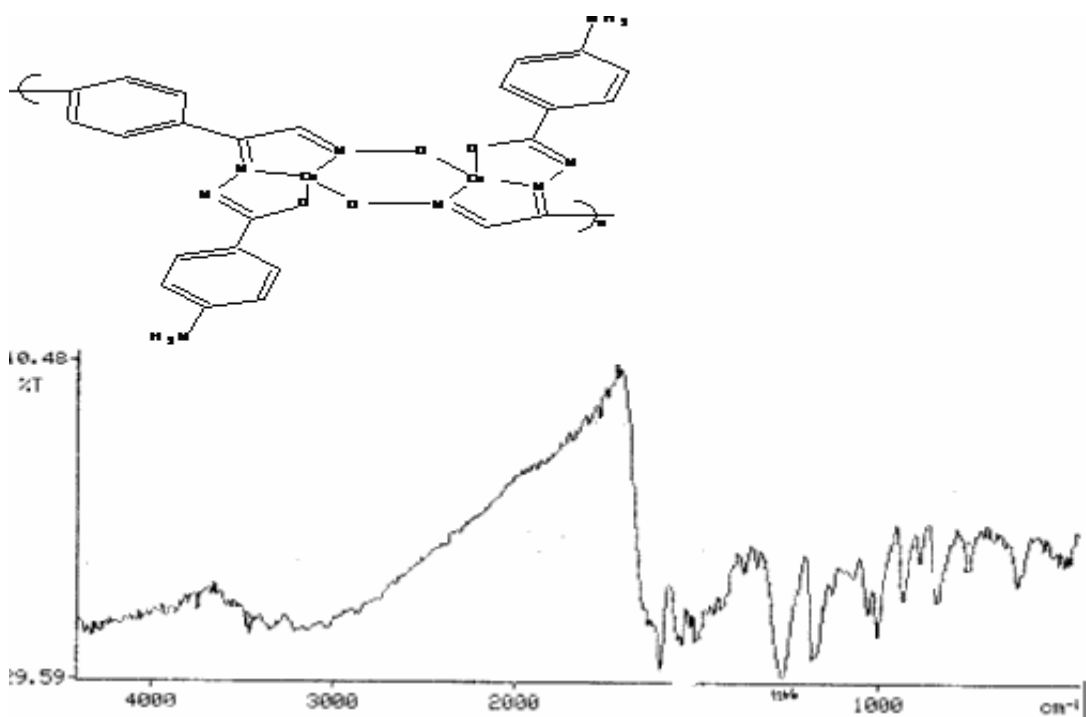
⋯ pH=1,30

⋯ pH=1,07

EK 3.Ligandların ^{13}C -NMR spektrumları**EK 3.1.** H_4L^1 Ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

EK 3.2.H₄L² Ligandının ¹³C-NMR spektrumu

EK 4. Ligand ve Komplekslerin IR spektrumları**EK 4.1.** H_4L^1 Ligandının IR spektrumu

EK 4.2. H_4L^2 Ligandının IR spektrumuEK 4.3 $[(Cu_2L^1)_n]$ Kompleksinin IR spektrumu

EK 4.4 $[\text{Cu}_2(\text{H}_4\text{L}^2)\text{Cl}_4]$ Kompleksinin IR spektrumu