

**GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TİTANYUM VE ZİRKONYUM METAL ALKOKSİTLERİN OKSİM
LİGANTLARIYLA KOMPLEKSLEŞME REAKSİYONLARI VE YAPI
TAYİNLERİ**

ELİF ÖZDEMİR

**GİRESUN
MART 2016**

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün Onayı.

.../.../.....

Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL

Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Kimya Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL

Anabilimdalı Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve Yüksek Lisans tez olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL

Danışman

Jüri Üyeleri

1) Prof.Dr. Birsen Şengül OKSAL

2) Yrd.Doç.Dr. Elvan ÜSTÜN

3) Yrd. Doç. Dr. Zuhâl YOLCU

ÖZET

TİTANYUM VE ZİRKONYUM ALKOKSİTLERİN OKSİM LİGANTLARIYLA SOL-GEL YÖNTEMİ İLE KOMPLEKSLEŞME REAKSİYONLARI VE YAPI TAYİNLERİ

ÖZDEMİR, Elif

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL

Mart 2016, 69 sayfa

Bu çalışmada, metal alkoksitlerin koordinasyon kimyasında kuvvetli bir kelat özelliğe sahip oksim ligantlarıyla kompleksleşme reaksiyonları incelenmiştir. Oluşan komplekslerin yapısı aydınlatılmıştır.

Bu doğrultuda bazı oksim ligantlarının zirkonyum tetra n-bütoksit ($Zr(OBu^n)_4$) ve titanyum tetra n-bütoksit ($Ti(OBu^n)_4$) ile kompleksleşme reaksiyonları gerçekleştirilmiş, oluşan komplekslerin yapıları elementel analiz, FT-IR ve 1H -NMR teknikleri ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sol-jel, metal alkoksit, $Zr(OBu^n)_4$, $Ti(OBu^n)_4$, diphenyl glyoxime (benzyl dioxime), α -benzoinoxime ve syn-2-pyridinealdoxime.

ABSTRACT

COMPLEXATION REACTION OF TITANIUM AND ZIRCONIUM ALKOXIDES WITH SOL-GEL METHOD OXIME LIGANDS AND STRUCTURAL DETERMINATION

ÖZDEMİR, Elif

University of Giresun

Institute of Science and Technology

Department of Chemistry,

M.Sc.Thesis in Chemistry

Advisier: Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL

March, 2016, 69 pages

In this study, complexation reaction of metal alkoxides with oxime ligands that have strong chelating property in coordination chemistry were investigated. Structures of the formed complexes were clarified.

In these terms complexation reactions of titanium tetra n-butoxide and zirconium tetra n-butoxide with diphenyl glyoxime (benzyl dioxime), α -benzoinoxime and syn-2-pyridinealdoxime have been examined and structure of the complexes formed have been determined by elemental analysis, FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ techniques.

Keywords: Sol-gel, metal alkoxide, $\text{Zr}(\text{OBU}^n)_4$, $\text{Ti}(\text{OBU}^n)_4$, diphenyl glyoxime (benzyl dioxime), α -benzoinoxime and syn-2-pyridinealdoxime.

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın gerçekleőmesinde kıymetli bilgi birikimini, vaktini ve sabrını esirgemeyen, kendisiyle tanışmıő ve çalıőmıő olmaktan onur duyduğum tez danıőmanım sayın Prof. Dr. Birsen Őengöl OKSAL'a saygı ve teőekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalıőmalarım boyunca yardımını esirgemeyen Kimya Bölümündeki çok değerli öğretim üyelerine, özellikle Doç.Dr. Saim TOPÇU hocama, Uzman Demet akır'a ve bölüm arkadaşlarıma teőekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca beni her zaman destekleyen bana inanan ve hep yanımda olan fedakar anneme, babama, ablam ve kardeşlerime desteklerinden dolayı sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
SİMGELER	XI
KISALTMALAR DİZİNİ.....	XII
1.GİRİŞ	1
1.1. METAL ALKOKSİTLER.....	1
1.1.1. Metal alkoksitlerin sentezi	4
1.1.1.1. Metallerin alkollerle tepkimesinden sentezi.....	4
1.1.1.2. Metal hidroksit ve metal oksitlerin alkoller ile reaksiyonundan sentezi.....	4
1.1.1.3. Metal halojenürlerden sentezi	4
1.1.1.4. Alkoller ile dialkilamidlerin reaksiyonundan sentezi.....	6
1.1.1.5. Alkol değişimi tepkimesi ile sentezi	6
1.1.1.6. Metal alkoksitlerin transesterifikasyon tepkimeleri ile sentezi	8
1.1.1.7. Metal alkoksit sentezlemek için diğer metotlar.....	8
1.1.2. Metal alkoksitlerin reaksiyonları	9
1.1.2.1. Metal alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları.....	9
1.1.2.2. Metal alkoksitlerin organik asitlerle tepkimeleri.....	12
1.1.2.3. Metal alkoksitlerin β -diketonlarla tepkimeleri	14
1.2. Oksimler	16
1.2.1.Oksimlerin elde edilmiş yöntemleri	19
1.2.1.1. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonu	19
1.2.1.2. Primer aminlerin yükseltgenmesi.....	19
1.2.1.3. Nitrosolama metodu	19
1.2.1.4. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla	20
1.2.1.5. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi	21
1.2.2. Oksimlerin reaksiyonları.....	21
1.2.2.1. Isı ve ışık etkisi.....	21

1.2.2.2. Oksimlerin yükseltgenmesi	22
1.2.2.3. Oksimlerin indirgenmesi	22
1.2.2.4. Asitlerin etkisi	22
1.2.2.5. Grignard Reaktifleri ile Reaksiyonu.....	23
1.2.2.6. Fosfin Bileşikleriyle Reaksiyonu	23
1.2.2.7. Açılma Reaktifleri ile Reaksiyonu	23
1.2.2.8. Halojenlenme Reaksiyonu.....	24
1.2.2.9. Oksitleme Reaksiyonları	24
1.2.3. Oksimlerin metallere bağlanma şekilleri	24
1.2.4. Oksimler ve oksim komplekslerinin spektroskopik özellikleri.....	27
1.2.5. Metal alkoksitlerin oksimlerle tepkimeleri	29
1.3. Titanyum ve zirkonyum alkoksitler.....	30
1.3.1. Titanyum alkoksitler	30
1.3.2. Zirkonyum alkoksitler.....	32
2. MATERYAL VE METOT.....	34
2.1. Materyal.....	34
2.1.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler	34
2.1.2. Deneyde kullanılan cihazlar.....	34
2.2. Metot.....	35
2.2.1. Metal alkoksitlerin oksim ligandlarıyla kompleksleştirilmesi	35
2.2.1.1. Zr(OBu ⁿ) ₄ ile benzildioksimin kompleksleştirilmesi	35
2.2.1.2. Zr(OBu ⁿ) ₄ ile α -benzoinoksim'in kompleksleştirilmesi.....	36
2.2.1.3. Ti (OBu ⁿ) ₄ ile α -benzoinoksim'in kompleksleştirilmesi.....	37
2.2.1.4. Zr(OBu ⁿ) ₄ ile syn-2-piridinaldoksım'in kompleksleştirilmesi.....	37
2.2.1.5. Ti (OBu ⁿ) ₄ ve syn-2-piridinaldoksım'in kompleksleştirilmesi.....	38
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
3.1. Benzildioksim ligandı ve Zr(OBu ⁿ) ₄ ile oluşan kompleksin [Zr(BD ₂)] spektroskopik ve elementel analizleri.....	40
3.1.1. Zr(BD) ₂ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	40
3.1.2. Zr(BD) ₂ kompleksinin FT-IR spektrumu.....	42
3.2. α -benzoinoksim ligandı (AO) ve (zirkonyum tetra n-bütoksit) Zr(OBu ⁿ) ₄ ile oluşan kompleksin [Zr(AO)(BuO) ₂ (OH) ₂] spektroskopik ve elementel analizleri.....	44
3.2.1. [Zr(AO)(BuO) ₂ (OH) ₂] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	47

3.2.2. [Zr(AO)(BuO) ₂ (OH) ₂] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	49
3.3.α -benzoinoksim ligandı (AO) ve (titanyum tetra n-bütoksit) Ti(OBu ⁿ) ₄ ile oluşan kompleksin [Ti(AO)(BuO) ₂ (OH)] spektroskopik ve elementel analizleri.....	51
3.3.1. [Ti(AO)(BuO) ₂ (OH)] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	51
3.3.2.[Ti(AO)(BuO) ₂ (OH)]kompleksininFT- IRspektrumu.....	52
3.4. syn-2-piridinaldoksım (SA) ve [Zr(OBu ⁿ) ₄] ile oluşan kompleksin [Zr(SA) ₂ (OH) ₂] spektroskopik ve elementel analizleri.....	54
3.4.1. [Zr(SA) ₂ (OH) ₂] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	56
3.4.2. [Zr(SA) ₂ (OH) ₂] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	57
3.5. [Ti(SA) ₂ (BuO) ₂] kompleksinin spektroskopik ve elementel analizleri.....	60
3.5.1. [Ti(SA) ₂ (BuO) ₂] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	60
3.5.2. [Ti(SA) ₂ (BuO) ₂] kompleksin FT-IR spektrumu.....	61
4. SONUÇ.....	64
5.KAYNAKLAR.....	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Titanyum ve zirkonyum alkoksitlerin uçuculuk ve kompleksleşme özelliklerine alkil gruplarının dallanma etkisi.....	2
Çizelge 1.2. Metal alkoksitlerin asosiyasyon dereceleri ve stereokimyal.....	3
Çizelge 3.1. Zr(BD) ₂ kompleksinin ve BD ligandının ¹ H-NMR spektrum verileri.....	42
Çizelge 3.2. Zr(BD) ₂ kompleksinin ve BD ligandının FT-IR spektrumu verileri.....	44
Çizelge 3.3. Zr(BD) ₂ kompleksine ait elementel analiz verileri.....	44
Çizelge 3.4. [Zr(AO)(BuO) ₂ (OH) ₂] kompleksinin ve AO ligandının FT-IR spektrum verileri..	48
Çizelge 3.5. Zr(AO)(BuO) ₂ (OH) ₂ kompleksinin ve AO ligandının ¹ H-NMR spektru verileri	50
Çizelge 3.6. Zr(AO)(BuO) ₂ (OH) ₂ kompleksine ait elementel analiz verileri.....	50
Çizelge 3.7. [Ti(AO)(BuO) ₂ (OH)] kompleksinin ve AO ligandının ¹ H-NMR spektrumu verileri.....	52
Çizelge 3.8. [Ti(AO)(BuO) ₂ (OH)] kompleksinin ve AO ligandının FT-IR spektrumu verileri	53
Çizelge 3.9. [Ti(AO)(BuO) ₂ (OH)] kompleksine ait elementel analiz verileri.....	54
Çizelge 3.10. [Zr(SA) ₂ (OH) ₂] kompleksinin ve SA ligandının ¹ H-NMR spektrumu verileri.	57
Çizelge 3.11. [Zr(SA) ₂ (OH) ₂] kompleksinin ve SA ligandının FT-IR spektrumu verileri.....	58
Çizelge 3.12. Zr(SA) ₂ (OH) ₂ kompleksine ait elementel analiz verileri.....	59
Çizelge 3.13. [Ti(SA) ₂ (BuO) ₂] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	61
Çizelge 3.14. [Ti(SA) ₂ (BuO) ₂] kompleksinin ve SA ligandının FT-IR spektrum verileri.....	62
Çizelge 3.15. [Ti(SA) ₂ (BuO) ₂] kompleksine ait elementel analiz verileri.....	62

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Koordinasyon bağları arasındaki oligomeri oluşumu.....	2
Şekil 1.2. $Ti(OPr^i)_3(OAc)$ 'ın yapısı.....	12
Şekil 1.3. Hidroksamat ligandlarının koordinasyonu.....	14
Şekil 1.4. β -keto bileşiklerinin keto-enol tautomerisi.....	15
Şekil 1.5. $Ti(OPr^i)_3(acac)$ 'ın yapısı.....	15
Şekil 1.6. Oksim grubunun yapı olasılıkları.....	16
Şekil 1.7. sin-benzaldoksim ve anti-benzaldoksimin kimyasal yapısı.....	17
Şekil 1.8. Asimetrik ketonların isimlendirilmesi.....	17
Şekil 1.9. vic-dioksimlerin izomerik yapıları.....	18
Şekil 1.10. Oksim'in yapısı	24
Şekil 1.11. Oksimin metale bağlanma şekilleri.....	25
Şekil 1.12. vic-dioksim-metal komplekslerin genel gösterimi.....	26
Şekil 1.13. Amfi-dioksimlerin Ni(II) kompleksler.....	26
Şekil 1.14. Anti-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri	26
Şekil 1.15. Büyüктаş ve Serin tarafından sentezlenen komplekslerin genel yapısı.....	27
Şekil 2.1. $Zr(OBu^n)_4$ ile benzildioksimin kompleksleşme reaksiyonu.....	35
Şekil 2.2. $Zr(OBu^n)_4$ ile α -benzoinoksimin kompleksleştirilmesi.....	36
Şekil 2.3. $Ti(OBu^n)_4$ ile α -benzoinoksimin kompleksleşme reaksiyonu.....	37
Şekil 2.4. $Zr(OBu^n)_4$ ile syn-2-piridinaldoksimin kompleksleşme reaksiyonu.....	38

Şekil 2.5. Ti (OBU ⁿ) ₄ ve syn-2-piridinaldoksimin kompleksleşme reaksiyonu.....	39
Şekil 3.1. Benzildioksim (BD) ligandının kimyasal yapısı.....	40
Şekil 3.2. Benzildioksimin (difenilglioksim) FT-IR spektrumu	41
Şekil 3.3. Benzildioksimin (difenilglioksim) ¹ H-NMR spektrumu.....	41
Şekil 3.4. Zr(BD) ₂ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	42
Şekil 3.5. Zr(BD) ₂ kompleksinin FT-IR spektrumu.....	43
Şekil 3.6. Zr (BD) ₂ kompleksinin muhtemel yapısı.....	45
Şekil 3.7. α-benzoinoksim (AO) ligandı kimyasal yapısı.....	45
Şekil 3.8. α-benzoinoksim (AO) ligandının FT- IR spektrumu.....	46
Şekil 3.9. α-benzoinoksim (AO) ligandının ¹ H-NMR spektrumu.....	46
Şekil 3.10. Zr(AO)(BUO) ₂ (OH) ₂ kompleksinin FT-IR spektrumu.....	47
Şekil 3.11. Zr(AO)(BUO) ₂ (OH) ₂ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	49
Şekil 3.12. Zr(AO)(BUO) ₂ (OH) ₂ kompleksinin muhtemel yapısı.....	51
Şekil 3.13. [Ti(AO)(BUO) ₂ (OH)] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	51
Şekil 3.14. [Ti(AO)(BUO) ₂ (OH)] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	52
Şekil 3.15. [Ti(AO)(BUO) ₂ (OH)] kompleksinin muhtemel yapısı.....	54
Şekil 3.16. syn-2-piridinaldoksım ligandının kimyasal yapısı.....	55
Şekil 3.17. syn-2-prinaldoksım (SA) ligandının FT-IR spektrumu.....	55
Şekil 3.18. syn-2-prinaldoksım (SA) ligandının ¹ H-NMR spektrumu.....	56
Şekil 3.19. [Zr(SA) ₂ (OH) ₂] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu	56
Şekil 3.20. [Zr(SA) ₂ (OH) ₂] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	57
Şekil 3.21. [Zr(SA) ₂ (OH) ₂] kompleksinin muhtemel yapısı.....	59
Şekil 3.22.[Ti(SA) ₂ (BUO) ₂] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	60

Şekil 3.23. $[\text{Ti}(\text{SA})_2(\text{BuO})_2]$ kompleksinin FT-IR spektrumu..... 61

Şekil 3.24. $[\text{Ti}(\text{SA})_2(\text{BuO})_2]$ kompleksinin muhtemel yapısı.....63



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

acac ⁻	Asetilasetonat
acacH	Asetil aseton
ac	Asetil
Bu-	Butil
Bu ⁿ -	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -
Bu ^t	(CH ₃) ₃ CH-
DMSO-d ₆	Döterodimetilsülfoksit
Et-	Etil
L	Ligand
M	Metal
Me	CH ₃ - (metil)
N	Koordinasyon sayısı
Pr-	Propil
Pr ⁱ	(CH ₃) ₂ CH-
Py	Pridil
R	Alkil
t	Tersiyer
Ti(OBu ⁿ) ₄	Titanyum tetra n-bütoksit
Zr(OBu ⁿ) ₄	Zirkonyum tetra n-bütoksit
δ ppm	Kimyasal kayma değeri
THF	Tetrahidrofuran
DMF	Dimetillformamid

Kısaltmalar

AO	α -benzoinoksim
BD	Benzildioksim
e.n.	Erime noktası
FT-IR	Fourier Transform Infrared
¹ H-NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
SA	syn-2-piridinaldoksim



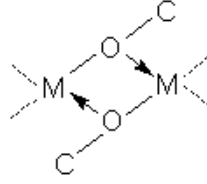
1. GİRİŞ

1.1. METAL ALKOKSİTLER

Metal alkoksitler, "metal alkolat" olarak da isimlendirilmelerine rağmen "metal alkoksit" terimi tercih edilmektedir. (Kroschwitz ve Howe-Grant 1992). Metal alkoksitler, metal ile hidroksil hidrojeninin yer değiştirdiği bir alkol türevidirler (Mehrotra 1989a). $M(OR)_n$ genel formülüyle ifade edilen metal alkoksitlerdeki M; metali, R; doymuş ya da doymamış organik grubu, n ise metalin sahip olduğu değeri göstermektedir (Livage vd 1989). Bunlar, bir metale oksijen atomu ile bir ya da daha çok alkil grubu bağlı bileşikler olarak da düşünülebilir (Kroschwitz ve Howe-Grant 1992). Metal alkoksitler sahip oldukları metalin özelliğine ve alkil gruplarına bağlı olarak çok farklı fiziksel özellikler gösterirler. Birçok alkoksit, alkil grubunun şekline ve boyutuna bağlı olarak moleküller arası kuvvet ile güçlü bir şekilde birleşir. Örneğin, çoğu metal metoksit; katı, destillenemeyen bileşiklerdir. Çünkü küçük metil grubu, metal atomu üzerinde az miktarda perdeleme etkisine sahiptir. Çok sayıda metil grubu ve daha küçük çaplı metaller ile metoksitler süblimleşebilir ve damıtılabilir hale gelirler (Kroschwitz ve Howe-Grant 1992).

Metal alkoksitler M–O–C bağlarını içerirler. Oksijenin yüksek elektronegativiteye sahip olmasından (elektronegativite değeri Pauling skalasında 3,5) dolayı $M^{\delta+} - O^{\delta-}$ bağı güçlü polar karaktere sahiptir. Bir metal alkoksitin polarizlenme şekli ve derecesi, merkez atomunun elektronegativitesine bağlıdır. Bu bileşiklerin doğası, bu atomun fazla elektronegatif (Si, Ge, P, S'de olduğu gibi) olduğu durumlarda temelde kovalent, uçucu, monomerler şeklindedir. Merkez atomun elektropozitif olması durumunda ise (alkali ve toprak alkali metallerinde olduğu gibi) daha çok elektrokovalent, katı, polimerik yapılar göstermektedirler (Mehrotra vd 1978).

M–O bağının polaritesindeki zayıflamayı açıklamak için iki faktör varsayılmıştır. Bunlar indüktif etki (+I) ve aşağıdaki tipteki koordinasyon bağları arasında oligomerlerin oluşumudur. (Mehrotra 1988).



Şekil1.1. Koordinasyon bağları arasındaki oligomeri oluşumu

Burada alkil gruplarının indüktif etkisi (+I) arttıkça metal üzerindeki kısmi pozitif yükün azalması nedeniyle M—O—C bağının polaritesi düşer.(Livage vd 1989). Alkil gruplarındaki dallanma indüktif etkiyi artırır dolayısıyla alkil gruplarındaki dallanma M—O—C bağının polaritesini azaltmaktadır(Bradley vd 1978). Örneğin; titanyum tetra etoksit, titanyum tetra n-bütoksitten daha polar bağa sahiptir (Livage vd 1989).

M(OR) _n grubundaki R	Titanyum Alkoksit		Zirkonyum Alkoksit	
	Kaynama Noktası (°C/Pa)	Moleküler Kompleksleşme	Kaynama Noktası (°C/Pa)	Moleküler Kompleksleşme
—(CH ₂) ₄ CH ₃	175/80	1.4	256/1	3.2
—(CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂	148/10	1.2	247/10	3.3
—(CH ₂) ₂ CH $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	154/50	1.1	238/10	3.7
—CH ₂ C(CH ₃) ₃	105/5	1.3	188/20	2.4
—CH $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{matrix}$	112/5	1.0	178/5	2.0
—CH $\begin{matrix} (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	135/100	1.0	175/5	2.0
—CH $\begin{matrix} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	131/50	1.0	156/1	2.0
—C $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	98/10	1.0	95/10	1.0

Çizelge1.1.Titanyum ve zirkonyum alkoksitlerin uçuculuk ve kompleksleşme özelliklerine alkil gruplarının dallanma etkisi

Çok sayıda metal alkoksitin moleküler komplekslerine dayanarak, 1958’de Bradley basit yapılı bir teori ortaya koymuştur. Bu teoriye göre alkoksit türevleri, içlerindeki her atomun maksimum koordinasyona ulaştığı mümkün olan en küçük yapısal birimi tercih eder (Mehrotra 1988).

Metal alkoksit	M’nin koordinasyon sayısı	Minimum asosiyasyon derecesi	Maksimum asosiyasyon derecesi
MOR	2(Lineer, OMO=180°) 2(Bent, OMO=120°) 3(Piramit)	2 2 4	4
M(OR) ₂	6(Oktahedral)	Sonsuz üç boyutlu polimer	Sonsuz üç boyutlu polimer
M(OR) ₃	4(Tetrahedral) 6 ve 4(Oktahedral ve Tetrahedral)	2 4	2 4
M(OR) ₄	6(Oktahedral)	3	3-4
M(OR) ₅	6(Oktahedral)	2	2
M(OR) ₆	8(Kubik)	2	2

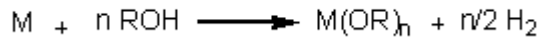
Çizelge 0.1. Metal alkoksitlerin asosiyasyon dereceleri ve stereokimyası

Yukarıdaki tabloda verilen teorik bilgilerle deneysel verilerin uyumuna alüminyum izopropoksitin yapısal bulguları örnek olarak verilebilir. Dimerik buhardan, taze damıtılmış trimerik sıvıya, buradan kararlı tetramerik kristal yapıya doğru değişen yapısal durumları gösteren Mehrotra ve çalışma arkadaşları aşağıdaki yapıyı ¹H-NMR, Al-NMR, kütle spektroskopisi ve X-Ray kristallografisi ile kanıtlamışlardır (Mehrotra 1988)..

1.1.1. Metal alkoksitlerin sentezi

1.1.1.1. Metallerin alkollerle tepkimesinden sentezi

Metaller (Alkali metaller, toprak alkali metaller) ve alüminyum alkollerle reaksiyona girerek metal alkoksitleri verirler (Kroschwitz ve Howe-Grant 1992).

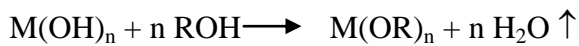


Elektropozitivitesi düşük metallerin alkoksitlerinin bu şekilde sentezi için iyot, civa klorür gibi katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır.

Reaksiyon hızı, metal ve alkolün her ikisine de bağlıdır, artan elektropozitivite ile artar, zincir dallanması ve uzunluğu ile azalır (Mehrotra 1992).

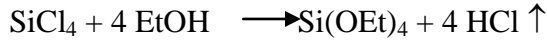
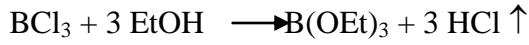
1.1.1.2. Metal hidroksit ve metal oksitlerin alkoller ile reaksiyonundan sentezi

Silisyum, kalay, civa gibi elektropozitif elementlerin durumunda, aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir. Oluşan suyun uygun biçimde uzaklaştırılmasıyla denge sağa kaydırılabilir (Mehrotra 1988).

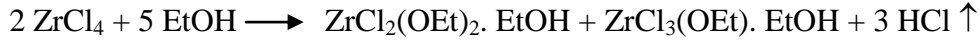
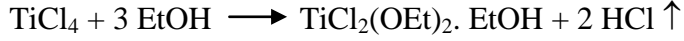


1.1.1.3. Metal halojenürlerden sentezi

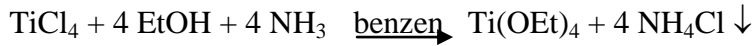
Elektronegatif metallerin (B, Si gibi) halojenürleri alkolde çözüldüklerinde halojenür alkoksi grubuyla yer değiştirir. Bu durum metal alkoksit sentezinde metal halojenürlerin başlangıç maddesi olarak kullanılmasını gerektirir (Mehrotra 1988).



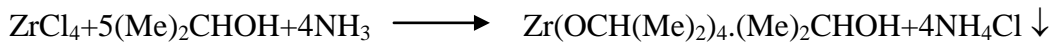
Ti ve Zr'un tetra halojenürlerinin, alkollerle reaksiyonu aşağıdaki şekilde gerçekleşir.



Sadece kısmi yer değiştirme ile alkollere etki eden bu halojenürler için amonyak veya alkali alkoksit gibi bir bazın varlığında reaksiyonun gerçekleşeceği bulunmuştur. Bu tepkimede bazın görevi metal halojenür ile reaksiyona girmektir. Bunun sebebi anyonun derişimini arttırmaktır(Mehrotra 1988). Bu yöntem titanyum alkoksitleri elde etmede kullanılmaktadır.



Zirkonyum alkoksitler baz olarak amonyak eklenerek ilk defa 1950 yılında hazırlanmıştır.

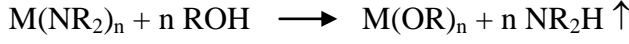


Silisyum, germanyum, hafniyum, niyobium, tantal, demir, antimon, vanadyum, seryum, uranyum, toryum, plutonyum'un alkoksitleri amonyak kullanılarak sentezlenmiştir.

Galyum, indiyum, bizmut, uranyum, selenyum, tellür, tungsten ve lantanitlerin alkoksitleri sodyum alkoksit kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlenmiştir(Mehrotra 1988).

1.1.1.4. Alkoller ile dialkilamidlerin reaksiyonundan sentezi

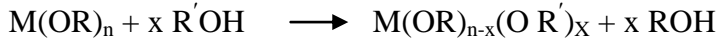
Bu metot, azotla karşılaştırıldığında oksijen için daha büyük ilgiye sahip metal alkoksitlerin sentezinde kullanışlıdır. Ayrıca çok kolay damıtılabilen dialkilaminlerin yüksek uçuculuk özelliğidir (Mehrotra 1988).



Vanadyum, krom, kalay, titanyum, zirkonyum, niobinyum, tantal alkoksitlerin sentezinde bu metottan yararlanılmıştır (Mehrotra 1988).

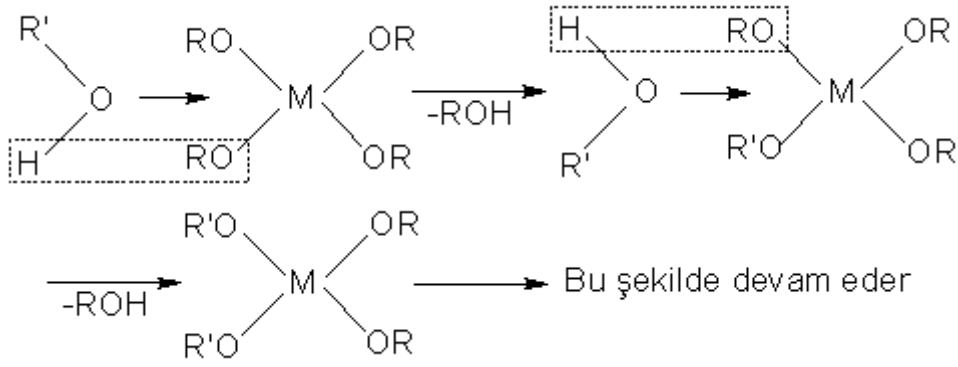
1.1.1.5. Alkol değişimi tepkimesi ile sentezi

Geniş hacimli, doymamış ya da dallanmış alkollerin metal alkoksitlerini direkt olarak hazırlamak zordur ve genellikle alkol değişimi (alkoliz) aracılığıyla daha küçük metal alkoksitlerden yapılır (Kroschwitz ve Howe-Grant 1992). Alkoliz tepkimelerinde metal alkoksitler her hidroksil bileşiğiyle bir tane alkoksit grubu vererek reaksiyon gerçekleşir (Mehrotra 1988).

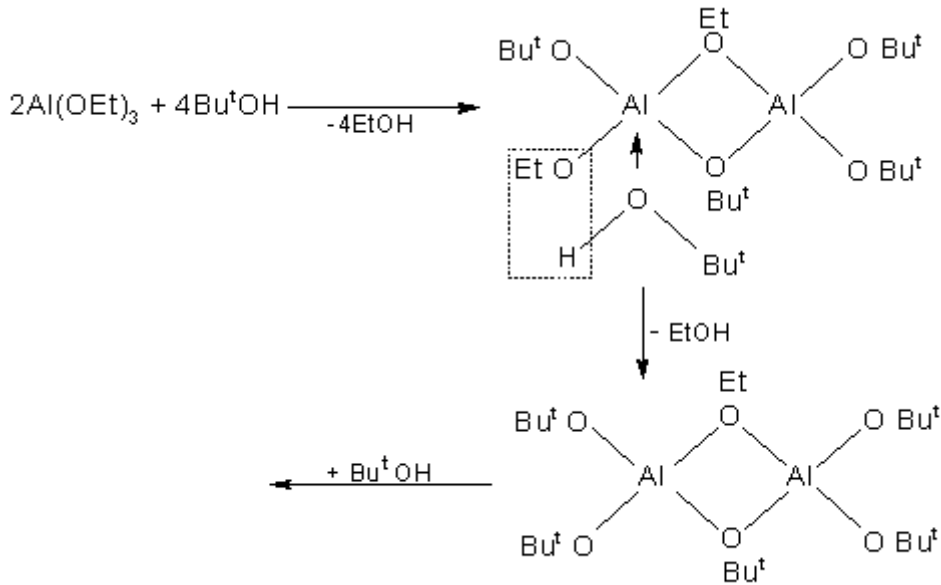


Bununla birlikte eğer kullanılan daha düşük alkoksit etoksit ya da izopropoksit ise, ve reaksiyon serbest kalan alkol ile, daha düşük sıcaklıkta kaynayan, azeotrop oluşturan benzen gibi inert bir çözügen içerisinde tamamlanıyor ise, reaksiyon genellikle istenilen stokiyometrik oranda karışık alkoksit ürünleri ile sonuçlanır.

Alkoliz reaksiyonları SN_2 mekanizması :



Bu tür reaksiyonlar sterik faktörlere karşı dirençsizdir. Alkoksi gruplarının yer değiştirme kolaylığı, $\text{MeO} > \text{EtO} > \text{Pr}^i > \text{Bu}^t\text{O}$ sırasına göre azalır. Örneğin; alüminyum etoksitin sekonder bütanol ile yer değiştirmesi n-bütanol ile olana göre daha yavaş olmasına rağmen reaksiyon tamamlanır. Bununla beraber $\text{Al}(\text{OEt})_3$ 'ün tersiyer bütanol ile reaksiyonu her bir alüminyum atomu için iki etoksi grubunun yer değiştirmesinden sonra reaksiyon son derece yavaştır (Mehrotra 1988).



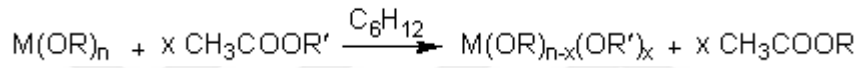
Alkoliz tepkimeleri çok yavaş yürüyebilmektedir. Bu durumlarda katalizör kullanılarak hız arttırılabilir. Alkoliz reaksiyonlarını hızlandırmak için asitler ve bazlar kullanılan başlıca katalizörlerdir.

Birçok metal alkoksitin hazırlanması için alkoliz reaksiyonlarından faydalanılır (Mehrotra 1988).

1.1.1.6. Metal alkoksitlerin transesterifikasyon tepkimeleri ile sentezi

Sterik etki nedeniyle bazı metallerin tersiyer alkoksitlerini sentezlemek zordur. Alüminyum alkoksitlerin hazırlanması için, başlangıçta Baker bu yöntemi geliştirmiştir (Mehrotra 1988).

Bir metal alkoksitin, organik bir esterle reaksiyonundan transesterifikasyon meydana gelir. C_6H_{12} ile uçucu ürün azeotropik olarak fraksiyonlanır.



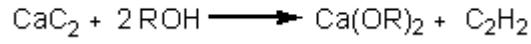
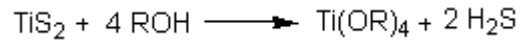
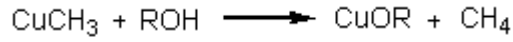
Transesterifikasyon tepkimeleri alkoliz tepkimelerine göre aşağıda belirtilen avantajlara sahiptir:

- Esterlerin kaynama noktaları arasındaki fark alkollerinkine göre daha büyüktür. Bu ise fraksiyonlama işleminin kolay gerçekleştirilmesini sağlar.
- Alkoliz yöntemine göre sterik engellemelere karşı daha az duyarlıdır. Böylece tersiyer alkoksitler kolaylıkla sentezlenmektedir.
- İstenen stokiometrik oranlarda tepkenler kullanılmasıyla karışık metal alkoksitler sentezlenebilmektedir.

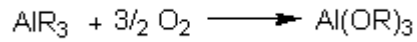
1.1.1.7. Metal alkoksit sentezlemek için diğer metotlar

Metal alkoksitleri sentezlemek için diğer metotlar şu şekilde sıralanabilir (Kroschwitz ve Howe-Grant 1992):

a) Organometalik bileşikler, sülfidler ve karbidlerin alkolizden;

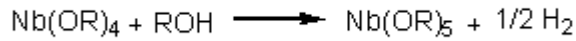
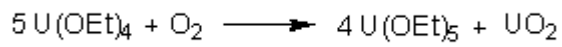
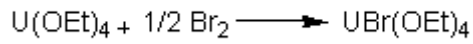


b) Organometalik bileşiklerin oksidasyonundan;

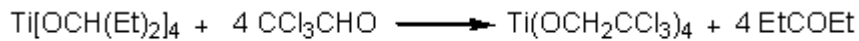


Bu reaksiyon, alüminyum alkoksitin hidrolizi vasıtasıyla uzun zincirli alkollerin üretimi için önemlidir.

c) Metal alkoksitlerin oksidasyonundan;



d) Meerwein-Ponndorf reaksiyonlarından



sentezlenebilir.

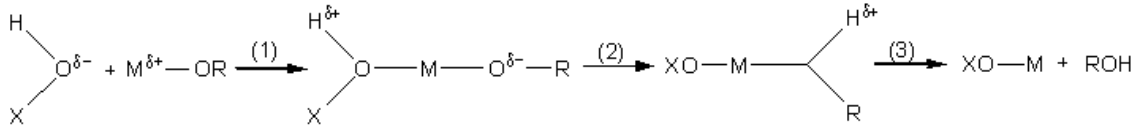
1.1.2. Metal alkoksitlerin reaksiyonları

1.1.2.1. Metal alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları

Metal alkoksitlerin en önemli özelliklerinden biri de, M-O-C bağının yüksek polariteye sahip olması nedeniyle, hidroksil gruplarına karşı olan kolay reaktiviteleridir.



Burada X: H olursa hidroliz reaksiyonu, X: M (metal) olursa kondenzasyon reaksiyonu ve X: L gibi bir organik veya inorganik ligand olursa kompleksleşme reaksiyonu gerçekleşir. Bu reaksiyonlar SN₂ mekanizması üzerinden yürür (Livage ve Sanchez 1992).



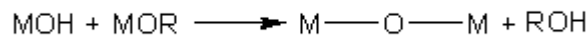
1) Pozitif yüklü metal atomuna M^{δ+}, negatif yüklü HO^{δ-} 'nin nükleofilik katılması. Bu ilk basamak, geçiş durumunda metal atomunun koordinasyon sayısında artışa neden olur.

2) Geçiş durumu içerisinde, negatif yüklü OR grubuna doğru pozitif yüklü proton transferi.

3) Pozitif yüklü protonlanmış alkoksit ligandından ROH'ın ayrılması

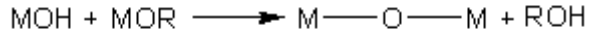
Bu reaksiyonların sonucunda, OR grubu bir OX grubu ile yer değiştirir. O halde, metal alkoksitin hidroliz ve kondenzasyona karşı kimyasal reaktivitesi metal atomunun pozitif yüküne “δm” ve bunun koordinasyon sayısını arttırma yeteneğine “N” bağlıdır. Periyodik tabloda yukarıdan aşağıya doğru inildiğinde zaman zaman metal atomunun elektronegativitesi azalır, büyüklükleri artar ve metallerin karşılığı olan alkoksitlerin kimyasal reaktivitesi artar. Ayrıca ayrılan molekülün nükleofilik karakteri arttıkça da hidroliz ve kondenzasyona karşı kimyasal reaktivite artar. Katalizör kullanarak hidroliz ve kondenzasyon hızı arttırılabilir (Livage ve Sanchez 1992).

Hidroliz tepkimesi sonucu metal hidroksit ve alkol oluşur (Sanchez ve Livage 1990).

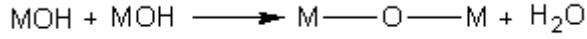


Hidroliz sonucu meydana gelen metal hidroksitler kondenzasyon tepkimeleri verirler. Deney şartlarına göre üç farklı şekilde kondenzasyon gerçekleşir.

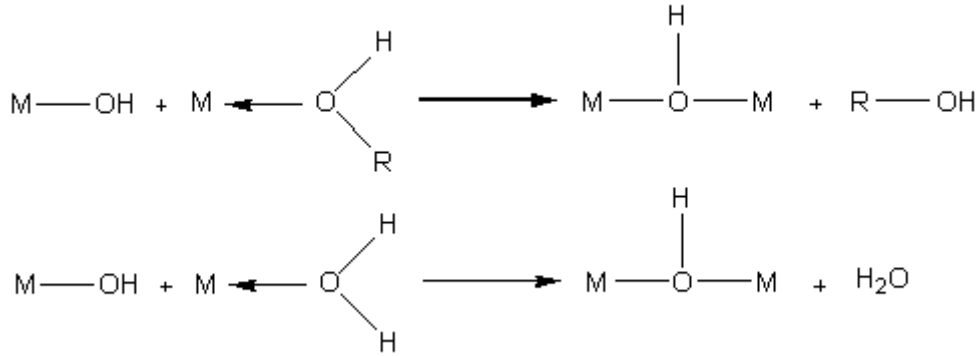
1. Alkoksilasyon: Alkoksilasyonda alkol eliminasyonu ile iki metal arasında oksijen köprüsü oluşur.



2. Oksolasyon: Alkoksilasyonun izlediği mekanizma üzerinden gerçekleşir. Fakat burada ayrılan molekül sudur.



3. Olayon: Olayonda metal atomunun koordinasyon küresi dolu olmadığında gerçekleşir. İki metal atomu arasında hidroksil köprüleri oluşur. Ortamdaki alkolün veya suyun derişimine bağlı olarak bu işlem iki şekilde gerçekleşir (Livage vd 1989, Yoldaş 1993, Wen ve Wilices 1996).



Çoğu metal alkoksitler hidroliz ve kondenzasyona karşı oldukça reaktiftir. Bunlar; hızlı çökelmelerinden kaçınmak için stabilize edilmelidirler. Kompleks yapıcı reaktifler eklenerek bu reaksiyonların kimyasal kontrolü gerçekleştirilebilmektedir, bu kompleks yapıcı reaktifler moleküler düzeyde yeni farklı yapı, reaktiviteli ve fonksiyonlu, moleküler türler vermek üzere metal alkoksitlerle reaksiyona girer. Kimyasal modifikasyon, genellikle karboksilik asitler veya β -diketonlar gibi hidroksillenmiş nükleofilik ligandlarla gerçekleştirilir (Livage ve Sanchez 1992).

1.1.2.2. Metal alkoksitlerin organik asitlerle tepkimeleri

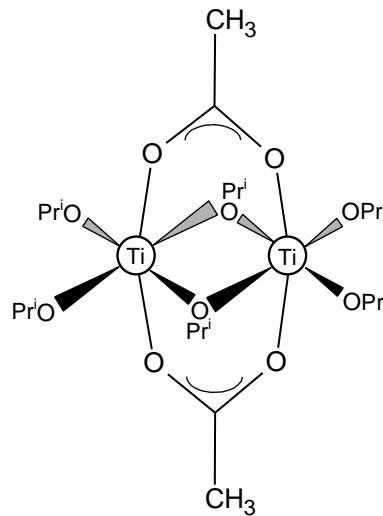
Metal alkoksitler organik asitlerle modifiye edilerek hidroliz reaksiyonları kontrol edilebilir.



Oluşan kompleksin hidrolizi sırasında, ligand metal bağı hidrolize uğramadan kalmaktadır. Tercihen daha az elektronegatif alkoksi grupları hidroliz olur (Schubert vd 1992). Örnek olarak asetik asiti verebiliriz. Asetik asit $Ti(OR)_4$ ya da $Zr(OR)_4$ için çökmeyi önler ve jel oluşma zamanını arttırır. Asetat grupları, OAc^- , kompleksleştirici nükleofil olarak davranır ve titanyum alkoksitle reaksiyona girer (Livage ve Sanchez 1992).



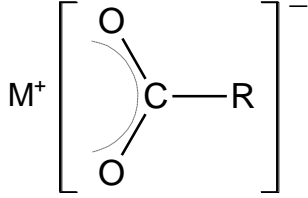
Bu reaksiyonda asetate grupları iki dişli köprü ligandları olarak davranır ve titanyumun koordinasyon sayısı 4'den 6'a artar ve oligometrik türler $[Ti(OPr^i)_3(OAc)]_n$ ($n = 2$ veya 3) oluşur.



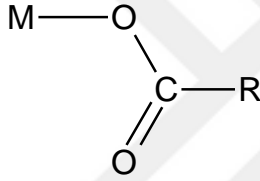
Şekil 1.2. $Ti(OPr^i)_3(OAc)$ 'ın yapısı

Karboksilat ligandının metale dört farklı şekilde bağlanma olasılığı vardır (Mehrotra ve Bohra 1983, Mehrotra 1989c):

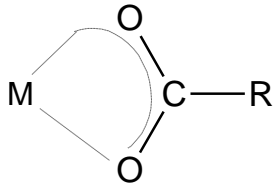
1. İyonik bağ ile



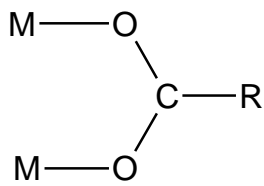
2. Tek dişli olarak



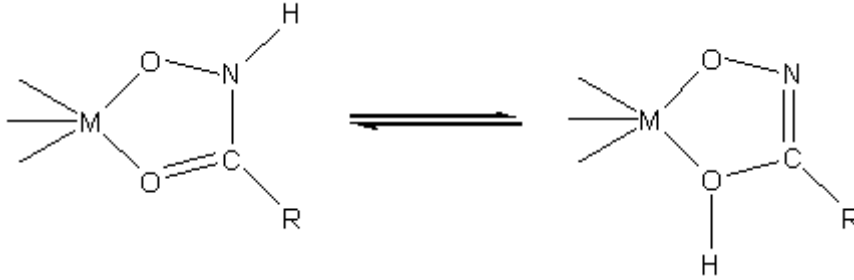
3. Çift dişli kelat olarak



4. Çift dişli köprü olarak



Hidroksamik asitler (RCONHOH) metal alkoksitlerin modifikasyonunda kullanılmıştır. (Lorenz ve arkadaşları (1997)) Hidroksamik asitler karboksilik asit esterlerinin hidroksil aminle (H₂NOH) reaksiyonundan hazırlanmıştır. Hidroksamatlar oldukça kuvvetli kelat ligantlardır. Nedeni ; hidroksamatların termodinamik olarak çok kararlı beş halkalı metallasiklik yapı oluşturmalarındır.

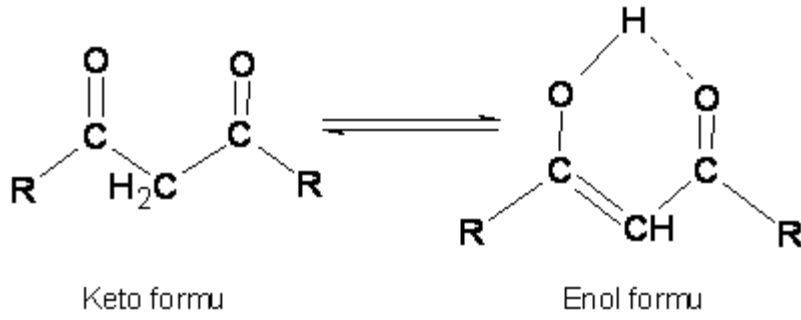


şekil 1.3.Hidroksamat ligandlarının koordinasyonu

1.1.2.3. Metal alkoksitlerin β -diketonlarla tepkimeleri

Al, Zr ve Ti alkoksitler gibi havanın nemi ile bile kolaylıkla çökelti verebilen, çok aktif, metal alkoksitlerin bu reaktiviteleri (Babonneau vd 1990, Tadanaga vd 1994) β -diketon veya ketoesterler gibi kelat yapan maddelerle alkoksit kısımları modifiye edilerek kontrol altına alınabilir ve (Coury-Bonhomme vd 1994) hidroliz-kondenzasyon reaksiyonlarının hızı yavaşlatılabilir (Tohge 1994). Sonuçta parçacığın büyüklüğü daha kolay kontrol edilebilir (Léaustic vd 1989).

β -diketonlar keto-enol tautomerisine sahiptir, keto-enol formu dengesi karbonil karbonlarına bağılı gruplara göre değışmektedir. Bağılı grupların elektronegativitesi arttıkça enol formunun miktarı artmaktadır (Mehrotra vd 1978, Hoebbel vd 1997).

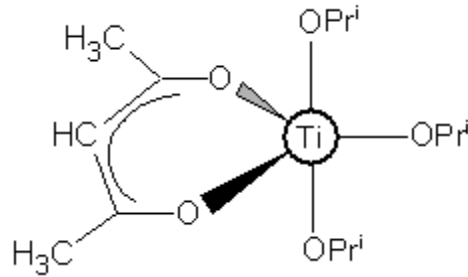
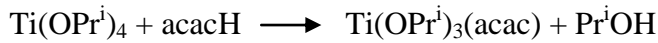


Şekil 1.4. β -keto bileşiklerinin keto-enol tautomerisi

β -diketon bileşikleri enol formunda hidroksil grubu içermektedir. Bu hidroksil grubu nedeniyle β -diketo bileşikleri metal alkoksitlerle tepkimeye girerler (Hoebbel vd 1997).



Metal alkoksitlerle, β -diketonlar arasındaki reaksiyona titanyum izopropoksit'in ($Ti(OPr^i)_4$) asetilaseton ile reaksiyonu örnek olarak verebilir. Asetilaseton'un enol formu hidroksil grubu içerir ve bu bir kelat ligand olarak titanyum izopropoksit ile reaksiyona girer $acacH/Ti = 1$ stokiyometrik oranı için nükleofilik substitüsyon monomerlere yol açar (Livage ve Sanchez 1992).

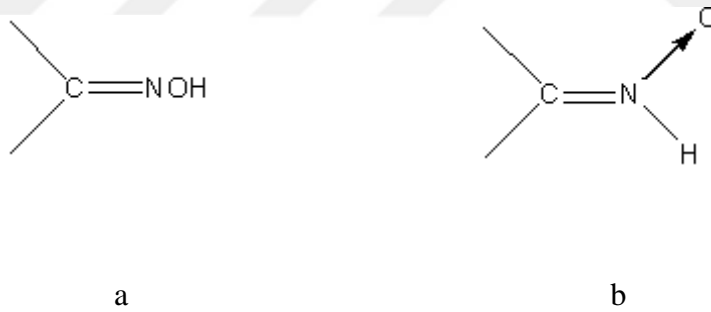


Şekil 1.5. $Ti(OPr^i)_3(acac)$ 'ın yapısı

1.2. Oksimler

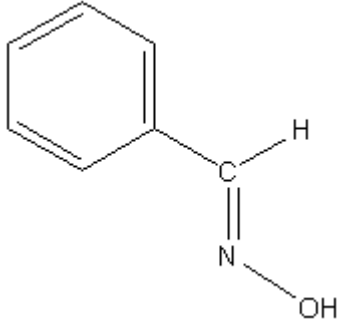
Koordinasyon kimyasında $-C=N-OH$ grubu taşıyan maddelere Mayer tarafından oksi-imin kelimelerinin kısaltılmasıyla oluşan " oksim " adı verilmiştir. Oksimler koordinasyon kimyasında ligant olarak kullanılırlar. Oksimler genel olarak türetilen aldehit ve ketonun isminin sonuna -oksim eki getirilerek isimlendirilir. Örnek olarak asetaldoksim ($CH_3-CH=N-OH$) ve benzofenonoksim, $(C_6H_5)_2C=NOH$ verilebilir. Oksimler sık sık nitrozo bileşiklerinin izomerizasyonundan meydana geldikleri için oksimlerin isimlendirilmelerinde isonitrozo ön eki kullanıldığı gibi ana grup aldehit ve keton olmak kaydıyla hidroksiimino eki ile de isimlendirilebilmektedir. Örnek olarak 2-hidroksiiminopropiyonik asit, $CH_3C(=NOH)COOH$ verilebilir. (Smith 1966).

Oksim gruplarının yapısı hakkındaki tartışmalar 1952 sonuna kadar sürmüştür. Şekil 1.6.a ve şekil 1.6.b arasından hangisini tercih edeceği, dimetilglioksim üzerine yapılan nötron difraksiyonu çalışmaları sonucunda bileşikte O-H bağlarının ($1,02 \pm 0,04 \text{ \AA}$) sonucunda tespit edilmiş ve oksim gruplarının şekil 1.6.a'deki gibi olacağı sonucuna varılmıştır (Chakravorty 1974).

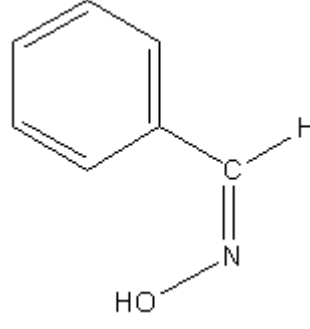


Şekil 1.6. Oksim grubunun yapı olasılıkları

Oksimler ve türevlerinin geometrik özellikleri izomerleri syn ve anti ön ekleriyle belirtilmektedir (Smith 1966). Syn- ön eki oksim grubunun çift bağı etrafındaki H ve OH ile aynı tarafta, anti- ön eki ise zıt tarafta olması halinde kullanılır.



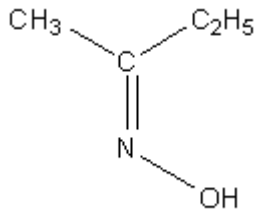
sin-benzaldoksim (e.n. 35 °C)



anti-benzaldoksimin (e.n. 132 °C)

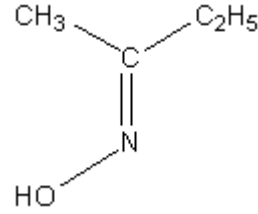
Şekil 1.7. sin-benzaldoksim ve anti-benzaldoksimin kimyasal yapısı

Asimetrik ketonlardan meydana gelen oksimlerde ise grupların ayırt edilmesi gerekir. Referans alınan gruba göre isimlendirme değişebilir. Örneğin etil metil ketoksimi iki şekilde isimlendirebiliriz (Moller 1966).



sin-etil metil ketoksim

anti-metil etil ketoksim

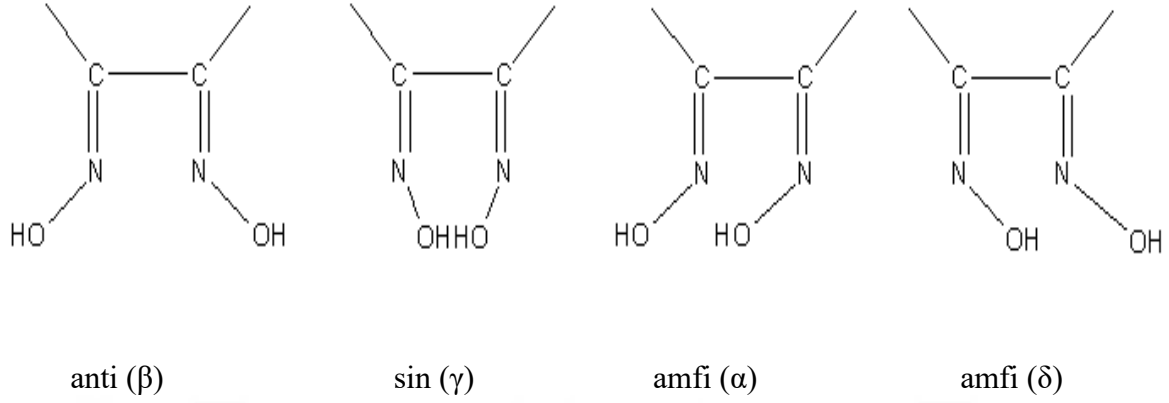


sin-metil etil ketoksim

anti- etil metil ketoksim

Şekil 1.8. Asimetrik ketonların isimlendirilmesi

Eğer ketoksim simetrik ise sin ve anti izomerleri söz konusu değildir. vic-Dioksimlerde –OH gruplarının birbirlerine olan pozisyonuna göre dört izomerik yapı söz konusudur (Nesmeyanov 1976).



Şekil 1.9. vic-dioksimlerin izomerik yapıları

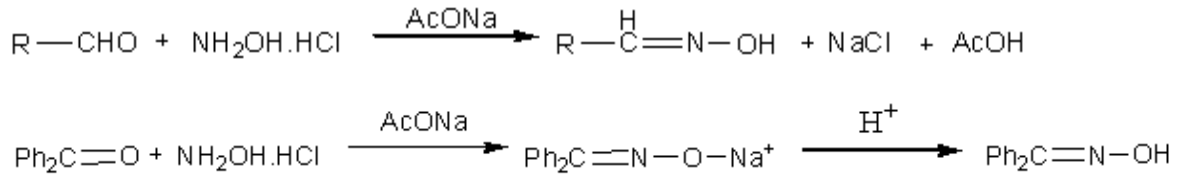
Theilacker ve Meisenheimer tarafından ilk kez 1921 yılında geometrik izomere sahip oksimlerin yapıları açıklığa kavuşturulmuştur. Oksim konfigürasyonları spektroskopik yöntemlerle kesin olarak aydınlatılmış ve birbirlerine dönüşüm reaksiyonları geniş ölçüde incelenmiştir (Smith 1966).

Genellikle anti yapısındaki dioksimler, anfi yapısındaki dioksimlere nazaran daha düşük enerjili yani kararlıdır. Bu nedenle genellikle dioksimlerin anti formunun erime noktası, amfi ve sin formlarının erime noktalarından daha yüksektir. Organik gruplarda ve koordinasyon bileşiklerinde oksim grubu sayısına göre mono, di, tri, tetra oksimler söz konusu olabilir. Koordinasyon bileşiklerinde ligand olarak monoksim ve vic-dioksimler incelenmektedir. Rus kimyager Chugaev tarafından 1905 yılında nikel (II) tuzları ve dimetilglioksim arasındaki reaksiyonun bulunması oksimler ve geçiş metal kimyası alanındaki ilk olaydır. Daha sonrasında kompleks oluşumuna katılabilen metallerin ve vic-dioksimlerin sayısı hızlı bir şekilde arttırılmıştır (Chakravorty 1974).

1.2.1. Oksimlerin elde edilif yöntemleri

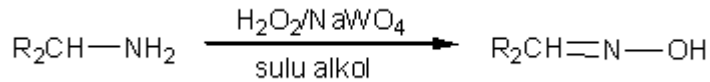
1.2.1.1. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonu

Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonu oksimler için en basit sentez yöntemidir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığına kadar ve optimum pH'larda gerçekleştirilir.



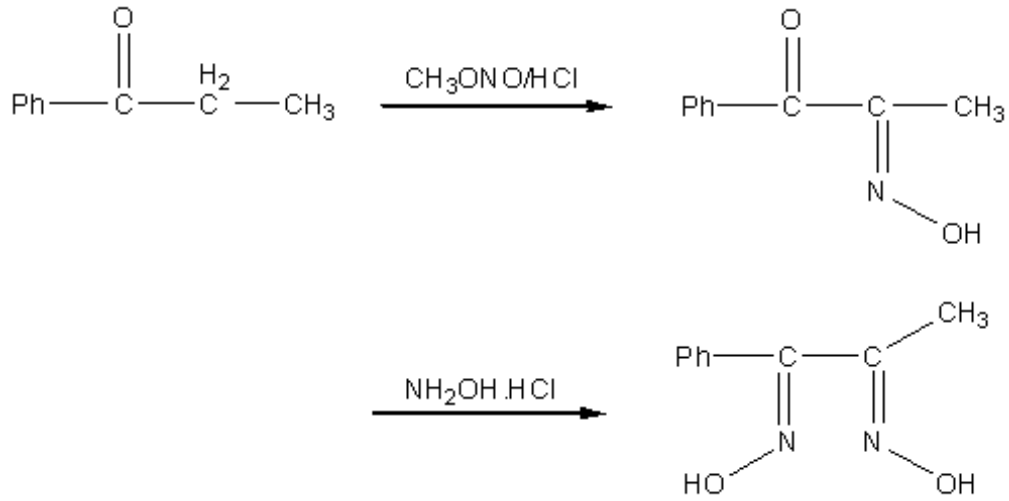
1.2.1.2. Primer aminlerin yükseltgenmesi

Primer aminler, sodyum tungstat varlığında hidrojen peroksit ile yükseltgendiğinde oksimleri verir (Smith 1966).



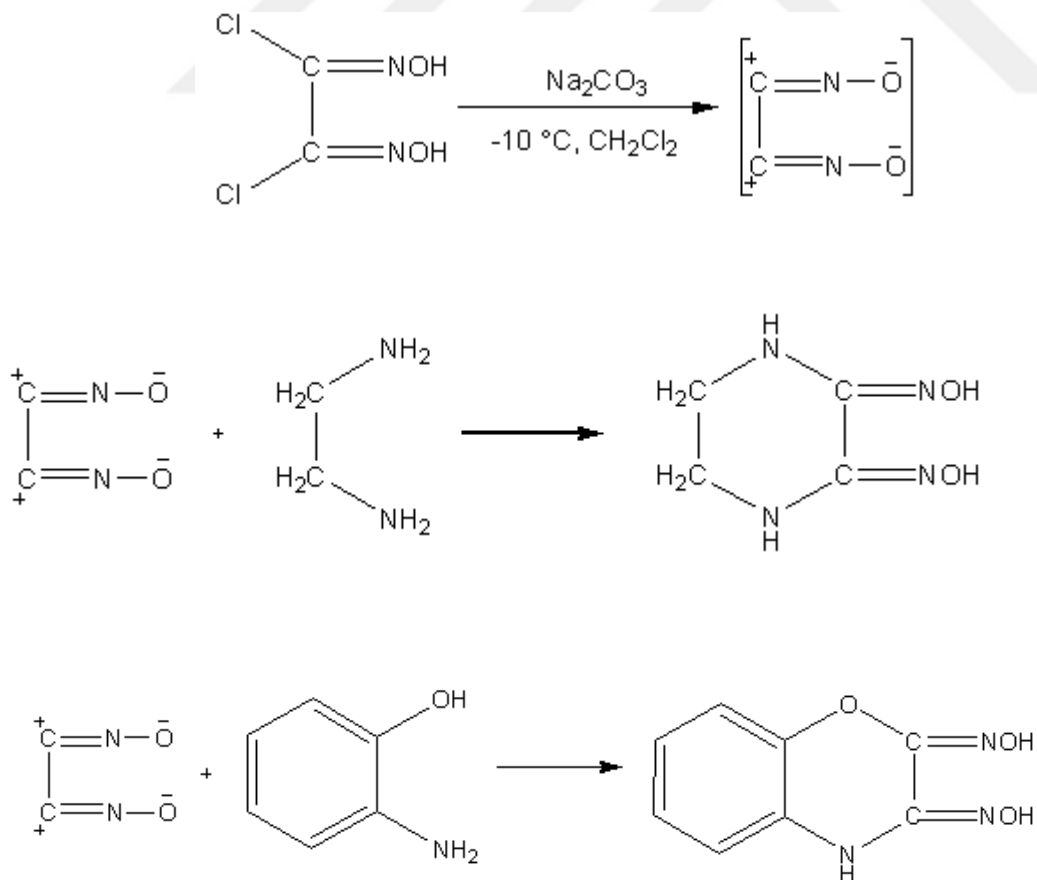
1.2.1.3. Nitrosolama metodu

α -Ketoksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur. Aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanır. Metot daha ileriye götürülerek dioksimler de elde edilir (Thompson ve Busch, 1963, Burakavich 19)



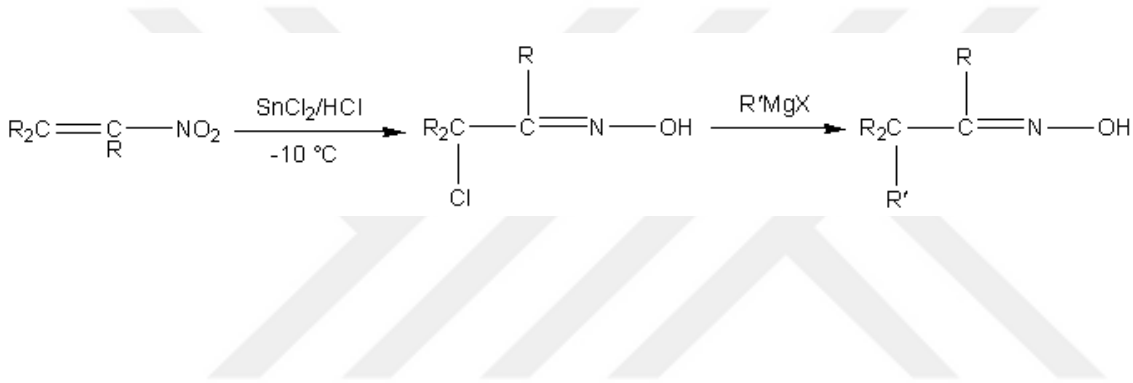
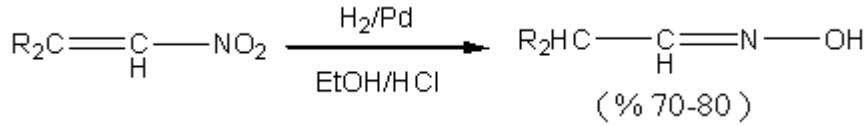
1.2.1.4. Disiyan-di-N-oksit katılmasıyla

Dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanılan fakat dikkat isteyen bir yoldur. Grundman vd (1965) bazik ortamda anti-dikloroglioksimden çıkarak disiyan-di-N-oksiti elde etmişlerdir. Bunun mono ve diaminlerle reaksiyonundan değişik sübstitüye amidoksimler elde edilir.



1.2.1.5. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi

Bu reaksiyonda indirgen madde olarak kalay klorür, Pd/C, sodyum ve çinko kullanılabilir (Smith 1966).

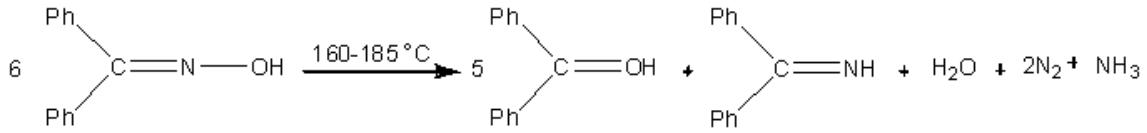


Oksimler ayrıca ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan , olefinlere NOCl katılmasıyla, fumarik asit ile Friedel-Crafts tipi reaksiyonlardan elde edilebilirler. (Oğuz Yunus SARIBIYIK 2008)

1.2.2. Oksimlerin reaksiyonları

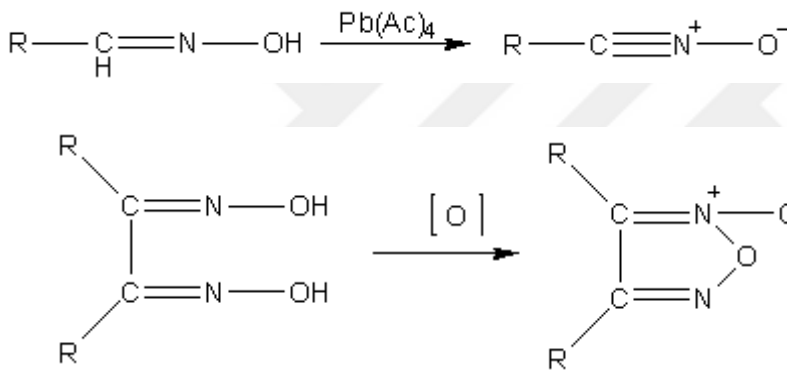
1.2.2.1. Isı ve ışık etkisi

Oksimler oldukça kararlı maddeler olmalarına rağmen, uzun süre ışık ve hava oksijenine maruz kaldıklarında bozunmalar olur ve genellikle karbonil bileşiği ile bazı azotlu inorganik maddeler oluşur. Örneğin; benzofenoksim ısı etkisiyle bozduğunda azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır (Smith, 1966).



1.2.2.2. Oksimlerin yükseltgenmesi

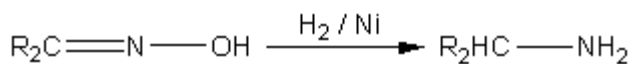
Aldoksimlerde, C-H bağının yükseltgenme kararsızlığı bulunmaktadır bundan dolayı, değişik ürünler oluşur. Aldoksimler -78°C oksitlendiğinde nitril oksitleri verirler. (Chakravorty, 1974).



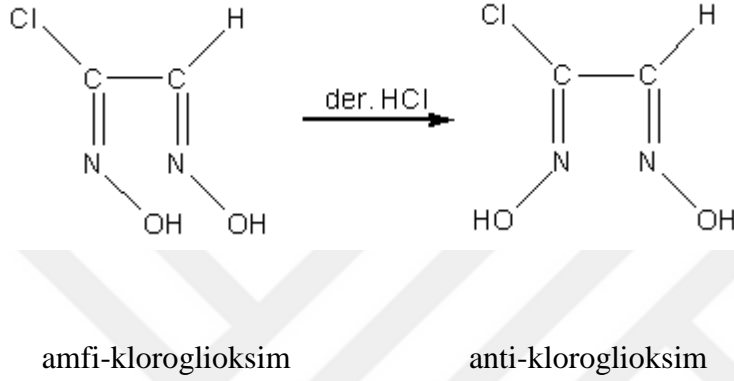
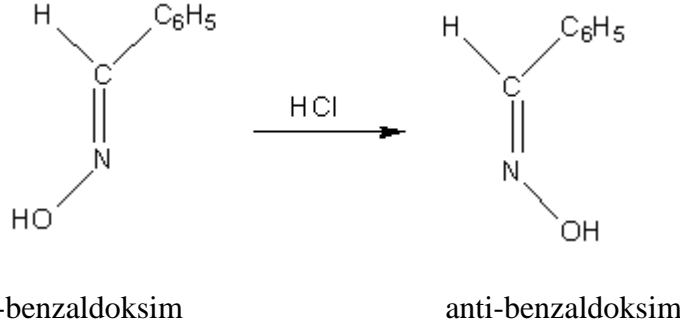
1.2.2.3. Oksimlerin indirgenmesi

Oksimler katalizörler ile indirgenme reaktifleri ile indirgenebilirler. (kalay klorür ve kuru HCl, Raney Ni, Pd ve Pt katalizörlüğünde H_2 ve LiAlH_4 gibi indirgeme reaktifleri ile) İndirgeme, genellikle imin basamağından geçerek aminleri verir. Kullanılan indirgeme reaktifinin özelliğine bağlı olarak, $-\text{N}-\text{OH}$, $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ gruplarını içeren bileşikler elde etmek mümkündür. Dialkilmonoksim H_2 / Ni ile aşağıdaki reaksiyona göre indirgenir (Smith 1966).

1.2.2.4. Asitlerin etkisi



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



1.2.2.5. Grignard Reaktifleri ile Reaksiyonu

Grignard bileşikleriyle reaksiyona giren oksimler aziridin magnezyum bileşiklerini oluştururlar (Oğuz Yunus SARIBIYIK 2008)

1.2.2.6. Fosfin Bileşikleriyle Reaksiyonu

Oksimlerin indirgenmesi daha zor ve sert şartlar altında gerçekleşmektedir ama uygun indirgeme ajanları varlığında (trifenil fosfin fenil disülfid) reaksiyon gerçekleşerek imin oluşmaktadır (Oğuz Yunus SARIBIYIK 2008)

1.2.2.7. Açılme Reaktifleri ile Reaksiyonu

Açılme reaktifleri oksimlerle reaksiyona girerek mono açıl türevleri elde edilmektedir. Mono açıl türevleri genellikle kolay elde edilebilen maddelerdir. Ancak açılleyiciler kuvvetli asit karakteri taşıdıklarında bu reaksiyonun daha zor olduğu bilinmektedir. Oksimlerin açılmeyle verdiği bileşiklerin tümü o- açıl yapısındadır. Bu yapısının dışında halka kapanmasının gerçekleştiği okzalen oluşum reaksiyonları ve halka kapanması ile sonuçlanan reaksiyonlarda bulunmaktadır (Oğuz Yunus SARIBIYIK 2008)

1.2.2.8. Halojenlenme Reaksiyonu

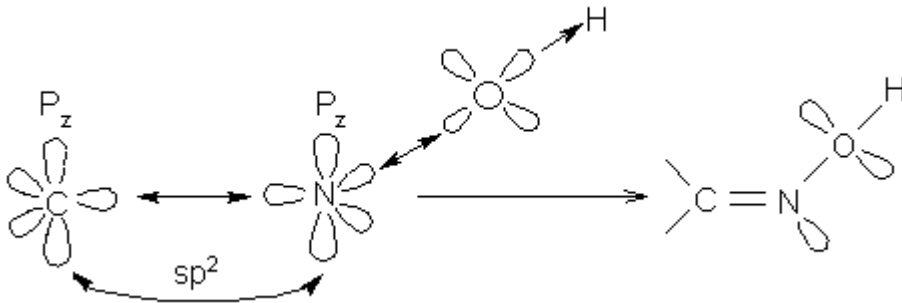
Oksimlerin reaksiyonları genellikle O ve N atomu üzerinden gerçekleşmesine rağmen halojenlenme reaksiyonları oksim karbonu üzerinden gerçekleşmektedir. Bazı siklik yapılarda halojenlenme halkası bir hidrojen üzerinden de gerçekleşebilmektedir (Oğuz Yunus SARIBIYIK 2008)

1.2.2.9. Oksitleme Reaksiyonları

Mono oksimlerin kolayca oksitlenmemesine rağmen α -dioksimler kolayca oksitlenebilmektedirler. α -dioksimlerin oksitlenmesi sonucu furoksanlar elde edilmektedir. Uygun yükseltgeyici ve yükseltgen seçilerek amin içeren organik yapıları imin grubuna veya nitro alkanlara çevrilebilmektedir (Oğuz Yunus SARIBIYIK 2008)

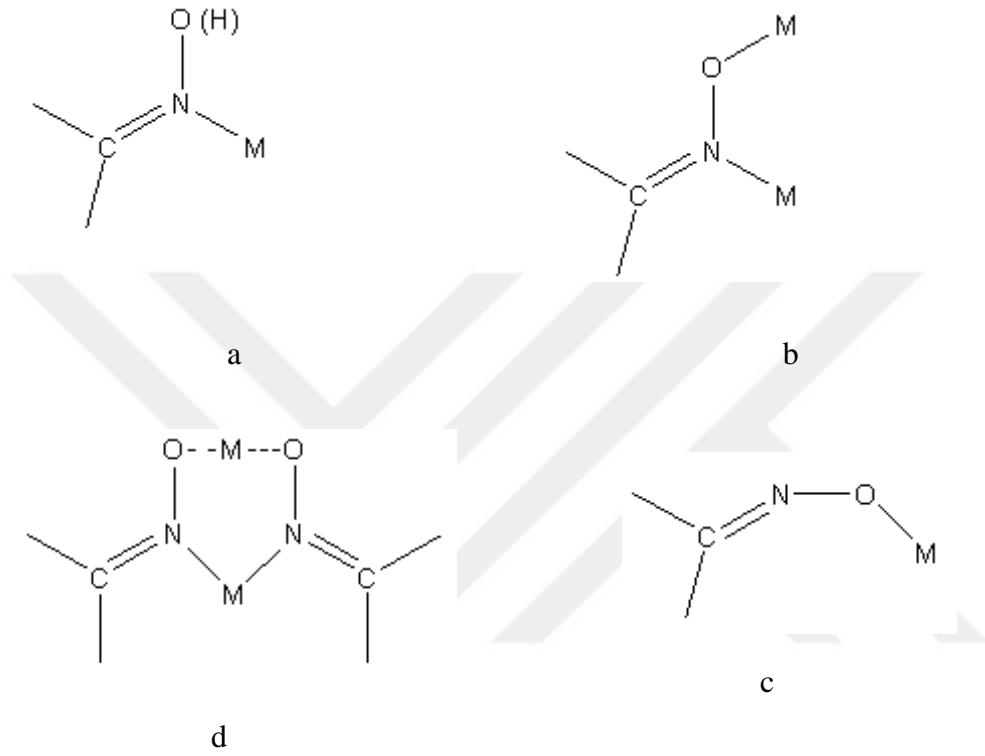
1.2.3. Oksimlerin metallere bağlanma şekilleri

Metallerle kompleks bileşik verebilen organik ligandlar arasında önemli bir yer tutan oksimlerin yapısı şekil 1.10.'da görüldüğü gibi sp^2 hibrit orbitalinde ortaklanmamış bir çift elektrona sahip oksim azotu ve iki tane sp^3 hibrit orbitalinde iki çift ortaklanmamış elektron bulunduran oksijen atomunun donör karakterli (elektron verici) atomlar olduğu görülmektedir. Metallerle bu donör karakterli atomlar koordine kovalent bağ vererek kompleks bileşik oluşumu sağlarlar.



Şekil 1.10.Oksim'in yapısı

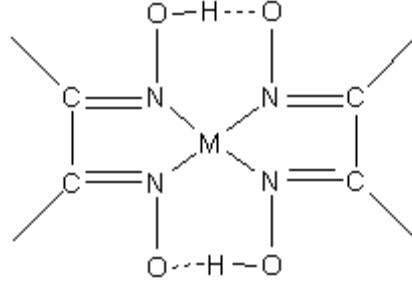
Komplekslerin büyük çoğunluğu azot üzerinden meydana gelir. Metal-oksim komplekslerinde, metal aşağıdaki şekillerde oksime bağlanır (Chakravorty 1974).



Şekil 1.11. Oksimin metale bağlanma şekilleri

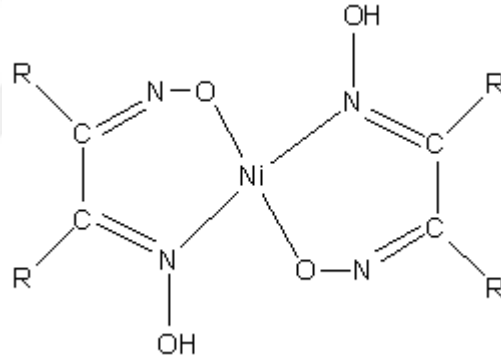
Şekil 1.1.a'da parantez içindeki hidrojen atomu bulunabilir veya bulunmayabilir. Şekil 1.1.c'de konjuge baz olarak ikinci bir oksim grubu bulunuyorken, tekli H atomu OHO köprüsünde paylaşılır. Şekil 1.1.a ve şekil 1.1.c yapıları oldukça yaygındır. Şekil 1.1.b'yi ihtiva eden bazı çok çekirdekli türler de bilinmektedir. Şekil 1.1.d'de oksimat anyonu oksijen üzerinden metale bağlanır. Bu şekle ait sınırlı sayıda kompleks vardır.

Bir çok vic-oksim metal komplekslerinin yapısı X-ışını difraksiyon çalışmaları ile aydınlatılmıştır. Genel olarak bu komplekslerde (şekil 1.12.) metal iyonu ile iki dioksim molekülündeki dört azot atomu aynı düzlemedir.

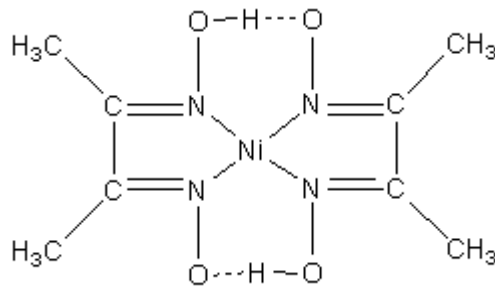


Şekil 1.12. vic-dioksim-metal komplekslerin genel gösterimi

Dioksimlerin metallere koordinasyonu, dioksimin anti- ve amphi- durumunda olmasına bağlı olarak, farklı veya aynı donör atomlar üzerinden gerçekleşebilir. Ligandların anti-formundan sentezlenen Ni(II) kompleksleri kırmızı renkli olup, kare düzlem yapıdadır. amphi-dioksimler ise, Ni(II)'e N ve O atomları üzerinden bağlanırlar ve sarı yeşil renkte kompleksler verirler (Gök 1981, Serin ve Bekaroğlu 1983).

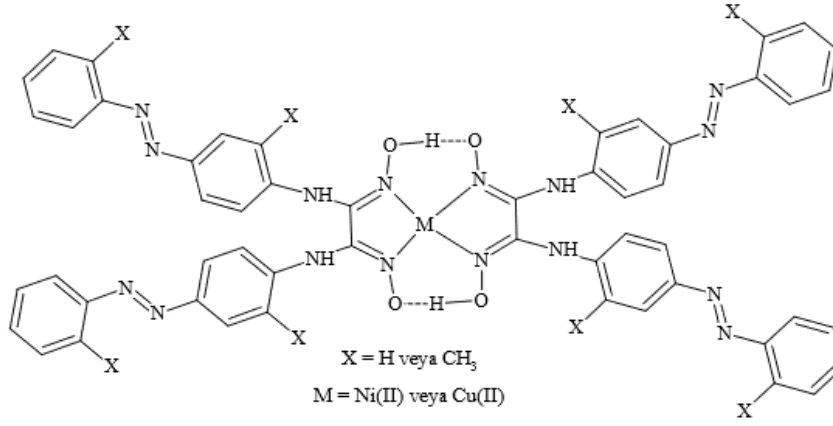


Şekil1.13.Amfi-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri



Şekil 1.14. Anti-dioksimlerin Ni(II) kompleksleri

Büyüktaş ve Serin (1994), 4-aminoazobenzen ve 2,3-dimetil-4-aminoazobenzen'i anti-diklorogliksim ile etkileştirerek elde ettikleri iki yeni vic-dioksim bileşiğini izole ettikten sonra Ni(II) ve Cu(II) ile komplekslerini sentezlemişlerdir.



Şekil1.15.Büyüktaş ve Serin tarafından sentezlenen komplekslerin genel yapısı

1.2.4. Oksimler ve oksim komplekslerinin spektroskopik özellikleri

Oksim ve metal-oksim komplekslerinin yapı tayinlerinde IR spektroskopisi önemli bir yer tutmaktadır. İncelenen kompleks ve ligandlardaki fonksiyonel gruplar (O–H, C=N, N–O, O–H···O) IR spektroskopisiyle kolaylıkla tespit edilebilmektedir (Çelik vd 2003).

Oksimlerde genellikle ;

O–H gerilme titreşimi 3450-3030 cm⁻¹ de,

C=N gerilme titreşimi 1695-1585 cm⁻¹ de,

N–O gerilme titreşimi 1055-870 cm⁻¹ de,

O–H···O eğilme titreşimi 1800-1600 cm⁻¹ de

gözlenmektedir (Chakravorty 1974, Pouchert 1981).

Aynı şekilde metal alkoksitler için M–O ve C–O gerilme titreşimleri kolaylıkla belirlenebilmektedir. Barraclough vd, bazı metal (Al, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) alkoksitlerin IR spektroskopisi üzerine çalışmalar yapmış ve bu metal alkoksitlerin M–O ve C–O gerilme titreşimlerini belirlemiştir. Bu çalışmalar sonucunda, C–O gerilme titreşimlerinin genellikle 1150-900 cm^{-1} bölgesinde ortaya çıktığı ve bandların konumunun alkoksit gruplarının doğasına bağlı olduğunu tespit etmiştir. Ayrıca M–O gerilme titreşimlerinin 500-625 cm^{-1} aralığında olduğunu belirlemiştir (Bradley vd 2001).

vic-Dioksim komplekslerinin IR spektrumlarında, hidrojen köprüsü oluşumu sebebiyle –OH titreşimleri; 2350 cm^{-1} ve 1700 cm^{-1} civarına kaymaktadır (Uçan ve Mirzaoğlu 1990, Koçak ve Bekaroğlu 1985).

Oksimlerin IR spektrumunda C=N grubunun absorpsiyon piki 1695–1585 cm^{-1} civarında gözlenir. C=N bağının gerilim frekansının değişimi de metal–oksim komplekslerinin metal–ligand bağının sağlamlığını yorumlamada önemli bir parametredir. Kompleksin sağlamlığı arttıkça, C=N bağının titreşim frekansı daha büyük dalga numaralarına kayar (Keeney ve Ossea-Asare 1984). Doymuş konjuge olmayan oksimlerde C=N gerilme absorpsiyonu 1685–1650 cm^{-1} civarında görülür. Dimetilglioksim komplekslerinde C=N bağı halkanın bir bölümünü oluşturur. Kompleks oluşumundan sonra C=N bağına ait titreşimde kayma gözlemlenir. Bunun sebebi geri bağlanmanın etkisi ile açıklanır. Metalden liganda doğru elektron akışının kolaylaşabilmesi için metal iyonunun iyonlaşma potansiyelinde azalma olmalıdır. Bundan dolayı geri bağlanma etkisinin artışıyla, merkez metal iyonuna ait bağ yapmamış d elektronlarının şelat halkasında daha fazla konjugasyona girmesi sağlanır. Bu da C=N titreşim frekansının azalmasına neden olur (Keeney ve Ossea-Asare 1984). Oksimlerde çift bağa komşu N–O gerilme absorpsiyonu 1055-870 cm^{-1} civarında şiddetli olarak gözlenir. N–O gerilim frekansı konfigürasyona bağlı olarak önemli ölçüde değişiklik göstermez fakat; oksim grubuna bağlı sübstüentlerin niteliğine göre değişim gösterir. Dimetilglioksim için bu değer 1000 cm^{-1} olarak tespit edilmiştir (Gül ve Bekaroğlu 1982).

NMR spektroskopisi ise, geçiş metallerinin organik ligandlarla, özellikle de kuvvetli hidrojen köprülerine sahip olanlarla oluşturdukları komplekslerin karakterize edilmesinde yaygın olarak kullanılan bir analitik yöntemdir.

1.2.5. Metal alkoksitlerin oksimlerle tepkimeleri

Metallerle kompleks bileşik verebilen organik ligantlar arasında önemli bir yer tutan oksimlerin yapısında, ortaklanmamış bir çift elektrona sahip oksim azotu ve iki çift ortaklanmamış elektron bulunduran oksijen atomu donör karakterli (elektron verici) dir. Metallerle bu donör karakterli atomlar koordine kovalent bağ vererek kompleks bileşik oluşumu sağlarlar. Komplekslerin büyük çoğunluğu azot üzerinden meydana gelir (Chakravorty 1974).

Monooksim ve vic-dioksim üzerine, literatürde çok fazla bilgiye ulaşılabilmektedir. Genel olarak yapılan çalışmalar, yeni monooksim ve vic-dioksim ligantlarının sentezi, daha sonra elde edilen ligantların geçiş metal tuzları ile kompleksleştirilmesi üzerine dayanmaktadır (Serin vd 1992, Bekaroğlu 1996, Hamuryudan vd 2000, Gürol ve Ahsen 2001, Dolaz vd 2001, Kurtoğlu ve Serin 2001,2002, elik vd 2003, Phalguni 2003, Sarıkavaklı ve İrez 2005).

Metal alkoksitlerin monooksim ve dioksim ligantlarıyla olan kompleksleşme reaksiyonları üzerine literatürde çok az bilgiye ulaşılmaktadır. Mehrotra ve arkadaşları, zirkonyum izopropoksit'i metil propil ketoksim, etil metil ketoksim, dietil ketoksim, isopropil metil ketoksim, sikloheksanon oksim ve aseton oksim ile benzen gibi inert bir ozgen ortamında reflaks ederek kompleksleştirmeye çalışmışlardır (Mehrotra vd 1975. Sing vd 1972).

Daha önce, titanyum tetra n-bütoksit ve zirkonyum tetra n-bütoksit'in temel dioksim ve monooksim olan dimetilglioksim, salisilaldoksim ve aseton oksim ile kompleksleşme reaksiyonları incelenmiş ve oluşan komplekslerin yapısı elementel analiz, FT-IR ve ¹H-NMR ile aydınlatılmıştır (Buyuktas ve Aktas 2006).

1.3. Titanyum ve zirkonyum alkoksitler

1.3.1. Titanyum alkoksitler:

Titanyum alkoksitler diğer metallerin alkoksitleriyle ve titanyumun diğer organometalik türevleriyle karşılaştırıldığında en fazla çalışılan sınıftır. Alkoksitler titanyumun diğer türevleriyle kıyaslandığında, en kararlı olanları olarak görüldüğü ve bunların aralarında yaklaşımı en kolay olanı olduğu belirtilmektedir. Demercay (1875) tarafından, $Ti(OEt)_4$ 'ün hazırlanması ilk kez $TiCl_4$ ile $NaOEt$ 'nin reaksiyonuyla bildirilmiştir. Titanyum alkoksitlerine olan ilgi bunların kullanım alanlarının genişlemesiyle orantılı olarak artmaktadır. Titanyum alkoksitlerin kimyasına 1950'lerde ve 1960'larda D.C. Bradley tarafından büyük katkı sağlanmıştır. Bradley homolog serilerdeki fizikokimyasal özelliklerin çeşitliliğindeki genel eğilimlerin izlenmesine izin veren $Ti(OAlk)_4$ türevlerinin tüm homolog serilerini, diğer metal türevlerinden ayırma olanaklarını hazırlamış ve sistematik olarak çalışmıştır. Ayrıca Bradley bu bileşiklerin termokimyasal ve hidrolitik çalışmalarını da yapmıştır. Nesmeyanov, titanyumun alkoksitlerin ve alkoksit halojenürlerinin sentezi üzerine temel çalışmaları yapmışlardır. Andrianov, titanyum ve polimer türevlerinin siloksitlerini çalışmıştır (Turova vd 2002). Son zamanlarda araştırmacılar, kompleks oksit materyallerin elde edilmesiyle bağlantılı olarak bimetallik türevlerin çalışmalarına odaklanmışlardır. ""

$Ti(OR)_4$ hakkındaki yayınlar ve özellikle patentler, 1950-1970'lerde zirve yapmasına rağmen, sürekli olarak artmaktadır. $Ti(OR)_4$ ve türevlerin özellikleri ve sentetik yaklaşımları Suvarov ve Spaskiy tarafından, indirgenmiş yapıları Feld ve Cowe tarafından çalışılmıştır (Turova vd 2002).

Demercay tarafından önerilen sodyum alkoksit ile $TiCl_4$ reaksiyonu $Ti(OAlk)_4$ 'le ana sentetik yöntem olarak uzunca bir süre hizmet etmiştir. Bununla birlikte birçok çalışmada, değişik verimlerde $Ti(OR)_4$ elde edilmiştir (%25-%80). Burada ürün verimini arttırmak için denemeler yapılmıştır. $NaOR$ veya Na metalinin, $TiCl_4$ 'ün ROH ile ön ısıtma işlemi veya alkolle erken temasının önlenmesi, ürünlerin ayrılmasında farklı sıcaklıklar, çözücüler vb. farklı yollar denenmiştir. 20 °C deki $EtOH$ içinde $NaOEt$ çözeltisine $TiCl_4$ 'ü yavaşça ekleyen ve daha sonra bunu 3 saat boyunca 60-65 °C ye ısıtan (orta dereceli bimetallik alkoksit kloridlerini ayrıştırmak için) Andreev ve Nikolsky tarafından ortaya konan teknik en uygun

teknik olmuştur. Bu şartlar su ve alkoksit kloridlerinin ve daha sonra polimerik oksoalkoksitlerin formasyonunun eşlik ettiği $TiCl_4$ 'ün erken alkolizini önlemektedir. Bu yöntem, etoksitten başka alkoksitlerin ($R=Me, Pr^i, Bu^n, Bu^s$) hazırlanmasında kullanılmıştır. Bu tekniğin en dezavantajlı tarafları, sodyum alkoksitlerin kullanılma zorunluluğu ve ayrıca R büyüklüğünün artmasıyla $Ti(OR)_4$ 'ün veriminin düşmesidir. $NaOR^t$ bulunması durumunda ise reaksiyon hiç gerçekleşmemektedir (Turova vd 2002).

Nelles, 1940 yılında $TiCl_4$ 'ün metatezinde $NaOR$ 'nin yerine alkoksitlerin veriminin artmasına ve tüm R gruplarının kullanımına olanak sağlayan amonyanın kullanımını patentlemiştir. Son zamanlarda bu yöntem endüstriyel ve deneysel açıdan $Ti(OR)_4$ elde etmenin en önemli yolu olmuştur. NH_4Cl 'nin çökmesine yardımcı olan benzen, toluen veya CCl_4 , Boyd tarafından çözücü olarak nitelendirilmiştir. Reaktant olarak eklenen $TiCl_4 \cdot 8NH_3$ 'ün en kararlı çözeltisi ROH'ın reflaksı ile ($R=Bu^t, C_5H_{11}^t, C_3H_5$) elde edilmiştir (Turova vd 2002).

$Ti(OR)_4$ homologlarının büyük bir çoğunluğunun eldesinde, alkol yer değiştirme reaksiyonu kullanılmıştır. Burada izopropoksitler reaktant olarak kullanılır. Bu reaksiyonun aynı zamanda birçok $Ti(OR)_n(OR')_{4-n}$ ile sonuçlandığı rapor edilmiştir. Alkoksitleyici ajanlar olarak esterlerin kullanımı da Mehrotra tarafından yayınlanmıştır. Titanyum türevleri sözkonusu olduğunda alkoksitlerin kendileri dışındaki diğer türevlerinin alkolizi geniş kullanım alanına sahip değildir; bununla birlikte bu amaçla $Ti(NMe_2)_4$ kullanıldığı rapor edilmiştir. Fenoksitler, sıklıkla $TiCl_4$ 'ün fenollerle formasyonundan kolaylıkla hazırlanabilmektedirler (Turova vd 2002).

$Ti(OAlk)_4$ ler çoğunlukla renksiz veya açık sarı sıvılardır, kaynama noktaları etoksit ile başlayan, n-,s- ve t-R olarak nitelendirilen serilerde molekül ağırlıkları ile neredeyse doğrusal olarak artar. $Ti(OR^n)_4$ serilerindeki ($R=Et, Pr, Bu$) moleküler kompleksleşme 3'tür. $Ti(OR^s)_4$ serilerinde 1,4-1 arasındadır, diğer tüm $Ti(OR^t)_4$ ler monomeriktir (Turova vd 2002).Yüksek erime noktası olan tek katı $Ti(OR^n)_4$ türevi metoksittir. Alkol değişimi veya $TiCl_4$ 'ün $NaOMe$ ile reaksiyonundan elde edilen polimerik, NH_3 ile reaksiyonundan elde edilen oligomerik olmak üzere iki şekildeki modifikasyonu bilinmektedir. İlki organik

çözücülerde çözünmemektedir, ikincisi toluen ile reflaksında çözünmektedir. 216 °C de erimektedir ve hem gaz fazında hem de çözelti halinde tetrameriktir. $Ti(OEt)_4$ ve $Ti(OMe)(OEt)_3$ 'ün yapısında analog moleküller de bulunmuştur. Aynı zamanda çözeltideki $Ti(OEt)_4$ için moleküler kompleksleşmenin kararlılığı 3'e yakındır. Gözlenmiş olan en yüksek değer 3,21'dir. $Ti(OEt)_4$ 'ün sikloheksan ve CCl_4 çözeltisi içerisinde IR, Raman ve 1H NMR spektrumları ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmış, Russo ve Nelson trimerlerin varlığını doğrulamışlardır.

Teknolojinin farklı alanlarında $Ti(OR)_4$ 'ün kullanımı, birçok makale ve patentle bildirilmiştir. $Ti(OR)_4$ ve bunların türevlerinin ana kullanımının alanları şu şekilde özetlenebilir.

- Farklı reaksiyonlarda katalizör olarak,
- Dayanıklı kaplama maddeleri teknolojisinde,
- Pigmentlere katkı maddesi olarak,
- Selüloz için ajanların bağlanmasında ve modifiye edilmesinde (hidrofobik özellik sağlar)
- Motor yakıtlarının katkı maddesi olarak,
- Kumaş boyamada kaplama ajanları olarak,
- Kozmetik endüstrisinde,
- Polyorganotitanoksan ve siloksititanoksan temelli koruyucu kaplamaların ve yalıtkanların üretiminde,
- TiO_2 ve titanat bazlı inorganik materyal üretiminde (filmler, kaplamalar, pudralar ve seramikler) kullanılır (Turova vd 2002).

1.3.2. Zirkonyum alkoksitler:

Zirkonyum alkoksitlerinin sentezi ilk kez 1929'da Meerwein ve Bersin tarafından yapılmıştır. $ZrCl_4$ 'ün NaOR ile metatezinde $Zr(OR)_4$ 'ün oluşumunun daha yüksek kararlılığa sahip bimetalik kompleksler tarafından engellendiğini bulmuşlardır. Bozunmayı sağlamak için kuru HCl eklemişlerdir. 1950'lerin başlarında Bradley tarafından, bütün temel $Zr(OR)_4$ türevleri hazırlanmıştır. Bu çalışmaların pratik taraflarını, zirkonyum türevlerinin ayrılması ve saflaştırılması çalışmalarını, nükleer reaksiyonların ürünleriyle, mineral ham maddelerin

bileşenleriyle vb. ile ilgili araştırmalarıyla ilişkilendirmişlerdir. Modern elektronikte zirkonatların ve aynı zamanda titanat- zirkonatların kullanımı Caulton tarafından 1990'ların başlarında yapılmış olan, Zr ve toprak alkali metallerinin ve aynı zamanda kurşun, bakır vb. metallerinin bimetalik türevlerinin çalışılmasına da teşvik etmiştir. Ba, Cd, Pb ve Bi 'nin alkoksihalogen zirkonatları üzerine Veith tarafından son zamanlarda yazılmış çalışmada, özgün yapılarıyla trimetalik kompleks öncülleri dikkate değer bir öneme sahiptir (Turova vd 2002).

Aslında Bradley'in zirkonyum alkoksitleri için geliştirdiği yaklaşım tüm yüksek bağlanma gücüne sahip alkoksitlerin başlıca sentez yaklaşımıdır. $ZrCl_4$ 'ün (daha fazla tercih edilen $[PyH]_2ZrCl_6$) amonyak ile metatezi, $Zr(NR_2)_4$ 'ün alkolizi, izopropoksit tarafından başlatılan alkol yer değiştirme reaksiyonları sentez yöntemleridir. $Zr(OR)_4$ 'ün hazırlanması, alkollerde metallerin anodik çözünmesiyle yapıldığında da oldukça verimli olmuştur. Hekzan ekstraksiyonuyla LiCl'den arıtılmış örnekler, hidrokarbonlarda uçucu ve çözünür alkoksit klorürler formunda yaklaşık % 0,5 oranında Cl'u halen içermektedir. Yüksek sıcaklıklarda $M(OPr^i).iPrOH$ 'ın $iPrOH$ de çözülebilirliği hızla artmaktadır ve bundan dolayı yeniden kristallendirmeye Li ve Cl safsızlıkları % 0,1 daha az oranında rahatlıkla azaltılabilir. Süblimleştirme veya destilasyonla bu türevlerin çoğunun saflaştırılmasının imkansızlığından dolayı daha önce yayınlanmış olan literatürdeki verilerin aksine bu sonuç oldukça iyidir (Turova vd 2002).

Literatürde tarif edilen $Zr(OAlk)_4$ çoğu amorf katı veya viskoz sıvılardır. Geleneksel görüşün aksine bunlar özgün bileşikler değildir. Mass spektroskopisi ve 1H -NMR verilerine göre bunların bileşiminde $M_3O(OR)_{10}$, $M_4O(OR)_{14}$ gibi oksokomplekslerin büyük miktarlarını $M(OR)_4$ ile birlikte bulunur. Aynı durum IR ve x-ray verilerine göre bozunmadan çözünen tozların kalıntı miktarlarını içeren ortalama $M(OR)_4$ bileşimini içeren $M(OR)_4.ROH$ ($R=Pr^i$, Bu^i) ,çözünmeyen ürünleri ile ilgilidir. Birçok yazar tarafından bildirilen benzer çözeltilerinde bulunan $M(OR)_4$ 'ün moleküler kompleksleşmesi kütle spektrumları verilerine göre kararlı yapıda olması özellikle ilgi çekicidir. Tri- ve tetra nükleer okso komplekslerin varlığına karşılık gelen türevlerin çoğu için, ortalama moleküler kompleksleşme düzeyi 3,1-3,6 arasında bulunmuştur (Turova vd 2002).

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

2.1.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

Metal alkoksitler: Zirkonyum tetra n-bütoksit [$Zr(OBu^n)_4$], titanyum tetra n-bütoksit [$Ti(OBu^n)_4$], ligantlar ile kompleksleştirmede kullanılmıştır. SIGMA-ALDRICH firmasından temin edilmiş ve başka bir saflaştırmaya gerek duyulmadan kullanılmıştır.

Oksimler: Benzildioksim (difenilglioksim), α -benzoinoksim ve syn-2-piridinaldoksime kompleksleştirici ligant olarak kullanılmıştır. α -benzoinoksim MERCK, syn-2-piridinaldoksime SIGMA-ALDRICH, Benzildioksim ALFA-AESAR firmasından temin edilmiş ve başka bir saflaştırmaya gerek duyulmadan kullanılmıştır.

Çözücüler: Bütanol, DMSO- d_6 , Etanol, aseton, saf su, THF (tetrahidrofuran), kloroform, DMF dir. Bütanol, DMSO- d_6 , DMF ve kloroform; CARLO ERBA firmasından, Etanol; INDOSAW, aseton; SIGMA-ALDRICH, THF; RIEDEL-DE HAEN firmasından satın alınmıştır.

Diğer kimyasallar: Sentezlenen komplekslerin FT-IR spektrumlarını almak için pellet hazırlama işleminde KBr kullanılmıştır. N_2 gazı inert atmosfer altında çalışmak için kullanılmıştır.

2.1.2. Deneyde kullanılan cihazlar

1H -NMR spektrometresi (BRUKER BIOSPIN marka AVANCE III 400MHz model), FT-IR spektrometresi (BRUKER TENSOR 27) elementel analiz cihazı (COSTECH, modeli ECS 4010), Erime noktası tayin cihazı (STUVART SMP3), manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı (SHİN SAENG), etüv (ECOCELL).

2.2. Metot

2.2.1. Metal alkoksitlerin oksim ligandlarıyla kompleksleştirilmesi

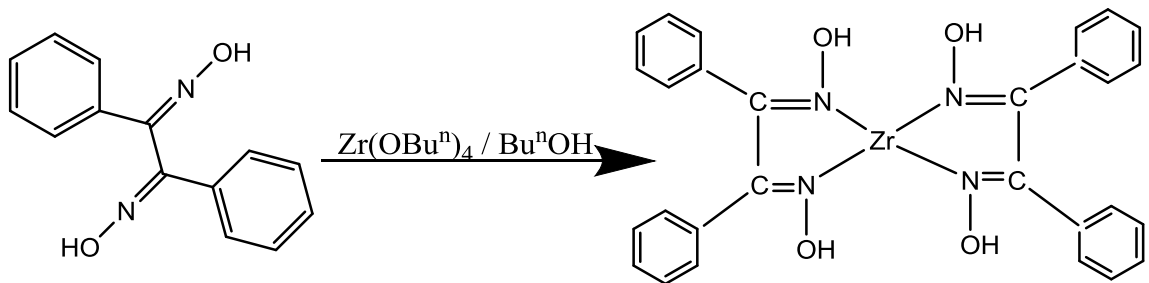
2.2.1.1. Zr(OBuⁿ)₄ ile benzildioksimin kompleksleştirilmesi

0,002 mol (0,48 g) benzildioksim, reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine 30,0 mL n-bütanol eklendi. Reaksiyon karışımı 45°-50° sıcaklıkta 2 saat karıştırıldı. Benzildioksim kısmen çözündü. Daha sonra reaksiyon karışımına sürekli azot gazı geçirilerek 0.001 mol (0.365mL) Zr (OBuⁿ)₄ eklendi. Renk açık sarıdan koyu sarı renge döndü. Kısmen çözünme gözlenen reaksiyon karışımı 1 saat daha karıştırıldı. Renkte biraz daha koyulaşma gözlendi. Bir saatin sonunda karışım süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan açık sarı renkli kısım kurumaya bırakıldı.

Beherdeki sarı renkli süzüntü beklemeye bırakıldı. Beklemeye bırakılan beherdeki çözgen tamamen buharlaştıktan sonra elde edilen kompleks ve süzgeç kağıdında kalan kalıntının erime noktaları ölçüldü. Ölçüm sonucu:

	Erime noktası	Renk
süzgeç kağıdındaki katı	340-341°C	açık sarı
beherdeki çökelti	340°C	sarı

Süzgeç kağıdındaki katının ve beherdeki çökeltinin ¹H-NMR ve FT-IR spektrumları alındı ve elementel analizleri yapıldı.



Şekil 2.1. Zr(OBuⁿ)₄ ile benzildioksimin kompleksleşme reaksiyonu

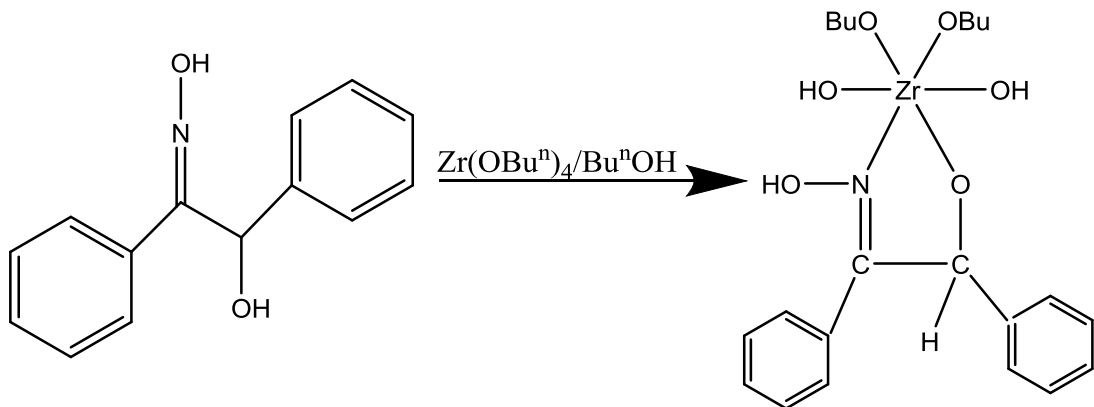
2.2.1.2. Zr(OBuⁿ)₄ ile α -benzoinoksim' in kompleksleştirilmesi

0.002 mol (0.454 g) α -benzoinoksim reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine 30,0 mL n-bütanol ilave edildi. 35°-40°C sıcaklıkta karıştırıldı. Kısmen çözünme oldu.

Daha sonra reaksiyon balonundan sürekli azot gazı geçirilerek üzerine 0.001mol (0.365 mL) Zr(OBuⁿ)₄ eklendi. Çözelti berraklaştı ve tamamen çözünme gerçekleşti. 2 saatin sonunda azot gazı kapatıldı. Çözelti kapalı ortamda 24 saat karıştırıldıktan sonra süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan krem renkli çökelti kurumaya bırakıldı. Beherde kalan çözelti çözücüsünün uçması için beklemeye bırakıldı. Çözücüsü uçtuktan sonra beherde de krem renkli katı oluştu. Beherdeki katının ve süzgeç kağıdındaki katının erime noktası ölçüldü.

	<u>Erime noktası</u>	<u>Renk</u>
süzgeç kağıdındaki katı	312°C	krem rengi
beherdeki katı	312°C	krem rengi

Süzgeç kağıdında kalan katının ve beherdeki katının ¹H-NMR ve FT-IR spektrumları alındı ve elementel analizleri yapıldı.



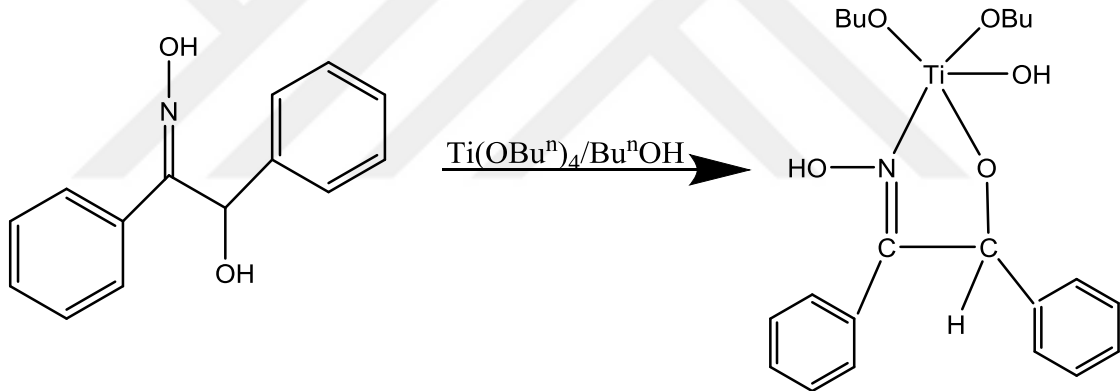
Şekil 2.2. Zr(OBuⁿ)₄ ile α -benzoinoksimin kompleksleştirilmesi

2.2.1.3. Ti (OBuⁿ)₄ ile α-benzoinoksim'in kompleksleştirilmesi

0.005 mol(1.136g) α-benzoinoksim 10 mL n-bütanol reaksiyon balonu içerisine konuldu. Oda sıcaklığında çözününceye kadar karıştırıldı. Berrak, renksiz çözeltilerden sürekli azot gazı geçirilerek üzerine 0,0025 mol (0,85 mL) Ti (OBuⁿ)₄ eklendi. Çözeltinin rengi sarıya döndü. 1 saat daha azot gazı geçirildikten sonra azot gazı kapatılarak 5-6 saat ağzı kapalı olarak karıştırıldı ve süzüldü. Süzüntü ve süzgeç kağıdında kalan kısımlar sarı renkli oldu. Süzgeç kağıdında kalan kısım kurumaya, süzüntü beklemeğe bırakıldı ancak herhangi bir çökelme gözlenmedi.

	Erime noktası	Renk
süzgeç kağıdındaki katı kısım	194°-196°C	sarı

Süzgeç kağıdındaki katının FT-IR, ¹H-NMR spektrumları alındı ve elementel analizi yapıldı.



Şekil 2.3. Ti (OBuⁿ)₄ ile α-benzoinoksimin kompleksleşme reaksiyonu

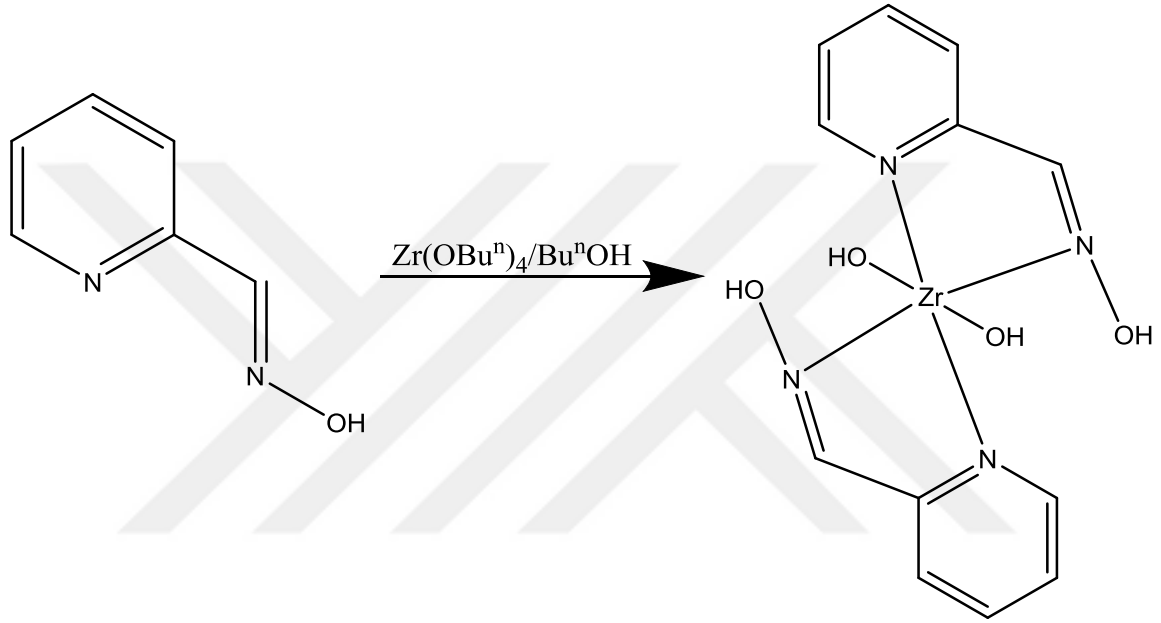
2.2.1.4. Zr(OBuⁿ)₄ ile syn-2-piridinaldoksım'in kompleksleştirilmesi

0.002 mol (0.244g) syn-2-piridinaldoksım, alınarak reaksiyon balonu içerisine konuldu 30,0 mL n-bütanol eklendi. Daha sonra ortamdan azot gazı geçirilerek üzerine 0.001 mol (0.36 mL) Zr(OBuⁿ)₄ eklendi ve karıştırılmaya devam edildi. Çözelti renksiz berrak oldu. Üzerinden iki saat daha azot gazı geçirildi. Azot gazı kesildikten sonra kapalı ortamda 24 saat

karıştırıldı. Berrak sıvı renksiz bir çözelti oluştu. Beklemeye bırakıldı. Bir ay sonra kristallendi. Kristal rengi beyaz oldu.

Erime Noktası 125°-127°C

Kristalin FT-IR ve ¹H-NMR spektrumları alındı ve elementel analizleri yapıldı.



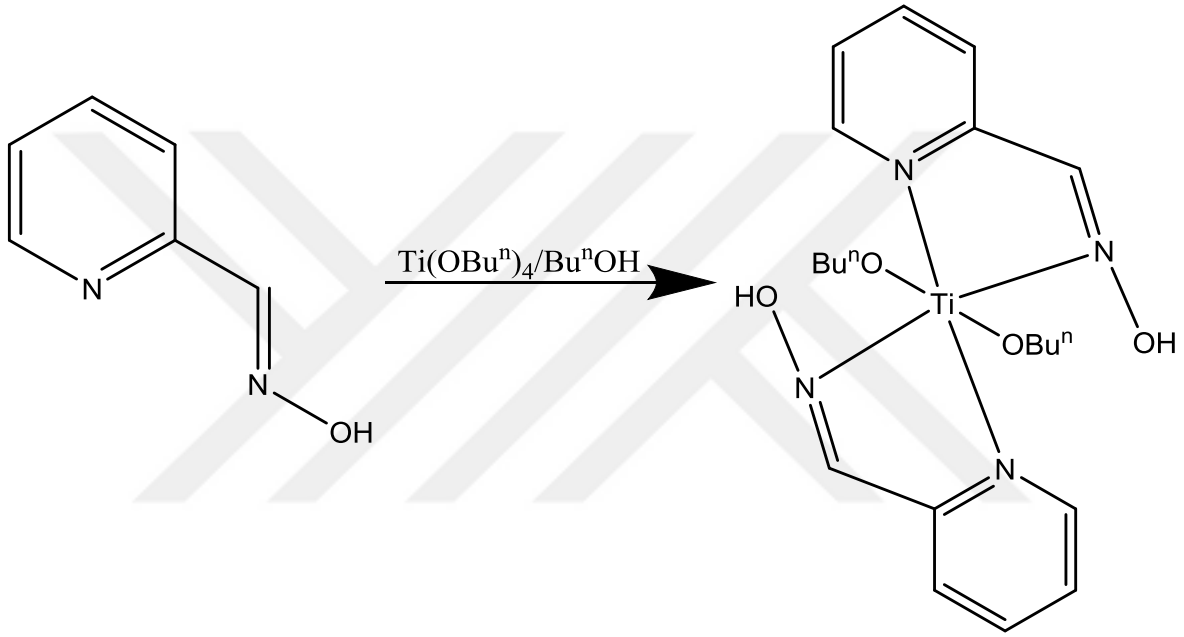
Şekil 2.4. Zr(OBuⁿ)₄ ile syn-2-piridinaldoksimin kompleksleşme reaksiyonu

2.2.1.5. Ti(OBuⁿ)₄ ve syn-2-piridinaldoksिम'in kompleksleştirilmesi

0,005 mol syn-2-piridinaldoksिम reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine 10,0 mL n-bütanol eklendi ve tamamen çözününceye kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Azot atmosferi altında üzerine 0,005 mol Ti(OBuⁿ)₄ eklendi. Oda sıcaklığında yaklaşık 2 saat azot atmosferi altında karıştırıldı. Çözeltinin rengi berrak renksizden açık sarı renge döndü fakat çökeltme olmadı. Daha sonra kapalı kaptaki yaklaşık 18 saat karıştırıldı. Beklemeye bırakıldı. 5-6 gün sonra sarı çökelti oluştu.

Erime noktası	Renk
192°-193°C	sarı

Oluşan kompleksin FT-IR, H-NMR ve elementel analizleri yapıldı. Kompleksleşme reaksiyonu ve kompleksin muhtemel yapısı Şekil 2.5.deki gibidir.



Şekil 2.5. $Ti(OBu^n)_4$ ve syn-2-piridinaldoksimin kompleksleşme reaksiyonu

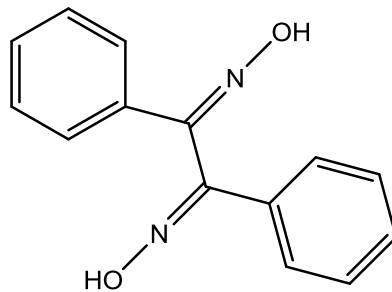
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bazı oksim ligantlarıyla reaksiyona sokulan zirkonyum tetra n-bütoksit [$Zr(OBu^n)_4$] ve titanyum tetra n-bütoksit [$Ti(OBu^n)_4$] 'in oluşturduğu komplekslerin yapıları elementel analiz, FT-IR ve 1H -NMR spektrometrik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

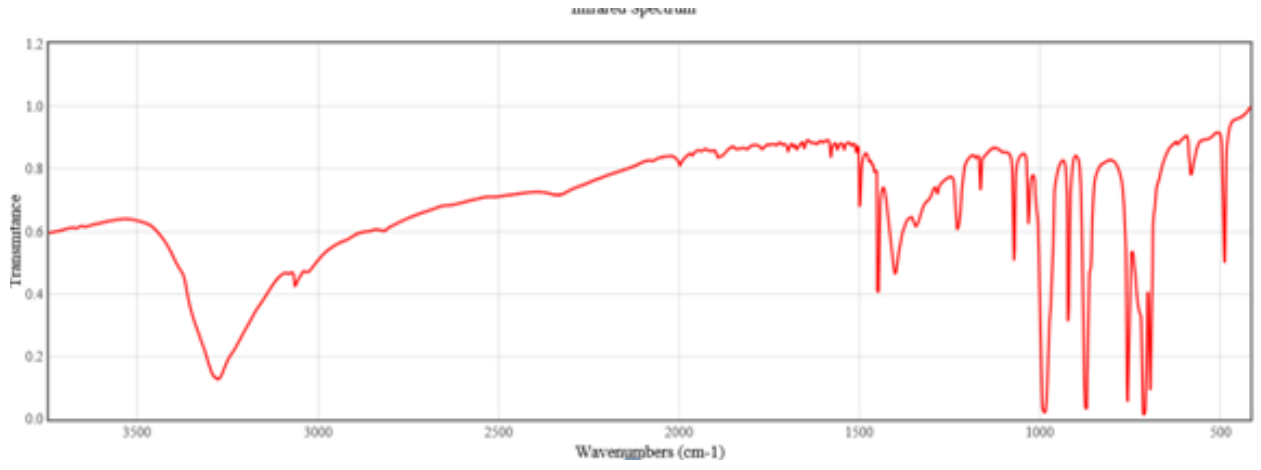
Oksim ve oksim komplekslerinin yapı tayinlerinde FT-IR spektroskopisi önemli bir yer tutmaktadır. İncelenen kompleks ve ligandlardaki fonksiyonel gruplar (O–H, C=N, N–O, O–H···O vb.) IR spektroskopisiyle kolaylıkla tespit edilebilmektedir (Çelik vd 2003). Oksimlerin O–H gerilme titreşimi genellikle $3450-3030\text{ cm}^{-1}$ de, C=N gerilme titreşimi $1695-1585\text{ cm}^{-1}$ de, N–O gerilme titreşimi $1055-870\text{ cm}^{-1}$ de, O–H···O eğilme titreşimi $1800-1600\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmektedir (Chakravorty 1974, Pouchert 1981). Benzer şekilde metal alkoksitler için M–O ve C–O gerilme titreşimleri kolaylıkla belirlenebilmektedir. Barraclough ve arkadaşları, bazı metal (Al, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) alkoksitlerin IR spektrumları üzerine çalışmalar yapmış ve bu metal alkoksitlerin M–O ve C–O gerilme titreşimlerini belirlemiştir. Bu çalışmalar sonucunda C–O gerilme titreşimlerinin genellikle $1150-900\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ortaya çıktığı ve bandların konumunun alkoksit gruplarının doğasına bağlı olduğunu tespit etmiştir. Ayrıca M–O gerilme titreşimlerinin $500-625\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğunu belirlemiştir (Bradley vd 2001).

3.1. Benzildioksim ve $Zr(OBu^n)_4$ ile oluşan kompleksin [$Zr(BD_2)$] spektroskopik ve elementel analizleri

Ligant olarak kullanılan benzildioksim'in (difenilglioksim) kimyasal yapısı Şekil 3.1'de, FT-IR ve 1H -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.2 ve 3.3'de verilmiştir.

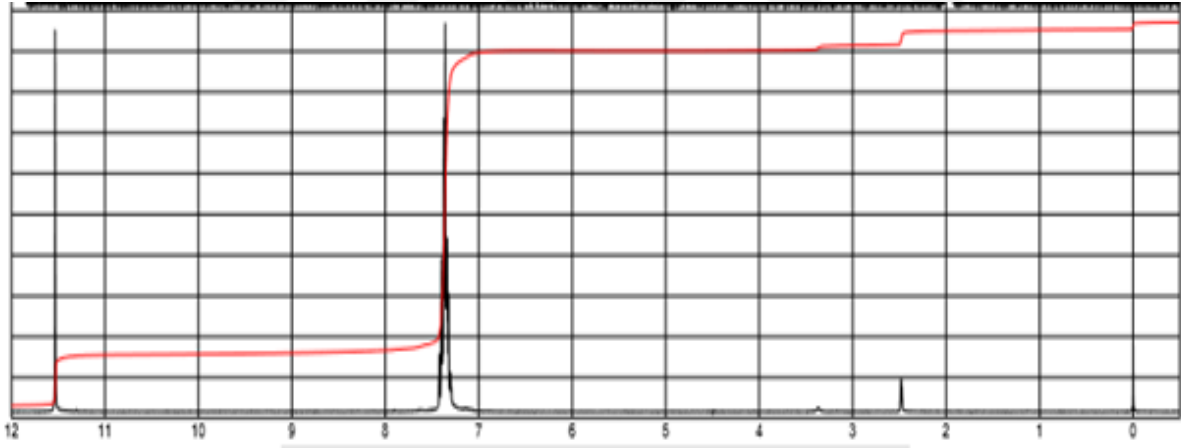


Şekil 3.1. Benzildioksim (BD) ligandının kimyasal yapısı



Şekil 3.2. Benzildioksimin (difenilglioksim) FT-IR spektrumu

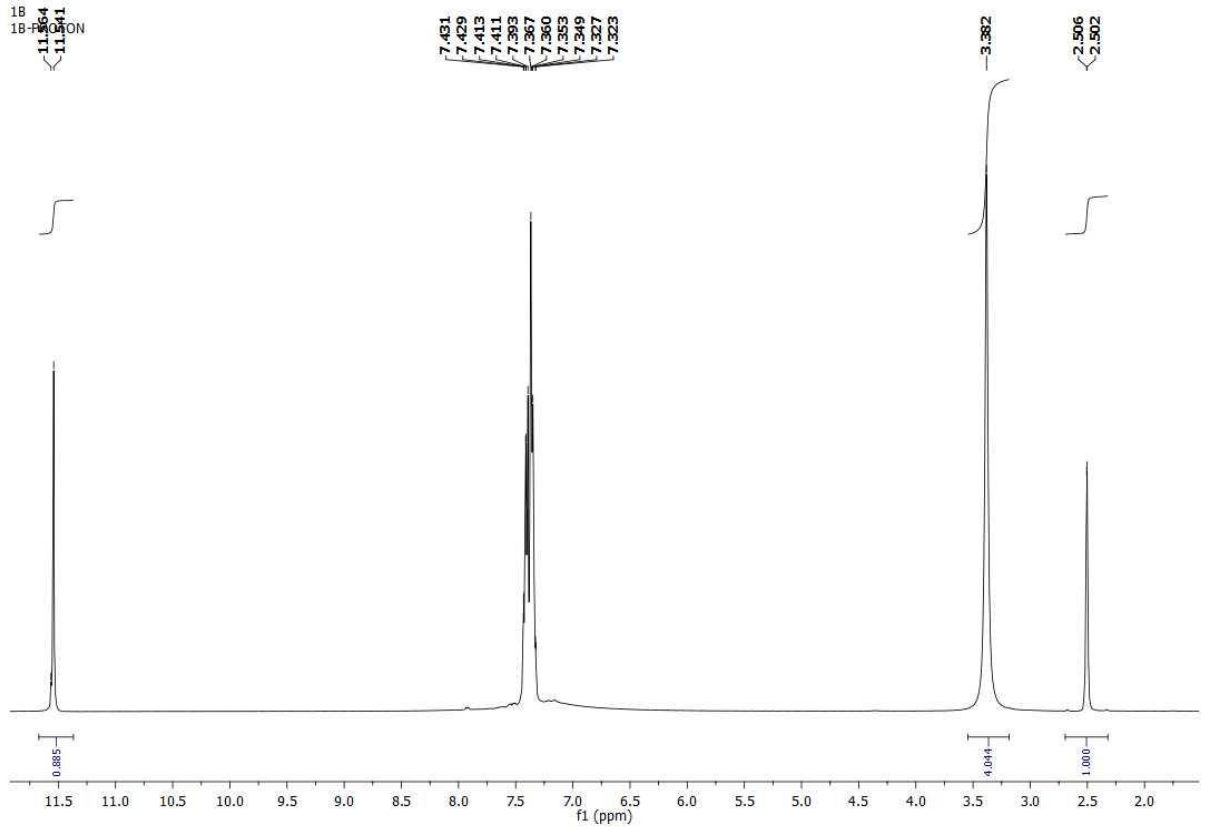
Şekil 3.2. de verilen benzildioksimin FT-IR spektrumunda, 3200 cm^{-1} de oksim grubuna ait O-H gerilme titreşimi, 3050 cm^{-1} de C-H aromatik gerilme titreşimi, $1600\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ arasında C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve bileşik tonları, 1585 cm^{-1} de C=N gerilme titreşimi, 1450 ve 1400 cm^{-1} de C=C gerilme titreşimi 987 ve 923 cm^{-1} de N-O gerilme titreşimi gözlemlenmektedir.



Şekil 3.3. Benzildioksimin (difenilglioksim) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 3.3. de verilen benzildioksimin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $7\text{-}8\text{ ppm}$ arasındaki pikler fenil grubuna ait protonları, $11,50\text{ ppm}$ 'deki pik oksim grubuna ait hidroksil protonlarını ifade etmektedir.

3.1.1. Zr(BD)₂ kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



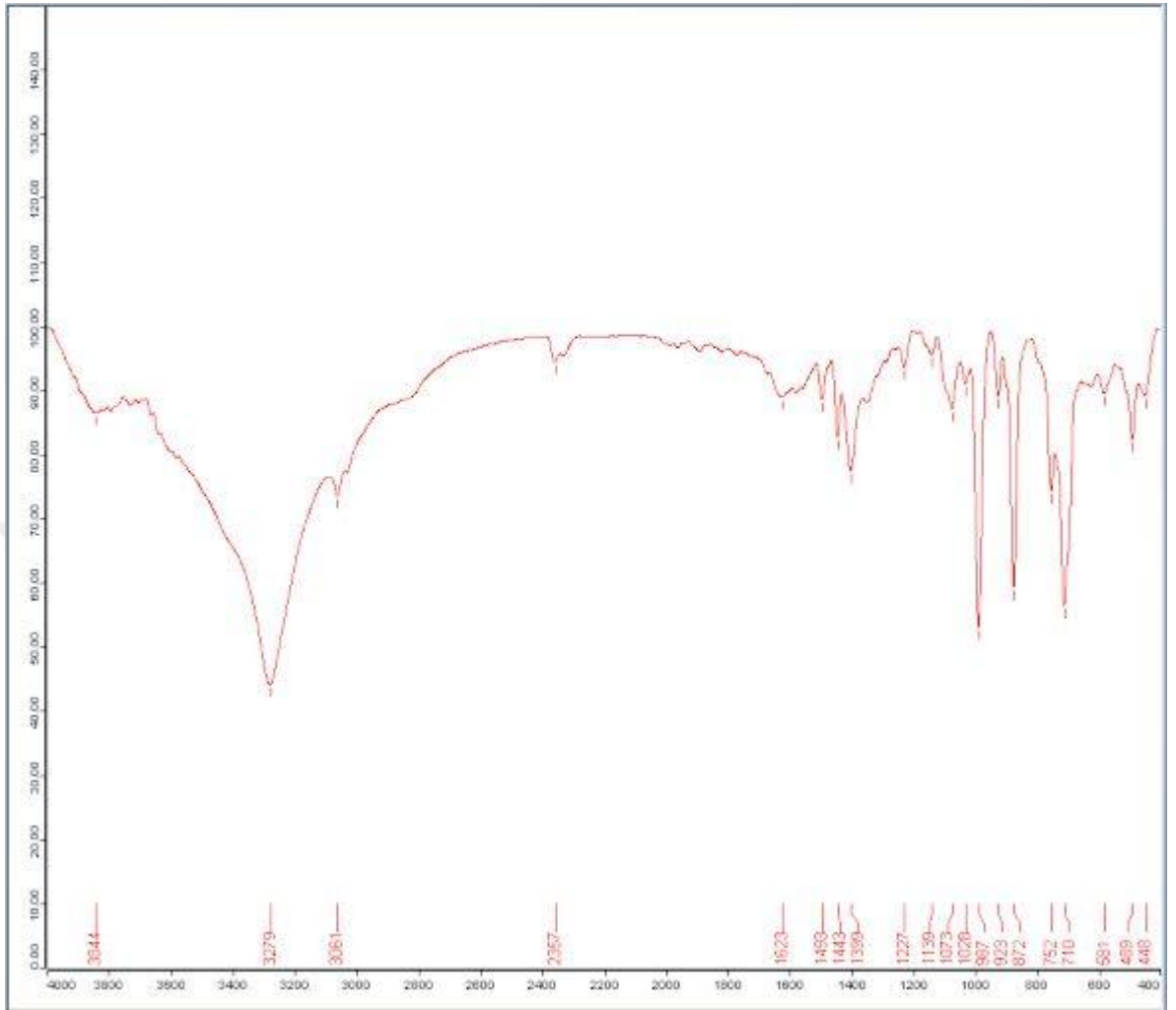
Şekil 3.4. Zr(BD)₂ kompleksinin ¹H-NMR spektrumu

Bu çalışmada sentezlenen kompleksin [Zr(BD)₂] DMSO-d₆ çözgeni kullanılarak alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde fenil grubuna ait protonlar 7,32 ve 7,34 ppm'de gözlemlenmektedir. -CH=N- grubuna ait protonlar 7,39 ve 7,43 ppm'de, oksim grubuna ait hidroksil protonu 11,54 ppm' de gözlemlenmektedir. 2,50 ve 3,38 ppm'deki pikler çözücüye ait piklerdir.

Grup	¹ H-NMR spektrumu [δ(ppm)]	
	Kompleks [Zr(BD) ₂]	Ligant (BD)
Fenil grubuna ait protonlar	7,32 - 7,34	7,3-7,5
-CH=N-	7,39 - 7,43	-
=N-OH	11,54 - 11,56	11,50

Çizelge 3.1. Zr(BD)₂ kompleksinin ve BD ligandının ¹H-NMR spektrumu verileri

3.1.2. Zr(BD)₂ kompleksinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.5. Zr(BD)₂ kompleksinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.5. de verilen Zr(BD)₂ kompleksinin FT-IR spektrumunda 3279 cm⁻¹ deki pik OH gerilme titreşimini, 3061 cm⁻¹ deki pik aromatik C-H gerilme titreşimini, 1623 cm⁻¹ deki pik C=N gerilme titreşimini, 1493 cm⁻¹ deki pik aromatik C=C gerilme titreşimini, 1443 ve 1399 cm⁻¹ deki pikler C-H düzlem içi eğilme titreşimini göstermektedir. 1227, 1139, 1073, 1028 cm⁻¹ deki pikler C-H aromatik düzlem içi eğilme titreşimini ifade eder. 752 ve 710 cm⁻¹ deki pikler C-H aromatik düzlem dışı eğilme titreşimine aittir. 489 cm⁻¹ deki pik M-N gerilme titreşimini ifade eder. Kompleksin ve ligandın FT-IR verileri Çizelge 3.2. de özetlenmiştir.

Grup	FT-IR pikleri [$\nu(\text{cm}^{-1})$]	
	Kompleks [$\text{Zr}(\text{BD})_2$]	Ligant (BD)
OH gerilme titreşimi	3279	3200
C-H aromatik gerilme titreşimi	3061	3050
C=N gerilme titreşimi	1623	1585
C=C aromatik gerilme titreşimi	1493	1450-1400
C-H düzlem içi eğilme titreşimi	1443-1399	1235,1300
C-H aromatik düzlem içi eğilme titreşimi	1227-1139-1073-1028	1000-997-986
M-N gerilme titreşimi	489	–

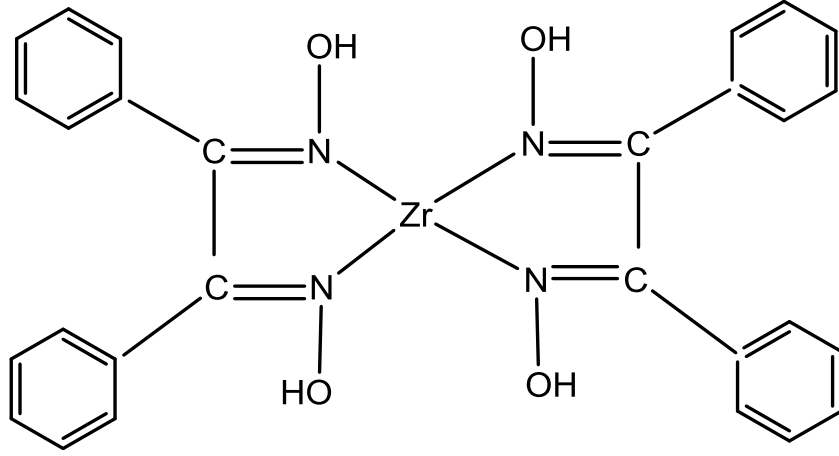
Çizelge 3.2. $\text{Zr}(\text{BD})_2$ kompleksinin ve BD ligandının FT-IR spektrumu verileri

$\text{Zr}(\text{BD})_2$ kompleksine ait elementel analiz verileri %teorik ve % deneysel olarak Çizelge 3.3. de verilmiştir.

Elementel analiz	C	H	N
% teorik	58,80	4,23	9,81
% deneysel	57,11	3,81	9,80

Çizelge 3.3. $\text{Zr}(\text{BD})_2$ kompleksine ait elementel analiz verileri

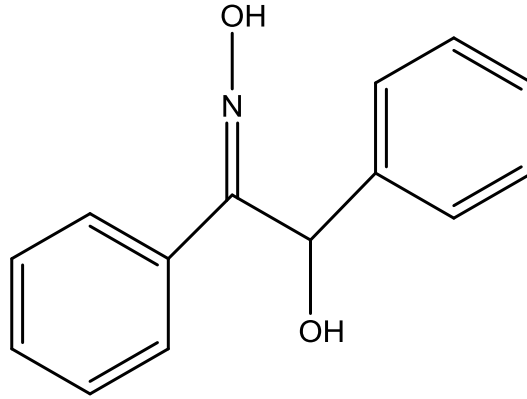
Elementel analiz, FT-IR ve ^1H -NMR spektrumları sonuçlarına göre kompleks yapısının şekil 3.6. da gösterildiği gibi olduğu düşünülmektedir.



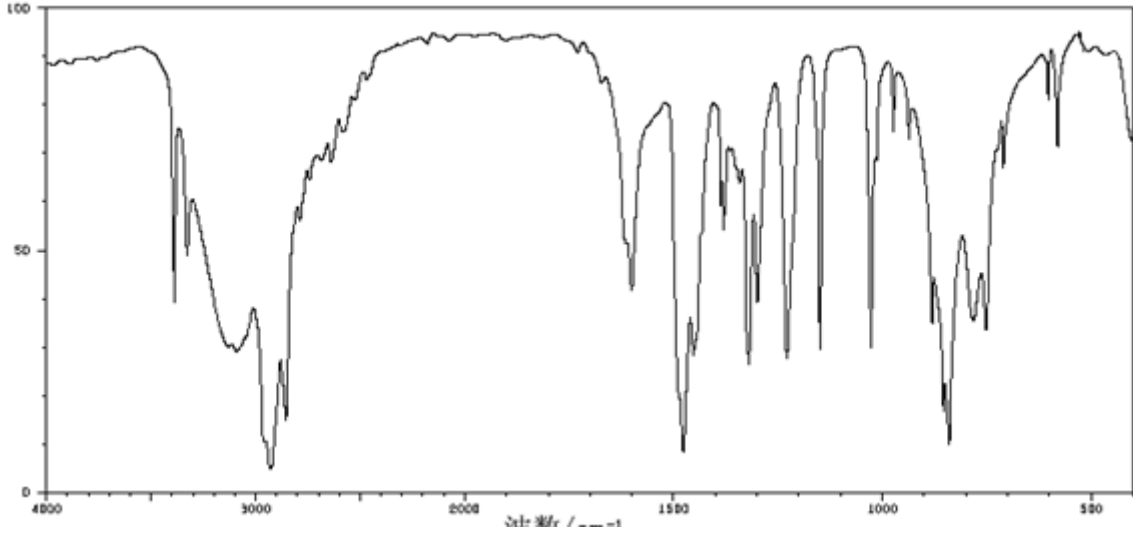
Şekil 3.6. Zr (BD)₂ kompleksinin muhtemel yapısı

3.2. α -benzoinoksim (AO) ve Zirkonyum tetra n-bütoksit [Zr(OBuⁿ)₄] ile oluşan kompleksin [Zr(AO)(BuO)₂(OH)₂] spektroskopik ve elementel analizleri

Ligant olarak kullanılan α -benzoinoksim (AO)'in kimyasal yapısı Şekil 3.7. de, FT-IR ve ¹H-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.8 ve 3.9. da verilmiştir.

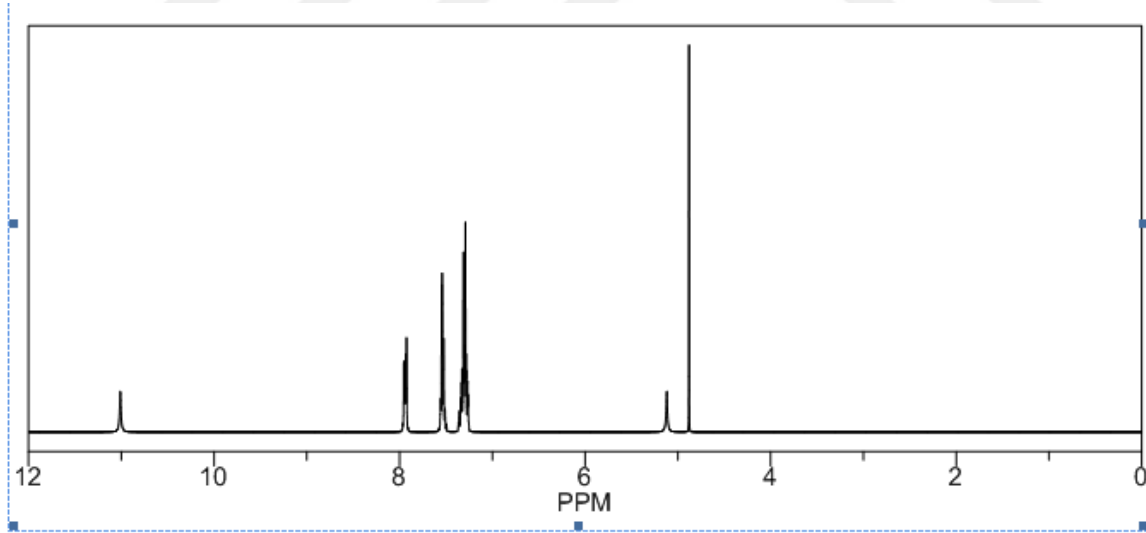


Şekil 3.7. α -benzoinoksim (AO) ligandının kimyasal yapısı



Şekil 3.8. α -benzoinoksim (AO) ligandının FT-IR spektrumu

Şekil 3.8. de verilen AO'in FT-IR spektrumunda 3327 ve 3387 cm^{-1} 'deki pikler oksim grubuna ait O-H gerilme titreşimini, 2967 cm^{-1} deki pik OH grubuna ait gerilme titreşimini, 2855 cm^{-1} deki pik C-H aromatik gerilme titreşimini, 1585 cm^{-1} deki pik C=N gerilme titreşimini, 1450 ve 1400 cm^{-1} deki pikler C=C gerilme titreşimini, 987 ve 923 cm^{-1} deki pikler N-O gerilme titreşimini göstermektedir.



Şekil 3.9. α -benzoinoksim (AO) ligandının ^1H -NMR spektrumu

Şekil 3.9. da verilen α -benzoinoksim ligandının DMSO- d_6 çözücüsü kullanılarak alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde liganda ait oksim hidroksil protonu 11,01 ppm' de, fenil grubuna ait protonlar 7,23- 7,53- 7,94 ppm'de gözlemlenmektedir. Alkol grubuna ait proton 5,12 ppm 'de, alifatik -CH- grubuna ait proton 4,9 ppm' de gözlemlenmektedir.

3.2.1.[Zr(AO)(BuO)₂(OH)₂] kompleksinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.10. [Zr(AO)(BuO)₂(OH)₂] kompleksinin FT-IR spektrumu

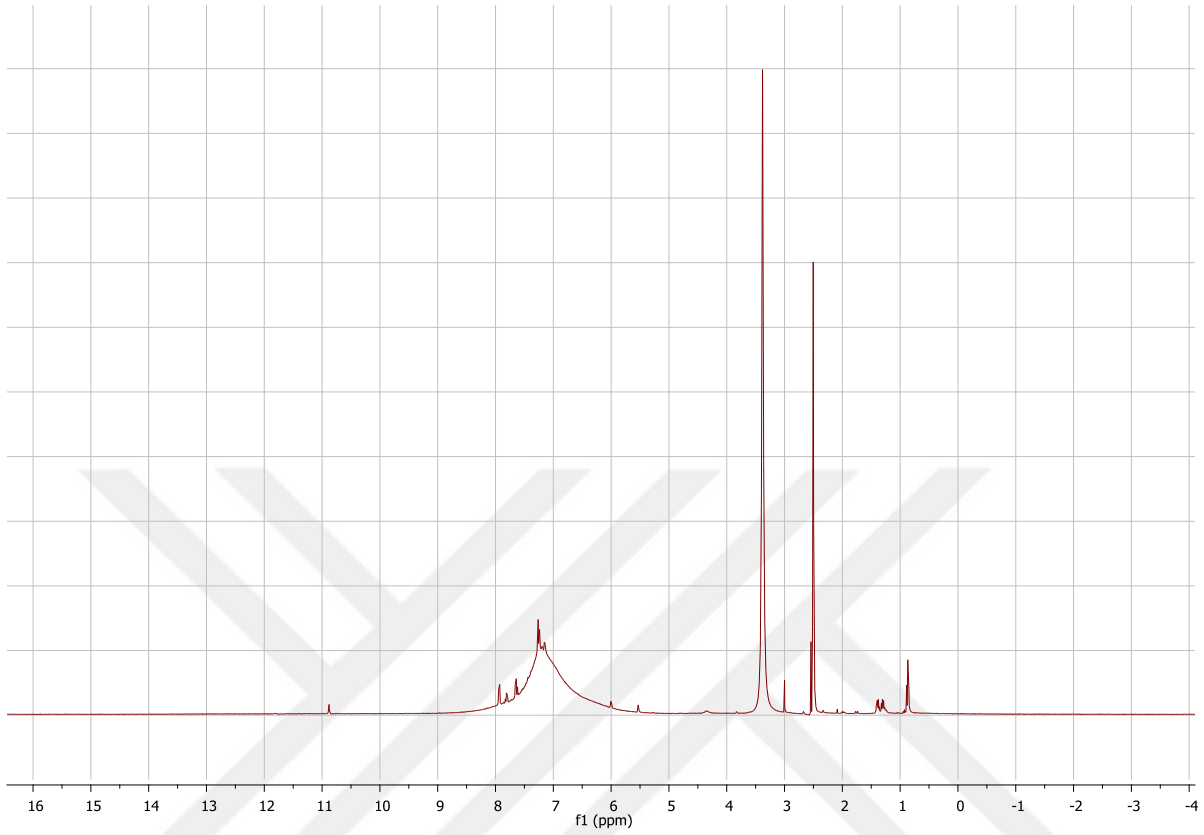
Şekil 3.10. da verilen Zr(AO)(BuO)₂(OH)₂ kompleksinin FT-IR spektrumunda 3421cm⁻¹ deki pik OH gerilme titreşimini, 3059 ve 3029 cm⁻¹ deki pikler C-H aromatik gerilme titreşimini, 1893 cm⁻¹ deki pik C-H aromatik düzlem dışı eğilmesinin katlı ve bileşik tonunu, 1600 cm⁻¹ deki pik C=N gerilme titreşimini, 1492 ve 1447 cm⁻¹ deki pikler aromatik C=C gerilme titreşimini, 1307 ve 1191 cm⁻¹ deki pikler aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimini, 1119 ve 1049 cm⁻¹ deki pikler C-O gerilme titreşimini, 1022 ve 920 cm⁻¹ deki

pikler N-O gerilme titreşimini, 842 ve 732 cm^{-1} deki pikler aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimini, 697 ve 654 cm^{-1} deki pikler alifatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimini, 584 cm^{-1} deki pik M-O gerilme titreşimini, 476 cm^{-1} deki pik N-M gerilme titreşimini ifade etmektedir. Kompleksin ve ligandın FT-IR verileri Çizelge 3.4. de özetlenmiştir.

Grup	FT-IR pikleri [$\nu(\text{cm}^{-1})$]	
	Kompleks [Zr(AO)(BuO) ₂ (OH) ₂]	Ligant (AO)
OH gerilme titreşimi	3421	3327
C-H aromatik gerilme titreşimi	3059-3029	2855
C=N gerilme titreşimi	1600	1585
C=C aromatik gerilme titreşimi	1492-1447	1450-1400
C-H aromatik düzlem içi eğilme titreşimi	1307- 1191	1150
C-O gerilme titreşimi	1119- 1049	1020
N-O gerilme titreşimi	1022- 920	987- 923
C-H aromatik düzlem dışı eğilme titreşimi	842- 732	650-700
C-H alifatik düzlem dışı eğilme titreşimi	697- 654	550-560
M-O gerilme titreşimi	584	–
N-M gerilme titreşimi	476	–

Çizelge 3.4. [Zr(AO)(BuO)₂(OH)₂]kompleksinin ve AO ligandının FT-IR spektrum verileri

3.2.2. Zr(AO)(BuO)₂(OH)₂ kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.11. [Zr(AO)(BuO)₂(OH)₂] kompleksinin ¹H-NMR spektrumu

Kompleksin Şekil 3.11.de verilen, DMSO-d₆ çözücüsü kullanılarak alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde liganda ait oksim hidroksil protonu 10,95 ppm'de, fenil grubuna ait protonlar 7,56-7,75- 7,80 ppm'de gözlemlenmektedir. CH=N- grubuna ait proton 7,27 ppm'de, alkol grubuna ait proton 5,5 ppm 'de alifatik -CH- grubuna ait proton 6,00 ppm'de, 0,80 ppm'deki triplet, bütoksit grubunun -CH₃- protonlarına, 1,33 ppm' deki multiplet, bütoksit grubunun -CH₂- protonlarına, 1,48 ppm'deki multiplet, bütoksit grubunun diğer -CH₂- protonlarına, 3,42 ppm' deki triplet (çözen pikiyle çakışmaktadır) bütoksit grubunun -CH₂O- protonlarına karşılık gelmektedir.

Grup	¹ H-NMR spektrumu [δ(ppm)]	
	Kompleks [Zr(AO)(BuO) ₂ (OH) ₂]	Ligant (AO)
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O- (triplet)	0,80	–
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O- (multiplet)	1,33	–
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O- (multiplet)	1,48	–
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O- (triplet)	3,42	–
=N-OH	10,95	11,01
fenil grubuna ait protonlar	7,56-7,75-7,80	7,23-7,53-7,94
alkol grubuna ait proton	5,50	5,12
alifatik –CH– grubuna ait proton	6,00	4,90

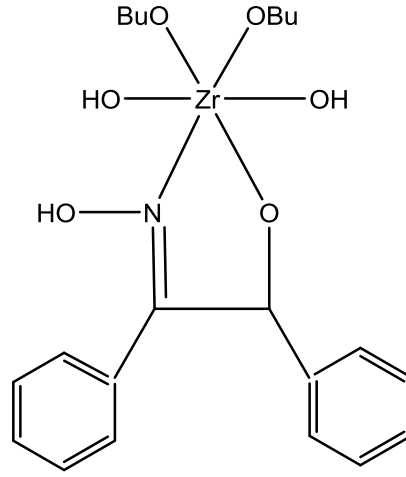
Çizelge 3.5. Zr(AO)(BuO)₂(OH)₂ kompleksinin ve AO ligandının ¹H-NMR spektrumu verileri

Komplekse ait elementel analiz verileri % teorik ve % deneysel olarak Çizelge 3.5. de verilmiştir.

Elementel analiz	C	H	N
% teorik	54,97	6,50	2,98
% deneysel	52,80	6,46	3,12

Çizelge 3.6. Zr(AO)(BuO)₂(OH)₂ kompleksine ait elementel analiz verileri

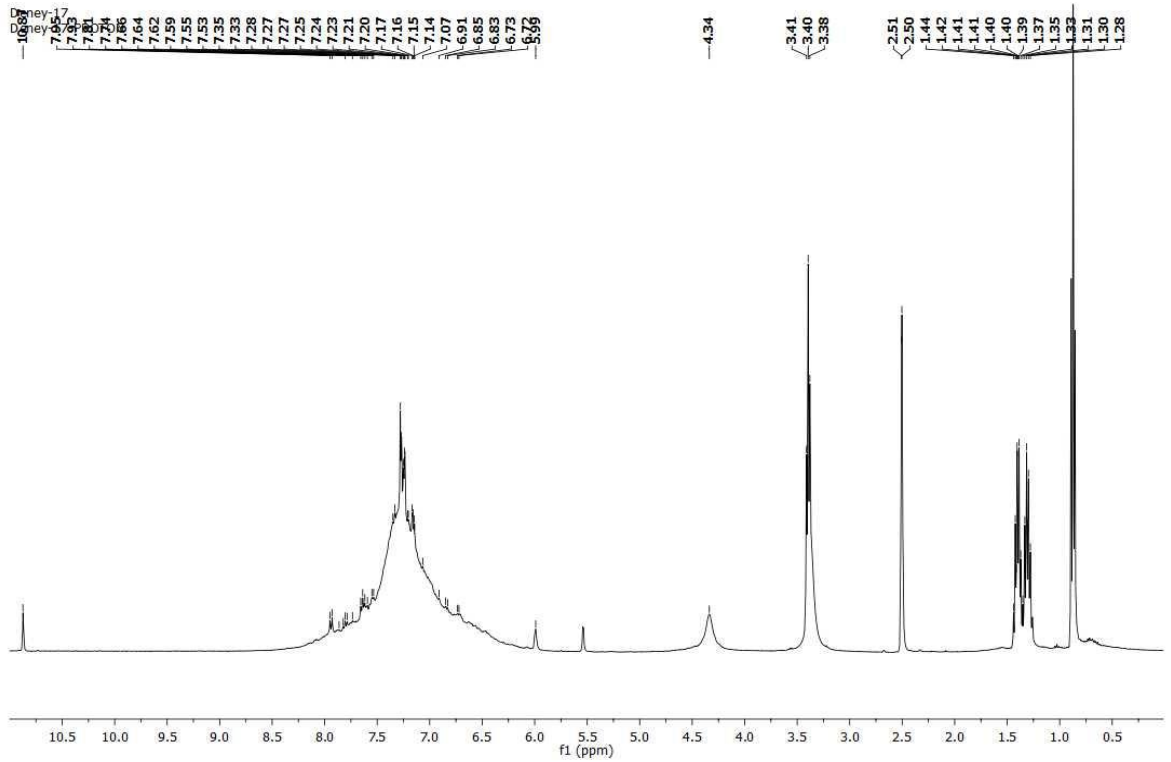
Elementel analiz, FT-IR spektrumları, ¹H-NMR spektrumları sonuçlarına göre kompleks yapısının Şekil 3.12. deki gibi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.12. Zr(AO)(BuO)₂(OH)₂ kompleksinin muhtemel yapısı

3.3. α -benzoinoksim ligandı (AO) ve (titanyum tetra n-bütoksit) Ti(OBu)ⁿ ile oluşan kompleksin [Ti(AO)(BuO)₂(OH)] spektroskopik ve elementel analizleri

3.3.1. [Ti(AO)(BuO)₂(OH)] kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.13. [Ti(AO)(BuO)₂(OH)] kompleksinin ¹H-NMR spektrumu

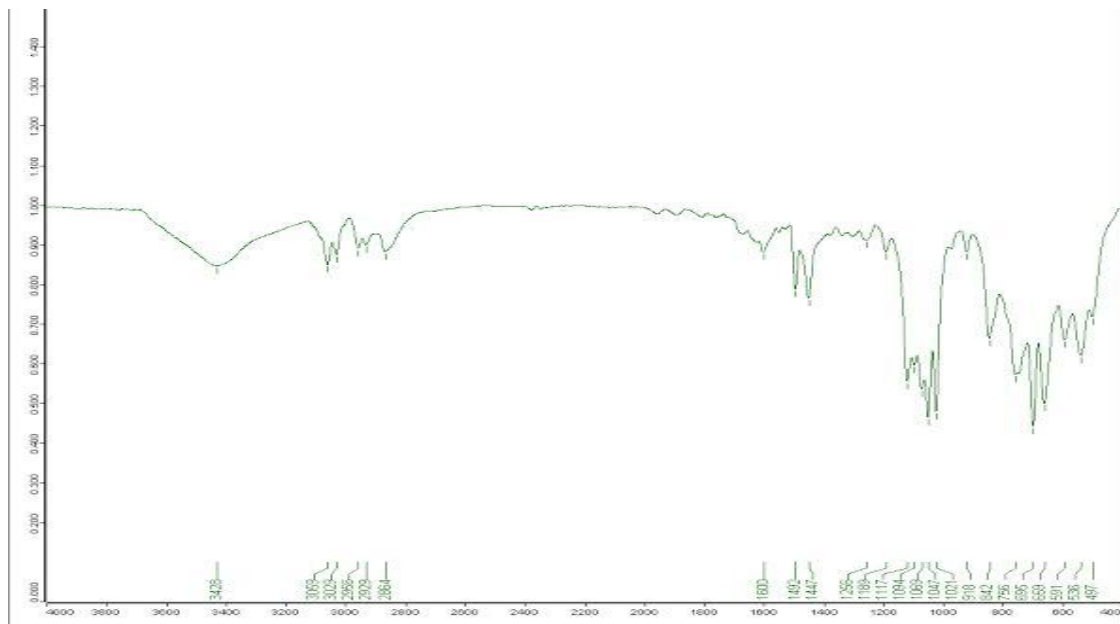
Kompleksin Şekil 3.13. de verilen, DMSO-d₆ çözücüsü kullanılarak alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde liganda ait oksim hidroksil protonu 10,87 ppm' de, fenil grubuna ait protonlar 7,27 ppm'de dublet ve 7,24 ppm' de triplet olarak, 7,95 ppm' de ve 7,86 ppm' de

–CH=N– grubuna ait protonlar gözlemlenmektedir. Alkol grubuna ait proton 5,5 ppm' de, alifatik –CH– grubuna ait proton 4,35 ppm 'de, bütoksit grubunun –CH₃– protonlarına ait pik triplet olarak 0,87 ppm' de , bütoksit grubunun –CH₂– protonlarına ait multipler olarak 1,31 ppm' de, bütoksit grubunun diğer –CH₂– protonuna ait pik multipler olarak 1,41 ppm'de, bütoksit grubunun –CH₂O– protonuna ait pik triplet olarak 3,40 ppm' de (çözgen pikiyle çakışmaktadır) gözlemlenmektedir.

Grup	¹ H-NMR spektrumu[δ(ppm)]	
	Kompleks [Ti(AO)(BuO) ₂ (OH)]	Ligant (AO)
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O- (triplet)	0,87	–
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O- (multipler)	1,31	–
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O- (multipler)	1,41	–
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O- (triplet)	3,40	–
=N-OH	10,87	11,01
fenil grubuna ait protonlar	7,27- 7,24	7,23- 7,53-7,94
alkol grubuna ait proton	5,5	5,12
–CH– grubuna ait proton	4,35	4,9

Çizelge 3.7.[Ti(AO)(BuO)₂(OH)] kompleksinin ve AO ligandının ¹H-NMR spektrumu verileri

3.3.2. [Ti(AO)(BuO)₂(OH)] kompleksinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.14. [Ti(AO)(BuO)₂(OH)] kompleksinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.14. de verilen $[\text{Ti}(\text{AO})(\text{BuO})_2(\text{OH})]$ kompleksinin FT-IR spektrumunda 3428 cm^{-1} deki pik OH gerilme titreşimini, 3069 ve 3029 cm^{-1} deki pikler C-H aromatik gerilme titreşimini, $2955, 2929, 2864 \text{ cm}^{-1}$ deki pikler C-H alifatik gerilme titreşimini, 1600 cm^{-1} deki pik C=N gerilme titreşimini, 1492 cm^{-1} deki piki C=C aromatik gerilme titreşimini, 1447 cm^{-1} deki pik C-H düzlem içi eğilme titreşimini, $1256, 1189, 1117 \text{ cm}^{-1}$ deki pikler alifatik C-H düzlem içi eğilme titreşimini, $1094, 1069, 1047 \text{ cm}^{-1}$ deki pikler aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimini, 1021 cm^{-1} deki pik C-O gerilme titreşimini, 918 cm^{-1} deki pik N-O gerilme titreşimini, $842, 756 \text{ cm}^{-1}$ deki pikler aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimini, $695, 659 \text{ cm}^{-1}$ deki pikler alifatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimini, $591, 536 \text{ cm}^{-1}$ deki pikler M-O gerilme titreşimini, 497 cm^{-1} deki pik M-N gerilme titreşimini ifade etmektedir.

Grup	FT-IR piki [$\nu(\text{cm}^{-1})$]	
	Kompleks [$\text{Ti}(\text{AO})(\text{BuO})_2(\text{OH})$]	Ligant (AO)
OH gerilme titreşimi	3428	3327
C-H aromatik gerilme titreşimi	3069- 3029	2855
C=N gerilme titreşimi	1600	1585
C=C aromatik gerilme titreşimi	1492	1450-1400
C-H aromatik düzlem içi eğilme titreşimi	1094- 1069- 1047	1150
C-O gerilme titreşimi	1021	1020
N-O gerilme titreşimi	918	987- 923
C-H aromatik düzlem dışı eğilme titreşimi	842- 756	650-700
C-H alifatik düzlem dışı eğilme titreşimi	695- 659	550-560
M-O gerilme titreşimi	591- 536	–
M-N gerilme titreşimi	497	–

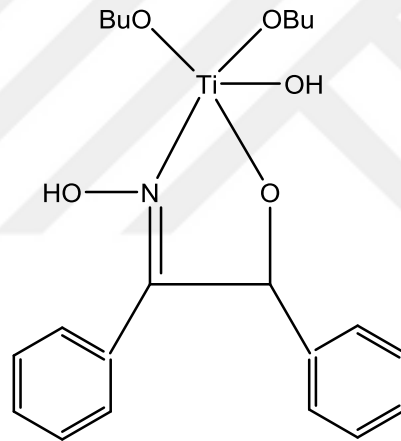
Çizelge 3.8. $[\text{Ti}(\text{AO})(\text{BuO})_2(\text{OH})]$ kompleksinin ve AO ligandının FT-IR spektrumu verileri

Komplekse ait elementel analiz verileri teorik ve deneysel olarak Çizelge 3.8. de verilmiştir.

Elementel analiz	C	H	N
% teorik	65,50	7,24	3,47
% deneysel	64,71	6,81	3,28

Çizelge 3.9. [Ti(AO)(BuO)₂(OH)] kompleksine ait elementel analiz verileri

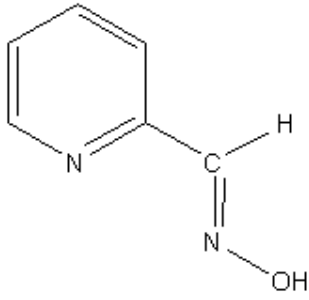
Elementel analiz, FT-IR spektrumları ve ¹H-NMR spektrumları sonuçlarına göre kompleks yapısının şekildeki gibi olduğu düşünülmektedir.



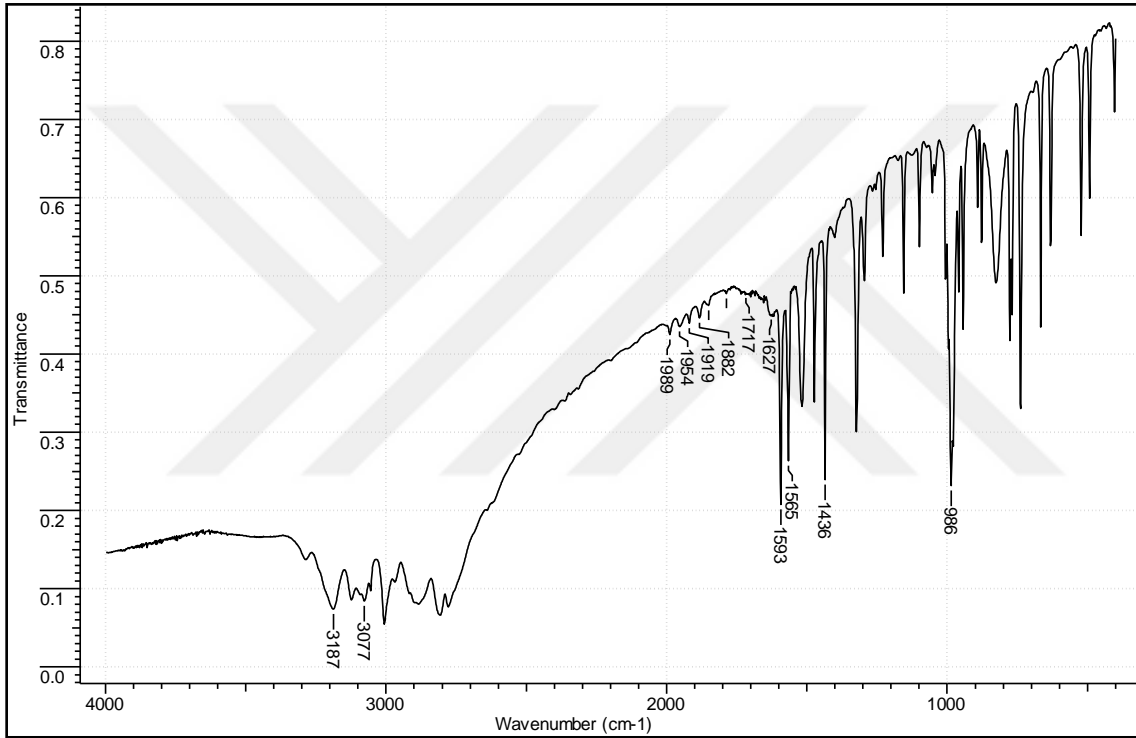
Şekil 3.15. [Ti(AO)(BuO)₂(OH)] kompleksinin muhtemel yapısı

3.4. syn-2-piridinaldoksım (SA) ve [Zr(OBuⁿ)₄] ile oluşan kompleksin [Zr(SA)₂(OH)₂] spektroskopik ve elementel analizleri

Ligant olarak kullanılan syn-2-piridinaldoksımın (SA) kimyasal yapısı Şekil 3.16. da, FT-IR ve ¹H-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.17 ve 3.18 de verilmiştir.

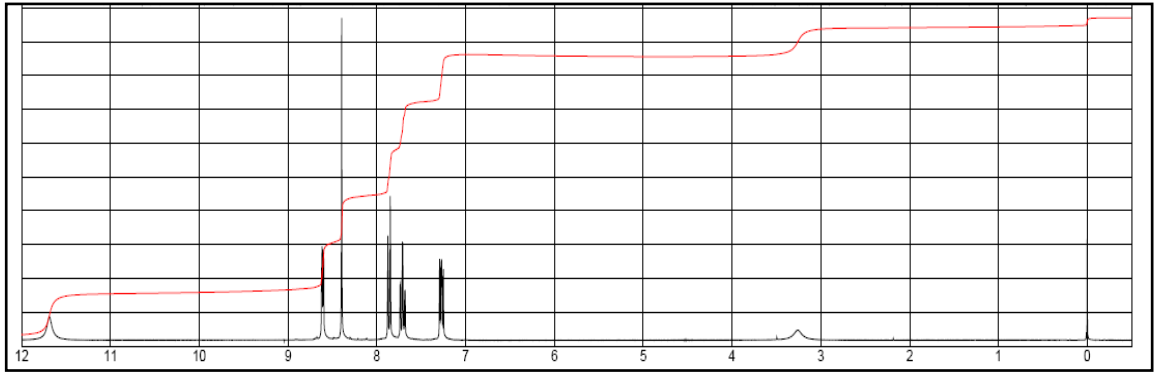


Şekil 3.16. syn-2-piridinaldoksım (SA) ligandının kimyasal yapısı



Şekil 0.17. syn-2-prinaldoksım (SA) ligandının FT-IR spektrumu

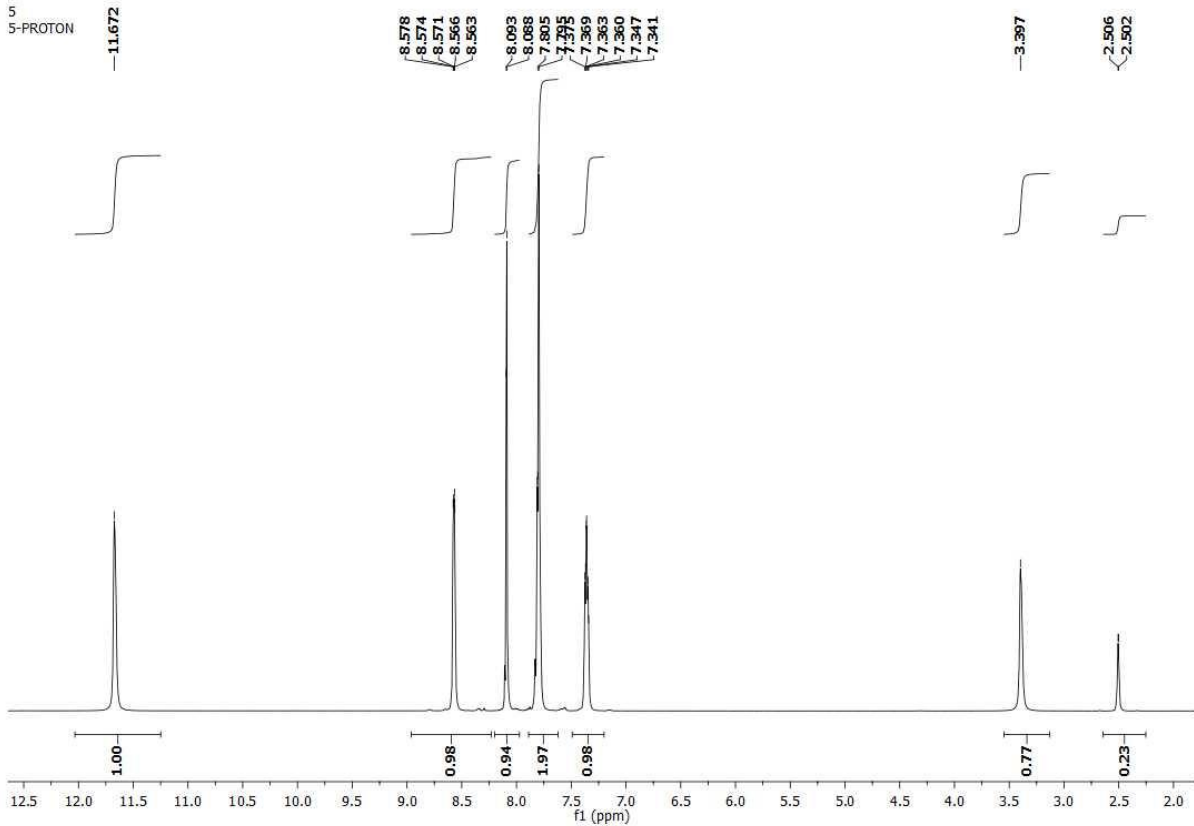
Şekil 3.17. de verilen syn-2-prinaldoksımın FT-IR spektrumunda, 3077 cm^{-1} deki pik aromatik C-H gerilme titreşimini, 1565 ve 1436 cm^{-1} deki pikler aromatik C=C gerilme titreşimini ifade etmektedir. Oksim grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3187 cm^{-1} de, C=N gerilme titreşimi 1593 cm^{-1} ve N-O gerilme titreşimi 986 cm^{-1} de gözlenmektedir.



Şekil 0.18. syn-2-prinaldoksım (SA) ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 3.18.'de syn-2-pridinaldoksım ligandının verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, pridil grubuna ait protonlar 7,28 ppm de dublet, 7,70 ve 7,88 ppm de triplet ve 8,60 ppm de dublet olarak, $-\text{CH}=\text{N}-$ grubuna ait proton 8,40 ppm'de singlet olarak (Bank vd 1984, Bayır ve Bekaroğlu 1997, Çelik vd 2003) oksim hidroksil protonu 11,70 ppm de singlet olarak gözlenmektedir.

3.4.1. $[\text{Zr}(\text{SA})_2(\text{OH})_2]$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



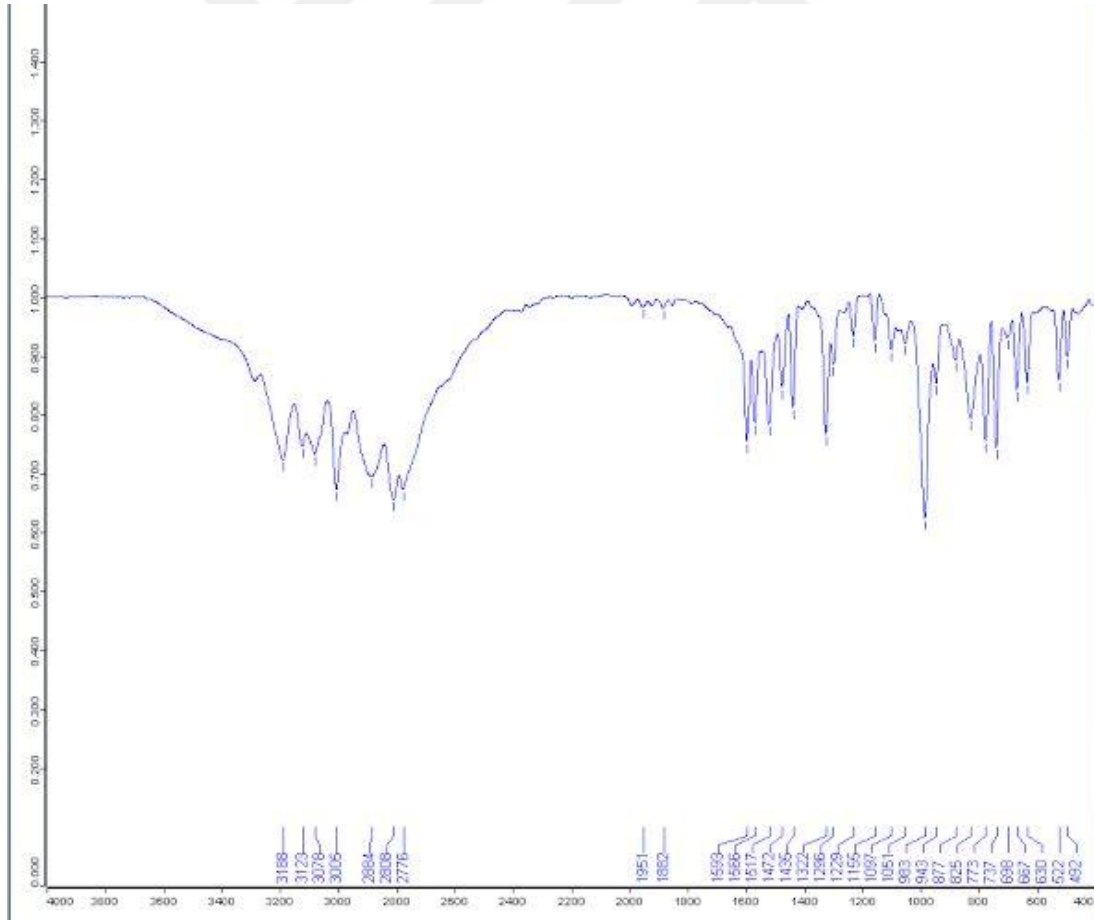
Şekil 3.19. $[\text{Zr}(\text{SA})_2(\text{OH})_2]$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Kompleksin DMSO-d₆ çözgeni kullanılarak alınan ve Şekil 3.19. da verilen ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde liganda ait oksim hidroksil protonu 11,67 ppm' de singlet olarak, pridil grubuna ait protonlar 7,36- 7,79-8,57 ppm' de, –CH=N– grubuna ait proton 8,09 ppm' de gözlemlenmektedir.

Grup	¹ H-NMR spektrumu [δ(ppm)]	
	Kompleks [Zr(SA) ₂ (OH) ₂]	Ligant (SA)
=N-OH	11,67	11,70
pridil grubuna ait protonlar	7,36- 7,79- 8,57	7,28- 7,70-7,88
–CH=N–	8,09	8,40

Çizelge 3.10. [Zr(SA)₂(OH)₂] kompleksinin ve SA ligandının ¹H-NMR spektrumu verileri

3.4.2. [Zr(SA)₂(OH)₂] kompleksinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.20. [Zr(SA)₂(OH)₂] kompleksinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.20. de verilen syn-2-piridinaldoksım ligandı ve $Zr(OBu^n)_4$ ile kompleksinin FT-IR spektrumunda 3188 ve 3123 cm^{-1} deki pikler OH gerilme titreşimini, 2884 ve 2808 cm^{-1} deki pikler alifatik C-H gerilme titreşimini, 1593 ve 1517 cm^{-1} deki pikler C-N gerilme titreşimini, 1472 ve 1435 cm^{-1} deki pikler C=C gerilme titreşimini, 1322 , 1296 , 1229 cm^{-1} deki pikler alifatik C-H düzlem içi eğilme titreşimini, 1097 cm^{-1} deki pik C-H aromatik düzlem içi eğilme titreşimini, 1051 ve 983 cm^{-1} deki pikler C-O gerilme titreşimini, 943 cm^{-1} ve 877 cm^{-1} deki pikler N-O gerilme titreşimini. 773 cm^{-1} ve 737 cm^{-1} deki pikler C-H aromatik düzlem dışı eğilme titreşimini, 522 cm^{-1} deki pik M-O gerilme titreşimini, 492 cm^{-1} deki pik N-M gerilme titreşimini ifade etmektedir.

Grup	FT-IR piki [$\nu(\text{cm}^{-1})$]	
	Kompleks [Zr(SA) ₂ (OH) ₂]	Ligant (SA)
OH gerilme titreşimi	3188 - 3123	3187
C-H alifatik gerilme titreşimi	2884 - 2808	2859
C-N gerilme titreşimi	1593 - 1517	1593
C=C gerilme titreşimi	1472 - 1435	1565 - 1436
C-H aromatik düzlem içi eğilme titreşimi	1097	1053
C-O gerilme titreşimi	1051 - 983	1043
N-O gerilme titreşimi	943 - 877	986
C-H aromatik düzlem dışı eğilme titreşimi	773 - 737	745
M-O gerilme titreşimi	522	–
N-M gerilme titreşimi	492	–

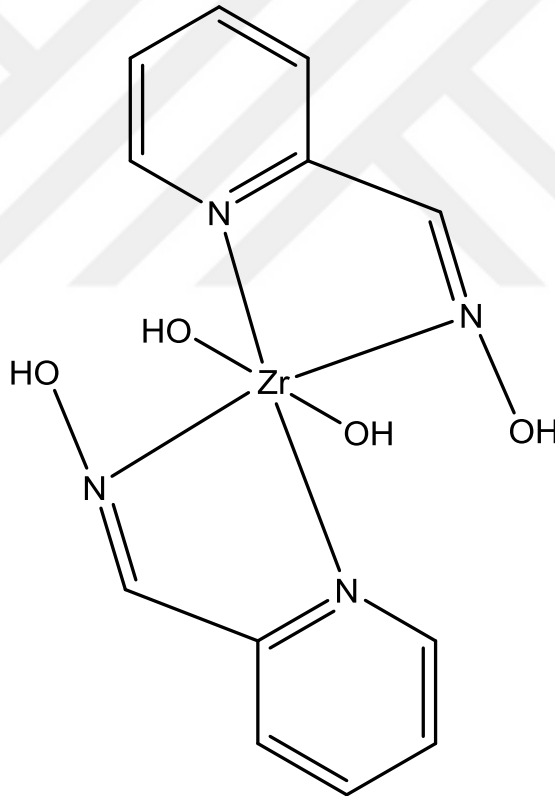
Çizelge 3.11. [Zr(SA)₂(OH)₂] kompleksinin ve SA ligandının FT-IR spektrumu verileri

Komplekse ait elementel analiz verileri Şekil 3.11. de verilmiştir. Teorik ve deneysel veriler önerilen yapıyı desteklemektedir.

Elementel analiz	C	H	N
% teorik	39,01	3,81	15,16
% deneysel	39,55	3,59	14,98

Çizelge 3.12. Zr(SA)₂(OH)₂ kompleksine ait elementel analiz verileri

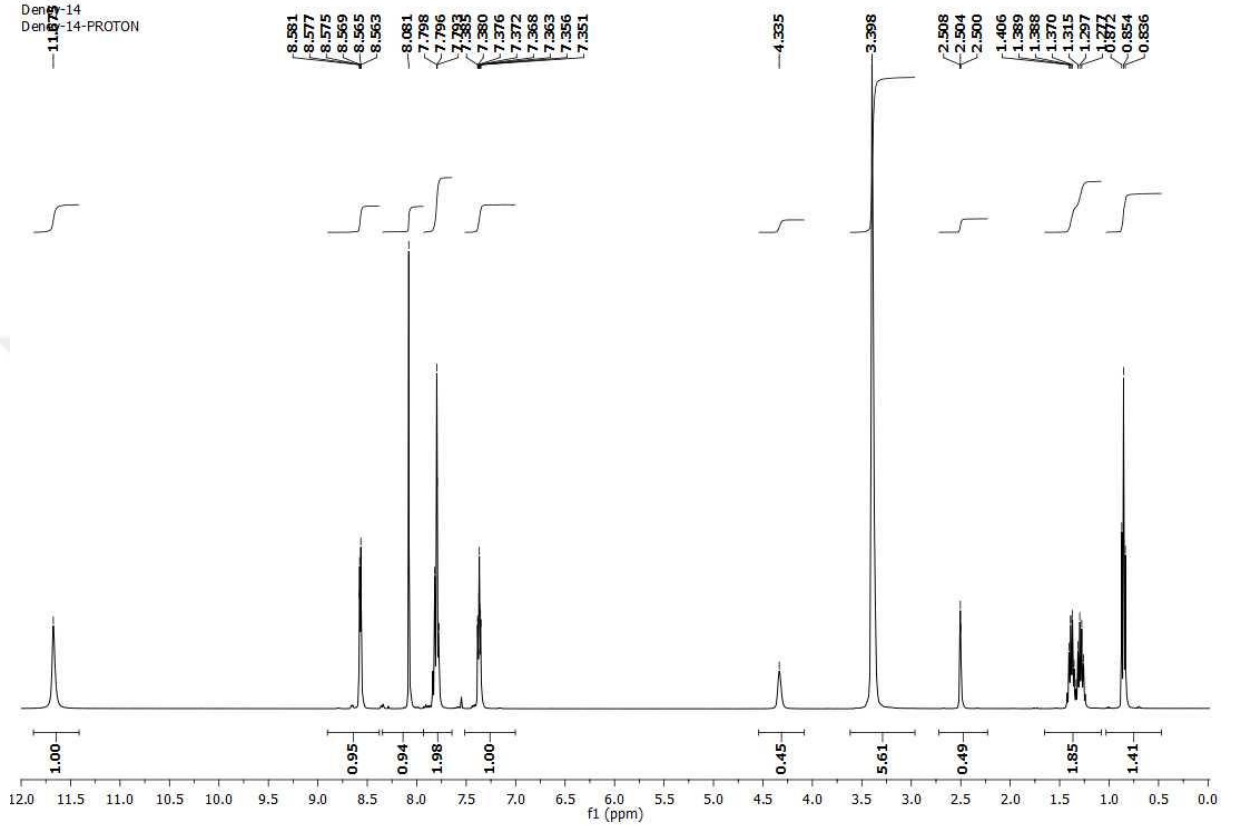
Elementel analiz, FT-IR spektrumları ve ¹H-NMR spektrumu sonuçlarına göre kompleksin yapısının Şekil 3.21. gibi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.21. [Zr(SA)₂(OH)₂] kompleksinin muhtemel yapısı

3.5. [Ti(SA)₂(BuO)₂] kompleksinin spektroskopik ve elementel analizleri

3.5.1. [Ti(SA)₂(BuO)₂] kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



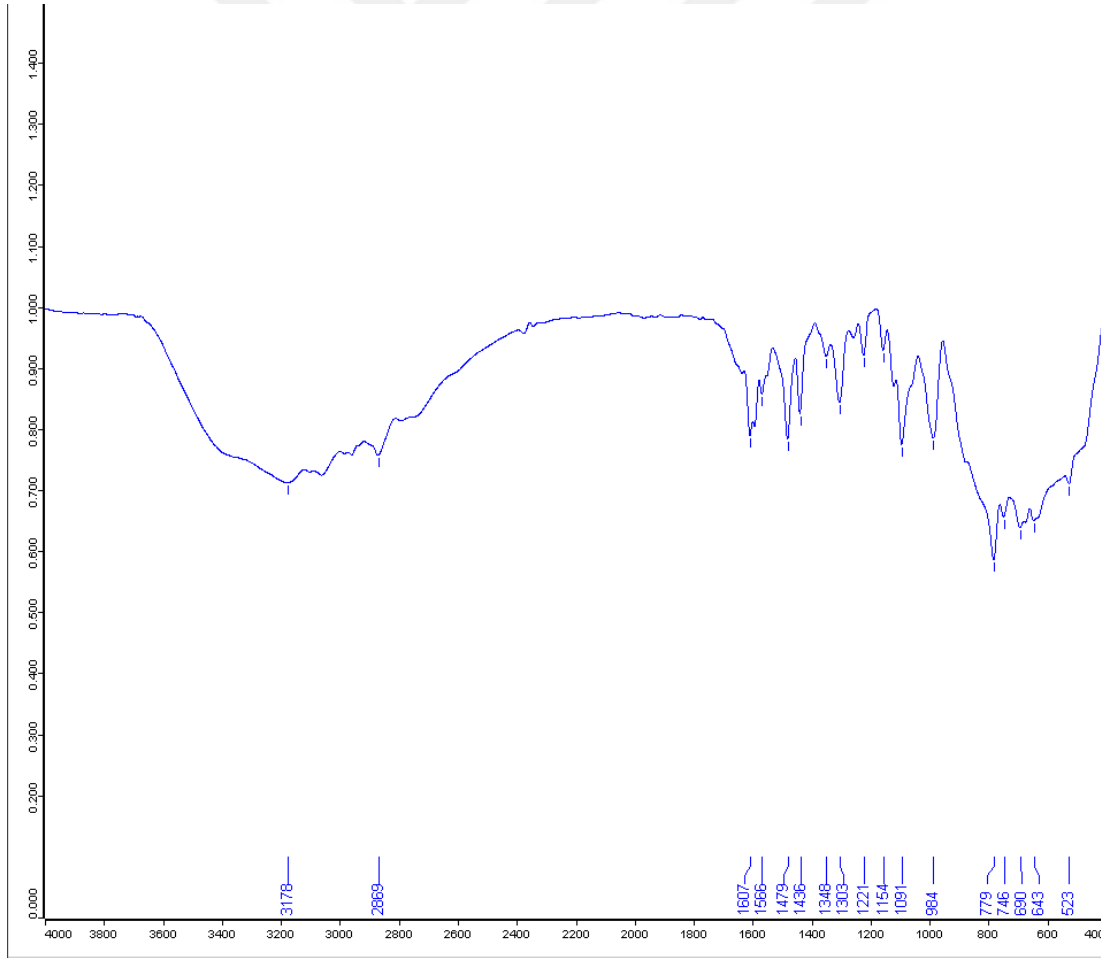
Şekil 3.22. [Ti(SA)₂(BuO)₂] kompleksinin ¹H-NMR spektrumu

Kompleksin Şekil 3.22. de verilen, DMSO-d₆ çözügeni kullanılarak alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde liganda ait oksim hidroksil protonu 11,67 ppm'de, pridil grubuna ait protonlar 7,36 -7,79- 8,56 ppm'de, -CH=N- grubuna ait proton 8,08 ppm'de, bütoksit grubuna ait -CH₂O- protonlarına 4,33 ppm'de, bütoksit grubuna ait -CH₂- protonları multipler olarak 1,38 ppm'de, bütoksit grubunun diğer -CH₂- protonları multipler olarak 1,29 ppm'de, bütoksit grubunun -CH₃- protonları 0,85 ppm'de triplet olarak gözlemlenmektedir.

Grup	¹ H-NMR spektrumu [δ(ppm)]	
	Kompleks [Ti(SA) ₂ (BuO) ₂]	Ligant (SA)
=N-OH	11,67	11,70
pridil grubuna ait protonlar	7,36 - 7,79 - 8,56	7,28 - 7,70 - 7,88
-CH=N-	8,08	8,40
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O- (triplet)	4,33	-
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O- (multiplet)	1,38	-
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O- (multiplet)	1,29	-
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O- (triplet)	0,85	-

Çizelge 3.13. [Ti(SA)₂(BuO)₂] kompleksinin ¹H-NMR spektrumu

3.5.2. [Ti(SA)₂(BuO)₂] kompleksin FT-IR spektrumu



Şekil 3.23. [Ti(SA)₂(BuO)₂] kompleksinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.23. de verilen syn-2-piridinaldoksım ligandı ve $[Ti(OBu^u)_4]$ kompleksinin $[Ti(SA)_2(BuO)_2]$ FT-IR spektrumunda 3405 cm^{-1} deki pik OH gerilme titreşimini, 2869 cm^{-1} deki pik C-H düzlem içi eğilme titreşimini, 1607 cm^{-1} deki pik C=N gerilme titreşimini 1566 ve 1436 cm^{-1} deki pikler aromatik C=C gerilme titreşimini, 1479 cm^{-1} deki pik $-CH_2-$ gruplarına ait C-H düzlem içi eğilme titreşimini, 643 cm^{-1} deki pik M-O gerilme titreşimini, 1091 cm^{-1} deki pik C-O gerilme titreşimini, 523 cm^{-1} deki pik M-N gerilme titreşimine aittir.

Grup	FT-IR pikleri [$\nu(\text{cm}^{-1})$]	
	Kompleks [$Ti(SA)_2(BuO)_2$]	Ligant (SA)
O-H gerilme titreşimi	3405	3187
C=N gerilme titreşimini	1607	1593
C=C gerilme titreşimini	1566-1436	1565-1436
M-O gerilme titreşimini	643	–
C-O gerilme titreşimini	1091	1043
M-N gerilme titreşimine	523	–

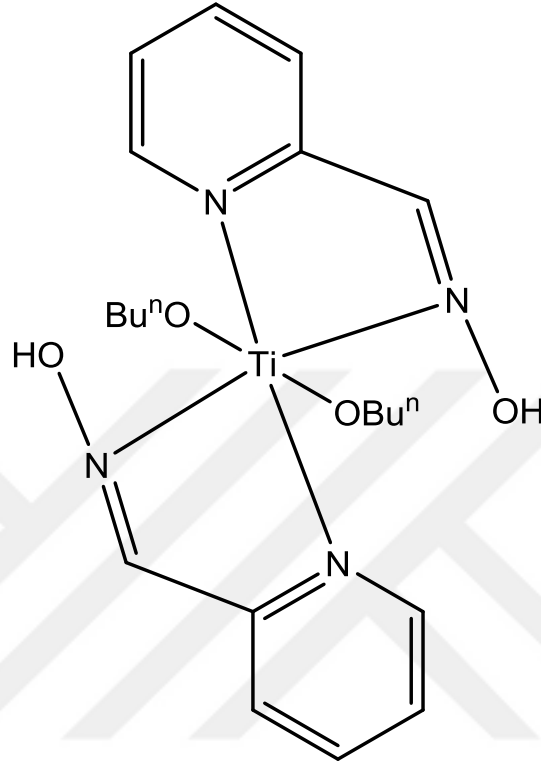
Çizelge 3.14. $[Ti(SA)_2(BuO)_2]$ kompleksinin ve SA ligandının FT-IR spektrum verileri

Komplekse ait elementel analiz verileri Çizelge 3.14. de verilmiştir. Teorik ve deneysel veriler önerilen yapıyı desteklemektedir.

Elementel analiz	C	H	N
% teorik	45,00	8,20	15,30
% deneysel	45,21	8,10	15,21

Çizelge 3.15. $[Ti(SA)_2(BuO)_2]$ kompleksine ait elementel analiz verileri

Elementel analiz, FT-IR spektrumları ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumu sonuçları aşağıdaki yapıyı desteklemektedir ve bu sonuçlara göre kompleksin muhtemel yapısının Şekil 3.24. gibi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.24. [Ti(SA)₂(BuO)₂] kompleksinin muhtemel yapısı

4. SONUÇ

Bu çalışmada , metal alkoksitlerin koordinasyon kimyasında kuvvetli bir kelat özelliğe sahip oksimler ile kompleksleşme reaksiyonları incelenmiş ve oluşan komplekslerin yapıları çeşitli tekniklerle aydınlatılmıştır. Bu kapsamda, metal alkoksit olarak zirkonyum tetra n-bütoksit $[\text{Zr}(\text{OBu}^n)_4]$ ve titanyum tetra n-bütoksit $[\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4]$ ile oksim ligandı olarak benzildioksim, syn-2-pridinaldoksim, α -benzoinoksim'in kompleksleşme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen komplekslerin elementel analiz, FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınmıştır. Sonuç olarak, benzildioksim ve $\text{Zr}(\text{OBu}^n)_4$ kompleksi $[\text{Zr}(\text{BD})_2]$, syn-2-pridinaldoksimin $\text{Zr}(\text{OBu}^n)_4$ kompleksi $[\text{Zr}(\text{SA})_2(\text{OH})_2]$ ve $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ kompleksi $[\text{Ti}(\text{SA})_2(\text{BuO})_2]$, α -benzoinoksimin $\text{Zr}(\text{OBu}^n)_4$ kompleksi $[\text{Zr}(\text{AO})(\text{BuO})_2(\text{OH})_2]$ ve $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ $[\text{Ti}(\text{AO})(\text{BuO})_2(\text{OH})]$ kompleksi elde edilerek yapıları aydınlatılmıştır.

Bu yüksek lisans tezi ile Zr ve Ti bütoksitlerin bazı oksim ligandları ile kompleksleri sentezlenerek bilimsel literatüre kazandırılmıştır.

5. KAYNAKLAR

- BABONNEAU, F., COURY, L. and LIVAGE, J. 1990. Aluminium sec-butoxide modified with ethylacetoacetate: an attractive precursor for the sol-gel synthesis of ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121: 153-157.
- BEKAROĞLU, Ö. 1990. Süstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerinin Sentezi. Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi. 19 Mayıs Üniv. Fen Dergisi Özel Sayısı. 2(1): 41-50.
- BRADLEY, D.C., MEHROTRA, R.C. and GAUR, D.P. 1978. Metal alkoxides. Academic Press, pp. 411, London.
- BRADLEY, D.C., MEHROTRA, R.C., ROTHWELL, I.P. and SING, A. 2001. Alkoxo and aryloxo derivatives of metals. Academic Press, pp 73-77,108-109,125-130, London.
- BURAKEVICH, J.V., LORE, A.M., and VOLPP, G.P. 1971. Phenylglyoxime. Separation, characterization, and structure of three isomers. *J. Org. Chem.*, 36 (1): 1-4.
- BÜYÜKTAŞ, B.Ş. and SERİN, S. 1994. Synthesis of Two New vic-dioxime Ligands Containing Azo Group and Their Complexes with Ni(II) and Co(II). *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 24: 1179-1190.
- BÜYÜKTAŞ, B.Ş. and AKTAŞ, O. 2006. Complexation of titanium n-butoxide Ti(OBun)₄ and zirconium n-butoxide Zr(OBun)₄ with some oxime ligands and structural analysis of the complexes. *Transit. Metal Chem.*, 31: 56-61.
- CHAKRAVORTY, A. 1974. Structural Chemistry of transition metal complexes of oximes. *Coordination Chemistry Reviews*, 13: 1-46.
- COURY-BONHOMME, L., BABONNEAU, F. and LIVAGE, J. 1994. Investigation of sol-gel chemistry of ethylacetoacetate modified aluminium sec-butoxide. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 3: 157-168.
- ÇELİK, C., ULUKANLI, Z., TÜMER, M. and SERİN, S. 2003. Spectroscopic characterization of oxime ligands and their complexes. *Spectroscopy Letters*, 36(1,2): 51-70.
- DOLAZ, M., TÜMER, M. GÖLCÜ, A. and SERİN, S. 2001. Synthesis and spectrophotometric investigation of a new vic-dioxime ligand and its transition metal complexes. *Turkish. Journal of Chemistry*, 25: 491-500.
- GÖK, Y. 1981. Yeni α -dioksim Sentezleri, Geometrik İzomeri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, K.T.Ü, Trabzon.

- GÜROL, I. and AHSEN, V. 2001. Synthesis and complexation of a new soluble multidentate diaminoglyoxime derivative, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 31(1): 127-138.
- GÜL, A. and BEKAROĞLU Ö. 1982. The Synthesis and Complex Formation of 5,6-Ditjhydrocyclopent [f,g] Acenaphtylene-1,2- Dione Dioxime. *Synth. Recat. Inorg. Met.- Org. Chem.*, 12(7):889-897.
- GRUNDMANN, C. MINI, V., DEAN J.M. and FROMMELD, H.D. 1965. Über Nitriloxide IV-Dicyan-Di-N-Oxide. *Justus Liebigs Annalen der Chemice*, 687: 191-214.
- HAMURYUDAN, E., BAYIR, Z.A. and BEKAROĞLU, Ö. 2000. Synthesis and Complexation of a New vic-Dioxime Ligand. *Monatshefte für Chemie* 131: 175-180.
- HANTZSCH, A. 1892. Ueber Stereoisomerie bei Glyoximen der Fettreihe. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 25(1): 705-712.
- HOEBBEL, D., REINERT, T., SCHMIDT H. and ARPAÇ, E. 1997. On the hydrolytic stability of organic ligands in Al-, Ti- and Zr- alkoide complexes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 10 (2): 115-126.
- KEENEY, M.E. and OSSEO-ASARE K. 1984. Transition Metal Hydroxime Complexes. *Coordination Chemistry Reviews.*, (59):141-201.
- KOÇAK, M. and Ö. BEKAROĞLU. 1985. The Synthesis and Complex Formation of N- (2-methylpyridyl)aminoglyoxime. *Synth. Recat. Inorg. Met.-Org. Chem.* 15(4):479- 491.
- KURTOĞLU, M. and SERİN, S. 2001. Synthesis and complex formation of di[4-(11-chloro-3,6,9-trioxaundecyloxy)phenylamino]glyoxime. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 31 (7): 1229-1237.
- KURTOĞLU, M. and SERİN, S. 2002. Syntheses and characterization of 4-(11-chloro-3,6,9-trioxaundecyloxy)phenylaminoglyoxime and its complexes with copper(II), nickel(II) and cobalt(II). *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 32(3): 629-637.
- KROSCWITZ, J.I. and HOWE-GRANT, M. 1992. Alkoxides, metal. In: Kirk-Other Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 2, John Wiley&Sons, pp. 35-52, New York.
- LÉAUSTIC, A., BABONNEAU, F. and LIVAGE, J. 1989. Structural investigation of the hydrolysis-condensation process of titanium alkoides, $Ti(OR)_4$, (OR=OⁱPr, OEt) modified by acetylacetone.2. from the modified precursor of the collids. *Chemistry of Materials*, 1,2: 248-252.
- LIVAGE, J., HENRY, M. and SANCHEZ, C. 1989. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. Reprints Progress in Solid State Chemistry, pp. 83, France.

- LIVAGE, J. and SANCHEZ, C. 1992. Sol-gel chemistry. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145: 11-19.
- LORENZ, A., KICKELBICK, G. and SCHUBERT, U. 1997. Metal complexes in inorganic matrixes. 18. phosphanyl-substituted titanium and zirconium alkoxides for tethering metal complexes on titania or zirconia and x-ray structure analysis of polymeric $Zr(OPr)(O_3SMe)_3$. *Chem. Mater.*, 9: 2551-1560.
- MEHROTRA, R.C., RAI, A.K., SING, A. And BOHRA, R. 1975. Oxime and hydroxylamine derivatives of metals and metalloids. *Inorganica Chimica Acta*, 13: 91-103.
- MEHROTRA, R.C., BOHRA, R. and GAUR, D.P. 1978. Metal β -diketonates and allied derivatives. Academic Press, pp. 1-10, London.
- MEHROTRA, R.C. and BOHRA, R. 1983. Metal carboxylates. Academic Press, pp. 396, London.
- MEHROTRA, R.C. 1988. Synthesis and reactions of metal alkoxides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100: 1-15.
- MEHROTRA, R.C. 1989c. Metal alkoxides and their derivatives with carboxy and β -diketo as precursor in sol-gel process, proceeding of the winter school on glasses and ceramics from gels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, World Scientific, 40-60, Sao Carlos.
- MEHROTRA, R.C. 1992. Precursor for aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145: 1-10.
- MOLLER, C.R. 1966. Chemistry of Open Compounds. 3rd. Edition, Philadelphia, W.B., Saunders Company.
- MUSLUOĞLU, E. and BEKAROĞLU, Ö. 1996. Synthesis and complexation of a new branched vic-dioxime. *J. Coord. Chem.*, 39: 253-264.
- NESMEYANOV, A.N. and NESMEYANOV, N.A. 1976. Fundamentals of organic chemistry. Vol II., pp 166. Revised from the Russian ed.
- OĞUZ YUNUS SARIBIYIK (2008) Oksim içeren tiyoüre bileşiklerinin ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu Yüksek Lisans Tezi
- ÖZGÜR AKTAŞ (2013) Metal alkoksitlerin vic-dioksim ve pridil monoksim ligantlarıyla kompleksleştirilmesi, kompleks yapılarının aydınlatılması Doktora Tezi
- POUCHERT, C. J. 1981. The aldrich library of infrared spectra. Edition III, Ald. Cat. No. Z-10,750,6, pp. 1425-1432.
- SANCHEZ, C. and LIVAGE, J. 1990. Sol-gel chemistry from metal alkoxide precursors. *New Journal of Chemistry*, 14: 513-521.

- SARIKAVAKLI, N. and İREZ, G. 2005. Synthesis and Complex Formation of Some Novel vic-Dioxime Derivatives of Hydrazones, *Turk J Chem* 29, 107 – 115.
- SCHUBERT, U., ARPAÇ, E., GLAUBITT, W., HELMERICH, C. and CHAU, C. 1992. Primer hydrolysis products of methacrylate modified Ti- and Zr- alkoxide. *Chemistry of Materials*, 4: 291-295.
- SMITH, P.A.S. 1966. The Chemistry of open-chain organic nitrogen compounds, 3: 29-68, Benjamin, New York.
- SERİN, S. and BEKAROĞLU, Ö. 1983. The Synthesis and Complex Formation of 1,3-Diphenyl-2-Thioxo-4,5-bis(Hydroximino)-Imidazoline, *Z. Anorgem. Allg. Chem*, 496: 197.
- SERİN, S., OKSAL, B.Ş. and SERİNDAĞ, O. 1992. Synthesis of N-(substituted)arylamino glyoximato nickel (II) complexes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 22(2,3): 195-200.
- SING, A., RAI, A.K. and MEHROTRA, R.C., 1972. Reactions of oximes with zirconium isopropoxide. *Inorganica Chimica Acta*, 7(3): 450-452.
- TADANAGA, K., IWAMI, T., TOHGE, N. and MINAMI, T. 1994. Precursor structure and hydrolysis gelation process of Al(O-sec-Bu)₃ modified with ethylacetoacetate. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 3:5-10.
- THOMPSON, M.C. and BUSCH, D.E. 1963. Reactions of Coordination Ligands VI, *J. Am. Chem. Soc.*, 86: 213.
- TOHGE, N. 1994. Effects of UV irradiation on the formation of oxide thin films from chemically modified metal alkoxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2: 581-585.
- TUROVA, N.Y., TUREVSKAYA, E.P. KESSLERV.G. and YANOVSKAYA M.I. 2002. The Chemistry Of Metal Alkoxides Kluwer Academic Publishers, pp. 115-122, 315-367. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow
- UÇAN, H.I. and MİRZAOĞLU, R. 1990. Synthesis and complex formation of six new unsymmetrical vic-dioximes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and metal-organic Chemistry*, 20 (4): 437-449.
- YOLDAŞ, B. 1993. Technological significance of sol-gel process and process included variations in sol-gel materials and coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1: 65-77.
- WEN, S. and WILICES, G.L. 1996. Organic-inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. *Chemistry of Materials*, 8: 1667-1681.

EKLER

EK-1. DMSO-d₆'nin ¹H-NMR spektrumu

