

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YENİ BİR VE ÜÇ ÇEKİRDEKLİ DİOKSİM METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KULLANIMI**

Ahmet Arif PALALI

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2013**

Doç. Dr. Ahmet KILIÇ danışmanlığında, Ahmet Arif PALALI' nın hazırladığı “Yeni Bir ve Üç Çekirdekli Dioksim Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Kullanımı” konulu bu çalışma 04/03/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Harran üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ahmet KILIÇ

Üye : Doç. Dr. Mahmut ULUSOY

Üye : Yard. Doç. Dr. Ferhat ASLAN

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Seyit TEMİR
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK/TÜBİTAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: 1055 (HÜBAK) - 111T944 (TÜBİTAK)

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

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1. Oksimler.....	4
2.1.1. Oksimlerin genel özellikleri.....	8
2.1.2. Oksimlerin adlandırılması.....	11
2.1.3. Oksimlerin geometrik özellikleri.....	13
2.1.4. Oksimlerin eldesi.....	14
2.1.4.1. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan.....	14
2.1.4.2. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan.....	15
2.1.4.3. Nitrolama yöntemiyle.....	15
2.1.4.4. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesinden.....	16
2.1.4.5. Disiyan-di-N-Oksit katılmasıyla.....	16
2.1.4.6. Budish reaksiyonu.....	17
2.1.4.7. Friedel-Crafts tipi reaksiyonlardan.....	17
2.1.4.8. Kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan.....	18
2.1.4.9. Olefinlere NOCl katılmasıyla.....	18
2.1.4.10. Primer aminlerin yükseltgenmesinden.....	19
2.1.5. Oksimlerin reaksiyonları.....	19
2.1.5.1. Oksimlerin indirgenmesi.....	19
2.1.5.2. Oksimlerin yükseltgenmesi.....	20
2.1.5.3. Oksimlere ısı ve ışık etkisi.....	20
2.1.5.4. Oksimlere asitlerin etkisi.....	21
2.1.5.5. Beckmann çevrimi reaksiyonu.....	21
2.1.5.6. Açılma reaksiyonları.....	22
2.1.5.7. Alkilme reaksiyonları.....	23
2.1.5.8. Grignard reaktifleri ile reaksiyonları.....	23
2.1.6. Oksimlerin kompleksleri.....	24
2.1.7. Monoksimler.....	25
2.1.7.1. Karbonil oksimler.....	25
2.1.7.2. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler).....	25
2.1.7.3. İmin oksimler.....	26
2.1.7.4. Piridin oksimler.....	26
2.1.7.5. Hidroksi oksimler.....	27
2.1.8. Dioksimler.....	27
2.1.8.1. Halkalı dioksimler.....	28
2.1.8.2. Halkalı olmayan dioksimler.....	29
2.1.9. Oksimlerin spektroskopik özellikleri.....	29
2.1.9.1. UV-VIS özellikleri.....	29
2.1.9.2. Infrared (IR) özellikleri.....	30
2.1.9.3. ¹ H-NMR özellikleri.....	31
2.1.9.4. ¹³ C-NMR özellikleri.....	31
2.1.10. Oksimlerin kullanım alanları.....	32
2.2 Voltametrik Yöntemler.....	33
2.2.1. Yavaş tarama yöntemi.....	36
2.2.2. Hızlı tarama yöntemi.....	36

2.2.3. Dönüştürümlü voltametri (CV).....	36
2.3. Katalitik Özellikler.....	39
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	46
3.1. Materyal.....	46
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler.....	46
3.1.2. Kullanılan kimyasallar.....	46
3.1.3. Kullanılan cihazlar.....	47
3.2. Yöntem.....	48
3.2.1. 4-etil fenil glioksim sentezi (LH ₂).....	48
3.2.1.1. İzonitrozometil-4-etil fenil keton sentezi	48
3.2.1.2. 4-etil fenil glioksim (LH ₂) (1) ligandının sentezi	48
3.2.2. Tek çekirdekli [Ni(LH) ₂] (2) kompleksinin sentezi	50
3.2.3. Üç çekirdekli [Ni(L) ₂ Cu ₂ (bpy) ₂](ClO ₄) ₂ (3) metal kompleksinin sentezi	51
3.2.4. Üç çekirdekli [Ni(L) ₂ Cu ₂ (phen) ₂](ClO ₄) ₂ (4) metal kompleksinin sentezi	52
3.2.5. Üç çekirdekli [Ni(L) ₂ Cu ₂ (dcbpy) ₂](ClO ₄) ₂ (5) metal kompleksinin sentezi.....	54
3.2.6. Üç çekirdekli [Ni(L) ₂ Cu ₂ (dafo) ₂](ClO ₄) ₂ (6) metal kompleksinin sentezi.....	55
3.2.7. Üç çekirdekli [Ni(L) ₂ Cu ₂ (dione) ₂](ClO ₄) ₂ (7) metal kompleksinin sentezi.....	57
3.2.8. Ligand (LH ₂) ve metal komplekslerin (2-7) elektrokimyasal davranışları	58
3.2.9. Katalitik çalışmalar	58
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	60
4.1. Sentezlenen Maddelerin Spektroskopik Yöntemlerle Açıklanması.....	60
4.2. Sentezlenen Maddelerin (1-7) Elektrokimyasal Özellikleri.....	65
4.3. Sentezlenen Metal Komplekslerin (2-7) Katalitik Özellikleri.....	66
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	70
KAYNAKLAR.....	74
ÖZGEÇMİŞ.....	81
EKLER.....	82
EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin FT IR Spektrumları.....	82
EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin ¹ H NMR ve ¹³ C NMR Spektrumları	86
EK 3 Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları	88
EK 4 Sentezlenen Bileşiklerin LC-MS Spektrumları	94
EK 5 Sentezlenen Bileşiklerin Dönüştürümlü Voltagramları	98
ÖZET.....	99
SUMMARY.....	101

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

YENİ BİR VE ÜÇ ÇEKİRDEKLİ DİOKSİM METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KULLANIMI

Ahmet Arif PALALI

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmet KILIÇ
Yıl: 2013, Sayfa : 102

Bu çalışmada ligand olarak simetrik olmayan bir dioksim ile tek ve üç çekirdekli metal kompleksler sentezlendi. Bu bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında ^1H ve ^{13}C -NMR Spektroskopisi, FT-IR, UV-Vis, Elementel Analiz, Erime Noktası Ölçümü, LC-MS Spektroskopisi, Molar İletkenlik Ölçümü, Manyetik Duyarlılık Ölçümü ve Dönüşümlü Voltametri Tekniği kullanıldı. İlk olarak yeni bir simetrik olmayan dioksim ligandı (**1**) ve bu ligandın tek çekirdekli $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (**2**) kompleksi sentezlendi. Daha sonra molekül içi O-H...O köprüleriyle Cu(II) iyonlarının yerdeğiştirdiği üç çekirdekli $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{N-N})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**3-7**) (N-N = 2,2'-bipiridin (bpy), 1,10-fenantrolin (phen), 3,3'-dikarboksi-2,2'-bipiridin (dc bpy), 4,5-diazfluoren-9-one (dafo) and 1,10-fenantrolin-5,6-dione (dione)) oksim metal kompleksleri sentezlendi. Üç çekirdekli $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{N-N})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**3-7**) oksim komplekslerinin sentezlenmesi için, tek çekirdekli $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (**2**) kompleksi giriş maddesi olarak kullanıldı. Ayrıca bu çalışmadaki diğer bir amacımız molekül içi O-H...O köprüleriyle Cu(II) iyonlarının yerdeğiştirdiği üç çekirdekli oksim kompleksleri ile O-H...O köprüleri içeren ve yapıları iyi bilinen benzer bileşiklerin spektroskopik, elektrokimyasal ve katalitik özelliklerini kıyaslamaktır.

ANAHTAR KELİMELER: Oksim kompleksler, Kütle spektroskopisi, Elektrokimya, Karbondioksit, Halkalı karbonat

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF THE MONO AND TRINUCLEAR DIOXIME METAL COMPLEXES

Ahmet Arif PALALI

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet KILIÇ

Year: 2013, Page: 102

In this study, mono- and trinuclear metal complexes and unsymmetrical dioxime as ligand were synthesized and characterized by ^1H and ^{13}C spectra, FT-IR, UV-Vis, elemental analysis, melting point measurements, LC-MS spectroscopy, molar conductivity measurements, magnetic susceptibility techniques and cyclic voltammetry techniques. We first prepared a new unsymmetrical dioxime ligand (LH_2) (**1**), a mononuclear $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (**2**) complex. Then, the intramolecular $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ bridges replaced with $\text{Cu}(\text{II})$ containing trinuclear $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{N}-\text{N})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**3-7**) oxime complexes have been synthesized ($\text{N}-\text{N} = 2,2'$ -bipyridine (bpy), 1,10-phenanthroline (phen), 3,3'-dicarboxy-2,2'-bipyridine (dc bpy), 4,5-diazafluoren-9-one (dafo) and 1,10-phenanthroline-5,6-dione (dione)). The mononuclear complex $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (**2**) was used as precursors for building trinuclear $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{N}-\text{N})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**3-7**) oximes complexes. Also, in this study, our other goal was to compare the properties of these new the intramolecular $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ bridges replaced $\text{Cu}(\text{II})$ ions containing trinuclear complexes with well-established $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ analogues for spectroscopic, electrochemical and catalytic properties.

KEY WORDS: Oxime complexes, Mass spectra, Electrochemistry, Carbon dioxide, Cyclic carbonate

TEŐEKKÖR

Bu tez çalıőmasının seçiminde, planlanmasında ve yűrűtűlmesinde gerek maddi gerek manevi her konuda yardımlarını esirgemeyen deęerli hocam **Doç. Dr. Ahmet KILIÇ**'a teőekkűrű bir borç bilirim.

Tezimin hazırlanması sırasında çok emeęi geçen deęerli hocam Arő. Gűr. Mustafa DURGUN' a ve Harran Ŭniversitesi Fen Edebiyat Fakűltesi Kimya Bűlűmű Őęretim Elemanları'na teőekkűr ederim.

Çalıőmamıza maddi olarak destekte bulunan HŬBAK' a ve hep yanımda olan aileme çok teőekkűr ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1 Bazı vic-dioksimlerin pKa değerleri.....	9
Şekil 2.2. Bazı oksimlere ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	10
Şekil 2.3. n-bütildoksım	11
Şekil 2.4. <i>Syn</i> -benzaldoksım.....	12
Şekil 2.5. <i>Anti</i> -benzaldoksım	12
Şekil 2.6. <i>Syn</i> -p-tolilfenil ketoksım veya anti-fenil-p-tolil ketoksım	12
Şekil 2.7. <i>Syn</i>	12
Şekil 2.8. <i>Amphi</i>	12
Şekil 2.9. <i>Anti</i>	12
Şekil 2.10. Oksimlerin denge hali	13
Şekil 2.11 Benzildioksimin stereozomerleri	14
Şekil 2.12. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları	15
Şekil 2.13. Ketiminlerden oksım eldesi	15
Şekil 2.14. Nitrolama yöntemiyle oksım eldesi	15
Şekil 2.15. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi	16
Şekil 2.16. Siyonogen -di-N-oksit ile oksım eldesi	17
Şekil 2.17. Budish reaksiyonu ile oksım eldesi	17
Şekil 2.18. Friedel-Crafts tipi reaksiyonlardan oksım eldesi	18
Şekil 2.19. Kloralhidrat ile hidroksilamin reaksiyonundan oksım eldesi	18
Şekil 2.20. Olefinlere NOCl katılmasıyla oksım eldesi	18
Şekil 2.21. Primer aminlerin yükseltgenmesinden oksım eldesi	19
Şekil 2.22. Oksimlerin indirgenmesi	20
Şekil 2.23. Oksimlerin yükseltgenmesi	20
Şekil 2.24. Oksimlere ısı ve ışık etkisi	21
Şekil 2.25. Oksimlere asitlerin etkisi.....	21
Şekil 2.26. Beckmann çevrimi reaksiyonu.....	22
Şekil 2.27. Açılme reaksiyonları	22
Şekil 2.28. Alkilleme reaksiyonları	23
Şekil 2.29. Grignard rektifleri ile reaksiyonları	23
Şekil 2.30. Oksimlerin metal kompleksleri	24
Şekil 2.31. Bir karbonil oksimin tetrahedral ve kara düzlem yapıdaki metal kompleksleri	25
Şekil 2.32. Nitrozofenoller (Guinonmonoksimler).....	25
Şekil 2.33. Nitrozofenol nikel(II) kompleksi	26
Şekil 2.34. İmin oksım ve metal kompleksi	26
Şekil 2.35. Pridin oksimlerin metal kompleksi.....	27
Şekil 2.36. Hidroksi oksimlerin metal kompleksi	27
Şekil 2.37. <i>Amphi</i> ve anti dioksimlerin nikel(II) kompleksleri.....	28
Şekil 2.38. Siklohegzanon-dioksimin nikel(II) kompleksi.....	28
Şekil 2.39. N,N'-bis(1-naftil)diaminoglioksimin metal kompleksi.....	29
Şekil 2.40. Oksım ve oksım eterlerinin ¹³ C-NMR degerleri (ppm).....	32
Şekil 2.41. Potansiyostatik üç-elektroflu doğrusal-taramalı voltametri için bir sistem.....	34
Şekil 2.42. İkizkenar üçgen dalgası şeklinde uygulanan potansiyel.....	37
Şekil 2.43. Üçgen dalga uygulandığında elde edilen voltamogram.....	38
Şekil 2.44. Karbon-dioksitten elde edilen bazı organik kimyasal maddeler	40
Şekil 2.45. Karbon-dioksitin hidrokarbonat, karbonat ve formik asit ile olan ilişkisi.....	41
Şekil 2.46. Karbon-dioksit ve epoksitlerden halkalı karbonat eldesinde katalizörün etkisi.....	41
Şekil 2.47. Karbon-dioksitin halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde kullanılan farklı metal merkezli kompleksler.....	43
Şekil 3.1. İzonitrozometil-4-etil fenil ketonun sentezi.....	48
Şekil 3.2. 4-etil fenil glioksim ligandının (LH ₂) sentezi.....	49
Şekil 3.3. Ni(LH) ₂ kompleksinin yapısı.....	50

	Sayfa No
Şekil 3.4. $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ kompleksinin yapısı.....	51
Şekil 3.5. $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ kompleksinin yapısı.....	52
Şekil 3.6. $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{dcbpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ kompleksinin yapısı.....	54
Şekil 3.7. $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{dafo})_2](\text{ClO}_4)_2$ kompleksinin yapısı.....	55
Şekil 3.8. $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{dion})_2](\text{ClO}_4)_2$ kompleksinin yapısı.....	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 4.1. Metal komplekslerin (2-7) DMSO-TBAP içindeki dönüşümlü voltametri sonuçları...	66
Çizelge 4.2. Stiren oksit ve karbondioksitten (CO ₂) stiren karbonat sentezinde metal komplekslerin (2-7) katalizör olarak kullanılması.....	68
Çizelge 4.3. Farklı epoksitler ile karbondioksitin (CO ₂) halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde [Ni(LH) ₂] (2) kompleksinin katalizör olarak etkisi.....	69

SİMGELER DİZİNİ

B.M.	Bohr Magnetomu
CV	Cyclic (Dönüşümlü) Voltametri
DMF	Dimetilformamit
DMGH	Dimetil Glioksim
DMSO	Dimetilsülfoksit
GC	Gaz Kromatografisi
NH ₂ OH.HCl	Hidroksilamin Hidroklorür
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
IR	Infrared Spektroskopisi
¹³ C-NMR	Karbon Nükleer Magnetik Rezonans
TBAP	n-tetrabütil amonyumperklorat
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
¹ H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
LC-MS	Sıvı Kromatografisi - Kütle Spektroskopisi
THF	Tetra Hidrofur
UV-Vis	Ultraviole-Görünür Alan Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Organik ve inorganik bileşiklerin birleşmesi ile meydana gelen koordinasyon bileşikleri, bu iki bilim dalı arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır. Bir metal iyonun, elektron verici ile bağ teşkil etmesi sonucu oluşan yeni maddeler, bunların konfigürasyonları, yapılarının aydınlatılması, ve uygulama alanlarının araştırılması bu bilim dalının araştırma alanına girer.

Kimya bilim dalında kinetik stereokimyasal çalışmalar, reaksiyon mekanizmalarının detaylı şekilde araştırılmasında en iyi metotlar olarak saptanmış olsa da kesin bilgilere bu yollarla ulaşmak mümkün olmamaktadır. Bu mekanizmalar deneysel olarak ele geçen bulgular yardımıyla tasarlanan teorileri açıklayıcı niteliktedir. Diğer teoriler gibi, mekanizmalar da yeni kavramlar ortaya çıkarmış ve bilimin çeşitli dallarında nedeni bulunamamış birtakım olaylara ışık tutmuştur. Yine de reaksiyon mekanizmalarına olan yaklaşımlar, kimya da sistematığı anlamak için önemli adımlardan biridir. İşte bu durumda kimyanın hızla gelişen koordinasyon kimyası adını alan yeni bir dalı devreye girerek birçok soruya cevap getirmiştir (Basolo ve Pearson, 1967).

Koordinasyon bileşiklerin endüstride önemli kullanım yerleri vardır. Katalizörlerin endüstrideki önemi çok iyi bilinmektedir. Koordinasyon bileşikleri bu sahaya katkısı oldukça fazladır. Endüstride uygulanan birçok katalizör esas itibariyle koordinasyon bileşimidir. Örneğin Zeigler-Natta katalizörü alüminyum ve titan komplekslerinden oluşur ve düşük baskı etilen polimerizasyonu bu katalizör ile gerçekleşmektedir. Bunun yanında son yıllarda B₁₂ vitamininin model bileşiği olarak, polimerizasyon katalizörü olarak, organik sentezlerde kalıp etkisi göstermesi, geçiş metallerde dioksijen taşıyıcısı olarak, suyun parçalanması sonucu hidrojen eldesi için oldukça etkili ve ucuz elektrokatalizör ve fotokatalizör olarak, metakrilatın ve stirenin zincir transfer polimerizasyonunda katalitik etki göstermesi ve hidrojenaz enzimleri için işlevsel model gibi değişik alanda kullanmalarının yanında hidrojenasyon, epoksidasyon ve siklopropanasyonda, oksimler ve oksimlerin farklı

metal kompleksleri ideal katalizör sistemi olarak endüstride gelecekte önemli alternatifler sergileyeceklerine inanılmaktadır.

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik sistemlerde önemi gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki etkinliğinin tespit edilmesi bu bileşiklerin daha çok araştırılmasına olan ilgiyi artırmaktadır. Bu çalışmalar daha çok biyoorganik kimya bilim dalı kapsamına girmektedir. Vücutta biriken zararlı maddelerin atılmasında, kanser tedavisinde hep koordinasyon bileşiklerinden faydalanılır. Biyolojik yapıda oluşan olayların ve biyolojik yapıda bulunan fonksiyonlu maddelerin yapılarının aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılması, sanayide kullanım oranı ve alanının gün geçtikçe artması, kanser araştırmalarında ligandların kendilerinin ve bazı metal komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması, metal kompleks bileşikler üzerindeki araştırmaların artmasına sebep olmuştur (Who, 1982).

Özellikle günümüzde endüstrinin birçok dalında, biyolojik sistemlerde, ilaç, tekstil ve elektronik sanayinde çok çeşitli yollardan sentezlenmiş olan koordinasyon bileşikleri kullanılmaktadır. Metal komplekslerinde bulunan ligandlardan doğrudan metale bağlı olan atoma d6n6r atom adı verilir. Komplekslerde yer alan metal atomu veya iyonu genellikle ge6iř elementleridir. D6n6r atomlara sahip molek6llerin ge6iř metalleriyle meydana getirdikleri komplekslerin, boyar madde ve ila6 kimyası gibi pek 6ok alanlarda kullanılması, bu bileşiklerin 6nemini artırmıştır (Bekaroğlu, 1972). Biyolojik mekanizmalarda 6nemli rol oynayan B₁₂ vitamini ve B₁₂ koenzimlerinin yapısını a6ıklamak da model bileşik olarak, kobalt atomu ile kompleks yapıcı bileşik olarak da dimetilglioksimin kullanılmış olması, vic-dioksim bileşikleri 6zerindeki 6alışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur (Chakravorty, 1974). Pek 6ok organik reaksiyonda, metal iyonlarının y6nlendirme etkisi dolayısıyla, başka şekilde elde edilmesi m6mk6n olmayan veya 6ok d6ř6k verimle elde edilebilen bir 6ok heterosiklik bileşiğin elde edilmesini m6mk6n kılmıştır (Candlin ve ark., 1968; Peng ve ark., 1978).

Dioksimler, yumuşak asidik hidroksi grupları ve hafif bazik azometin (imin) gruplarının varlığından dolayı amfoterik liganlar olup, merkezlerinde Kobalt (II), Kobalt (III), Paladyum (II), Bakır (II) ve Nikel (II) gibi geçiş metalleri olan atomlar kare düzlem, kare piramit ve oktahedral geometrik yapıdaki bileşikler meydana getirirler (Smith., 1966; Gök ve Kantekin., 1995; Kilic ve ark., 2009). Molekül içi hidrojen bağları ile kararlı hale gelmiş olan bu bileşiklerin yarı iletken özelliklerinden faydalanılabilir (Gurol ve ark., 1992). Son zamanlarda manyetik etkileşimleri incelemek amacıyla, iki hidrojen köprüsüyle süstitue olmuş metal komplekslerin çok çekirdekli bileşikler elde edilmiştir (Luneau ve ark., 1990; Kılıç ve ark. 2008 ve 2010). Çok çekirdekli oksimlerin bir veya iki molekül içi O–H...O köprüleriyle organobor grupların yer değiştirdiği yapılar iyi bilinmektedir ve son zamanlarda bu konu üzerinde çok sayıda bilimsel çalışma yapılmıştır. Buna karşılık literatürdeki bilgilere bakıldığında molekül içi O–H...O köprüleriyle farklı metallerin yer değiştirdiği bileşikler pek bilinmemektedir.

Çok çekirdekli oksimler, ekonomik değeri yüksek kimyasalların karbon dioksit gibi ucuz, bol ve toksik olmayan bir karbon kaynağından üretilebilmesi için ideal katalizör özelliklerine sahip olabileceği düşünülebilir. Son zamanlardaki atmosferdeki CO₂ miktarındaki artış en önemli çevre sorunlarından biri haline gelmiştir. Bu yüzden CO₂ kimyasal yöntemlerle zararsız ürünlere dönüştürülmesi sonucu dünyanın sera etkisinin azaltılması epey ilgi çekmektedir. Çünkü CO₂ artışı önemli bir global tehlikeye neden olacağı gibi bu gazın atmosferden uzaklaştırmak da önemli bir çevre yararı olarak da görülmektedir.

Bu çalışmada, yeni bir dioksim ligandı ve bu ligandın farklı tek ve üç çekirdekli metal kompleksleri sentezlendi. Elde edilen ligand ile tek çekirdekli ve üç çekirdekli metal komplekslerin tam karakterizasyonu yapıldı. Karakterizasyonu yapılan bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri incelendi. Daha sonra sentezlenen bir ve üç çekirdekli metal komplekslerin katalizör olarak karbondioksitin başta epoksitlerle eşleşme reaksiyonu olmak üzere organik ürünlere dönüşümünde katalizör olarak kullanıldı.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Oksimler

Oksimler, oksi ve imin kelimelerinin türetilmesiyle meydana gelmiş olan bir gruptur. Oksim grubu OH grupları nedeniyle zayıf asidik, C=N grupları nedeniyle ise zayıf bazik karaktere sahip amfoter maddelerdir. Oksimlerde -OH grubunun C=N etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye neden olmaktadır. C=N grubu etrafında dönme zorluğu nedeniyle de bu izomerlerin ayrı ayrı izolasyonu mümkün olmaktadır. Amfoter özellikteki bu maddeler mineral asitlerde ve kuvvetli bazların seyreltik çözeltilerinde çözünürler. Genellikle oksimler renksiz, orta derecelerde eriyen maddelerdir. Sudaki çözünürlükleri çok azdır ve oldukça kararlı maddelerdir. Ancak uzun süre ışık ve havadan korunmadıkları zaman bazı bozulmalar sonucu ana karbonil bileşiği ve azotlu organik maddeler meydana gelebilir. Ayrıca kuvvetli ısıtılarda bozulmalara sebep olur. Örneğin benzofenon oksim ısı tesiriyle bozulduğunda azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır.

Geçiş metaller ile oksimlerin meydana getirmiş olduğu bileşikler ilk olarak Tschugaeff tarafından 1905 yılında hazırlanmış olup, günümüze kadar birçok bileşik yapılmıştır (Burakevich ve ark., 1971). Dioksim ligandları ile geçiş metal komplekslerinin kimyası iyi çalışılmakta ve birçok incelemenin de konusu olmaktadır (Chakravorty, 1974; Thomas ve Underhill, 1972). Visinal dioksimler örneğin; B₁₂ vitaminin indirgenme bio işlevini gören bir model bileşik olarak epeyce ilgi çekmektedir (Hughes, 1981; Dolpin, 1982). MN₄ şeklinde bir çekirdek yapıda olan koordinasyon bileşiklerinin öneminden dolayı vic-dioksim kompleksleri fazlaca incelenmektedir. Diamino glioksimlerin kristal yapıları 1889 yılında bilinmesine rağmen ancak 1963 yılında tanımlanabilmiştir (Ungnade ve ark., 1963) Geçiş metalleriyle kombine olan polimerik maddelere ilginin arttığı apaçıktır. Polimerik metal kompleksleri ilginç ve önemli karakteristik özellikler gösterir. Özellikle kataliz, yarı-iletkenler, ısıya dayanıklı maddeler ve gaz ayırıcıları alanlarında çok çalışılmaktadır (Bajapai ve ark., 1983).

Oksim ligandlarının değişik geometrileri ve sübstituentlerindeki düzen nedeniyle bu ligandlar üzerinde genişçe çalışılmaktadır. Ayrıca oksimler analitiksel belirteç göreviyle birlikte, kimyasal işlemlerde de katalizör olarak da kullanılır. Bununla birlikte dioksim ligandları geçiş metal ve başka iyonlar için başarılı bir sıralayıcı madde özelliğine de sahiptir (Rezarta ve ark., 2001).

Visinal dioksim metal kompleksleri, koordinasyon kimyasının ilk çalışma alanı olup, geçmiş yüzyıl boyunca geniş bir şekilde üzerinde araştırmalar yapılmıştır (Tschugaeff, 1905). O zamandan günümüze bir çok yalancı makrosiklik ve BF_2^+ -köprü oksimler sentezlenmiştir (Gök, 1996). Son zamanlarda metal içeren oksim kompleksleri tıpta kullanılmasıyla birlikte, Teknetium(V) ve Bakır(II)'nin oksimlerle oluşturduğu kompleksler yaygın olarak beyinsel ve iç kalp zarını görüntüleyen madde olarak da kullanılır (John ve ark., 1994).

Paping ve arkadaşları; kafurkinon (Paping ve ark., 1982), nopinonkinon dioksimler (Paping ve ark., 1983), halkalı trioksimler, 2,1,3-benzo okzadiazol oksimler (Paping ve ark., 1983), uzun zincirli alifatik dioksimler (Paping ve ark., 1984) kullanarak sulu çözeltiden Nikel(II) ve Bakır(II)'nin ekstraksiyonunu çalışmışlardır. Bu bilim adamları, alifatik dioksimler yerine kafurkinon ve nopinonkinon dioksimler kullandıkları zaman daha yüksek ekstraksiyon hızlarından dolayı, ekstraksiyon için daha uygun olduğunu bulmuşlardır. Fakat, nikelin bakır üzerindeki seçiciliği kaybolmuştur. Ayrıca, Paping ve arkadaşları Nikel(II) ve Bakır(II)'nin ekstraksiyonu için trioksimlerin kullanımı, dioksimlerle kıyaslandığında herhangi bir ilerleme göstermemiş olduğunu söylediler.

d^8 -geçiş metal kompleksleri ile dioksimlerin meydana getirdiği kompleksler kare düzlem konfigürasyonuna sahiptir ve düz zincirlerin oluşumu sırasında komşu moleküller arasında güçlü bir metal-metal etkileşimi olur (Thomas ve Underhill, 1972). Bunların bir boyutlu delokalize elektron davranışına sahip olması metal-zincir yapısı tarafından güçlü bir şekilde idare edildiği için zincir bileşeninin değişikliği ürünün eşsiz elektronik özelliklerine büyük katkı yapar (Kamata ve ark., 1995).

Kobalt oksimler üzerinde kapsamlı çalışmalar 1960'lı yıllarda $\text{Co}(\text{DMGH})_2$ 'nin korrin halka sisteminin doğal olarak oluşumu için sübstituent olarak kullanılmasıyla başlar. $\text{Fe}(\text{DMGH})_2$ komplekslerinin birkaç çalışması nispeten 1960'lı yıllarda yapıldı (Pratt, 1972; Schrauzer, 1976). Schrauzer, BF_3 ile $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ 'nin reaksiyonunda köprü oksimlerin borlanması sonucu $\text{Ni}(\text{DMGBF}_2)_2$ meydana geldiğini belirtmiştir (Schrauzer, 1962). $\text{Co}(\text{II})$ ve $\text{Co}(\text{III})$ 'nin diaminogliksim ile oluşturduğu maddelerin single kristal yapı analizleri, bazı yeni ve alışılmamış özellikler göstermişlerdir (Sevindir, 2000). Dialkil veya diarilgliksimler ve ditiyogliksimlerin $\text{Co}(\text{II})$ kompleksleri, oktahedral $\text{Co}(\text{III})$ bileşiklerinin indirgenmesiyle elde edilebilir. Fakat bu kompleksler diaminogliksim türevleri ile meydana gelmişse, bu indirgenme esnasında bozulurlar (Sevindir, 2001).

Oksimler ve onların metal kompleksleri potansiyel uygulamalarda, reaktiflik örneklerinde ve onların zengin fizikokimyasal özelliklerinden dolayı, tıpta (Blower, 1998), biyo organik sistemlerde (Volkert ve Hoffman, 1999), katalizde (Mitchell, 1979), elektrokimyasal ve algılayıcı (Bakır, 1999) alanında meydana gelen önemli kimyasal işlemlerde büyük ilgiye sahiptir. Vic-dioksime ligandları ile oluşturulan komplekslerin kararlılığından dolayı, B_{12} vitamini için model bulmak ve iz metal analizleri gibi değişik amaçlar için kullanılır. Ayrıca bu tür komplekslerin redoks özelliklerinin de incelenmesi değişik teknolojik uygulamalar için de büyük ilgi çekmektedir.

Polimerik amidoksimler $\text{UO}_2(\text{VI})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ ve $\text{Zn}(\text{II})$ gibi metal iyonlara karşı yüksek kompleksleşme ilgisi göstermektedirler. MN_4 yapısında olan vic-dioksime bileşiklerinin sentetik kimyası öncelikle incelenmektedir. Bu ligandların bir çoğu esas olarak vic-dioksime gruplarının yoluyla koordine olurlar.

1,3-Dioxolan polimer gruplarını içeren oksimler yarı-iletken davranış gösterirken, 1,3-Dioxolan gruplarını içeren oksimlerde çözücü, katılma maddeleri ve korrozyonu geciktirici madde olarak kullanılır. Polimer ve karışık polimer içeren 1,3-dioxolan grupları ayrıca herbisit ve parfüm sanayinde de kullanılır.

Gök; dört aza veya diaza-ditiyo gruplarını içeren bazı ligantlar sentezlemiş ve bunların üç çekirdekli komplekslerinin formunu göstermiştir. Gök ve diğer bilim adamları ayrıca dioksim gruplarına bağlı aza bileşiklerine daha az benzeyen bileşikler sentezlemişlerdir (Çukurovalı ve Taş., 1999). Vic-dioksimlerle geçiş metallerin meydana getirdiği komplekslerin olağanüstü kararlılıkları ve eşsiz elektronik özelliklerinden dolayı yapının düzlemsel olmasına katkı yapar ve buda H-bağları tarafından kararlı kılınmıştır (Brown, 1973).

Lees ve arkadaşları; Ni (II) ile mono oksimler olarak koordine olan kinolin-2-aldoksim ve izo-kinolin-3-aldoksimin sentezini ve kompleksleşme karakteristiğini açıklamışlardır. Onlar Infrared (IR) ve yansıma spektra yoluyla bu bileşikleri incelemişlerdir (Lees ve ark., 1971). Mohan ve arkadaşları; bazı başka Ni (II) tuzları ile mono oksim kompleksleri üzerinde çalışmalar yapmışlar ve bu kompleksleri karakterize etmişler (Mohan ve Kumar, 1985) Bouet; üç yeni β -furfuraldoksimler ve bunların Cd (II) ile olan komplekslerini hazırlamıştır. Bunları da IR ve NMR cihazları ile incelemiştir (Bouet, 1986).

Dioksim ligandları, bir oksim protonunun ayrılması yoluyla nötral dioksimler ya da mono anyonik dioksimler metal iyonlara koordine olarak meydana gelirler. Dioksim ligandlarının koordinasyon kimyası, genellikle 3d orbitallerine sahip metal iyonlar üzerinde çalışırken, Rutenhiyum'un dioksim kimyası üzerinde pek fazla çalışılmamıştır (Das ve ark., 2001).

Oksim ve oksimato metal komplekslerinin kimyası bunların ilk sentezlerinden itibaren yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Ni(II)dimetilglioksimatonun hazırlanması Chugaev tarafından bir kompleksin beş üyeli şelat karakterinin tanımlanması buna örnek verilebilir. 1960' larda yoğun kobaloksım çalışmaları doğal olarak oluşan kobalt merkez halka sistemi için $\text{Co}(\text{DMGH})_2$ 'in substrat olarak kullanılmasına olanak kıldı. Visinal dioksimler B_{12} vitamininin azaltılması gibi benzer biyo fonksiyon gerçeği sayesinde model bileşikler olarak büyük ilgi almaktadır. Oksim ligandlarının koordinasyon kimyasında yoğun bir şekilde 3d metal iyonlarıyla çalışılmaktadır. Oksim-iminler güçlü (ligandan metale) σ -

yardımıyla merkezi metal iyonunun yüksek oksidasyon seviyelerini kararlı kılabilen ligantların önemli bir sınıfını temsil eder. Merkezi metallerin oksidasyon seviyeleri, donör atomları sayısı, komplekslerinin çekirdek yapıları, geçiş metal komplekslerinin yapı-işlev ilişkilerini belirleyen başlıca faktörlerdir. Metal çevresindeki ligantların doğası, enerji dönüşüm sürecini önemli ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Metal koordinasyon ortamında ilgi çeken şey, onların süstitüentlerinin toplanabilirliği ve çeşitli geometrilerine bağlı olarak oksim ligantlarının incelenmesi hızlanmıştır. Ni(II), Ph₂B-Ni(II)-BPh₂ ve Cu(II)-Ni(II)-Cu(II) tipi metal komplekslerinin biyolojiksel faaliyetleri 1,10-fenantrolin, 2,2'-bpy, 4,4'-bpy, piridin ve BPh₂⁺ gibi heterosiklik bazlar ile karışık ligant kompleksleri katıldığı zaman artmış olabilir. Örneğin; oksijen ve nitrojen donör atomları ile bir liganta sahip trinükleer Cu(II)-Ni(II)-Cu(II) kompleksleri, DNA bağlayıcı ve antitümör etki gösterir. Dört dişli visinal dioksim ligantlar, bir düzlemsel geometri metal iyonları çevresinde kendilerini saran bir hidrojen iyonu kaldırarak iki oksim grup arasında bir hidrojen bağı oluşturarak, benzer şekilde davranır. İki oksim grupları arasındaki (O-O mesafesi) hidrojen bağının kuvveti metal iyonlarının boyutuna ve bu metal iyonlarının kimyasal çevresine bağlıdır. Buna göre ¹H-NMR spektrumunda hidrojen bağı oksimin proton konumu hidrojen bağının gücüyle ilişkili olabilir. Stabilize etmek için, metal formların indirgenmiş ve/veya oksitlenmiş donör atomlarının yeteneği, biyo inorganik sistemlerdeki rollerine ilgi yarattı. Yani kendi özelliklerinin daha iyi anlaşılması için, redoks davranışının incelenmesi büyük bir öneme sahiptir. (Kılıç ve ark., 2009).

2.1.1. Oksimlerin genel özellikleri

1. Oksimler, genellikle, renksiz, orta derecede eriyen, suda az çözünen, sadece molekül ağırlığı küçük olanlar dikkate değer derecede uçucu olan, azometin (C=N) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren amfoter maddelerdir.

2. Oksimler, zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH'de çözünür ve CO₂ ile çökerler. Ketoksimler daha zayıf bazik özellik gösterir.

3. Basit oksimlerin pKa'ları 10-12 değerleri arasındadır. Vic-dioksimler ise monooksimlerden daha asidiktir ve pKa'ları 7-10 arasında değişir. Çünkü vic-dioksim bileşiklerinde, C=N-OH grupları, komşu karbonlara takılı durumdadır. Bazı vic-dioksimlerin pKa değerleri, Şekil 2.1.'de görülmektedir (Dede, 2007).

Bileşik	pKa
Dihidrosglioksim	6.81
Difenilglioksim	8.50
Glioksim	8.88
Dimetilglioksim	10.14

Şekil 2.1. Bazı vic-dioksimlerin pKa değerleri

4. Oksimlerin yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşu sebebi ile konsantre minarel asitlerde (der. HCl) çözünür, fakat su ile seyreltiklerinde çökerler. Böylece, hidroklorür tuzları elde edilir.

5. Oksimlerin IR spektrumlarında C=N bağına ait gerilim titreşim bantları, 1660-1600 cm⁻¹, her çift bağına komşu olan N-O bağına ait gerilim titreşimleri 970-930 cm⁻¹ civarında görülür. Seyreltik çözeltilerde ve gaz halinde IR spektrumları alındığında oksim OH grubuna ait gerilme absorpsiyonu 3600-3500 cm⁻¹ de çıkar. Bunun sebebi O-H grubunun serbest olmasındandır. Vic-dioksimlerde O-H gruplarının birbirine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. O-H gerilme absorpsiyonu, anti- formundaki oksimlerde amphi- formundaki oksimlere nazaran daha yüksek frekansta bulunur (Serin, 1983; Avram, 1972).

6. Asetonoksimin yapısı X-ışınları kristalografî yöntemiyle incelenmiştir. Kovalent yarı çap elektronegativite değerlerini göz önüne alarak bağlanan bağ uzunlukları (C=N) için 129 pm, (N-O) ise 144 pm'dir. (C=N) bağı için ölçülebilen değerler genellikle ±2 pm'lik bir sapmayla hesaplanan bir değere uygunluk gösterir. (N-O) bağında ise, saptanan uzunluklar hesaplanan değerden % 2-5 daha kısadır. C-N-O açısı da 111°-114° arasındadır. (Smith, 1966). Şekil 2.2.'de bazı oksimlere ait bağ uzunlukları ve bağ açıları verilmiştir (Chakravorty, 1974).

Bileşik	Bağ uzuluğu (Å) C=N	Bağ uzuluğu (Å) N-O	Bağ açısı (°) <C=N-O
Formaldoksim	1.27	1.40	110
Formamidoksim	1.28	1.41	110
Asetonoksim	1.29	1.36	111
Glioksim	1.28	1.39	111
Dimetilglioksim	1.27	1.38	114
Syn-p- korobenzaldoksim	1.26	1.40	111

Şekil 2.2. Bazı oksimlere ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

7. Aldoksimlerde syn- ve anti- ekleri ile iki farklı yapının bulunduğu $^1\text{H-NMR}$ spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna ait C-H kimyasal kayma değerleri birbirinden 0,6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır. İki farklı absorpsiyonun aynı anda olması syn- ve anti- izomerlerinin varlığı ile açıklanabilir.

8. Vic-dioksimlerde stereoizomer tanınmasında $^1\text{H-NMR}$ spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. Simetrik anti-dioksimlerde O-H piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, amphi-dioksimlerde O-H...N hidrojen köprüsü oluşumu sebebiyle protonlardan biri daha zayıf olana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır. Böylece O-H protonları için iki tane singlet görülmektedir.

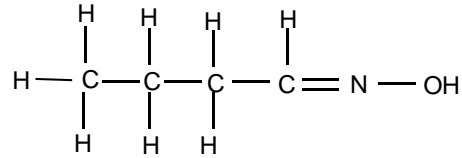
9. Oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymaların detaylı bir şekilde incelenmesi, 1967 yılında Kleinspahn ve arkadaşları tarafından ele alınmıştır. 60 oksim bileşiğinin DMSO- d_6 çözeltisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarındaki, O-H rezonansı oksim grubuna bağlı süstitüentlere göre karakteristik olan değerler göstermiştir. Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tespit edilen O-H kimyasal kaymaları 11-10 ppm arasındadır. Aromatik ve heteroaromatik oksimlerde 12,5-11 ppm arasında değerler ölçülmüştür (İrez ve Bekaroğlu, 1983).

10. Sistematik olarak süstitüe olmamış vic-dioksimlerde O-H protonları iki ayrı singlet halinde görünürler (Avram, 1972; Pata, 1970; Hüseyinzade, 1991; Uçan, 1990). Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenil-aminoglioksim gibi mono süstitüe oksimlerde aldehit protonuna komşu O-H protonu, süstitüe oksimdeki O-H protonundan daha kuvvetli olan alanda ortaya çıkar. Bu iki singlet arasındaki fark 0,6 ppm'e kadar ulaşmaktadır.

11. C=N-OH grubu karbonuna ait ¹³C-NMR pikleri mono oksimler için 145-165 ppm (Silverstein 1981), aminoglioksimler için ise 140-155 ppm arasında gözlemlenmektedir (Ertaş ve ark., 1986).

2.1.2. Oksimlerin adlandırılması

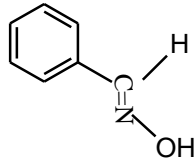
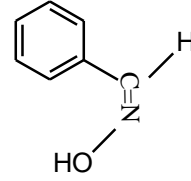
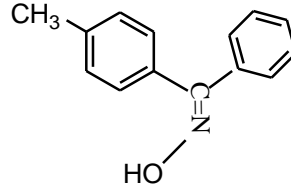
“Oksim” ismi, oksi-imin isminin kısaltılmasıyla elde edilir. Eskiden kolaylık sağlamak amacıyla bazı aldehit ve ketonlardan meydana gelen oksimler bu aldehit ve ketonların isimlerinin sonuna “oksım” kelimesi eklenerek isimlendiriliyordu. Asetaldoksim, n-bütüaldoksim (Şekil 2.3.) vb.



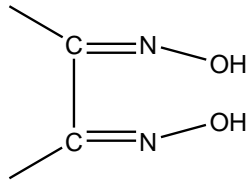
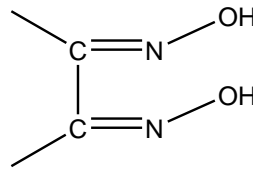
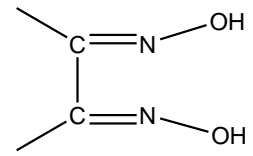
Şekil 2.3. n-bütüaldoksim

Oksimler, aldehit veya keton gruplarındaki oksijenin yer değiştirmesi ile aldehit veya ketonlardan oluşur. Oksim grubu doğada amfiprotik karakterde bulunur. Oksimlerde -OH grubunun C=N etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye neden olmaktadır. C=N grubu etrafında dönme zorluğu nedeniyle de bu izomerlerin ayrı ayrı izolasyonu mümkün olmaktadır. Organik kimyada geometrik izomeri termolojisinde kullanılan *cis* ve *trans* terimleri mono oksimlerde *syn* ve *anti* olarak verilmektedir.

Bu durumda aldoksimlerde *syn*- formunda, H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunurlar. Bu iki grup, ters taraflarda bulunduğu konfigürasyon *anti* formundadır. Şekil 2.4.'de *syn*-, Şekil 2.5.'de *anti*-benzaldoksim gösterilmektedir. Keton türevleri ve ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler, referans olarak kullanılan süstitüentlerin yerine göre seçilir. Şekil 2.6.'da *syn*-p-tolilfenil ketoksim veya *anti*-fenil-p-tolil ketoksimi belirtmektedir.

Şekil 2.4. *Syn*-benzaldoksimŞekil 2.5. *Anti*-benzaldoksimŞekil 2.6. *syn*-p-tolilfenil ketoksim veya *anti*-fenil-p-tolil ketoksim

α -dioksimlerde ise bu ekler; OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak değişmektedir. (Şekil 2.7., Şekil 2.8. ve Şekil 2.9.) sırasıyla *syn*-, *amphi*- ve *anti*- formlarını göstermektedir.

Şekil 2.7. *Syn*-Şekil 2.8. *Amphi*-Şekil 2.9. *Anti*-

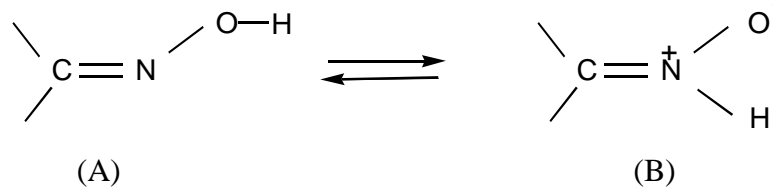
Genellikle oksim konfigürasyonlarında *anti*-formu, *amphi*-formuna nazaran daha düşük enerjili, yani daha karardır. Aromatik aldehit ve ketoksimlerin

geometrik izomerleri izole edildiğinde birbirine dönüşebildikleri görülür. Oksim stereoizomerlerinin birbirine dönüşümü tuz teşkilinden sonra olur. *Amphi* ve *syn* formları HCl ile reaksiyona girerek hidroklorür oluşumunu takiben *anti*-formuna dönüşebilmektedirler (Gök, 1980).

Çeşitli makrosiklik halka içeren çok sayıdaki *vic*-dioksim bileşiklerinde genellikle en kararlı form olan *anti*-formu izole edilebilmiştir (Bekaroğlu, 1990). *Anti*-formlarda erime noktaları, *amphi*- ve *syn*- formlarına göre daha yüksektir. Örneğin; benzildioksimin erime noktaları incelendiğinde *anti*-benzildioksim için 273 °C, *syn*-benzildioksim için 206 °C, *amphi*-benzildioksim için 166 °C olarak bulunmuştur. Karbon atomuna asimetrik grubların bağlanması ile oluşan geometrik izomerizasyon oksimlerin farklı asidik karakter göstermelerine de neden olur. Örneğin; *anti*-formlar, *amphi*-formlara göre daha asidiktir.

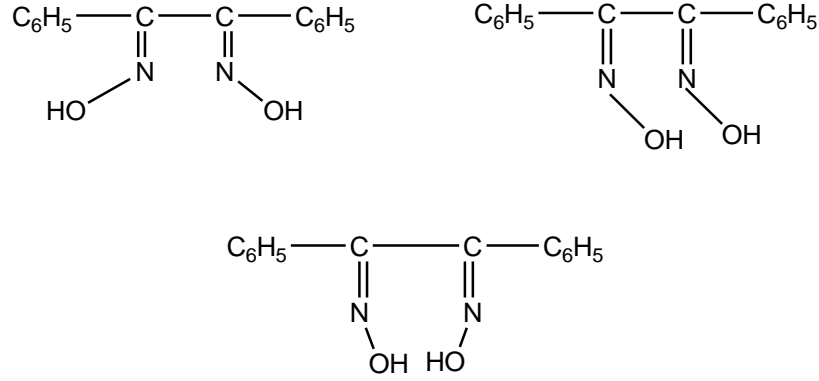
2.1.3. Oksimlerin geometrik izomerleri

Oksimler, Şekil 2.10.' da görüldüğü gibi A ve B ile gösterilen iki yapı arasında denge oluşturan bileşiklerdir.



Şekil 2.10. Oksimlerin denge hali

O-H bağı varlığında dimetilglioksim üzerinde yapılan X-ray difraksiyon çalışması Şekil B'nin lehine gerçekleşmiştir. Oksimler katı halde hidrojen bağları ile bir arada tutulurlar. Oksimlerdeki izomeri ilk defa Werner tarafından tanımlanmıştır. Oksimler, çifte bağ etrafında dönmenin kısıtlanması ile geometrik izomeri gösterilirler. Monooksimlerde iki izomeri, dioksimlerde üç izomeri vardır. Benzil dioksimin stereoizomeri için bu özellik Şekil 2.11.'de gösterilmiştir.



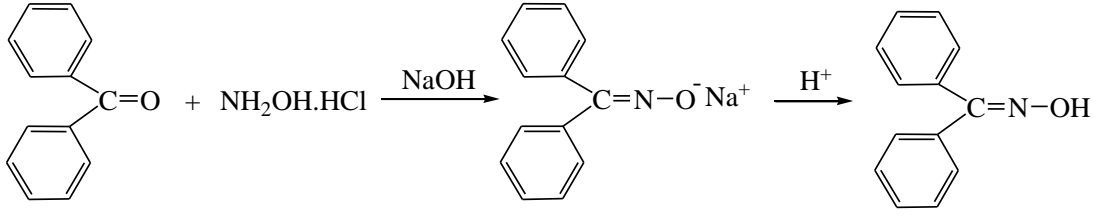
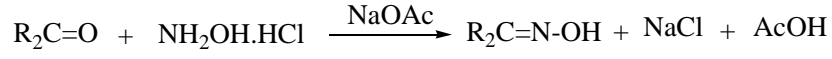
Şekil 2.11. Benzildioksimin stereoizomerleri

İzomerler kromatoğrafik veya spektroskopik yöntemlerle belirlenebilirler. Toul, Soules ve arkadaşları tarafından benzil- α -monoksim, furilmonoksim, furildioksim ve bunların izomerlerinin DMG içindeki dimetilmonoksimin ayrılmasında ve bu yapıların aydınlatılmasında TLC (ince tabaka kromatoğrafisi) başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Böylece 2,2-di-pridiloksimlerin'in çeşitli izomerlerini ayırmış ve aydınlatmışlardır. Stereo izomerlerinin birbirine dönüşümü ile ilgili literatürde rastlanan en önemli husus farklı geometrik izomerizasyonun tuz oluşumundan sonra meydana geldiğidir. *Syn*- ve *amphi*- izomerleri HCl ile reaksiyona girerek *anti*- izomerlerinin hidroklorürlerini oluştururlar.

2.1.4. Oksimlerin eldesi

2.1.4.1. Aldehit vse ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan

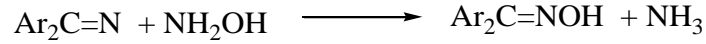
Eskiden beri oksimler, bu yolla elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü şekilde gerçekleştirilir. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları Şekil 2.12.'de gösterilmektedir. Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği büyük önem taşır. Reaksiyon hızının çözelti pH'ına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, nötral noktaya yakın bir yerde hızın maksimum olduğu gözlenir. Hidroksilamin hidroklorüre uygun bir bazın ilavesi tampon etkisi yaratır.



Şekil 2.12. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları

2.1.4.2. Ketiminlerin hidroksilamin ile reaksiyonundan

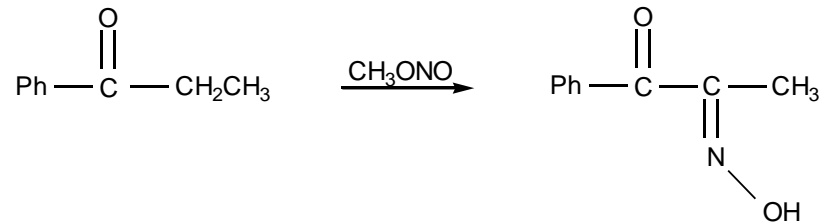
Oksimler, ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilirler (Şekil 2.13.) (Kurtoğlu, 1999).



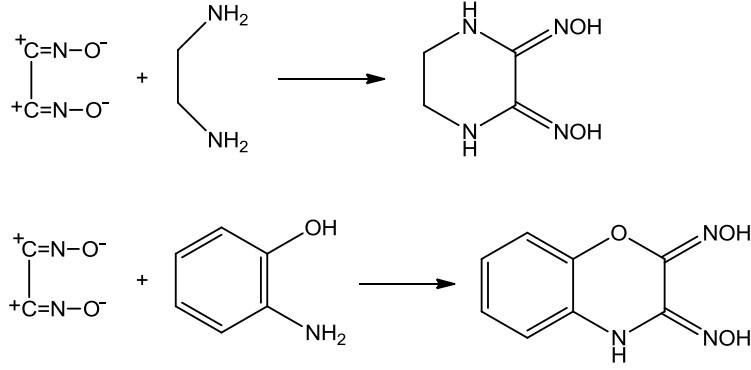
Şekil 2.13. Ketiminlerden oksim eldesi

2.1.4.3. Nitrolama yöntemiyle

Şekil 2.14.'de gösterilen bu yolla ketonlardan α -ketoksim'lerin hazırlanması mümkündür. Reaksiyonda aktif metilen gruplarına ihtiyaç duyulur.



Şekil 2.14. Nitrolama yöntemiyle oksim eldesi

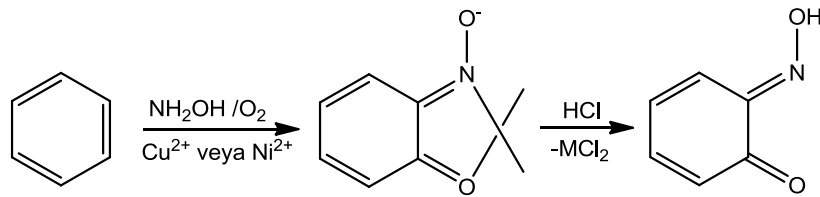


Şekil 2.16. Siyonogen-di-N-oksit ile oksim eldesi

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

2.1.4.6. Budish reaksiyonu (metal varlığında oksidatif nitrolama yöntemiyle)

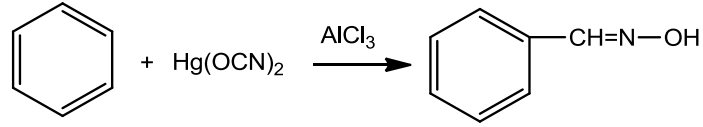
Fenolün HNO₃ ile nitrolanması ile p-nitrofenoller oluşur, bu p-kinon oksimleri verir. Bu oksitleyici olarak O₂ veya H₂O₂ kullanılır (Kukushkin ve Pombeiro, 1999).



Şekil 2.17. Budish reaksiyonu ile oksim eldesi

2.1.4.7. Friedel-Crafts tipi reaksiyonlardan oksim sentezi

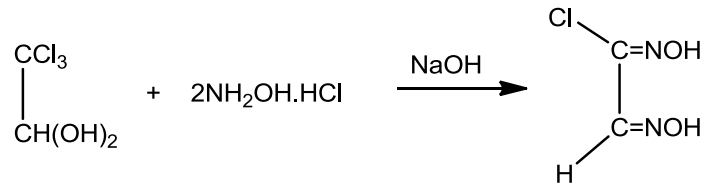
Bu metot tek basamakta gerçekleşmesine rağmen, oksim elde etmekte pek kullanılmamaktadır (Serin, 1980).



Şekil 2.18. Friedel-Crafts tipi reaksiyonlardan oksim eldesi

2.1.4.8. Kloralhidrat ile hidroksilamin reaksiyonundan

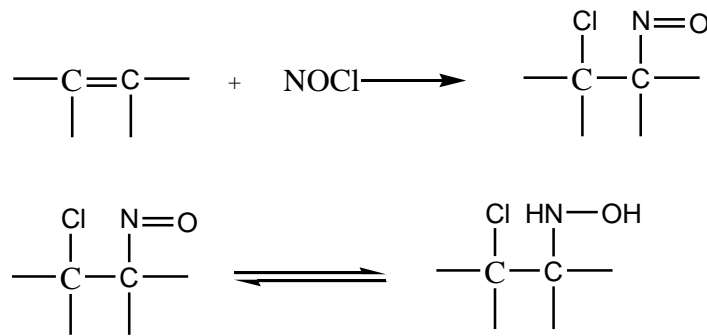
Vic-dioksimler önemli bir üyesi olan klorogliksim, kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan elde edilir (Britzinger ve Titzmann, 1952).



Şekil 2.19. Kloralhidrat ile hidroksilamin reaksiyonundan oksim eldesi

2.1.4.9. Olefinlere NOCl katılmasıyla

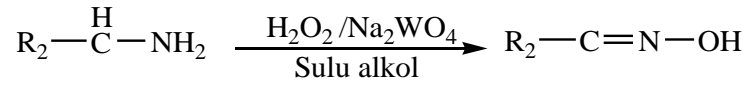
Olefinlere NOCl katılmasında, olefinin yapısında bulunan çift bağ üzerinde hidrojen olup olmaması bileşiğin kararlılığını etkilemektedir. Yapıda hidrojen yoksa oluşan kararlı yapı daima β -halonitroso bileşiğidir. Eğer yapıda hidrojen varsa tautomer yapıda oksim bileşiği oluşur (Constantinos ve ark., 2005).



Şekil 2.20. Olefinlere NOCl katılmasıyla oksim eldesi

2.1.4.10. Primer aminlerin yükseltgenmesinden

Primer aminlerin hidrojen peroksit ya da caros asidi (H_2SO_5) ile reaksiyonundan oksim bileşiği elde edilir. Ayrıca yapısında elementel oksijen bulunduran tungsten metalinin katalizör olarak kullanıldığı yükseltgenme işlemleriyle de oksim bileşikleri elde edilebilmektedir (Lijser ve ark., 2002; Armor, 1985).



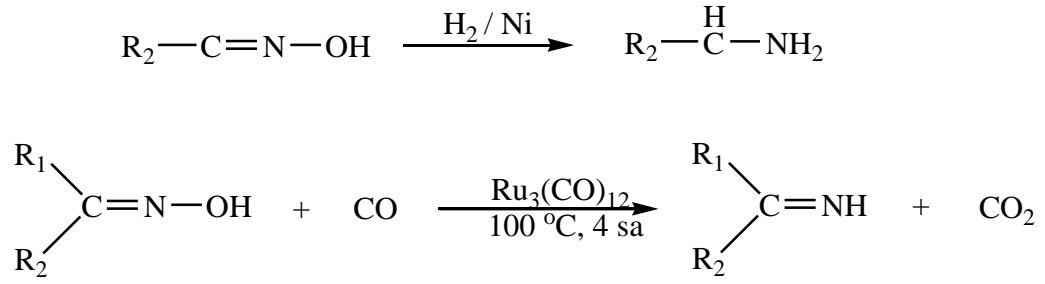
Şekil 2.21. Primer aminlerin yükseltgenmesinden oksim eldesi

2.1.5. Oksimlerin reaksiyonları

Oksimler bulundurdukları aktif atomlar sebebiyle kolayca reaksiyona giren ve ortam şartlarından (ısı, pH) etkilenen bileşiklerdir. Oksim bileşiklerinde bulunan C=N bağından nükleofilik ataklar karbon atomuna, elektrofilik ataklar ise N atomuna doğru olmaktadır (Prushan, 2001; Constantinos, 2005).

2.1.5.1. Oksimlerin indirgenmesi

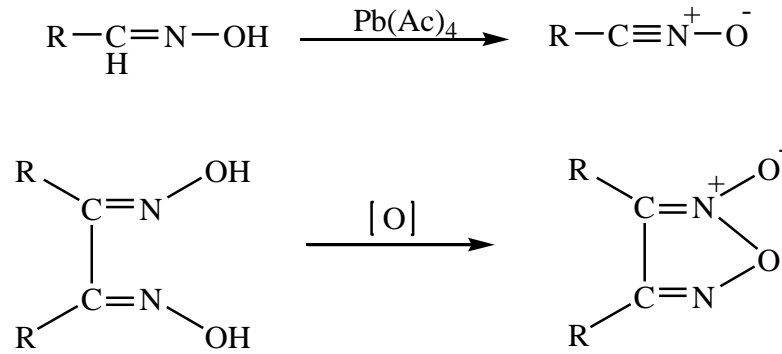
Oksimler $SnCl_2$, kuru HCl, Raney, Ni, Pd ve Pt katalizörlüğünde H_2 ve $LiAlH_4$ gibi indirgenme reaktifleri ile imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilirler. Kullanılan indirgenme reaktifinin özelliğine bağlı olarak, -N-OH, =NH, -NH₂ gruplarını içeren bileşikler elde edilebilmektedir. Vic-dioksimler de kolayca diaminlere indirgenebilirler (Chakravorty, 1974; Smith, 1966). Ketoksimler ise, rutenyum karbonil kompleks katalizörlüğünde ketiminlere indirgenir (İrez ve Bekaroğlu, 1983).



Şekil 2.22. Oksimlerin indirgenmesi

2.1.5.2. Oksimlerin yükseltgenmesi

Mono oksimler kolayca yükseltgenememesine rağmen α -dioksimler kolayca yükseltgenebilmektedirler. Bir aldehit oksimin yükseltgenebilmesi için ortam sıcaklığının $-78^\circ C$ olması gerekir. Bu yükseltgenme sonucunda da nitril oksitler oluşur. α -dioksimler ise uygun yükseltgeyiciler ile kolaylıkla yükseltgenip furoksanları verir (Chakravorty, 1974; Kukushkin, 2000; Hamamoto, 2007; Serin, 1980; Lijser, 2002).

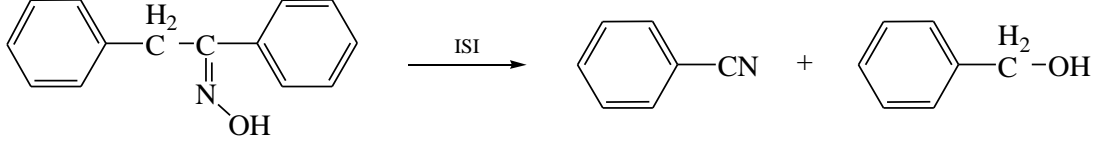


Şekil 2.23. Oksimlerin yükseltgenmesi

2.1.5.3. Oksimlere ısı ve ışık etkisi

Oksimler oldukça kararlı maddelerdir. Ancak uzun süre ısı ve ışığa maruz kaldıklarında yapılarındaki aktif atomlar (N,O) nedeniyle kolaylıkla bozunabilmektedirler. Oksimler, ısı ve ışık etkisine maruz kalmasalar bile bozunup

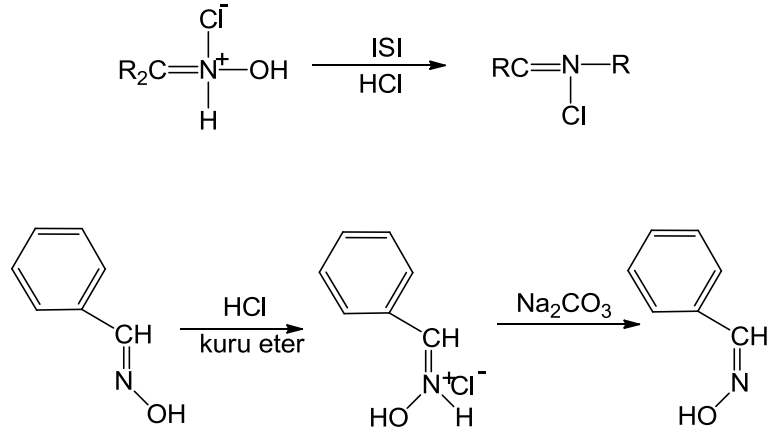
ana karbonil bileşiği ve azotlu anorganik karışım maddeleri meydana getirebilir (Smith, 1966). α -hidrojenine sahip olmayan oksimler bozduklarında amonyak, azot, yapıdaki uygun keton ve imine ayrışırlar. Eğer yapıda α -hidrojeni varsa bozunma ürünleri alkol ve nitril olmaktadır (Purtaş, 2006; Constantinos, 2005).



Şekil 2.24. Oksimlere ısı ve ışık etkisi

2.1.5.4. Oksimlere asitlerin etkisi

Oksimler, kuvvetli mineral asitler ile tuzlarını oluştururlar. Oluşan bu tuzlar kolaylıkla ortamdan izole edilebilmektedirler (Kukushkin, 1997; Serin,1980). Syn-izomerleri HCl ile reaksiyona girerek anti- izomerlerini oluştururlar.

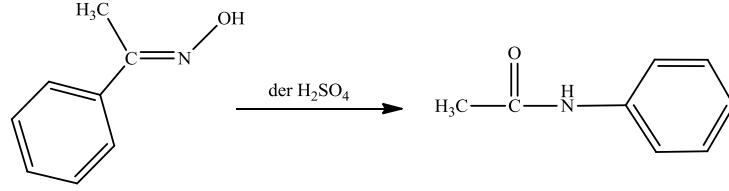


Şekil 2.25. Oksimlere asitlerin etkisi

2.1.5.5. Beckmann çevrimi reaksiyonu

Beckmann çevrilmesi, oksimlerin katalizlenmiş izomerizasyonu ile amide dönüşümüdür. Özellikle keto oksimler, sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitlerle veya fosforpentaoksit varlığında bir çevrilmeye uğrarlar. Alkil

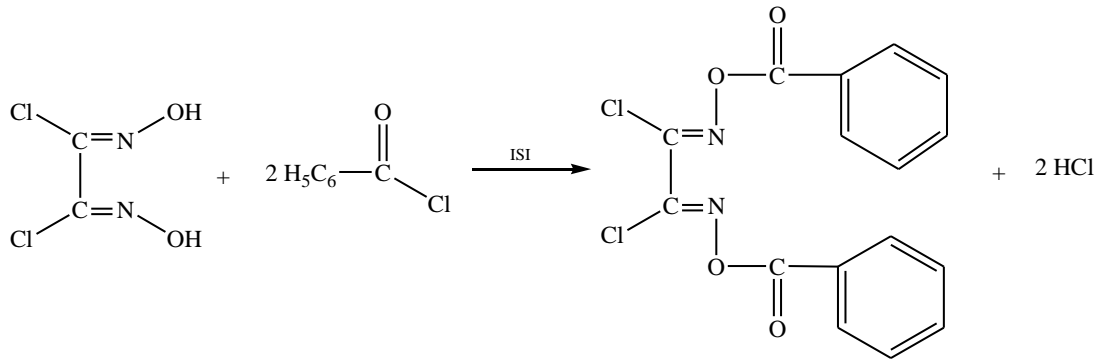
veya aril grubu azot atomu üzerine göç ederek, N-sübstitüe amitler meydana gelir. Örneğin, asetofenonoksimin derişik sülfürik asit ile reaksiyonu ile Beckmann çevrilmesine uğrayarak aset anilidi verir (Tüzün, 1999).



Şekil 2.26. Beckmann çevrimi reaksiyonu

2.1.5.6. Açılleme reaksiyonları

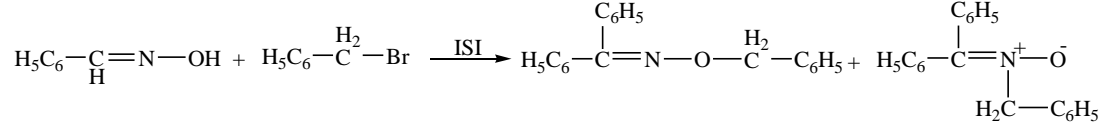
Oksimlerin açılleme reaktifleri ile reaksiyonundan mono açil türevleri elde edilmektedir. Ancak açilleyici reaktifler kuvvetli asit karakterler içerdiği takdirde bu reaksiyonun oluşması zorlaşmaktadır. Oksimlerin açillerle verdiği bileşikler genellikle o-açil yapısındadır. Bu yapısının dışında halka kapanmasının meydana geldiği okzalen oluşumu reaksiyonları da bulunmaktadır (Wipf ve ark., 2005; Albrecht ve ark., 2005; Yashunsky ve ark., 2001; Constantinos ve ark., 2005). Reaksiyonlar sonucunda oluşan açil türevleri çok kararsız bileşikler olduklarından bazik ortamda hidrolize uğrayarak tekrar oksimleri oluşturabilirler. (Freeman, 1979).



Şekil 2.27. Açılleme reaksiyonları

2.1.5.7. Alkilleme reaksiyonları

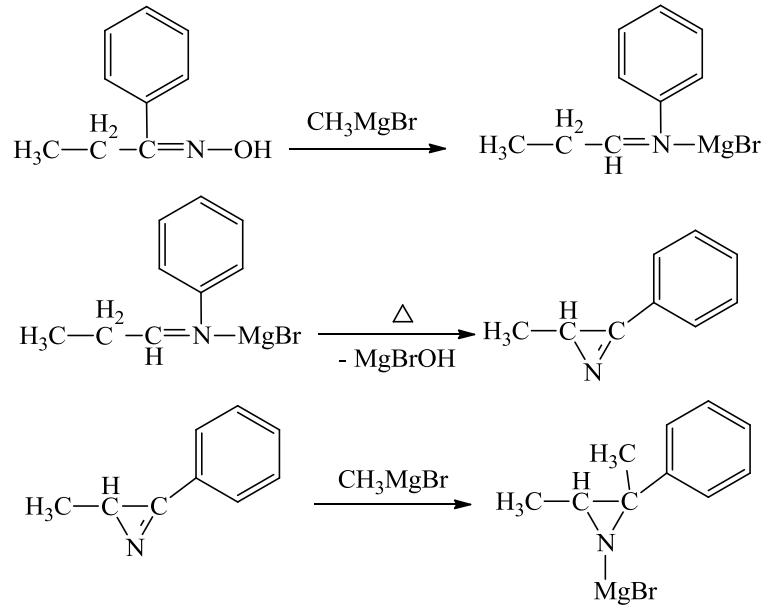
Oksimler alkil halojenürlerle o-alkil türevlerini oluştururlar (Şahin, 2006).



Şekil 2.28. Alkilleme reaksiyonları

2.1.5.8. Grignard reaktifleri ile reaksiyonları

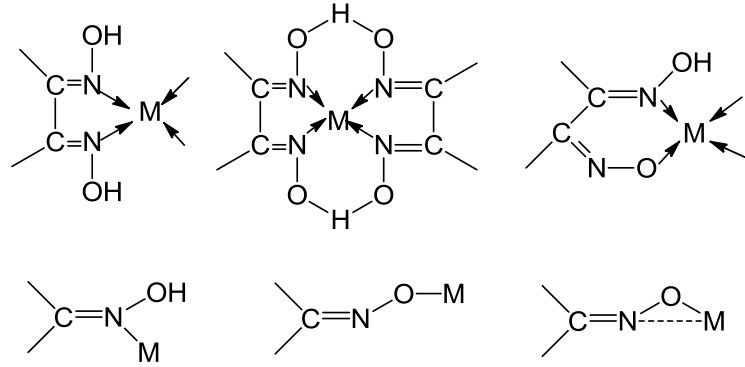
Grignard reaktifleri ile oksimler reaksiyon verirler. Eğer ortamda α -hidrojeni mevcut ise, aziridin magnezyum türevleri elde edilir (Smith, 1966).



Şekil 2.29. Grignard reaktifleri ile reaksiyonları

2.1.6. Oksimlerin kompleksleri

Hantzsch ile başlayan oksim kompleksleri üzerindeki çalışmalar, 1905 yılında L. Tschugaef't tarafından nikel metalinin dimetil glioksim ile verdiği kompleksin yapısının aydınlatılmasıyla daha da önem kazanmış ve günümüze kadar farklı yapılarda birçok oksim kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları araştırılmıştır (Jones, 2002; Kurtoğlu, 1999). Dioksimler metal kompleksleri oluştururken azot atomu üzerinden bağlanabildikleri gibi oksijen atomu üzerinden de bağlanabilmektedir (Şekil 2.30.). Monoksimler de benzer şekilde metale azot ve oksijen atomu üzerinden bağlanabildiği gibi her ikisi üzerinden de bağlanabilmektedir (Şekil 2.30.). (Smith ve ark., 2003; Davidson ve ark., 2007; Kukushkin ve ark., 1997; Prushan, 2001; Constantinos ve ark., 2005; Jones, 2004; Yashunsky ve ark., 2001).



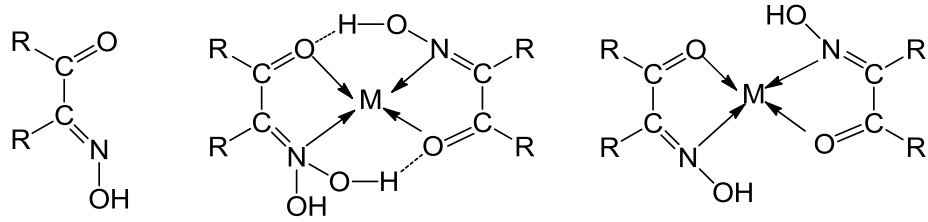
Şekil 2.30. Oksimlerin metal kompleksleri

α -Dioksimlerin nikel(II) ile verdikleri kompleksler, özellikle dimetil glioksim içerisinde, bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. α -Dioksimler nikel(II) ile farklı konfigürasyonda, farklı renk ve özellikte kompleksler vermektedir. Genellikle α -dioksimlerin anti- formlarıyla kiremit kırmızı-turuncu, amphi- formlarıyla yeşil-sarı kompleksler oluştururlar. Fakat kompleksler dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle bu iki form birbirlerine dönüşebilirler.

2.1.7. Monooksimler

2.1.7.1. Karbonil oksimler

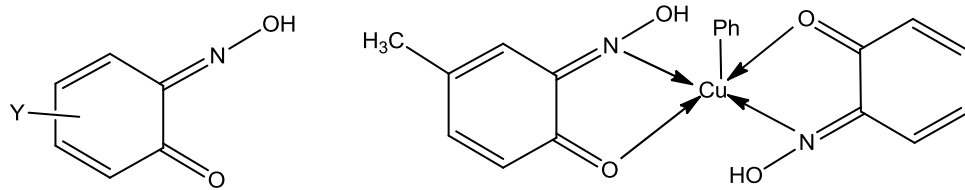
Karbonil oksimler, geçiş metallere bakır(II), kobalt(II) ve nikel(II) ile $(LH)_2M$ yapısında kompleksler verirler. Bu kompleksler genellikle kare düzlem veya tetrahedral geometrisindedir (Chakravorty, 1974).



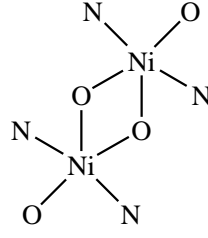
Şekil 2.31. Bir karbonil oksimin tetrahedral ve kare düzlem yapıdaki metal kompleksleri

2.1.7.2. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler)

Halkalı yapıda olan nitrozofenoller, bakır(II) ile tetrahedral yapıda kompleks oluştururlar. Ancak ortamda piridin bulunması halinde oluşan komplekslerin kare piramidal geometrisinde oldukları, yapılan X-ışınları analizi ile belirlenmiştir (Chakravorty, 1974).



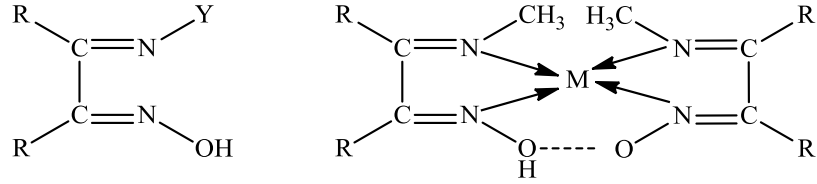
Şekil 2.32. Nitrozofenoller (Guinonmonooksimler) (Y=H,CH₃...)



Şekil 2.33. Nitrozofenol nikel(II) kompleksi

2.1.7.3. İmin oksimler

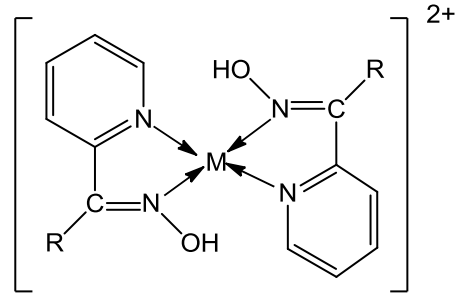
İmin oksimler, bulundurdukları donör grup sayısına bağlı olarak, metal iyonlarına iki, üç veya dört dişli ligantlar halinde bağlanarak kompleksler oluştururlar. Bağlanma, imin üzerindeki -Y grubuna göre değişiklik gösterir. Y: CH₃ olması durumunda metal atomuna bağlanma azot atomları üzerinden olur ve çift dişli ligant gibi davranır (Chakravorty, 1974).



Şekil 2.34. İmin oksim ve metal kompleksi

2.1.7.4. Piridin oksimler

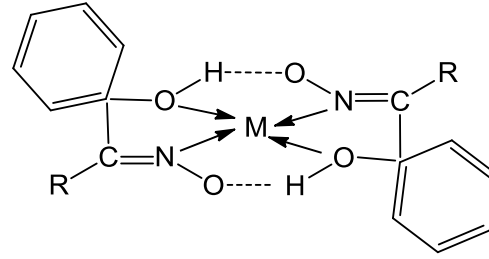
Bu tür ligantlar metal atomuna bağlanma, halkadaki ve oksim grubundaki azotlar üzerinden olur (Chakravorty, 1974).



Şekil 2.35. Pridin oksimlerin metal kompleksi

2.1.7.5. Hidroksi oksimler

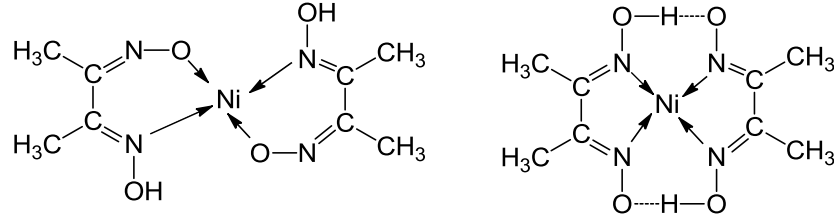
İki dişli ligant olarak davranan bu tür ligantlar, metallere azot ve oksijen atomları üzerinden bağlanır (Chakravorty, 1974).



Şekil 2.36. Hidroksi oksimlerin metal kompleksi

2.1.8. Dioksimler

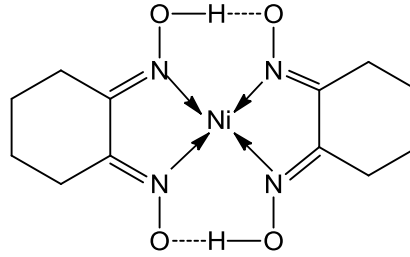
Dioksimin anti- ve amphi- durumunda olmasına bağlı olarak, dioksimin metallere bağlanması farklı veya aynı donör atomlar üzerinden gerçekleşmektedir. Ligantların anti-formundan sentezlenen nikel(II) kompleksleri kare düzlem geometridedir ve kompleksin rengi kırmızıdır. Amphi- dioksimler ise, azot ve oksijen atomları üzerinden nikel(II)'ye bağlanarak sarı-yeşil renkte kompleksler verirler (Deveci, 2006).



Şekil 2.37. Amphi ve anti dioksimerin nikel(II) kompleksleri

2.1.8.1. Halkalı dioksimler

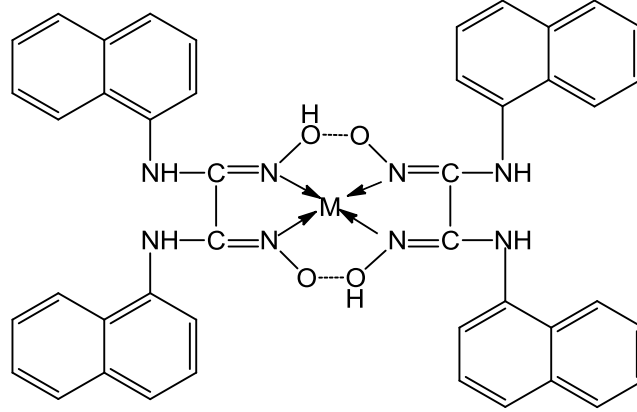
Siklohegzanondioksimin (Nioksim) nikel(II) ile kompleksi diyamanyetik özellik gösteren kare düzlem geometride olup kırmızı renklidir. Metal ligant oranı 1:2 olan komplekste, nikel(II) iyonu azot atomları üzerinden komplekse bağlanmıştır (Meyer ve ark., 1969).



Şekil 2.38. Siklohegzanondioksimin nikel(II) kompleksi

2.1.8.2. Halkalı olmayan dioksimler

Bu bileşikler, kloro ve dikloroglioksimin, $-NH_2$, $-SH$ ve $-OH$ gibi grupları içeren bileşiklerle etkileştirilmesi sonucu elde edilirler. 1-Naftilaminin etil alkol içinde anti-kloroglioksimin ile etkileştirilmesiyle N-(1-naftil)aminoglioksimin, anti-dikloroglioksimin ile etkileştirilmesiyle ise simetrik yapıda N,N'-bis(1-naftil)diaminoglioksimin elde edilmiştir. Komplekslerin her ikisinde de metal ligant bağlanmaları azot atomları üzerinden olup, iki hidrojen bağı oluşumuyla da kare düzlem geometri oluşmaktadır (Deveci, 2006).



Şekil 2.39. N,N'-bis(1-naftil)diaminogliksimin metal kompleksi

2.1.9. Oksimlerin spektroskopik özellikleri

Spektroskopik tekniklerin gelişmesi ile oksimlerin yapısı hakkında daha fazla bilgi sahibi olunmuş, izomerlerin birbirlerine dönüşümleri geniş ölçüde incelenmiştir. X-ışını difraksiyon (kırınım) çalışmaları ile birçok oksimin ve metal komplekslerinin yapıları kesin olarak belirlenmiştir. X-ışını çalışmaları yapılmayan oksimlerin yapılarını aydınlatmada UV-Vis, IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları da geniş ölçüde yardımcı olur.

2.1.9.1. UV-Vis özellikleri

Oksimlerin UV-Vis spektrumlarında, en önemli ve karakteristik absorpsiyon bandı C=N grubunun $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait bant olup, yaklaşık 250-300 nm aralığında gözlenir. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait bantlar bir miktar uzun dalga boyuna kaymaktadır. Ancak, özellikle aromatik halka içeren bileşiklerde bu geçişlere ait absorpsiyon bantları, aromatik halkaya ait B bantları ile girişim yapabilmektedir. Benzen-1,2-bis(aminogliksim) için etil alkolde 280, 255 ve 245 nm'lerde absorpsiyon bantları gözlenmesine karşılık, dimetil formamid (DMF) içinde Cu(II) kompleksi 360, 288 ve 269 nm'lerde ve Ni(II) kompleksi ise DMF' de 448, 343, 380 ve 268 nm'lerde absorpsiyon pikleri vermektedir (Koçak ve Bekaroğlu, 1984).

Alkol, su gibi çözücülerde 230 nm civarında glioksimler tek geniş bir bant verirler. Bu bant çözeltinin pH' ına bağlıdır. Eğer pH 7'den büyükse 230 nm'deki molar absortivite azalır ve 280 nm' de yeni maksimum pik ortaya çıkar. Bu yeni bant sulu tampon çözeltilerde glioksim anyonundan ileri gelebilir şeklinde yorumlanmaktadır (Ungnade ve ark., 1963).

2.1.9.2. Infrared (FT-IR) özellikleri

Oksim bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde, C=N gerilim titreşimine ait bantların 1600-1665 cm^{-1} aralığında, N-O titreşim bantlarının 940-885 cm^{-1} aralığında ve O-H titreşim bantlarının 3500-3200 cm^{-1} aralığında olduğu gözlenmiştir. Komplekslerde metale bağlanmanın oksim oksijenleri üzerinde olması durumunda, titreşim frekans değerinde azda olsa kaymalar olur. Karbon ve azot üzerinde değişik fonksiyonel grup olması halinde, konjugasyona bağlı olarak C=N gerilme bantları, çok az bir kayma ile, 1610-1670 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir (Keeney ve Asare, 1984).

Bilindiği gibi dioksimler eğer amphi- yapıdaysa, oksim gruplarına ait protonlardan biri, komşu oksimin azotuyla hidrojen köprüsü oluşturur ve yapıdaki O-H gruplarının çevreleri farklılaşmış olur. Sikloheksandiondioksim ve oluşturduğu kompleksin IR spektrumları karşılaştırıldığında ligant için 3380 cm^{-1} de gözlenen O-H titreşim bandı kompleks için 1775 cm^{-1} de, ligant için 1640 cm^{-1} de gözlenen C=N titreşim bandı kompleks için 1575 cm^{-1} de ve yine ligant için 960 cm^{-1} de gözlenen N-O bandı kompleks için 1066 cm^{-1} de gözlenmektedir. Komplekslerde 1175 cm^{-1} de gözlenen absorpsiyon, kompleks oluşumu ile meydana gelen hidrojen köprülerini göstermektedir (Meyer, 1969).

N,N-Difeniletildiamin'in anti-dikloroglioksim ile etkileştirilmesi sonucu elde edilen 1,6-difenil-2,3-bishidrosimino-piperazin' in IR spektrumunda 3250 cm^{-1} de O-H, 1640 cm^{-1} de C=N ve 980 cm^{-1} de N-O bantlarının gözlenmesi ve N,N-difeniletildiamin' in 3230 cm^{-1} civarındaki amin piklerinin kaybolması, sentezin gerçekleştiğini göstermektedir.

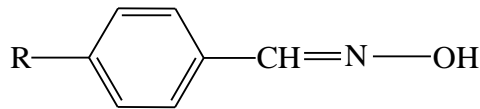
2.1.9.3. ¹H-NMR özellikleri

Monooksimlerde, O-H protonlarına ait ¹H-NMR pikleri yaklaşık 9.00-13.00 ppm arasında gözlenir. Dioksimlerde ise, O-H protonlarının çevrelerine bağlı olarak anti-, syn- ve amphi- geometrik izomer durumlarına göre ¹H-NMR piklerinde farklılık gözlenir. Anti-izomerler için 10.00 ppm' in üzerinde tek pik gözlenmesine karşılık, amphi- izomerlerde O-H gruplarından biri, bileşikteki diğer oksim azotu ile hidrojen bağı oluşturduğundan iki pik gözlenir. Aynı şekilde syn- izomerlerde de, komşu oksijenle etkileştiğinden birbirine yakın iki pik gözlenir. Bu protonlar D₂O ilavesi durumunda döteryumla yer değiştirirler ve ¹H-NMR pikleri kaybolur (Karatay ve ark., 1991).

1,4-difenil-2,3-bis(hidroksimino)piperazin'in anti-formunun, ¹H-NMR spektrumunda, O-H protonları için 11.40 ppm'de tek pik gözlenirken, amphi- formun spektrumunda ise 13.00 ve 12.20 ppm'de iki pik gözlenir (Gök, 1981). 1,2-Asenaftilendioksim'in ¹H-NMR spektrumunda, oksim protonlarına karşılık 10.20 ppm' de tek pik gözlenmesi yapının anti- formunda olduğunu göstermektedir (Tan ve Bekaroğlu, 1983).

2.1.9.4. ¹³C-NMR özellikleri

C=N-OH grubu karbonuna ait ¹³C-NMR pikleri mono oksimler için 145-165 ppm arasında (Silverstein, 1981), aminoglioksimler için ise 140-155 ppm arasında gözlenmektedir (Ertaş ve ark., 1987). Gordon ve arkadaşları (1984) tarafından sentezlenen bazı anti-oksime ve oksime eterleri için ¹³C-NMR değerleri Şekil 2.40.' de verilmiştir. Bu bileşiklerde C=N-OH için ¹³C-NMR piklerinin 140-150 ppm arasında ortaya çıktığı gözlenmiştir.



R	R	C=NOH	C-1	C-2-6	C-3-5	C-4
H	144.54	130.71	128.00	129.25	130.33
Cl	144.24	131.67	129.19	129.11	143.92
OMe	54.93	145.28	123.77	132.36	113.38	160.13
CO ₂ Me	51.89	144.52	134.42	129.23	130.16	134.42

Şekil 2.40. Oksim ve oksim eterlerinin ¹³C-NMR değerleri (ppm)

2.1.10. Oksimlerin kullanım alanları

Oksimler, aldehit ve ketonlar ile hidroksilaminlerin kondenzasyon ürünleridir. Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bununla beraber oksimler tarımda, eczacılıkta, yakıt sanayinde ve birçok alanlarda da kullanılmaktadır. Oksim bileşikleri, şelat oluşturabilme, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özelliklerinin yanında fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda gösterdikleri olağanüstü etkileri sayesinde geniş olarak tanınmakta ve değişen teknolojiye bağlı olarak yeni kullanım alanları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; anti-oksidant ve polimer başlatıcı reaktifleri olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, boyar maddelerde ara ürün olarak, değerli metallerin geri kazanılmasında, deri ve dokuma sanayinde yumuşaklığı ve su geçirmeme özelliğini sağlamada, böcek ilaçlarında, bazı antibiyotik ilaçlarda, hormonlarda, fotoğrafçılıkta katkı maddeleri olarak, UV-stabilizatörlerinde, tatlandırıcılarda, parfümlerde vs. kullanılmalarıdır.

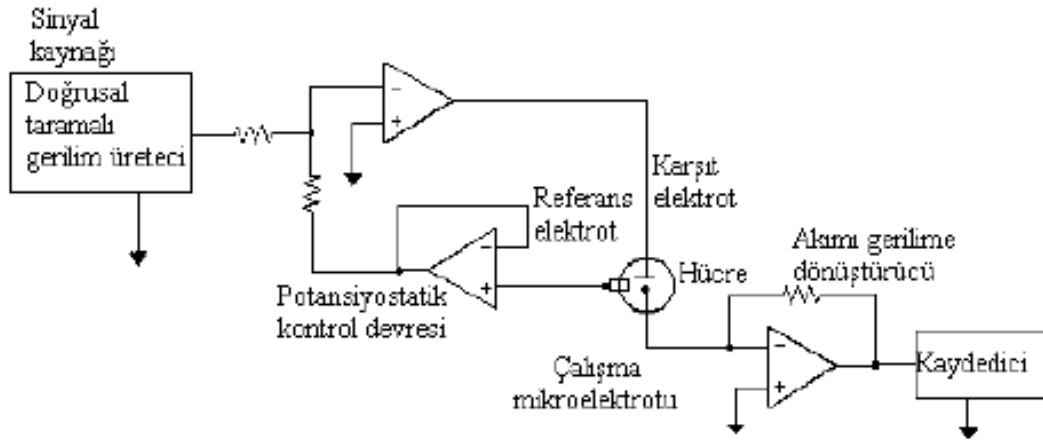
Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılarıdaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında anti-tümör etkilerinin bulunması, kompleksler, “özellikle vic-dioksim kompleksleri“ üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksi alkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların epoksit reçinelerinin vs. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı

maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Laboratuarlardaki kullanımının yanında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılır (Fesenden ve Fesenden, 1993). Ayrıca Tschugaeff tarafından 1907 de elde edilen dimetil glioksimin Co(III) kompleksi, daha sonra elde edilen vic-dioksim komplekslerinin biyokimyasal mekanizmaların açıklanması için model bileşik olabileceği ileri sürülmüştür. Bu komplekslerin formülleri, Tschugaeff tarafından genel olarak $CoX(D_2H_2)B$ şeklinde verilmiştir. (Burada X: bir asit anyonu, B: bir baz, mesela piridin). Bu komplekslerde Co-X bağının reaksiyon verme özelliğine sahip olduğu görülmüş ve daha sonraki çalışmalar sonucunda kobalt atomunun, aynen B₁₂ vitamini ve koenzim komplekslerindeki gibi beş azot atomu ihtiva eden ligand alanında olduğu fark edilmiştir. Bunun yanında son yıllarda B₁₂ vitaminin model bileşiği olarak, polimerizasyon katalizörü olarak, organik sentezlerde kalıp etkisi göstermesi, geçiş metallerde dioksijen taşıyıcısı olarak, suyun parçalanması sonucu hidrojen elde için oldukça etkili ve ucuz elektrokatalizör ve fotokatalizör olarak, metakrilatin ve stirenin zincir transfer polimerizasyonunda katalitik etki göstermesi ve hidrojenaz enzimleri için işlevsel model gibi değişik alanda kullanmalarının yanında hidrojenasyon, epoksidasyon ve siklopropanasyonda, oksimler ve oksimlerin farklı metal kompleksleri ideal katalizör sistemi olarak endüstride gelecekte önemli alternatifler sergileyeceklerine inanılmaktadır.

2.2. Voltametrik Yöntemler

Voltametri, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik metotların genel adıdır. Voltametri Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında bulunan voltametrinin özel bir tipi olan polarografi'den geliştirilmiştir. Voltametrinin önemli bir dalı olan polarografi, diğer voltametri tiplerinden çalışma mikroelevodu olarak bir damlayan civa elektrodu (DCE) kullanılması bakımından farklılık gösterir. Voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının, yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan ve çok başvurulan duyarlı ve güvenilir bir yöntem durumuna gelmiştir. Voltametrinde,

bir mikroelettrot içeren elektrokimyasal hücreye değıştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Klasik voltametrik uyarma sinyali, hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu olarak doğrusal olarak arttığı doğrusal bir taramadır. Şekil 2.41.' de doğrusal taramalı voltametrik ölçümler yapmak için kullanılan bir cihazın bileşenleri şematik olarak görülmektedir (Skoog ve ark., 1998). Bu hücre, analiti ve destek elektrolit adı verilen reaktif olmayan elektrolitin aşırısını da içeren bir çözeltiye daldırılmış üç elektrottan yapılmıştır. Üç elektrottan biri, zamanla potansiyeli doğrusal olarak değışen mikroelettrot veya çalışma elektrodudur. Çok çeşitli tür ve şekilde çalışma elektrot kullanılır. Bunlar civa, platin, altın, camsı karbon vb. elektrotlardır. Genel olarak, kullanılan çalışma elektrotları polarizasyonu arttırmak için yüzey alanları küçük tutulur. İkinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan bir referans elektrottur. Referans elektrot genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrottur. Üçüncü elektrot ise elektriğin, sinyal kaynağından çözeltinin içinden geçerek mikroelettroda aktarılmasını sağlayan karşıt elektrottur. Karşıt elektrotta genellikle helezon şeklinde bir platin tel veya bir civa havuzudur. Uygulanan potansiyele karşı akım grafiğı voltamogram adını alır.



Şekil 2.41. Potansiyostatik üç-elektrotlu doğrusal-taramalı voltametri için bir sistem

Voltametrde akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise anodik akım adı verilir. Geleneksel olarak,

katodik akımlar daima pozitif, anodik akımlar ise negatif işaretlerle gösterilir. Belli bir potansiyelden sonra akımın sabit kaldığı bir plato bölgesine ulaşılır. Bu akıma sınır akımı, i_1 adı verilir. Elektrot üzerinde henüz reaksiyon olmadığı zaman küçük de olsa bir akım gözlenir. Bu akıma artık akım denir. Sınır akımı ile artık akım arasındaki yükseklik dalga yüksekliğidir. Dalga yüksekliği, elektroaktif maddenin konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar.

Sınır akımı, analitin kütle aktarım işlemiyle elektrot yüzeyine taşınma hızındaki sınırlamadan kaynaklanır. Sınır akımları genellikle analitin derişimi ile doğru orantılıdır ($i_1 = k \times C_A$).

Burada, C_A analit derişimi ve k ise bir sabittir. Kantitatif doğrusal taramalı voltametri bu ilişkiye dayanır. Akımın, sınır akımı değerinin yarısına eşit olduğu potansiyel yarı dalga potansiyeli olarak tanımlanır. Yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}$ ile gösterilmektedir. $E_{1/2}$ değeri genellikle elektroaktif maddenin konsantrasyonuna bağlı değildir ve standart yarı hücre potansiyeli ile yakından ilişkilidir.

Bir voltametrik çalışmada analit bir elektrot yüzeyine üç şekilde taşınır. Bunlar; bir elektrik alanı etkisi altında göç, karıştırma veya titreşim sebebiyle konveksiyon ve elektrot yüzeyindeki sıvı filmi ile ana çözelti arasındaki derişim farkından kaynaklanan difüzyondur. Göç voltametrinde elde edilen sonuçların açıklanmasını güçleştirir, bu nedenle onun etkisini ihmal edilecek ölçüde küçültülmeğe çalışılır. Bunun için elektroliz çözeltisi içine destek elektrolit adı verilen elektrot reaksiyonlarına girmeyen ve onları engellemeyen elektrolitten aşırı miktarda eklenir. Destek elektroliti çoğu kez, yükseltgenme veya indirgenmesi güç olan alkali metal tuzları veya $(Et_4N)^+(BF_4)^-$, $(n-Bu)_4N^+BF_4^-$, $(n-Bu)_4N^+PF_6^-$ gibi anyonu ve katyonu kararlı iyonik bileşikler kullanılır. Çözeltide bulunan bütün iyonlar elektriği taşıdıkları için, destek elektrolitine oranla indirgenen veya yükseltgenen iyonun katkısı ihmal edilir ve reaksiyon veren iyonun göçü ihmal edilmiş olur. Sabit potansiyeldeki voltametrinde elektroliz hücresinden geçen akım zamanın fonksiyonu olarak ölçülür. Sürekli değişen potansiyeldeki voltametriye

potansiyel tarama yöntemi (potansiyel süpürme yöntemi) denir. Burada sistemin potansiyeli dışarıdan kontrol edilerek değiştirilir; buna bağlı olarak da akım kaydedilir. Bu değişme genellikle sabit hızdadır. Potansiyel tarama yöntemi potansiyel değişme hızına göre yavaş ve hızlı tarama olarak ikiye ayrılır.

2.2.1. Yavaş tarama yöntemi

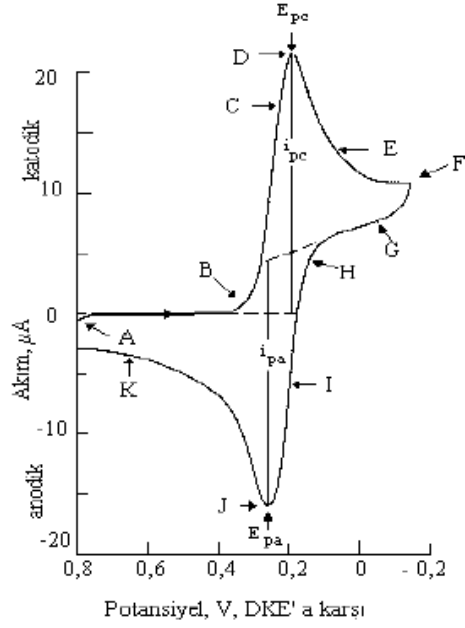
Bu yöntem 1-100 mV/ s'lik tarama hızlarını kapsayan yarı kararlı hal yöntemi olup tarama hızının kararlı hal kinetiğinin kurulmasına yetecek kadar yavaş, safsızlıkların elektrot yüzeyinde toplanıp akım - potansiyel değişiminin etkisini önleyecek kadar hızlı olduğu varsayılır. Buradan çıkarılacak sonuçlar kinetik parametrelerin hıza bağlı olmadığı bir tarama hızı aralığında çalışıldığında geçerlidir. Gerekli potansiyel değişme hızı çalışılan sistemin tipine ve saflık durumuna da bağlıdır.

2.2.2. Hızlı tarama yöntemi

Potansiyel tarama hızının 100 mV/s' den büyük olduğu bir yöntemdir. Tarama hızı 100-200 mV/s civarında tutulursa ve belli bir potansiyelden sonra ilk taramanın tersi yönde tarama yapılırsa buna dönüşümlü voltametri (CV) denir.

2.2.3. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametrinde (CV), karıştırılmayan bir çözeltilde küçük durgun bir elektrodun akım cevabı bir üçgen dalga şekilli potansiyel ile uyarılır.



Şekil 2.43. Üçgen dalga uygulandığında elde edilen voltamogram

Bu eğri şöyle yorumlanır; gittikçe artan bir katodik gerilim uygulandığında eğrinin ABDF dalı elde edilir. İndirgenme sebebiyle bir katodik akım gözlenir (B noktası). B' den D'ye kadarki bölgede indirgenebilen maddenin yüzey derişimi gittikçe küçülürken, akımda hızlı bir artış olur. Pik akımı iki bileşenden meydana gelir. Biri, analitin yüzey derişimini Nernst eşitliği ile verilen denge derişimine eşitlemek için gerekli kapasitif akım artışıdır. İkincisi ise normal difüzyon kontrollü akımdır. Sonra ilk akım, difüzyon tabakası elektrot yüzeyinden uzaklaştıkça hızla azalır (D noktasından F noktasına). F'de uygulanan katodik gerilim azalmaya başlar. FH bölgesinde indirgenebilen maddenin indirgenmesi devam eder. Ancak indirgenmiş madde konsantrasyonu azalmış olduğundan akım da azdır. Potansiyel yeteri kadar pozitif olduğunda indirgenme daha fazla devam etmez, akım sıfıra gider ve sonra da anodik olur. Anodik akım, ileri yöndeki tarama sırasında yüzey yakınlarında biriken indirgenmiş maddenin yeniden yükseltgenmesi sonucu oluşur. Bu anodik akım pik yapar ve sonra biriken indirgenmiş maddenin anodik reaksiyon yoluyla kullanılmasıyla azalır.

Dönüşümlü voltametri ile ilgili önemli parametreler :

E_{pc} → katodik pik potansiyeli

E_{pa} → anodik pik potansiyeli

i_{pc} → katodik pik akımı

i_{pa} → anodik pik akımı

Bu parametrelerin nasıl bulunacağı Şekil 2.43.'de gösterilmektedir.

Tersinir bir elektrot reaksiyonu için anodik ve katodik pik akımları mutlak değer olarak yaklaşık eşittir, ancak zıt işaretlidir ve pik potansiyellerinin farkı $0,0592/n$ 'dir. Burada n yarı reaksiyonda yer alan elektron sayısıdır.

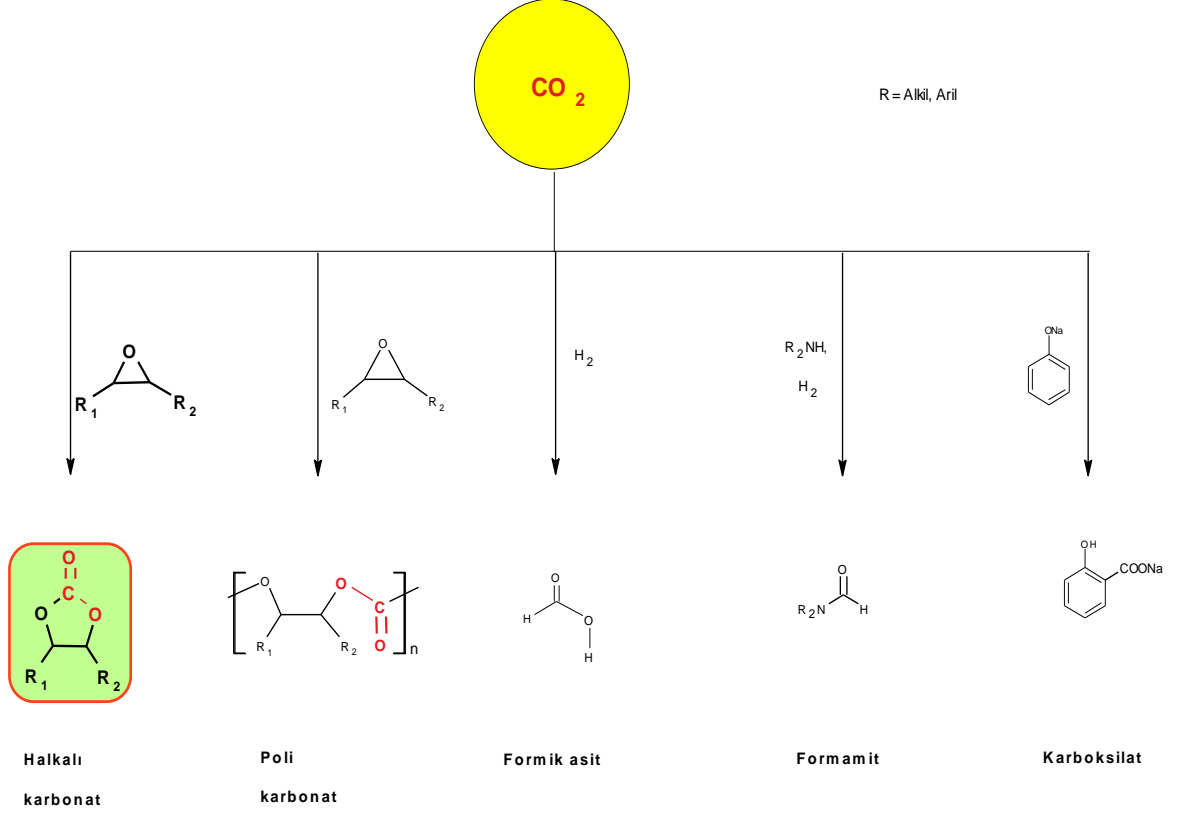
2.3. Katalitik Özellikler

Karbondioksitin epoksitler ile reaksiyonu sonucu yararlı organik ürünlerin oluşumu yeşil kimya için de büyük öneme sahiptir. Ayrıca bu reaksiyonlar sonucu elde edilen organik ürünlerin sentezi diğer yöntemlerle kıyaslandığında hem daha ucuz hem de çevreye yan ürün olarak zararı daha azdır. CO₂'in faydalı kimyasallara dönüştürülmesi için dört ana yol izlenebilir.

- Hidrojen, doymamış bileşikler, küçük üyeli halkalı bileşikler ve organometalik maddeler gibi yüksek enerjili başlangıç maddelerini kullanmak.
- Organik karbonatlar gibi okside olmuş düşük enerjili sentetik maddeler seçmek.
- Belli maddeleri uzaklaştırma yoluyla dengeyi ürünler yönüne kaydırmak.
- Işık veya elektrik gibi fiziksel enerji temin etmek.

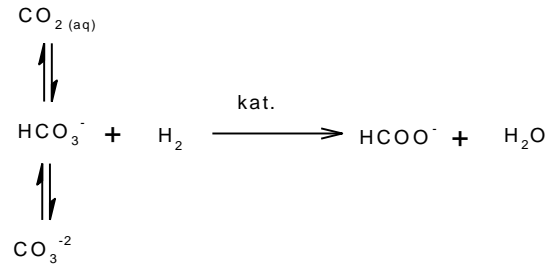
Atmosferdeki varlığı iklim değişikliğine ve sera etkisine neden olan karbondioksit bol bulunduğundan ucuz, toksik olmayan ve alev almama özellikleriyle çok çeşitli organik reaksiyonlarda C₁ kaynağı olarak kullanılması ilgi çekmektedir (Şekil 2.44.). Geçiş metali katalizörlüğünde yürüyen karbon dioksitin

özellikle epoksitlerle eşleşme reaksiyonları bu amaca yönelik en önemli yöntemlerden biridir.



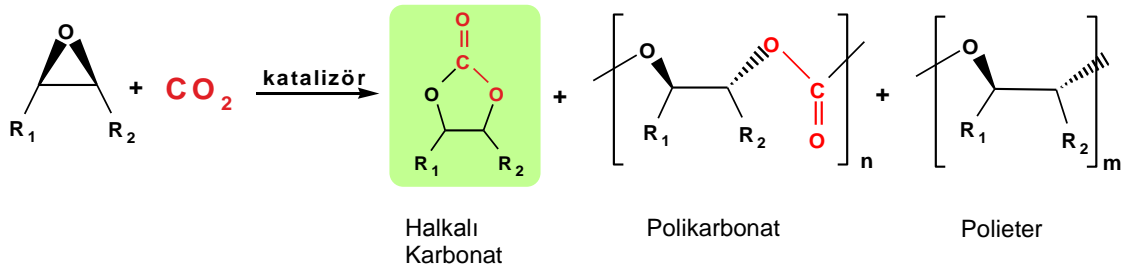
Şekil 2.44. Karbon dioksitten elde edilen bazı organik kimyasal maddeler

Karbon dioksitin özellikle Ru(II) ve Rh(I) katalizörlü formik asit ve formiyat türevlerinin sentezi, dilalkilformamit türevleri, karboksilik asit türevleri, ve halkalı karbonatların sentezi gibi oldukça geniş bir kullanım alanı vardır. Sulu çözeltide karbon dioksitin homojen hidrojenasyonun da öncelikli ürünler formik asit, formaldehit, metanol ve metandır. Genellikle tek başına formik asit oluşmaktadır. Amin varlığında karbon dioksitin hidrojenasyonu organik çözücülerde, sulu çözeltide ve süperkritik CO₂ içerisinde gerçekleştirilmiş ve önemli sonuçlar alınmıştır. Karbondioksitin hidrokarbonat, karbonat ve formik asitle olan ilişkisi Şekil 2.45.'deki tekpimede görülmektedir.



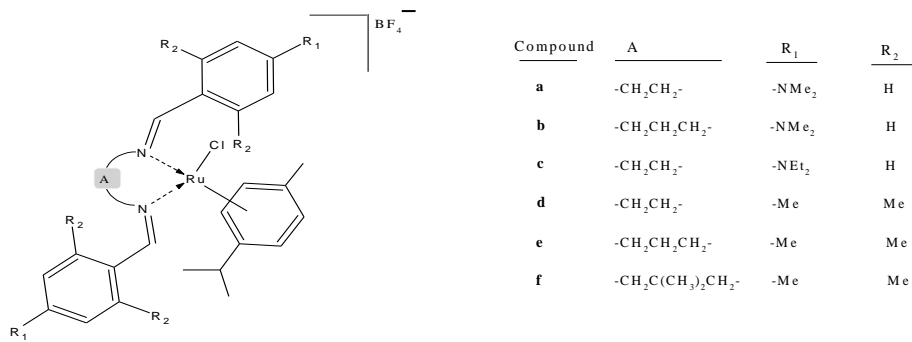
Şekil 2.45. Karbondioksitin hidrokarbonat, karbonat ve formik asitle olan ilişkisi

Karbondioksit ve epoksitlerin eşleşmeleri sonucu reaksiyon koşullarına (metal, ligant, yardımcı ligant, sıcaklık, basınç ve epoksit) bağlı olarak halkalı karbonat, polikarbonat veya polieter elde edilmektedir.

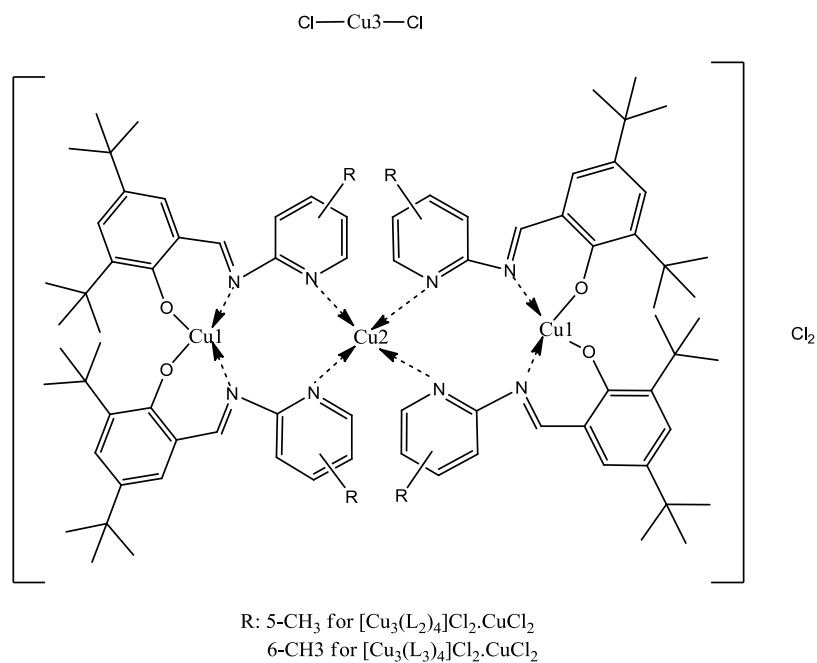


Şekil 2.46. Karbondioksit ve epoksitlerden halkalı karbonat eldesinde katalizörün etkisi

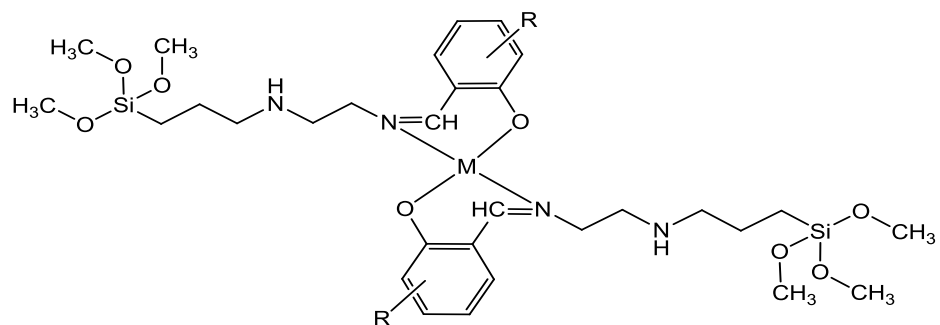
Çözücü kullanılmadan gerçekleştirilen katalitik çalışmada farklı metal merkezli komplekslerin (Şekil 2.47.(a-e)) katalizörlüğünde karbon dioksit yüksek seçicilikte ve verimlerde halkalı karbonatlara dönüştürülmüştür (Ulusoy ve ark., 2009; Ulusoy ve ark., 2011; Kılıç ve ark., 2011 ve Kılıç ve ark., 2010).



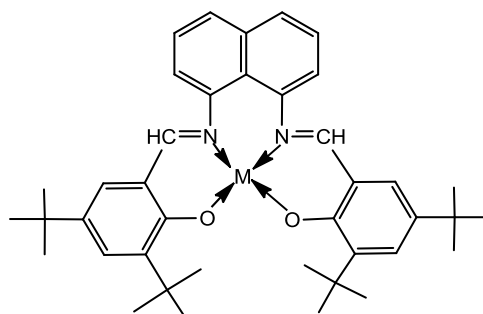
(a)



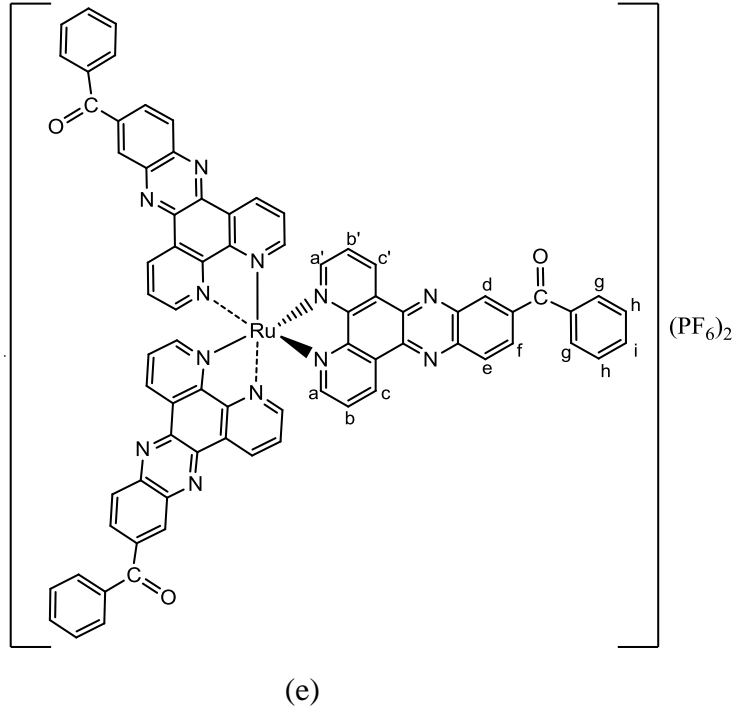
(b)



(c)



(d)



Şekil 2.47. Karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde kullanılan farklı metal merkezli kompleksler

Halkalı karbonatlar, çoğunlukla sentetik organik ara madde, biyomedikal uygulamalar için başlangıç maddesi ve plastiklerin hammaddeleri, lityum pillerinde, poliüretanlarda, reçinelerde, temizlikte, kozmetikte ve kişisel bakım malzemelerinde aprotik çözücü olarak kullanılmaktadır. Buna karşılık karbondioksit ve epoksitlerin eşleşme ürünlerinden bir diğeri olan alifatik polikarbonatlar ve polipropilen karbonatlar hafifliği, dayanıklılığı, yüksek saydamlığı, ısıya dayanıklılığı ve iyi elektrik yalıtımı sağlaması gibi önemli özellikleri vardır. Alifatik polikarbonatlar ve polipropilen karbonatlar paketleme malzemesi olarak kullanılması yanında mühendislikte termoplastik ve reçinelerin sentezinde, havai fişek yapımında ve güvenlik camlarında iç malzeme olarak, seramik için bağlayıcı madde olarak, yapıştırıcı olarak ve uzay gemisi yakıtı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, bu malzemeler çok kolay işlenip, renk verilebilmesi sebebiyle, optik araçlarında, sırlama ve levha yapımında, otomotiv endüstrisinde, medikal ve sağlık endüstrisinde ve diğer birçok yararlı tüketim malzemelerinin yapımlarında geniş bir kullanım alanı vardır.

Ancak karbondioksit kimyasının en büyük sorunu reaksiyon vermeye dirençli olmasıdır, bu sorun ise etkin ve seçici bir katalizör kullanımıyla giderilebilir. Karbondioksit ve epoksitlerden halkalı karbonat ve/veya polikarbonatların sentezi için çok farklı katalizör sistemleri geliştirilmiştir. Bu katalizör sistemleri arasında homojen ve heterojenleştirilmiş salen kompleksleri, alkali metal halojenürler, organik bazlar, metal oksitler, zeolitler, iyonik sıvılar ve metal kompleksler sayılabilir. Polikarbonatların eldesinde salen ligantları yaygın olarak kullanılır, metalin cinsine (Ca, Al, Co, Zn ve Cr) ve değerliğine bağlı olarak seçimlilik gösterirler. Epoksitlerle eşleşme ürünlerinin ne olacağını ligandın elektronik ve sterik özellikleri, metal merkezine bağlı olan donör atomun cinsi, metalin cinsi, yardımcı katalizör (Lewis bazı, başlatıcı), epoksitin cinsi, reaksiyon sıcaklığı, basınç ve süre gibi değişik parametreler etki etmektedirler.

Darensbourg dört azot (N) donör bir Schiff bazı ligant sistemini Cr(III) ile kompleksleştirmişler ve bunu sikloheksen oksidin etkili bir şekilde polimerizasyonunda katalizör olarak denemiş 25 000 g/mol molekül ağırlığında (M_n) ve 1.07 molekül ağırlığı dağılımına (PDI) sahip polisikloheksen karbonat elde etmişlerdir.

Bunun yanında bizim bildiğimiz kadarıyla çok çekirdekli oksimlerin içeren çok çekirdekli metal kompleksler karbondioksitin polikarbonatlara ve/veya halkalı karbonat dönüştürülmesinde katalizör olarak kullanıldığına rastlanılmamıştır. Çok çekirdekli oksimlerin bir veya iki molekül içi O-H...O köprüleriyle organobor grupların yer değiştirdiği yapılar iyi bilinmemekte ve son zamanlarda çokça incelenmiştir. Bunun yanında literatürde molekül içi O-H...O köprüleriyle farklı metallerin yer değiştirdiği bileşikler pek bilinmemektedir. Molekül içi O-H...O köprülerinde protonun ayrılıp, bunun yerine farklı metallerin ve özellikle de Cu(II)'nin geçmesi multi-metal komplekslerin meydana gelmesini sağlayacaktır. Merkez metal atomu ile sonradan eklenecek olan metaller arasında elektronik haberleşmenin de konjugasyonla sağlanmış olması sisteme çok ayrı ve üstün olacağını varsaydığımız özellikler sağlayacaktır. Ayrıca bu metallere farklı bipyridin, fenantrolin ve bunların türevlerinin bağlanması sonucu metal-N bağı içeren

kompleksler sentezlenmiş olacaktır. Burada sentezlenmesi düşünülen çalışmalara benzer çalışmalar çok sınırlıdır. Bu maddelerin sentezlenmesi sonucunda uzun zamandan beri B₁₂ vitaminin model bileşiği olarak, polimerizasyon katalizörü olarak, organik sentezlerde kalıp etkisi göstermesi, geçiş metallerde dioksijen taşıyıcısı olarak, suyun parçalanması sonucu hidrojen eldesi için oldukça etkili ve ucuz elektrokatalizör ve fotokatalizör olarak, metakrilatın ve stirenin zincir transfer polimerizasyonunda katalitik etki göstermesi ve hidrojenaz enzimleri için işlevsel model gibi değişik alanda kullanmalarının yanında hidrojenasyon, epoksidasyon ve siklopropanasyonda, bu komplekslerin ideal katalizör sistemi olarak endüstride gelecekte önemli alternatifler sergileyeceklerine inanılmaktadır. Çok çekirdekli oksimler ucuz yöntemler kullanılarak elde edilebileceği gibi ticari olarak da bazı maddelerin temini de mümkündür. Ucuz sentez yöntemleriyle türevlendirilebilecek (elde edilecek) olan bu maddeler endüstri için potansiyel katalizör olacağı düşünülebilir.

Sonuç olarak şu ana kadar yapılan çalışmalardan elde edilen bilgiler ışığında karbon dioksitin aktivasyonu için katalizör sisteminde azot donörlerinin gerekliliği dikkate çekmektedir. Yapılacak katalitik denemeler yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirileceği için katalizör sisteminin de buna dayanıklı olması önemlidir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, değişik soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, huniler, erlenmayerler, beherler, büretler, kılcal borular, geri soğutucular.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- Soğutucu olarak kriyostat, su buz banyosu, buzdolabı.
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 °C arasını gösteren dijital termometre.
- Isıtma için; su banyoları, ısıtıcı mantolar, termostat ve yağ banyosu.
- 0.1 ile 1 ml arasında otomatik pipet ve pipet uçları.
- UV spektroskopisi için Quartz Küvetler.
- Azot gazı.
- Argon gazı.
- Manyetik susseptibilite ölçümleri için ölçüm tüpleri
- Dönüşümlü voltametri için elektrotlar

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 4-etil-*p*-tolil keton, Hidroksilamin hidroklorür ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$), Sodyum metali, n-bütil nitrit, DMF, DMSO, Hekzan, Aseton, Etanol, Metanol, Sodyum hidroksitl, Sodyum karbonat, Dietileter, Asetik asit ve Kloroform.
- 1,10-fenantrolin (phen), 2,2'-bipiridin (2,2 bpy), 4,5-diazafluoren-9-one (dafo), 3,3'-dikarboksi-2,2'-bipiridin (dcbpy), 1,10-fenantrolin-5,6-dione (dione)
- Kullanılan bütün kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich Firmalarından alınmıştır ve alındığı şekilde kullanılmıştır.

- Tetrahidrofuran çözücüsü sodyum metali ile kurutulmuş kullanılmıştır.
- Dönüşümlü Voltametri için destek elektrolit olarak n-tetrabutil amonyumperklorat ($n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$) kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan cihazlar

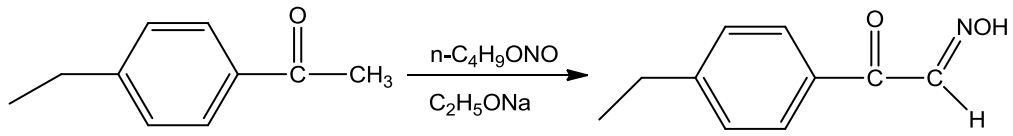
- **pH Metre:** Hanna Instruments HI 8314 pH meter.
- **^1H NMR:** BRUKER 300 MHz Ultrashield TM NMR Spektrometre İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik araştırma Merkezi Analiz Laboratuvarı.
- **^{13}C NMR:** BRUKER 300 MHz Ultrashield TM NMR Spektrometre İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik araştırma Merkezi Analiz Laboratuvarı.
- **FT-IR:** Perkin Elmer spektrum RXI FT-IR spektrometre.
- **Elemental Analiz:** CHNS-932 LECO İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik araştırma Merkezi Analiz Laboratuvarı.
- **UV-Vis Spektrometresi:** Perkin Emler Lambda 25 UV-Vis Spektrofotometre.
- **Etüv:** Nüve F N 500, Safety Termostat.
- **Erime Noktası Tayin Cihazı:** Stuart Scientific Melting Point Apparatus.
- **Rotary Evaporator:** Buchi Rotavapor-Waterbath R-114.
- **Hassas Terazi:** Sartorius BP 110 S.
- **Dönüşümlü Voltametri:** Princeton Applied Research Model 2263 Elektokimyasal Analizörü.
- **Magnetik Duyarlılık:** Sherwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance (Model MK1).
- **Molar İletkenlik:** Inolab Terminal 740 WTW Series.
- **Reaktör:** PARR 4843 Basınç Reaktörü.

3.2. Yöntem

3.2.1. 4-etil fenil gliksim sentezi (LH₂)

3.2.1.1. İzonitrozometil-4-etil fenil ketonun sentezi

İzonitrozometil-4-etil fenil keton literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi (Britzingen ve Titzman., 1952).

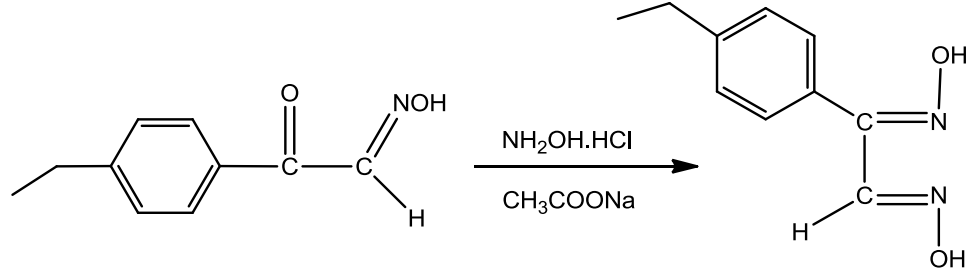


Şekil 3.1. İzonitrozometil-4-etil fenil ketonun sentezi

8.12 g (0.352 mol) sodyum metali 400 mL mutlak etanolde çözülerek üzerine, sıcaklık < -5 °C olacak şekilde kriyostat ile dışardan soğutulup karıştırılarak, 31.76 g (0.308 mol) n-butilnitrit eklendi. Daha sonra damla damla 30-35 dakika süreyle 41.32 g (0,308 mol) 4-etil-asetofenon damlatıldı. 25-30 dakika bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra, bu karışım oda sıcaklığına gelene kadar karıştırmaya devam edildi ve iki gün dinlenmeye bırakıldı. Oluşan kırmızı-sarı renkli kristaller süzülerek eterle birkaç kez yıkandıktan sonra, az miktarda su ile çözüldü. Çözelti, asetik asit ile asitlendirildiğinde oluşan çökelekler süzüldü ve bol su ile yıkandı. Daha sonra madde etanol-su (1/2) karışımından kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülerek oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Bu madde etanol, DMSO, DMF ve piridinde çözünür. CCl₄, CHCl₃ de az çözünür. Suda çözünmez. Verim: % 63, E.N: 62 °C.

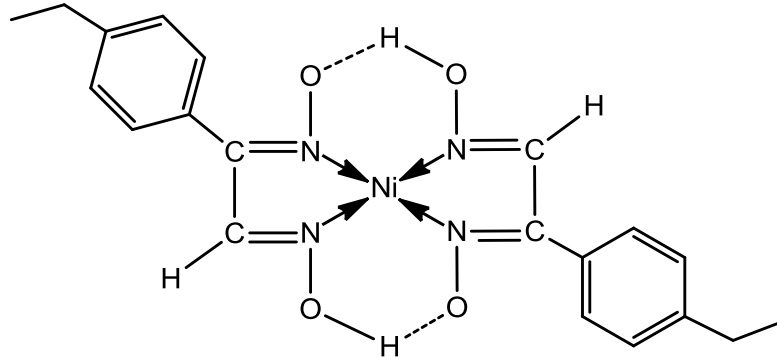
3.2.1.2. 4-etil fenil gliksim (LH₂) (1) ligandının sentezi

4-etil fenil gliksim ligandı (LH₂) literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi (Britzingen ve Titzman, 1952).

Şekil 3.2. 4-etil fenil glioksim ligandının (LH₂) (**1**) sentezi

10.53 g (0.153 mol) hidroksilamin hidroklorür (NH₂OH.HCl) ile 21.61 g (0.153 mol) sodyum asetatın 250 mL etil alkoldeki çözeltisine, 27.1 g (0.153 mol) izonitrozometil-4-etil fenil ketonun etil alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş damlatılarak, karışım geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Çözeltinin yarısı evaporatörde uzaklaştırıldı. Geriye kalan çözeltinin yaklaşık iki katı hacimde su eklenerek madde kristallendirildi. Kristaller süzülerek oda koşullarında kurumaya bırakıldı. 4-etil fenil glioksim; etanol, DMSO, DMF’de çözünür; CCl₄ ve CHCl₃’te az çözünür ve suda çözünmez.

Spektroskopik sonuçlar: Verim: % 77, e.n: 112 °C. renk: açık yeşil, Elementel analiz sonuçları: teorik [C₁₀H₁₂N₂O₂] (M.A: 192 g/mol): C, 62.50; H, 6.25; N, 14.58. deneysel: C, 62.48; H, 6.28; N, 14.52 %. FT-IR (KBr pellets, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3505-3102 ν (O-H), 3025 ν (Ar-CH), 2966-2871 ν (Aliph-CH), 1609 ν (C=N), 1461-1405 ν (C=C), and 1285 ν (N-O). ¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS, 300 MHz, δ ppm): 11.86 (d, 2H, OH, J= 8.7 Hz), 11.69 ve 11.47 (s, 2H, OH) *cis/trans*-izomeri için, 8.48 ve 7.88 (s, 1H, HC=N) *cis/trans*-izomeri için, 7.49 (d, 2H, J= 8.1 Hz, Ar-CH), 7.23 (d, 2H, J= 7.4 Hz, Ar-CH), 2.70-2.58 (q, 2H, CH₃-CH₂), 1.19 (t, 3H, J= 15 Hz; CH₃-CH₂), ¹³C-NMR (DMSO-d₆, TMS, 75 MHz, δ ppm): C₁(151.26 ve 145.02), C₂(153.48 ve 148.46), C₃(131.95), C₄(129.48 ve 127.74), C₅(128.96 ve 127.38), C₆(141.28), C₇(28.53 ve 28.43), ve C₈(16.06 ve 16.00). UV-Vis (λ_{\max} , nm, * = omuz piki): 233 ve 268* (CH₃OH’de); 270 (DMSO’da). LC-MS (Scan ES⁺): m/z (%) 192.2 (100) [M]⁺, 148.3 (45) [M-CH=N-OH]⁺, ve 122.1 (5) [M-C₈H₉]⁺.

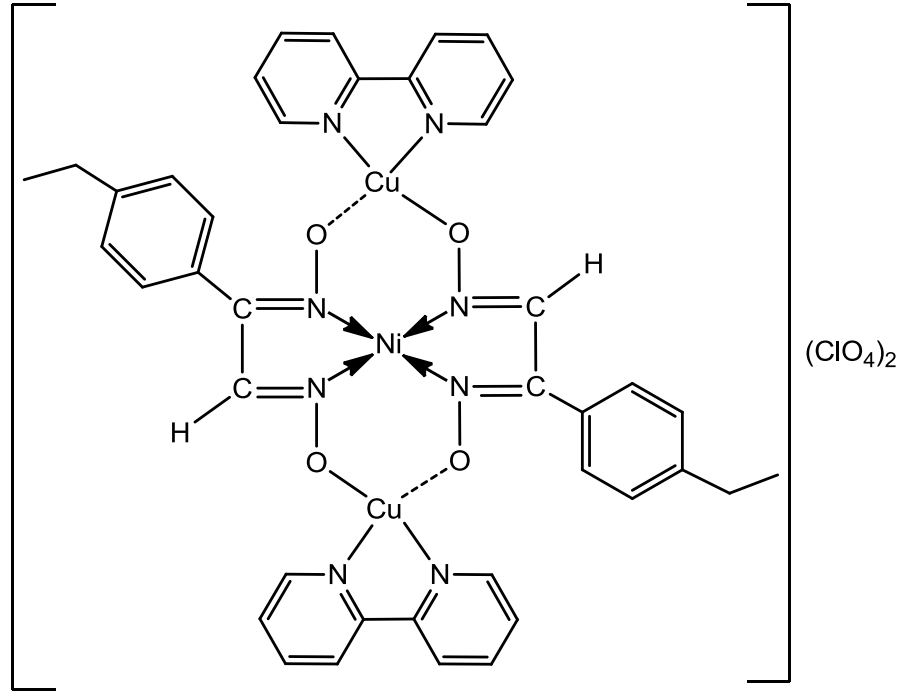
3.2.2. Tek çekirdekli $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (2) kompleksinin senteziŞekil 3.3. $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (2) kompleksinin yapısı

3.0 g (15.63 mmol) ligandın (LH_2) (1) 50 mL etanoldeki sıcak çözeltisine, 1.86 g, (7.81 mmol) ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) tuzunun 10 mL etanoldeki çözeltisi eklendi. Geri soğutucu altında sıcaklık 70-80 °C iken karışım bu sıcaklıkta 5 saat devamlı karıştırıldı. Çözeltinin pH'ı 1.5-3.0 arasındayken, %1'lik NaOH'in etil alkoldeki çözeltisiyle 5.0-5.5 arasına çekildi. Oda sıcaklığına düşürülen karışımdan kırmızı renkli ürün süzüldü. Elde edilen ürün birkaç kez saf su ve dietileter ile yıkandı. Daha sonra elde edilen bileşik $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ çözücüsü içinde kristallendirildi ve 110 °C'de 24 saat etüvde kurutuldu.

Spektroskopik sonuçlar: Verim: %67, e.n.: 286 °C. renk: kırmızı; Elementel analiz sonuçları: teorik $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ni}$ (M.A: 441 g/mol): C, 54.46; H, 5.03; N, 12.70. deneysel: C, 54.52; H, 5.05; N, 12.68. $\Lambda_M = 13 \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}} = \text{Dia}$, FT-IR (KBr pellets, $\nu_{\text{max}}/ \text{cm}^{-1}$): 3558-3297 $\nu(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$ 3066 $\nu(\text{Ar}-\text{H})$, 2967-2865 $\nu(\text{Aliph}-\text{H})$, 1606 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1501-1417 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1275 $\nu(\text{N}-\text{O})$, ve 514 $\nu(\text{Ni}-\text{N})$. ^1H -NMR (DMSO- d_6 , TMS, 300 MHz, δ ppm): 18.12 (s, 2H, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$), 18.29 ve 18.01 (s, 2H, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$) *cis/trans*-isomeri için, 8.20 ve 8.14 (s, 2H, $\text{HC}=\text{N}$) *cis/trans*-isomeri için, 8.03 ve 8.01 (d, 4H, $J = 3.3$ Hz, $\text{Ar}-\text{CH}$), 7.35 ve 7.32 (d, 4H, $J = 3.0$ Hz, $\text{Ar}-\text{CH}$) *cis/trans*-isomeri için, 2.69-2.61 (q, 4H, CH_3-CH_2), 1.20 (t, 3H, $J = 15\text{Hz}$, CH_3-CH_2). ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , TMS, 75 MHz, δ ppm): C_1 (147.30 ve 146.80), C_2 (147.16 ve 146.24), C_3 (129.31 ve 129.16), C_4 (128.47), C_5 (126.24), C_6 (142.47 ve 141.88), C_7 (28.62), ve C_8 (15.71). UV-Vis (λ_{max} , nm, * = omuz piki): 242*, 278, 382, ve 402

(CH₃OH'de); 297, 351, 409 ve 522* (DMSO'da). LC-MS (Scan ES⁺): m/z (%) 441.3 (15) [M]⁺, 413.3 (100) [M-CH₂CH₃-H]⁺, 409.2 (55) [M-CH₂CH₃-3H]⁺ ve 261.2 (20) [M-C₁₆H₂₁O₃]⁺.

3.2.3. Üç çekirdekli [Ni(L)₂Cu₂(bpy)₂](ClO₄)₂ (3) metal kompleksinin sentezi



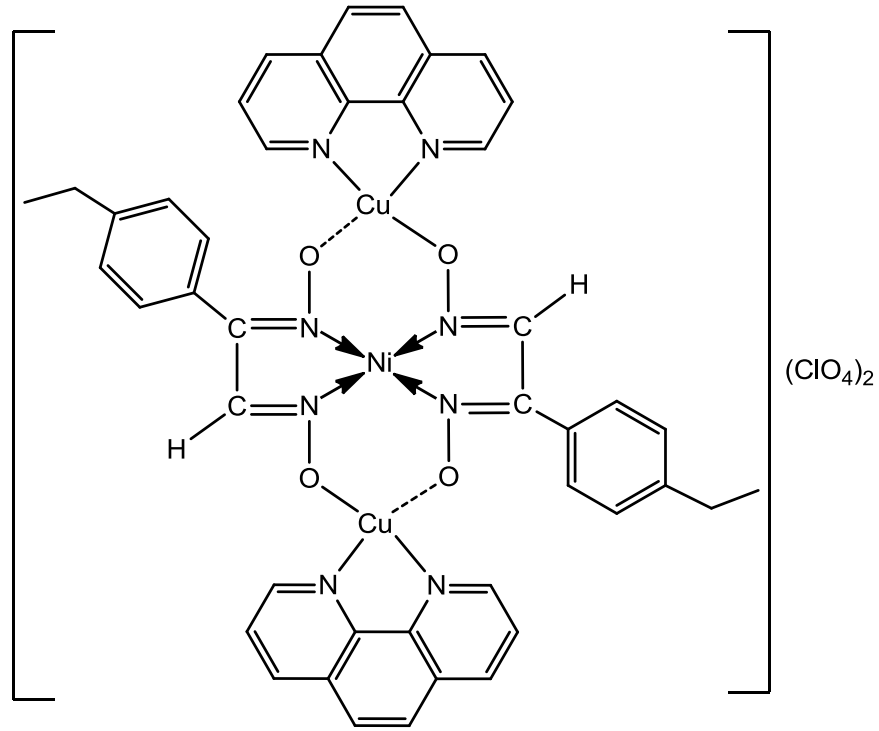
Şekil 3.4. [Ni(L)₂Cu₂(bpy)₂](ClO₄)₂ (3) kompleksinin yapısı

0.40 g (0.91 mmol) [Ni(LH)₂] (2) tek çekirdekli kompleksin 30 mL etanoldeki sıcak çözeltisine, 0.67 g (1.82 mmol) [Cu(ClO₄)₂.6H₂O] metal tuzunun 10 mL etanoldeki çözeltisi eklendi. Elde edilen bu karışıma 0.35 g (1.82 mmol) 2,2'-bipridin eklendi. Çözeltiye 3-4 damla trietilamin eklenerek çözelti bazikleştirildi. Çözelti geri soğutucu altında karıştırılarak 3-4 saat kaynatıldı. Daha sonra sıcaklık oda koşullarına getirilerek bir gün boyunca geri soğutucu altında karıştırılmaya devam edildi ve oluşan koyu yeşil renkli ürün süzüldü. Bu ürün birkaç kez saf su ve dietileter ile yıkandı ve daha sonra 110 °C'de 24 saat etüvde kurutuldu.

Spektroskopik sonuçlar: Verim: %65, e.n.: 240 °C. renk: koyu yeşil; Elementel analiz sonuçları: teorik [C₄₀H₃₆N₈O₁₂Cl₂Cu₂Ni] (M.A: 1077 g/mol): C,

44.59; H, 3.37; N, 10.40. deneysel: C, 44.54; H, 3.42; N, 10.43 %. $\Lambda_M = 146 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}} = 1.41$ [B.M]. FT-IR (KBr pellets, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3066 ve 3055 $\nu(\text{Ar-H})$, 2964-2877 $\nu(\text{Aliph-H})$, 1602 ve 1568 $\nu(\text{C=N})$, 1494-1445 $\nu(\text{C=C})$, 1270 $\nu(\text{N-O})$, 1089 ve 626 $\nu(\text{ClO}_4)$, 509 $\nu(\text{Ni-N})$, ve 470 $\nu(\text{Cu-O})$. UV-Vis (λ_{max} , nm, * = omuz piki): 244, 298, 308, 382, 445* de 646* (CH_3OH 'de); 265, 302, 312 ve 465* (DMSO 'da). LC-MS (Scan ES^+): m/z (%) 1078.1 (16) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1030.1 (30), 902.0 (100), 770.0 (14) ve 708.2 (10).

3.2.4. Üç çekirdekli $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ (4) metal kompleksinin sentezi



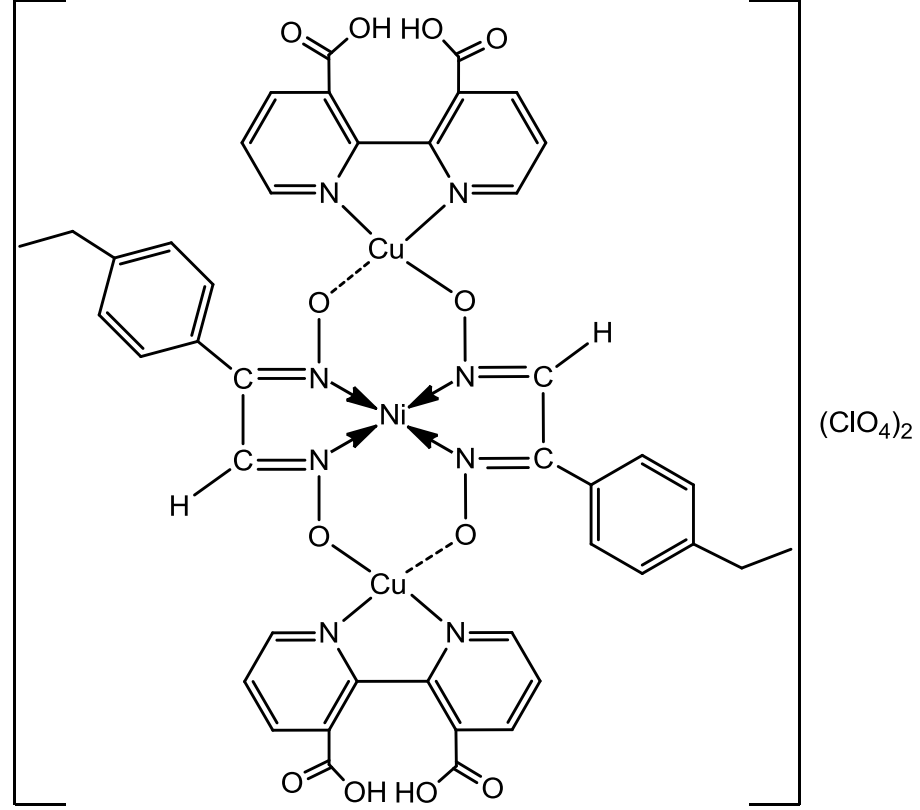
Şekil 3.5. $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ (4) kompleksinin yapısı

0.4 g (0.91 mmol) $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (2) kompleksinin 30 mL etanoldeki sıcak çözeltisine, 0.67 g, (1.82 mmol) $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ metal tuzunun 10 mL etanoldeki çözeltisi eklendi. Kaynamakta olan bu karışıma 0.33 g, (1.82 mmol) 1,10-fenantrolin eklendi. Bu çözeltiye 3-4 damla trietilamin eklenerek çözelti bazikleştirildi. Çözelti geri soğutucu altında karıştırılarak 3-4 saat kadar kaynatıldı. Devam eden reaksiyonun sıcaklığı oda koşullarına getirilerek bir gün boyunca karıştırılmaya

devam edildi ve yeşil renkli ürün oluştuğu gözlemlendi. Elde edilen yeşil renkli ürün süzülde ve birkaç kez saf su ve dietil eter ile yıkandı. Daha sonra etil alkolde kristallendirildi ve 110 °C’de 24 saat etüvde kurutuldu.

Spektroskopik sonuçlar: Verim: %68, e.n.: 236 °C. renk: yeşil; Elementel analiz sonuçları: teorik [C₄₄H₃₆N₈O₁₂Cl₂Cu₂Ni] (M.A: 1125.5 g/mol): C, 46.96; H, 3.22; N, 9.96. deneysel: C, 46.88; H, 3.26; N, 9.92 %. $\Lambda_M = 116 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}} = 1.56$ [B.M]. FT-IR (KBr pellets, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3058 ν (Ar-H), 2961-2856 ν (Aliph-H), 1605 ve 1558 ν (C=N), 1495-1428 ν (C=C), 1272 ν (N-O), 1088 ve 626 ν (ClO₄), 506 ν (Ni-N), ve 471 ν (Cu-O). UV-Vis (λ_{max} , nm, * = omuz piki): 226, 269, 294, 453* ve 664* (CH₃OH’de); 282, 302, 347, 469* ve 670* (DMSO’da). LC-MS (Scan ES⁺): m/z (%) 1125.3 (12) [M]⁺, 1032.1 (30), 902.0 (100), 770.0 (15) ve 708.2 (10).

3.2.5. Üç çekirdekli $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{dcbpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**5**) metal kompleksinin sentezi

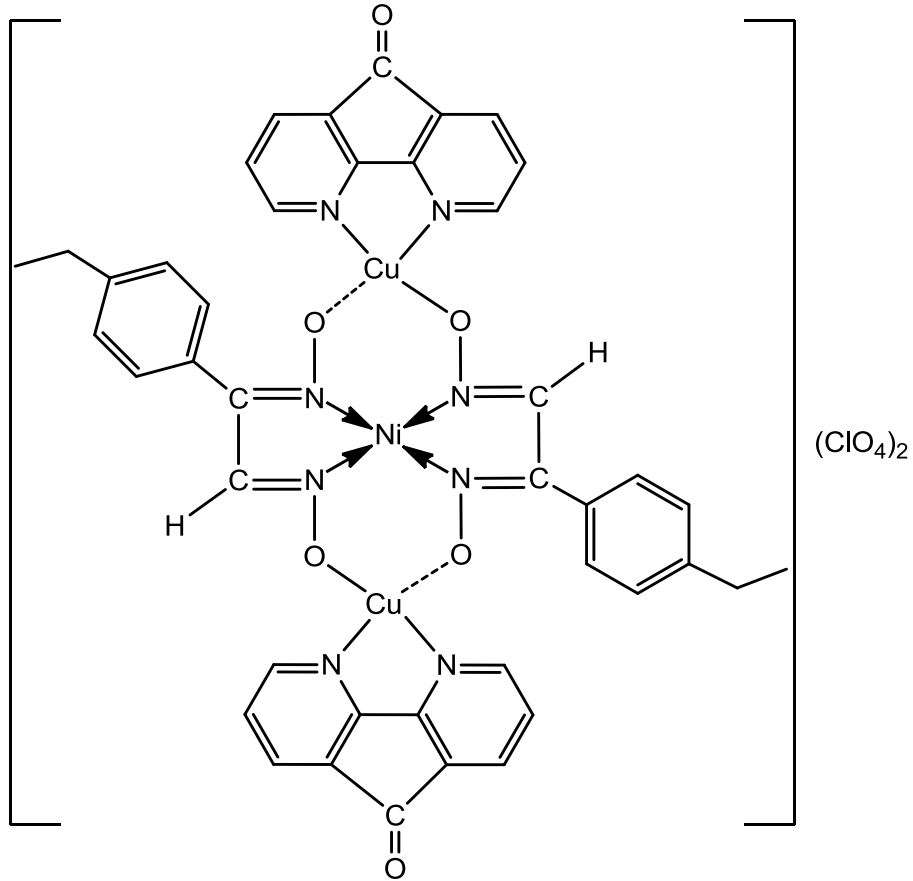


Şekil 3.6. $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{dcbpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**5**) kompleksinin yapısı

0.4 g (0.91 mmol) $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (**2**) kompleksinin 30 mL etanoldeki sıcak çözeltisine, 0.67 g, (1.82 mmol) $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ tuzunun 10 mL etanoldeki çözeltisi eklendi. Kaynamakta olan bu karışıma 0.44 g, (1.82 mmol) 3,3'-dikarboksi-2,2'-bipridin eklendi. Daha sonra da kaynayan bu çözeltiye 3-4 damla trietilamin eklenerek çözelti bazikleştirildi ve reaksiyon geri soğutucu altında karıştırılarak 3-4 saat daha kaynatıldı. Sıcaklık oda koşullarına getirilerek bir gün boyunca geri soğutucu altında karıştırılmaya devam edildi ve açık yeşil renkli ürünün oluştuğu gözlemlendi. Süzülen açık yeşil renkli ürün birkaç kez saf su ve dietil eter ile yıkandı. Daha sonra etil alkolde kristallendirildi ve 110 °C'de 24 saat etüvde kurutuldu.

Spektroskopik sonuçlar: Verim: %68, e.n.: 236 °C. renk: açık yeşil; Elementel analiz sonuçları: teorik $[C_{44}H_{36}N_8O_{20}Cl_2Cu_2Ni]$ (M.A: 1253.5 g/mol): C, 42.16; H, 2.90; N, 8.94. deneysel: C, 42.09; H, 2.86; N, 8.91 %. $\Lambda_M = 138 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$, $\mu_{eff} = 1.54 [B.M]$. FT-IR (KBr pellets, ν_{max}/cm^{-1}): 3573-3100 $\nu(COOH)$, 3079 ve 3053 $\nu(Ar-H)$, 2968-2869 $\nu(Aliph-H)$, 1615 $\nu(C=O)$ 1589 ve 1570 $\nu(C=N)$, 1461-1435 $\nu(C=C)$, 1276 $\nu(N-O)$, 1089 ve 626 $\nu(ClO_4)$, 522 $\nu(Ni-N)$, ve 478 $\nu(Cu-O)$. UV-Vis (λ_{max} , nm, * = omuz piki): 238, 255, 298 ve 471* (CH_3OH 'de); 264, 269, 281 ve 368* (DMSO'da). LC-MS (Scan ES^+): m/z (%) 1253.2 (14) $[M]^+$, 1207.1 (8), 669.1 (100), 373.0 (28) ve 102.2 (76).

3.2.6. Üç çekirdekli $[Ni(L)_2Cu_2(dafo)_2](ClO_4)_2$ (6) metal kompleksinin sentezi



Şekil 3.7. $[Ni(L)_2Cu_2(dafo)_2](ClO_4)_2$ (6) kompleksinin yapısı

0.4 g (0.91 mmol) [Ni(LH)₂] (2) kompleksin 30 mL etanoldeki sıcak çözeltisine, 0.67 g, (1.82 mmol) [Cu(ClO₄)₂.6H₂O] tuzunun 10 mL etanoldeki çözeltisi eklendi. Karışıma 0.35 g, (1.82 mmol) 4,5-diazafluoren-9-one (dafo) eklendi. Karışmaya devam eden bu reaksiyona 3-4 damla trietilamin eklenerek çözelti bazikleştirildi ve reaksiyon geri soğutucu altında karıştırılarak 3-4 saat daha kaynatıldı. Daha sonra sıcaklık oda koşullarına getirilerek bir gün boyunca geri soğutucu altında karıştırılmaya devam edildi ve koyu yeşil renkli bir çökeleğin oluştuğu gözlemlendi. Oda sıcaklığına düşürülen karışımdan koyu yeşil renkli ürün süzüldü. Süzülen koyu yeşil renkli ürün birkaç kez saf su ve dietil eter ile yıkandı. Daha sonra etil alkolde kristallendirildi ve 110 °C'de 24 saat etüvde kurutuldu.

Spektroskopik sonuçlar: Verim: %70, e.n.: 220 °C. renk: koyu yeşil; Elementel analiz sonuçları: teorik [C₄₂H₃₂N₈O₁₄Cl₂Cu₂Ni] (M.A: 1129.4 g/mol): C, 44.66; H, 2.86; N, 9.92. deneysel: C, 44.59; H, 2.83; N, 9.95 %. $\Lambda_M = 127 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}} = 1.55$ [B.M]. FT-IR (KBr pellets, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3056 $\nu(\text{Ar-H})$, 2966-2872 $\nu(\text{Aliph-H})$, 1723 $\nu(\text{C=O})$ 1589 ve 1561 $\nu(\text{C=N})$, 1471-1432 $\nu(\text{C=C})$, 1270 $\nu(\text{N-O})$, 1090 ve 626 $\nu(\text{ClO}_4)$, 526 $\nu(\text{Ni-N})$, ve 482 $\nu(\text{Cu-O})$. UV-Vis (λ_{max} , nm, * = omuz piki): 241, 268, 303 ve 316 (CH₃OH'de); 272, 281, 303, 317 ve 710* (DMSO'de). LC-MS (Scan ES⁺): m/z (%) 1130.2 (16) [M+H]⁺, 764.5 (15), 684.0 (30), 303.2 (70) ve 102.2 (100).

44.58; H, 2.72; N, 9.45. deneysel; C, 44.54; H, 2.69; N, 9.41 %. $\Lambda_M = 130 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}} = 1.42$ [B.M]. FT-IR (KBr pellets, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3078 $\nu(\text{Ar-H})$, 2965-2873 $\nu(\text{Aliph-H})$, 1697 $\nu(\text{C=O})$ 1604 ve 1577 $\nu(\text{C=N})$, 1456-1430 $\nu(\text{C=C})$, 1273 $\nu(\text{N-O})$, 1085 ve 626 $\nu(\text{ClO}_4)$, 504 $\nu(\text{Ni-N})$, ve 483 $\nu(\text{Cu-O})$. UV-Vis (λ_{max} , nm, * = omuz piki): 230, 241*, 272, 298 ve 412* (CH_3OH 'de); 278, 283, 296, ve 421* (DMSO'da). LC-MS (Scan ES^+): m/z (%) 1185.6 (18) $[\text{M}]^+$, 744.1 (45), 566.2 (100), 372.9 (35) ve 176.1 (20).

3.2.8. Ligand (LH_2) (1) ve metal komplekslerin (2-7) elektrokimyasal davranışları

Elektrokimyasal çalışmalar üç elektrotlu PC-kontrolü ECO Chemie-Autolab-12 potensiyotat dönüşümlü voltametri aletinde yapılmıştır. Çalışma ve yardımcı elektrotlar olarak Pt disk ve levha, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Elektrolit olarak 0.05 M *n*-Bu₄NClO (TBAP)'ın DMSO çözeltisi kullanılmıştır. Elektroliz yapılmadan önce ligant ve komplekslerin 1-10 N DMSO çözeltilerinden 3-5 dakika süresinde N₂ gazı geçirilerek örnekler O₂ den arındırılmıştır. Çalışmalar +1,5 ve -1,5 V potansiyelleri arasında 50-250 mV/s tarama hızı ve dönüşüm sayısı 2-5 arasında tutularak yapılmıştır.

3.2.9. Katalitik çalışmalar

Katalitik çalışmalar olarak stiren oksit ve CO₂'ten stiren karbonatın sentezinde tek ve üç çekirdekli oksim komplekslerin etkinliği araştırılmıştır. Ayrıca katalizör etkinliği yüksek olan $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (2) kompleksin farklı epoksitlerden karbonatlara dönüşümlerindeki etkinliği de araştırılmıştır. Kompleksler (1.125×10^{-5} mol) 50 ml'lik çelik basınç reaktörüne epoksit (1.125×10^{-2} mol), DMAP (2.25×10^{-5} mol) ya da trietil amin ve dikloro metan kullanarak yüklendi. Bu reaksiyon kabına 1 (bir) dakika boyunca CO₂, sabit basınç altında geçirildi. Sistem dengeye geldikten sonra reaksiyon kabı içerisine istenilen basınç ve sıcaklık altında CO₂ yüklendi. Belirlenen zaman sonunda reaksiyon sonlandırılarak, reaksiyon kabı buz banyosunda 5-10 °C'ye kadar soğutuldu. Basınç kapağı açılarak, fazla gazlar çıkarıldı. Epoksitlerin

uygun halkalı karbonatlara dönüşüm verimleri, reaksiyon karışımına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ürünün substrata oranının karşılaştırılmasıyla saptandı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Maddelerin Spektroskopik Yöntemlerle Açıklanması

Bu çalışmada sentezlenen asimetrik dioksim ligandı (LH₂) (**1**) ile bu ligandın tek çekirdekli [Ni(LH)₂] (**2**) ve molekül içi O–H···O köprülerinin Cu(II) iyonları ile yer değiştirdiği üç çekirdekli [Ni(L)₂Cu₂(N–N)₂](ClO₄)₂ (**3-7**) [N–N = 2,2'-bipiridin (bpy), 1,10-fenantrolin (phen), 3,3'-dikarboksi-2,2'-bipiridin (dcbpy), 4,5-diazafluoren-9-one (dafo) ve 1,10-fenantrolin-5,6-dion (dione)] metal komplekslerinin yapıları ¹H ve ¹³C-NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, elementel analiz, erime noktası ölçümleri, kütle spektroskopisi, molar iletkenlik ölçümleri, manyetik susceptibilite ölçümleri ve dönüşümlü voltametri teknikleri ile aydınlatılmıştır. Tek çekirdekli [Ni(dioxime)₂] (**2**) kompleksinin geometrisine bakıldığında Ni(II) dört koordinasyonlu ve dört Ni←N bağı ile kare düzlem yapıda olduğu söylenebilir. Buna karşılık üç çekirdekli [Ni(L)₂Cu₂(N–N)₂](ClO₄)₂ (**3-7**) komplekslerin geometrileri incelendiğinde Ni(II) dört imin grubu ile ana oksim küresinde yer alırken, iki Cu(II) iyonu oksim grupların dianyonik oksijen donörleri ve 2,2'-bipiridin (bpy), 1,10-fenantrolin (phen), 3,3'-dikarboksi-2,2'-bipiridin (dcbpy), 4,5-diazafluoren-9-one (dafo) ve 1,10-fenantrolin-5,6-dion (dione) gibi ligandlarla bağlanmıştır. Bu maddelerin tek kristalini elde etmek için farklı çözeltilerde kristallendirme işlemleri yapılmasına rağmen uygun kristal yapılar elde edilemedi. Ancak diğer spektroskopik yöntemlerle yapılan analizler sonucunda yapıların büyük olasılıkla önerilen şekilde olduğu söylenebilir.

Bu tezde sentezlenen maddelerin FT-IR spektrumu (Ek Şekil 1.1.-1.7.) katı halde alınmış olup, KBr tabletleri ile 400-4000 cm⁻¹ arasında değerlendirilmiştir. Bu maddelerin FT-IR spektrumları incelendiğinde sonuçlar ile önerilen geometrik yapıların uyumlu olduğu görülmüştür. Burada asimetrik dioksim ligandı (LH₂) (**1**) ile bu ligandın tek çekirdekli [Ni(LH)₂] (**2**) ve molekül içi O–H···O köprülerinin Cu(II) iyonları ile yer değiştirdiği üç çekirdekli [Ni(L)₂Cu₂(N–N)₂](ClO₄)₂ (**3-7**)

komplekslerinin FT-IR sonuçları birbiriyle kıyaslanmıştır. Asimetrik dioksim ligandı (LH₂) (1), tek çekirdekli [Ni(LH)₂] (2) kompleksindeki Ni(II) iyonuna imin grubunun azot atomu üzerinden bağlandığını, buna karşılık molekül içi O–H···O köprülerinin Cu(II) iyonları ile yer değiştirdiği üç çekirdekli [Ni(L)₂Cu₂(N–N)₂](ClO₄)₂ (3-7) komplekslerinde ise yapıda bulunan hem Ni(II) hemde Cu(II) iyonlarına farklı imin gruplarının azot atomları üzerinden bağlandığını imin grubunun elektron yoğunluğunun azalması ve dolayısıyla $\nu(\text{C}=\text{N})$ pikinin frekansının düşmesiyle anlaşılmıştır. Liganda ait FT-IR spektrumunda 1609 cm⁻¹ de gözlenen $\nu(\text{C}=\text{N})$ grubuna ait güçlü ve keskin pik, tek ve üç çekirdekli metal komplekslerde 1606-1589 ve 1577-1558 cm⁻¹ aralığına kaydığı görüldü (Gokhale ve ark., 2001; Kilic ve ark., 2009). Ayrıca, ligand (LH₂) (1) ve tek çekirdekli [Ni(LH)₂] (2) kompleksinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3558-3102 cm⁻¹ aralığında ortaya çıkan molekül içi hidrojen bağlarına $\nu(\text{O}–\text{H}···\text{O})$ ait gerilme titreşimleri, üç çekirdekli komplekslerde beklenildiği gibi gözlenmemiştir. Bu sonuç bize molekül içi hidrojen bağlarına (O–H···O) ait zayıf protonlar ile Cu(II) iyonları yerdeğiştirdiğini göstermiştir. Bunun yanında ligandın $\nu(\text{O}–\text{H})$ grubuna ait gerilme titreşimlerinin kaybolmasıyla birlikte, tek çekirdekli [Ni(LH)₂] (2) kompleksinin FT-IR spektrumunda molekül içi hidrojen bağlarına (O–H···O) ait gerilme titreşimlerinin 3558-3297 cm⁻¹ aralığında çıkması ve $\nu(\text{C}=\text{N})$ ile $\nu(\text{N}–\text{O})$ gruplarına ait gerilme frekanslarındaki düşme bu kompleksin MN₄ tipi bir geometrik yapıda olduğu söylenebilir. Öte yandan üç çekirdekli (5-7) metal komplekslerde karbonil veya karboksilli asit gruplarından dolayı 1615, 1723, ve 1697 cm⁻¹ de güçlü pikler gözlenmiştir. Üç çekirdekli [Ni(L)₂Cu₂(N–N)₂](ClO₄)₂ (3-7) komplekslerin koordinasyon küreleri dışında yer alan ve yük denkliliğini sağlayan perklorat $\nu(\text{ClO}_4)$ iyonlarına ait güçlü gerilme ve eğilme titreşimleri 1089-1085 cm⁻¹ aralığında ve 626 cm⁻¹ de gözlenmiş olup (Rosenthal., 1973), bu iyonların küre içinde metale koordine olmadığını, ancak küre dışında metal ile iyonik etkileşim halinde olduğunu söylenebilir. Ligandın FT-IR spektrumunda gözlenmeyen, ancak tek ve üç çekirdekli metal komplekslerin FT-IR spektrumunda ortaya çıkan ve 526-504 cm⁻¹ ve 483-470 cm⁻¹ aralığında gözlenen yeni pikler $\nu(\text{Ni}←\text{N})$ ve $\nu(\text{Cu}–\text{O})$ gruplarına ait eğilme titreşimleri ait olduğu söylenebilir.

Sentezlenen asimetrik dioksim ligandı ve bu ligandın tek ve üç çekirdekli metal komplekslerinin elektronik spektrumları CH₃OH ve DMSO çözücüleri içinde 200-1100 nm dalga boyu aralığında belirlenmiştir. Sentezlenen bu maddelerin UV-Vis spektrumları (Ek Şekil 3.1.-3.13.) incelendiğinde verilen yapıyı destekleyen geçişler olduğu görüldü. Sentezlenen maddelerin yapıları UV-Vis absorpsiyon bandları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin; π konjugasyonuna sahip köprülerin bulunması, ligandın elektronik yapısı, N-N-tipi ligandların konjugasyon sistemindeki durumu ve metal komplekslerin yapısında bulunan elektron çekici/verici grupların olması farklı absorpsiyon bandlarının görünmesine sebep olur. UV-Vis spektrumları incelendiğinde CH₃OH içerisinde 226-471 nm aralığında ve DMSO içerisinde 264-465 nm aralığında ortaya çıkan absorpsiyon bandları ligandan \rightarrow Ni(II) metaline veya ligandan \rightarrow Cu(II) metaline yük transfer geçişi ve organik ligandın yapısından kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ yada $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri olduğu gözlemlendi. Bunun yanında ligandın (LH₂) (1) UV-Vis spektrumu incelendiğine görülmeyen, ancak tek çekirdekli [Ni(LH)₂] (2), ve üç çekirdekli [Ni(L)₂Cu₂(N-N)₂](ClO₄)₂ (3-7) komplekslerin spektrumlarında CH₃OH içerisinde 646-664 nm aralığında ve DMSO içerisinde 552-710 nm aralığında ortaya çıkan düşük enerjili zayıf absorpsiyon bandları d-d geçişlerinden kaynaklandığı söylenebilir. Tüm UV-Vis spektrumları incelendiğinde önerilen yapıları desteklediği görüldü.

Sentezlenen ligand (LH₂) (1) ve tek çekirdekli [Ni(dioxime)₂] (2) kompleksinin ¹H ve ¹³C NMR spektrumları DMSO-d₆ içerisinde alındı (Ek Şekil 2.1.-2.3.). Üç çekirdekli [Ni(L)₂Cu₂(N-N)₂](ClO₄)₂ (3-7) komplekslerin paramanyetik karakterli oldukları için NMR spektrumları alınmadı. Ligand (LH₂) (1) ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 11.86 ppm de iki protona karşılık gelen bir dublet sinyal ile 11.69 ve 11.47 ppm de her biri birer protona karşılık gelen iki singlet sinyal gözlemlendi. Bu sinyaller oksimlerin C=N-OH gruplarından kaynaklandığı ve döteryumlu çözücü ilavesi ile kaybolduğu gözlemlendi. Buna karşılık tek çekirdekli [Ni(LH)₂] (2) kompleksinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde oksimlerin C=N-OH gruplarından kaynaklanan sinyallerin olmadığı ve 18.29 ve 18.01 ppm de her biri birer protona karşılık gelen iki singlet pik ve 18.12 ppm de iki protona karşılık gelen bir dublet pik görüldü. Bu ortaya çıkan piklerin kompleksleşme sonucunda oluşan molekül içi

hidrojen bağlarından kaynaklanan O–H···O protonlarına ait olduğu ve döteryumlu çözücü ilavesi ile kaybolduğu gözlemlendi. Bunun yanında ligandın $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 8.48 ve 7.88 ppm de ortaya çıkan iki dublet pikin HC=N- grubunun protonlarına karşılık geldiği, 7.49 ve 7.27 ppm de ortaya çıkan dublet pikler aromatik protonlara ait olduğu, 2.70-2.58 ppm de gözlenen kuartet pikin CH₃-CH₂ protonlarına ait olduğu ve 1.19 ppm de ortaya çıkan triplet pikin ise CH₃-CH₂ protonlarına ait olduğu söylenebilir. Tek çekirdekli [Ni(LH)₂] (**2**) kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise; HC=N- protonlarına ait pikler 8.20 ve 8.14 ppm de iki dublet olarak, aromatik protonlara ait pikler 8.03 ve 8.01 ile 7.35 ve 7.32 ppm de iki dublet olarak, CH₃-CH₂ protonlarına ait pikler 2.69-2.61 ppm de kuartet olarak ve CH₃-CH₂ protonlarına ait pikler ise 1.20 ppm de triplet olarak görüldü. Ligandın ait azometin protonu (HC=N) ve diğer gruplara ait protonların kompleksleşme sonucunda farklı kimyasal kaymaya sahip olması kompleksleşmenin oluştuğu ve ligandın Ni(II) iyonuna azot üzerinden bağlandığını göstermektedir.

Serbest ligand (LH₂) (**1**) ve onun tek çekirdekli [Ni(LH)₂] (**2**) kompleksinin yapısı hakkında daha detaylı bilgi $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarından anlaşılabilir. Ligand (LH₂) (**1**) ve onun tek çekirdekli [Ni(LH)₂] (**2**) kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları incelendiğinde ligand için imin karbonları 151.26 ve 145.02 ppm ile 153.48 ve 148.46 ppm de ikili sinyal olarak ve [Ni(LH)₂] (**2**) kompleksinin imin karbonları ise 147.30 ve 146.80 ppm ile 147.16 ve 146.24 ppm de ikili sinyal olarak ortaya çıkmıştır. Bununla beraber hem ligand hemde metal kompleksinin diğer gruplarına ait bazı karbon rezonansları da ikili sinyal şeklinde ortaya çıkmıştır. Bu durumun hem $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında hemde $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında gözlenmesi ligand (**1**) ve onun [Ni(LH)₂] (**2**) kompleksinin çözücü içinde *cis-trans* izomerlerinin karışımı şeklinde olduğu söylenebilir (Tas ve ark., 2005; Tas ve ark., 2006). Genelde ligand simetrik olduğu zaman *cis-trans* izomerlerinin yalnızca tek formu gözlenirken, ligand asimetrik yapıda olduğu zaman ise *cis-trans* izomerlerinin her iki formunun karışımı olabilir. *Cis-trans* izomerlerine ait NMR spektrumlarının integral alanları arasında da önemli farklar vardır. *Cis* formunun oranı %70 iken, *trans* formunda bu oran %30 olarak hesaplandı. Hem $^1\text{H-NMR}$ spektrumları hemde $^{13}\text{C-NMR}$

NMR spektrumları incelendiğinde maddelerin önerilen geometrik yapıda olduğu görüldü.

Manyetik susseptibilite ölçümleri metal komplekslerin manyetik özellikleri hakkında ve yapılarını aydınlatmada önemli bilgiler verir. Dolayısıyla yapılan manyetik moment ölçümleri oda koşullarında gerçekleştirildi ve gerekli düzeltmeler için Paskal sabitleri ve kalibrant olarak da $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ maddesi kullanıldı (Earnshaw, 1968). Manyetik moment sonuçlarında, tek çekirdekli $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (**2**) kompleksinin diyamanyetik karektere sahip olduğu ve düşük spin ($S=0$) kare düzlem d^8 sisteminde olduğu görüldü. Buna karşın üç çekirdekli $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{N-N})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**3-7**) komplekslerinin paramanyetik olduğu ve manyetik moment değerleri 1.56-1.41 B.M. arasında olduğu belirlendi. Bu sonuçlara bakıldığında üç çekirdekli komplekslerde molekül içi hidrojen bağlarından kaynaklanan $\text{O-H}\cdots\text{O}$ protonu yerine Cu(II) iyonu bağlandıktan sonra yapının diyamanyetik karakterden paramanyetik karaktere döndüğü ve buradaki bakır metalinin +2 yükseltgenme basamağında olduğu belirlendi. Üç çekirdekli komplekslerde manyetik moment değerleri beklenenin altında çıkmasının nedeni, azda olsa bu yapılarda çekirdekler arası antiferromanyetik etkileşimin olmasından kaynaklanabilir.

Molar iletkenlik ölçümleri genellikle metal komplekslerin çözünürlükleri ve yapı değerlendirme çalışmalarında yararlanılır. Molar iletkenlik sonuçlarına bakılarak, bir iyonun koordinasyon küresi içinde mi yoksa dışında mı veya bir iyonun olup olmadığı hakkında bilgi verebilir. Bu sebeple tek çekirdekli $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (**2**) ve üç çekirdekli $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{N-N})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**3-7**) komplekslerinin elektrolitik durumlarını öğrenmek için bunların molar iletkenlikleri 10^{-3} M DMF çözücüsü içinde ölçüldü. Oda koşullarında yapılan bu ölçümler sonucunda tek çekirdekli $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (**2**) kompleksi için bu değer $13 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ bulunurken, üç çekirdekli $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{N-N})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**3-7**) kompleksleri için ise $146-116 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ aralığında ölçüldü. Bu sonuçlar incelendiğinde; tek çekirdekli $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (**2**) kompleksinde serbest iyon olmadığı için zayıf elektrolit yapıda olduğu, buna karşın üç çekirdekli $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{N-N})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**3-7**) komplekslerinin çözücü içinde üç

iyonlu olmasından dolayı bu komplekslerin yüksek elektrolitik yapıda olduğu söylenebilir (İlhan ve ark., 2007).

Ligand (1) ve bu ligandın tek ve üç çekirdekli (2-7) komplekslerinin kütle spektrumları LC-MS tekniği ile belirlendi. Kütle spektrumları ile önerilen yapıların doğru olup olmadığı hakkında önemli bilgi elde edilebilir (Ek Şekil 4.1.-4.7.). Kütle spektrumlarına bakıldığında ligand için $m/z = 192.2$, kompleks (2) için $m/z = 441.3$, kompleks (3) için $m/z = 1078.1$, kompleks (4) için $m/z = 1125.3$, kompleks (5) için $m/z = 1253.2$, kompleks (6) için $m/z = 1130.2$ ve kompleks (7) için $m/z = 1185.6$ olarak bulundu. Bu pikler de $[M]^+$ ya da $[M+H]^+$ moleküller iyon piklerini gösterir. Bu sonuçlarda önerilen yapıların doğru olduğunu gösterir.

4.2. Sentezlenen Maddelerin (1-7) Elektrokimyasal Özellikleri

Sentezlenen maddelerin elektrokimyasal özellikleri elektrolit olarak kullanılan 0.1 M TBAP içeren DMSO içinde incelenmiştir. Ligand (LH₂) (1) ve tek çekirdekli [Ni(LH)₂] (2) kompleksinin dönüşümlü voltagramı Ek Şekil 5.1.' de verilmiştir. Burada ligand (LH₂) (1) Ag/AgCl elektrot sisteminde bir katodik pik vermiştir. İndirgenme işlemine ait olan bu katodik pik potansiyeli $E_{pc} = -0.825$ V'dır. Liganda (LH₂) (1) ait olan bu katodik pik potansiyeli tek çekirdekli [Ni(LH)₂] (2) kompleksinin dönüşümlü voltagramı alındığı zamanda görüldü. Ancak bu pik burada daha negatif kayma göstererek $E_{1/2} = -0.864$ V'da gözlemlendi. Anot-katod pik akım oranının küçük olması ve pik farklarının büyük olması nedeniyle ligand (LH₂) (1) elektrokimyasal olarak tersinmez indirgenme-yükseltgenme prosesine sahiptir. Tek çekirdekli [Ni(LH)₂] (2) kompleksinin dönüşümlü voltagramına bakıldığında ikinci indirgenme piki Ni^{2+}/Ni^+ türlerine ait olabilir (Tas ve ark., 2009). Üç çekirdekli [Ni(L)₂Cu₂(N-N)₂](ClO₄)₂ (3-7) komplekslerinin dönüşümlü voltagramlarına bakıldığında indirgenme ve yükseltgenmeye ait anot ve katod pikleri voltagramlara ait pozitif bölgesinde görüldü ve bunların da Cu^{2+}/Cu^+ ve Cu^{2+}/Cu^{3+} proseslerinden kaynaklandığı söylenebilir (Kilic ve ark., 2007; Yılmaz ve ark., 2008). Düşük anot-katod pik akım oranları ve büyük pik farklarından dolayı bu redoks çiftleri tersinmez karaktere sahiptirler (Çizelge 4.1.). Ek Şekil 4.2.'de [Ni(L)₂Cu₂(dafo)₂](ClO₄)₂ (6)

kompleksine ait dönüşümlü voltagram incelendiğinde liganda ait katodik pik potansiyelinin tersinir olduğu görüldü. Her ne kadar liganda ait katodik pik potansiyeli tüm komplekslerde gözlenmesine rağmen, $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{dafo})_2](\text{ClO}_4)_2$ (6) kompleksinde $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında bu prosesin diğerlerinin aksine tersinir karaktere sahiptir. Tarama hızlarının artışı ile $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{dafo})_2](\text{ClO}_4)_2$ (6) kompleksinin ΔE_p değerleri artmasına karşılık tersinir olay da herhangi bir değişiklik olmamıştır. Yani, tüm tarama hızlarında proses hep tersinir kalmıştır. Ayrıca tüm metal kompleksler üzerinde yapılan çalışmalarda camı karbon (GC) elektrodu kullanılarak yapılan ölçümler, platin (Pt) elektrodu ile yapılan ölçümlere göre daha iyi sonuçlar verdiği görüldü. Pt elektrod kullanıldığı zaman liganda ait katodik pik potansiyelinin tersinir olduğu görülürken, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ve $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ çiftlerine ait indirgenme-yükseltgenme pik potansiyelleri açık olarak gözlenmedi. Bunun yanında GC elektrodu kullanıldığı zaman bütün indirgenme-yükseltgenme pik potansiyelleri daha net olarak gözlemlendi.

Çizelge 4.1. Metal komplekslerin (2-7) DMSO-TBAP içindeki dönüşümlü voltametri sonuçları

Metal kompleksler	L/L ⁻	Ni ²⁺ /Ni ⁺	Cu ²⁺ /Cu ⁺	Cu ²⁺ /Cu ³⁺
	E _{1/2} (V) ^a	E _{pc} (V)	E _{pa} (V)	E _{pa} (V)
(2)	-0.941	-1.302	---	---
(3)	-1.246	---	-0.005	0.321
(4) ^b	-1.161	---	0.010	0.806
(5)	-0.928	---	0.217	0.490
(6)	-0.956	---	0,040	0.522
(7)	-0.928	---	-0.128	0.569

^a $E_{1/2}=(E_{pc} + E_{pa})/2$

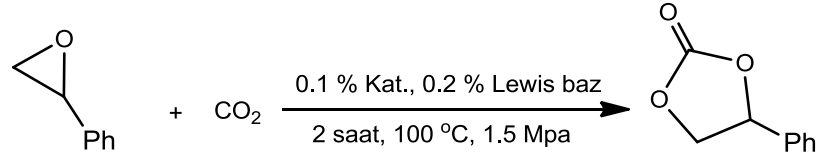
^b GC elektrot

4.3. Sentezlenen Metal Komplekslerin (2-7) Katalitik Özellikleri

Sentezlenen tek ve üç çekirdekli metal komplekslerin (2-7) farklı epoksitler ile karbondioksittin (CO₂) halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde katalizör etkinliği

incelendi (Çizelge 4.2. ve 4.3.). Epoksitlerin uygun halkalı karbonatlara dönüşüm verimleri, reaksiyon karışımına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ürünün substrata oranının karşılaştırılmasıyla saptandı. Katalitik denemeler daha önce belirlenen optimum koşullarda gerçekleştirildi (Kilic ve ark., 2010; Kilic ve ark., 2011; Ulusoy ve ark., 2011). Yapılan katalik çalışmaların ilk aşamasında lewis bazı olarak 4-Dimetilaminopiridin (DMAP) kullanıldığı zaman üç çekirdekli $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{N-N})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**3-7**) komplekslerinin iyi katalitik sonuç vermediği görüldü. Buna karşılık aynı koşullarda $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (**2**) kompleksinin katalizör olarak kullanıldığı zaman stiren oksitin karbondioksit ile etkilşerek %55 oranında stiren karbonata dönüştüğü görüldü. Üç çekirdekli $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{N-N})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**3-7**) komplekslerinin düşük katalitik aktivite göstermesi bu maddelerin yapılarından kaynaklandığı söylenebilir. Çünkü bu metal kompleksler de metal merkezlerinin sterik engelinin fazla olması ve dolayısıyla epoksitin ve/veya karbondioksitin (CO_2) lewis asidi olarak işlev gören metal merkeze yaklaşması zor olması nedeniyle istenilen oranda katalitik aktivite göstermediği söylenebilir. Yapılan katalitik çalışmanın ikinci aşamasında DMAP yerine tetrabutilamonyum bromür (NBu_4Br), butilmetilimidazol iyodür (bmimI) veya butilmetilimidazol hekzaflorofosfat (bmimPF_6) gibi lewis bazları kullanılarak $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (**2**) kompleksinin katalitik etkinliği incelendi. Stiren oksit ile karbondioksitin eşleşmesi sonucu stiren karbonata dönüşümünde kullanılan lewis bazının etkinlik sırası $\text{DMAP} < [\text{bmim}]\text{I} < \text{NBu}_4\text{Br} < [\text{bmim}]\text{PF}_6$ şeklinde olduğu görüldü. Bu durum hem tek çekirdekli hemde üç çekirdekli metal kompleksler de değişmediği gözlemlendi. Lewis bazı kullanılmadığı durumda metallerin yalnız başına katalizör olarak kullanıldığı zaman aktivitenin çok düşük olduğu görüldü. En iyi katalitik aktiviteye sahip olan $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (**2**) kompleksinin bile lewis bazı olmadığı durumda iyi dönüşüm göstermediği gözlemlendi (Çizelge 4.2.). İncelenen epoksitler içinden epoklorhidrinin en reaktif epoksit olduğu ve 2 saat içinde %99 oranında halkalı karbonata dönüştüğü görüldü.

Çizelge 4.2. Stiren oksit ve karbondioksitten (CO₂) stiren karbonat sentezinde metal komplekslerin (2–7) katalizör olarak kullanılması



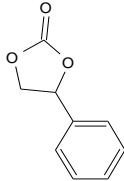
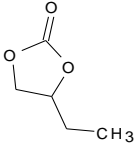
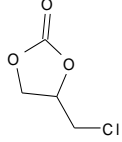
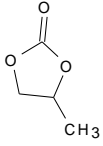
Giriş	Katalizör	Lewis bazı	Verim ^a	TOF ^b
1.	2	DMAP	55	275
2.	3	DMAP	8	40
3.	4	DMAP	5	25
4.	5	DMAP	2	10
5.	6	DMAP	10	50
6.	7	DMAP	12	60
7.	-	DMAP	5	25
8.	2	-	Eser miktar	-
9.	2	[bmim]I	64	320
10.	-	[bmim]I	14	70
11.	2	[bmim]PF ₆	91	455
12.	-	[bmim]PF ₆	52	260
13.	2	NBu ₄ Br	69	345
14.	-	NBu ₄ Br	25	125

Katalizör miktarı (1.125×10^{-5} mol), DMAP (2.25×10^{-5} mol), stiren oksit miktarı (1.125×10^{-2} mol), CO₂ (1.5 Mpa), 2 saat.

^a Epoksitlerin uygun halkalı karbonatlara dönüşüm verimleri, reaksiyon karışımına ait ¹H-NMR spektrumunda ürünün substrata oranının karşılaştırılmasıyla saptandı.

^b Halkalı karbonatın molleri, katalizörün her bir molü başına hesaplandı.

Çizelge 4.3. Farklı epoksitler ile karbondioksitin (CO₂) halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde [Ni(LH)₂] (**2**) kompleksinin katalizör olarak etkisi

Giriş	Ürün	Verim (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
1.		91	910	455
2.		52	520	260
3.		99	990	495
4.		65	650	325

Reaksiyon koşulları: [Ni(LH)₂] (**2**) (1.125x 10⁻⁵ mol), [bmim]PF₆ miktarı (2.25x10⁻⁵ mol), epoksit miktarı (1.125x 10⁻² mol), CO₂ (1.5 Mpa), 100 °C, 2 saat.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Organik ve inorganik bileşiklerin birleşmesi ile meydana gelen koordinasyon bileşikleri, bu iki bilim dalı arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır. Bir metal iyonun, elektron verici gruplar ile bağ teşkil etmesi sonucu oluşan yeni maddelerin yapılarının aydınlatılması ve uygulama alanlarının araştırılması, bu bilim dalının araştırma kapsamına girer.

Kompleks bileşiklerinin önemli bir sınıfını teşkil eden simetrik ve simetrik olmayan oksim ligandları ve bu ligandların tek ve çok çekirdekli kompleksleri bilim dünyasında bir çok uygulama alanına sahiptir. Özellikle son yıllarda tatlandırıcılarda, hormonlarda, ilaçlarda, sanayide, UV stabilizatörlerinde, parfümeride, deri ve lifli malzemelerin yumuşaklığını ve su geçirmeme özelliğini arttırmak için uygulanan işlemlerde kullanılması gibi değişik özelliklerinin tespit edilmesi, bu maddelere olan ilgiyi arttırmış, yeni kullanım alanlarının açılmasını sağlamıştır. Bunun yanında bazı oksim komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması, yarı iletken madde yapımında kullanılması ve bazılarının da sıvı kristal özelliğe sahip olması bu konular üzerindeki çalışmaların artmasına neden olmuştur.

Ayrıca uzun zamandan beri oksimler B₁₂ vitamininin model bileşiği olarak çalışılmaktadır. Bunun yanında polimerizasyon katalizörü olarak, organik sentezlerde kalıp etkisi göstermesi, geçiş metallerde oksijen taşıyıcısı olarak, suyun parçalanması sonucu hidrojen eldesi için oldukça etkili ve ucuz elektrokatalizör ve fotokatalizör olarak, metakrilatin ve stirenin zincir transfer polimerizasyonunda katalitik etki göstermesi ve hidrojenaz enzimleri için işlevsel model gibi değişik alanda kullanılırlar.

Molekül içi hidrojen bağları ile kararlı hale gelmiş olan bu bileşiklerin yarı iletken özelliklerinden faydalanılmaktadır. Son zamanlarda manyetik etkileşimleri incelemek, çözünme problemlerini ortadan kaldırmak ve başka uygulama alanlarını

bulmak amacıyla, iki hidrojen köprüsüyle süstitüe olmuş metal komplekslerin çok çekirdekli bileşikleri elde edilmiştir.

Mono ve dioksimlerin bir veya iki molekül içi O–H···O köprüleriyle organobor grupların yer değiştirdiği yapılar iyi bilinmektedir. Oysaki literatürde molekül içi O–H···O köprüleriyle farklı metallerin yer değiştirdiği bileşikler pek bilinmemektedir. Bu sebeple; bu çalışmada literatürde bulunmayan yeni bir asimetrik bir ligand (LH₂) (**1**) ve bu ligandın tek çekirdekli [Ni(LH)₂] (**2**) ve iki molekül içi O–H···O köprüleriyle Cu(II) iyonlarının yer değiştirdiği üç çekirdekli [Ni(L)₂Cu₂(N–N)₂](ClO₄)₂ (**3-7**) kompleksleri sentezlendi.

Bu çalışmanın ilk basamağında; izonitrozometil-4-etil fenil keton sentezlendi. Daha sonra LH₂ ligandı, izonitrozometil-4-etil fenil ketonun etanol çözücüsü içindeki çözeltileri ile hidroksilamin hidroklorür ve sodyum asetatın etanol çözücüsü içindeki çözeltilerinin reaksiyonundan elde edildi. Tek çekirdekli [Ni(LH)₂] (**2**) kompleksi, LH₂ ligandı ile NiCl₂.6H₂O metal tuzunun etanol içindeki çözeltilerinin karıştırılmasıyla (metal-ligand oranı 1:2) elde edildi. İki molekül içi O–H···O köprüleriyle Cu(II) iyonlarının yer değiştirdiği üç çekirdekli [Ni(L)₂Cu₂(N–N)₂](ClO₄)₂ (**3-7**) kompleksler, tek çekirdekli [Ni(LH)₂] (**2**) kompleksi ile [Cu(ClO₄)₂.6H₂O] metal tuzunun etanol içindeki çözeltilerine uygun miktarda 2,2'-bipiridin (bpy), 1,10-fenantrolin (phen), 3,3'-dikarboksi-2,2'-bipyridin (dcbpy), 4,5-diazafluoren-9-one (dafo) ve 1,10-fenatrolin-5,6-dion (dione) eklenmesiyle elde edildi.

Ligand (LH₂) (**1**) ve bu ligandın tek çekirdekli [Ni(LH)₂] (**2**) ve iki molekül içi O–H···O köprüleriyle Cu(II) iyonlarının yer değiştirdiği üç çekirdekli [Ni(L)₂Cu₂(N–N)₂](ClO₄)₂ (**3-7**) komplekslerinin yapıları elementel analiz, ¹H ve ¹³C-NMR spektroskopisi, FT-IR, UV-Vis, manyetik susseptibilite ölçümleri, erime noktası ölçümleri, molar iletkenlik ölçümleri, LC-MS spektroskopisi ve dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile aydınlatıldı. Daha sonra sentezlenen bu metal komplekslerin karbondioksitin farklı epoksitlerle eşleşerek, halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde katalizör olarak katalitik aktiviteleri incelendi.

Tek çekirdekli $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (**2**) kompleksinde metal ligand oranı 1:2 dir ve oluşan iki hidrojen köprüsünden dolayı kare düzlem yapıda olduğu söylenebilir. Ayrıca tek çekirdekli $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (**2**) kompleksinde kırmızı renkli çıkması metale bağlanan ligandın (LH_2) (**1**) anti formunda olduğu sonucu çıkarılabilir. Bununla beraber hem ligand hemde tek çekirdekli $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (**2**) kompleksinde hem $^1\text{H-NMR}$ hemde $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında bazı gruplara ait bazı proton ve karbon rezonansları ikili sinyal şeklinde ortaya çıkmıştır. Bu durumun gözlenmesi ligand (LH_2) (**1**) ve onun tek çekirdekli $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (**2**) kompleksinin çözücü içinde *cis-trans* izomerlerinin karışımı şeklinde olduğu söylenebilir. Genelde ligand simetrik olduğu zaman *cis-trans* izomerlerinin yalnızca tek formu gözlenirken, ligand asimetrik yapıda olduğu zaman ise *cis-trans* izomerlerinin her iki formunun karışımı olabilir. *Cis-trans* izomerlerine ait NMR spektrumlarının integral alanları arasında da önemli farklar vardır. *Cis* formunun oranı %70 iken, *trans* formunda bu oran %30 olarak hesaplandı.

Sentezlenen maddelerin elektrokimyasal özellikleri elektrolit olarak kullanılan 0.1 M TBAP içeren DMSO içinde incelenmiştir. Burada ligand (LH_2) (**1**) Ag/AgCl elektrot sisteminde bir katodik pik vermiştir. İndirgenme işlemine ait olan bu katodik pik potansiyeli $E_{pc}=-0.825$ V'dır. Liganda (LH_2) (**1**) ait olan bu katodik pik potansiyeli tek çekirdekli $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (**2**) kompleksinin dönüşümlü voltagramı alındığı zamanda görüldü. Ancak bu pik burada daha negatif kayma göstererek $E_{1/2}=-0.864$ V'da gözlemlendi. Anot-katod pik akım oranının küçük olması ve pik farklarının büyük olması nedeniyle ligand (LH_2) (**1**) elektrokimyasal olarak tersinmez indirgenme-yükseltgenme prosesine sahiptir. Tek çekirdekli $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (**2**) kompleksinin dönüşümlü voltagramına bakıldığında ikinci indirgenme piki $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+$ türlerine ait olabilir (Tas ve ark., 2009). Üç çekirdekli $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{N-N})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**3-7**) komplekslerinin dönüşümlü voltagramlarına bakıldığında indirgenme ve yükseltgenmeye ait anot ve katod pikleri voltagramlara ait pozitif bölgesinde görüldü ve bunların da $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ve $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ proseslerinden kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca tüm metal kompleksler üzerinde yapılan çalışmalarda camı karbon (GC) elektrodu kullanılarak yapılan ölçümlerin, platin (Pt) elektrodu ile yapılan ölçümlere göre daha iyi sonuçlar verdiği görüldü. Pt elektrodu kullanıldığı zaman liganda ait

katodik pik potansiyelinin tersinir olduğu görülürken, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ve $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ çiftlerine ait indirgenme-yükseltgenme pik potansiyelleri ise açık olarak gözlenmedi. Bunun yanında GC elektrodu kullanıldığı zaman bütün indirgenme-yükseltgenme pik potansiyelleri daha net olarak gözlemlendi.

Sentezlenen tek çekirdekli ve üç çekirdekli metal komplekslerin (2-7) farklı epoksitler ile karbondioksitin (CO_2) halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde katalizör etkinliği incelendi. Yapılan katalitik çalışmalarda üç çekirdekli $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{N-N})_2](\text{ClO}_4)_2$ (3-7) komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı zaman iyi katalitik sonuç vermediği görüldü. Buna karşılık aynı koşullarda $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (2) kompleksinin daha sonuçlar verdiği görüldü. Lewis bazı kullanılmadığı durumda metallerin yalnız başına katalizör olarak kullanıldığı zaman aktivitenin çok düşük olduğu görüldü. En iyi katalitik aktiviteye sahip olan $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (2) kompleksinin bile Lewis bazı olmadığı durumda iyi dönüşüm göstermediği gözlemlendi. İncelenen epoksitler içinden epoklorhidrinin en reaktif epoksit olduğu ve 2 saat içinde %99 oranında halkalı karbonata dönüştüğü görüldü.

Sonuç olarak; elde edilen ligand (LH_2) (1) ve bu ligandın tek çekirdekli $[\text{Ni}(\text{LH})_2]$ (2) ve iki molekül içi $\text{O-H}\cdots\text{O}$ köprüleriyle $\text{Cu}(\text{II})$ iyonlarının yer değiştirdiği üç çekirdekli $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{N-N})_2](\text{ClO}_4)_2$ (3-7) komplekslerinin bu uygulama alanından başka B_{12} vitamininin model bileşiği olarak, polimerizasyon katalizörü olarak, organik sentezlerde kalıp etkisi göstermesi, geçiş metallerde oksijen taşıyıcısı olarak, suyun parçalanması sonucu hidrojen gazı eldesi için katalizör olarak, hidrojenaz enzimleri için işlevsel model olarak kullanılabileceği gibi biyolojik aktiviteleri, kinetikleri ve radikalik özellikleri ayrı bir çalışma konusu olarak önerilebilir.

KAYNAKLAR

- ALBRECHT, U., GERWIEN, K., and LANGER, P., 2005. Synthesis of 6-Hydroxymethyl-5,6-dihydro-4H-1,2-oxazines by One-pot-cyclization of Dilithiated Oximes with Epibromohydrin., *Tetrahedron Letters*, 46:1017–1019.
- ARMOR, J. N., 1985. Catalytic Oxidation of Primary Amines to Oximes by Elemental Oxygen. United State Patent, 4:504-681.
- AVRAM, M., and MATEESCU G. H. D., 1972. *Infrared Spectroscopy* (New York: Wiley–Interscience) pp. 108–9.
- BAJAPAI, A. S., MISHRA, D. D., and BAJPAI, U. D. N., 1983. Coordination Polymers of Monoaryl Thioureas. *J. Macromol. Sci. Chem.*, A19 (6):813-825.
- BAKIR, M., 1999. Electrochemical Properties of The First Re(I)-Carbonyl Compound of Di-2-pyridyl Ketone.oxime (dpk.oxime), fac-Re(CO)(3)(dpk.oxime)Cl, in Non-aqueous media. *J. Electroanal. Chem.*, 466(1):60-66.
- BASOLO, F., and PEARSON, G. P., 1967. *Mechanism of Inorganic Reactions, A Study of Metal Complexes in Solution*. 2nd Ed., John Wiley& Sons, Inc., pp. 1-3.
- BEKAROGLU, Ö., 1972. *Kordinasyon Kimyası*. İstanbul Üniversitesi, Kimya Fak. Yayını, İstanbul, 470s.
- BEKAROGLU, Ö., 1990. Süstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerin Sentezi Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi. *Ondokuz Mayıs Üniv., Fen Dergisi Özel Sayısı*, 2(1):41-50.
- BLOWER, P. J., 1998. Small Coordination Complexes as Radiopharmaceuticals for Cancer Targetin. *Transition Met. Chem.*, 23:109-112.
- BOUET, G., 1986. Metallic Complexes Of Furan Oximes 2. Complexes Of Beta-Furfuraldoxime With Cadmium(II) Halides. *J. Coord. Chem.*, 15(2):131-135.
- BRITZINGEN, H., and TITZMAN, R., 1952. Notiz Über Einige Halojenierle Aliphatische Oxime. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 345p.
- BROWN, D. G., 1973. In: *Current Research Topics in Bioinorganic Chemistry* Lippard. S.T., Ed., *Progress in Inorganic Chemistry*, V, Wiley, NewYork, 18:177-286.
- BURAKEVICH, J. V., LORE, A. M., and VOLPP, G. P., 1971. Phenylglyoxime: Separation, Characterization, and Structure of Three Isomers. *J. Org. Chem.*, 36(1):1-7.
- CANDLIN, J. P., TAYLOR, K. A. and THOMPSON, D. T., 1968. *Reactions of Transition Metal Complexes*. Elsevier, Amsterdam, Library of Congress Catalog Card No, 19855p.
- CHAKRAVORTY, A., 1974. Structural Chemistry of Transition Metals Complexes of Oximes. *Coord. Chem. Rev.*, 13:1-46.
- CONSTANTINOS, J. M., STAMATATOS, T. C. and PERLEPES, S. P., 2005. The Coordination Chemistry of Pyridyl Oximes. *Polyhedron*, 25:134–194.
- CUKUROVALI, A., and TAS, E., 1999. Synthesis of 9,10 Bis-(hydroxyimino)-4,8,11,15-tetraaza-1,2,17,18-O-dicyclopentylideneoctadecane and Its

- Complexes with Co(II), Co(III), Cu(II) and Ni(II). Polish J. Chem., 73:1457-1463.
- DAS, A. K., PENG, S., and BHATTACHARYA, S., 2001. Chemistry of Ruthenium with Some Dioxime Ligands. Synthesis, Structures and Reactivities. Polyhedron, 20(3-4):327-335.
- DAVIDSON, M. G., JOHNSON, A. L., JONES, M. D. L., and MAHON, M. F., 2007. Titanium(IV) Complexes of Oximes, Novel Binding Modes, Polyhedron, 26:975–980.
- DEDE, B., 2007. Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. S.D.U., Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Isparta, 135s.
- DEVECI, P., 2006. Yeni Vic-Dioksimlerin Sentezi ve Metal Komplekslerinin Elde Edilmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 65s.
- DOLPIN, J. D., (Ed), 1982. B-12. Wiley, Vol. 1: Chemistry and Vol. 2: Biochemistry and Medicine. New York, USA.
- EARNSHAW, A., 1968. Introduction to Magnetochemistry. Academic Press pp. 4, London, ENGLAND.
- ERTAS, M., AHSEN, V., GUL, A., ve BEKAROGLU, O., 1987. Synthesis of bis(ferrosenilamino) Glioksim and Its Nickel(II) Complex. Journal Of Organometallic Chemistry, 333:383-85.
- ERTAS, M., KORAY, A. R., AHSEN, V., and BEKAROGLU, O., 1986. Synthesis of Diferrocenylgloxime and Some of Its Transition Metal Complexes. Journal of Organometal. Chem., 317:301-306.
- FESENDEN, R. J., and FESENDEN, J. S., 1993. Organik Kimya Çözümleri. Çev. Ed. Tahsin Uyar, Güneş Kitabevi, Ankara, 230s.
- FREEMAN, P. J., 1979. Less Known Reactions of Oximes. Chemical Reviews, 93s.
- GOK, Y., 1980. Yeni Vic-dioksim Sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi. K.T.Ü., Fen-Edebiyat Fak., Doktora Tezi, Trabzon, 128s.
- GOK, Y., 1996. The Synthesis and Characterization of a New Polyamidoxime and Its Transition Metal Complexes Containing 17-membered Two-fold Macrocyclic Moieties. New J. Chem., 20(9):971-977.
- GOK, Y., and BEKAROGLU, Ö., 1981. The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New α -Dioximes. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 11(7):621-631.
- GOK, Y., and KANTEKIN, H., 1995. Synthesis and Characterization of New (E,E)-dioximes and Their BF_2^+ -capped Mononuclear and Trinuclear Complexes with Ni(II), Pd(II), and Co(III). New J. Chem., 19:461-467.
- GOKHALE, N., PADHYE, S., RATHBONE, D., BILLINGTON, D., LOWE, P., SCHWALBE, C. and NEWTON, C., 2001. The Crystal Structure of First Copper(II) Complex of a Pyridine-2-carboxamidrazone – a Potential Antitumor Agent. Inorganic Chemistry Communications, 4:26-29.
- GRUNDMAN, C., MINI, V., DEAN, J., and FROMMELD, H. D., 1965. Dicyan-di-N-oxyd. L. Ann. Chem., 191p.
- GRUNDMAN, C., MINI, V., DEAN, J., and FROMMELD, H. D., 1982. Metal Complexes May Be Better Anticancer Drugs. Chem. And Eng., News April, 36p.

- HAMAMOTO, H., SUZUKI, Y., TAKAHASHI, H., and IKEGAMI, S., 2007. Direct Transformation of Benzilic Amines to Carbonyls Using Polyacrylamide-bound Tungstate Under Phase-Transfer Catalysis Conditions. *Tetrahedron Letters.*, 48:4239–4242.
- HUGHES, M. N., 1981. *Inorganic Chemistry of Biological Processes*. 2nd Ed.; Wiley, New York, USA, 348p.
- HUSEYINZADE, A., and IREZ, G., 1991. Synthesis of Five New Substituted Aryldiaminoglyoximes and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II). *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 21(2):301-312.
- IREZ, G. and BEKAROGLU, O., 1983. The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New Substituted Amino and Diaminoglyoximes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13(6):781-797.
- JOHN, E. K., BOTT, A. J., and GREEN, M. A., 1994. Preparation and Biodistribution of Copper-67 Complexes with Tetradentate Schiff-base Ligands. *J. Pharm. Sci.*, 83(4):587-590.
- JONES, J. T., PELHAM, B. W., MIRENBERG, M. C., and HETTS, J. J., 2002. Name-letter Preferences are not Merely Mere Exposure: Implicit Egotism as Self-regulation. *Journal of Experimental Social Psychology*, 38:170–177.
- JONES, R. M., 2004. *Uniting Experiment and Theory: The Development and Application of Theoretical Molecular Models to Nickel(II) Tris(oxime)amine Complexes.*, The Ohio State University, Doktora Tezi, Ohio, 167p.
- KAMATA, T., FUKAYA, T., MATSUDA, H., MIZUKAMI, F., TACHIYA, M., ISHIKAWA, T., and UCHIDA, T., 1995. Enhancement of The 3RD-order Nonlinear-optical Property of a One-Dimensional Platinum Complex by Fabricating Its Metastableform. *J. Phys. Chem.*, 99(1):32-39.
- KARATAS, I., IREZ, G., SEZGIN, M., UCAN, H. I., and BEDUK, A. D., 1991. The Synthesis of Some New Bis(1,2-dioxime) and Their Some Polymeric Metal Complex. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1031s.
- KEENEY, M. E., and ASARE, K. O., 1984. Transition Metal Hydroxyoxime Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 141p.
- KILIC, A., DURAP, F., AYDEMIR, M., BAYSAL, A., and TAS, E., 2008. Ru(II) with Chelating Containing N₄-type Donor Quadridentate Pd-oxime Metal Complexes: Syntheses, Spectral Characterization, Thermal and Catalytic Properties. *J. Organomet. Chem.*, 693(17):2835-2842.
- KILIC, A., DURAP, F., BAYSAL, A., and DURGUN, M., 2010. The Properties of the New Mn(II)-Co(II)-Mn(II)-type Hetero-trinuclear Oxime Metal Complexes with N₄ and N₄O₂. *J. Incl. Phen. and Macrocyc. Chem.*, 67(3-4):423-429.
- KILIC, A., DURGUN, M., ULUSOY, M., and TAS, E., 2010. Conversion of CO₂ into Cyclic Carbonates in the Presence of Metal Complexes as Catalysts. *J. Chem. Res.*, 11:622-626.
- KILIC, A., TAS, E., GUMGUM, B., and YILMAZ, I., 2007. Three New Unsymmetrical Vic-dioxime Ligands: Synthesis, Characterization, Spectroscopy, and Redox Properties of Their Mononuclear Nickel(II) Complexes. *Heteroatom Chemistry*, 18(6):657-663.

- KILIC, A., ULUSOY, M., DURGUN, M., TASCI, Z., YILMAZ, I., and CETINKAYA, B., 2010. Hetero- and Homo-leptic Ru(II) Catalyzed Synthesis of Cyclic Carbonates from CO₂; Synthesis, Spectroscopic Characterization and Electrochemical Properties. *Appl. Organomet. Chem.*, 24(6):446-453.
- KILIC, A., YILMAZ, I., TAS, E., 2009. Synthesis, Spectroscopic and Redox Properties of the Mononuclear Ni^{II}, Ni^{II}(BPh₂)₂ Containing (B–C) Bond and Trinuclear Cu^{II}–Ni^{II}–Cu^{II} Type-Metal Complexes of N,N'-(4-amino-1-benzyl piperidine)-glyoxime. *J. Chem. Sci.*, 212:43-56.
- KILIC, A., TAŞ, E., GUMGUM, B., and YILMAZ, I., 2007. The Synthesis, Spectroscopic and Voltametric Studies of New Metal Complexes Containing Three Different Vic-dioximes. *J. Coord. Chem.*, 60(11):1233-1246.
- KOCAK, M., and BEKAROĞLU, Ö., 1984. Synthesis of Ethane-1,2-Bis(thioglyoxime) and Its Complexes with Nickel(II), Cobalt(II), Cadmium(II), Uranyl(VI). *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 14(5):689-701.
- KUKUSHKIN, V. Y., and POMBEIRO, A. J. L., 1999. *Coord. Chem. Rev.*, 181:147-175.
- KUKUSHKIN, V. Y., NISHIOKA, T., TUDELA, D., ISOBE, K., and KINOSHITA, I., 1997. Hydrogen-Bonding Patterns in Oxime/Oximato Platinum(II) Species Providing the Formation of One-Dimensional Chains, Two-Dimensional Networks and Cages. *Inorganic Chemistry*, 36(27):6157-6165.
- KUKUSHKIN, V. Y., PAKHOMOVA, T. B., BOKACH, N. A., WAGNER, G., KUZNETSOV, M. L., GALANSKI, M., and POMBEIRO, A. J. L., 2000. Iminoacylation 3 Formation of Platinum(IV)-Based Metallaligands Due to Facile One-End Addition of Vic-Dioximes to Coordinated Organonitriles. *Inorganic Chemistry*, 39:216-225.
- KURTOĞLU, M., 1999. Noniyonik Grup İçeren Yeni Oksim Bileşiklerinin Bu Bileşiklerin Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana, 84s.
- LEES, G., HOLMES, F., UNDERHILL, A. E., and POWELL, D. B., 1971. Nickel(II) Complexes of Aromatic Aldehyde Oximes. *J. Chem. Soc. A.*, 341p.
- LIJSER, H. J. P., FARDOUN, F. H., SAWYER, J. R. and QUANT, M., 2002. Photosensitized Regeneration of Carbonyl Compounds from Oximes. *Organic Letters*, 4(14):2325-2328.
- LUNEAU, D., OSHIO, H., OKAWA, H., KOIKOWA, M., and KIDA, S., 1990. Synthesis, Structure, and Magnetism of Binuclear Cu(II)Cu(II), Cu(II)Ni(II), and Ni(II)Ni(II) Complexes Doubly Bridged By Oximate Groups. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63:2212-2217.
- MEYER, R. J., ERICH PIETSCH, E. H., and KOTOWSKI, A., 1969. *Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie Nickel. Teil C Lieferung*, 57p.
- MITCHELL, P., 1979. Keilin's Respiratory Chain Concept and Its Chemiosmotic Consequences *Science*, 206:1148-1159.

- MOHAN, M., and KUMAR, M., 1985. Transition-Metal Chemistry of Oxime Containing Ligands 26. Spectral and Magnetic-properties of Nickel(II) Complexes of Quinoline-2-aldoxime and Isoquinoline-3-aldoxime. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 15(3):353-374.
- PAPING, L. R. M., BEELEN, T. P. M., MOLS, M., and PRINS, R., 1983. Extraction of Cu(II) and Ni(II) by Cyclic Trioximes and Cyclic Furazan Oximes. *Polyhedron*, 3(4):479-484.
- PAPING, L. R. M., BEELEN, T. P. M., MOLS, M., and VAN WOLPUT, J. H. M. C., and PRINS, R., 1983. Extraction of Cu(II) and Ni(II) by Nopinoquinone Dioxime. *Polyhedron*, 3(7):821-831.
- PAPING, L. R. M., BEELEN, T. P. M., RUMMENS, C. P. J., and PRINS, R., 1982. Extraction of Cu(II) and Ni(II) by Camphorquinone Dioxime. *Polyhedron*, 1(6):503-510.
- PAPING, L. R. M., BEELEN, T. P. M., RUMMENS, C. P. J., VAN WOLPUT, J. H. M. C., 1984. Extraction of Cu(II) and Ni(II) by Long-Chain Aliphatic Dioximes. *Polyhedron*, 4(4):723-729.
- PATA, S., 1970. *The Chemistry of the Carbon –Nitrogen Double Bond*. London, ENGLAND, 38p.
- PENG, S. M, GORDON, G. C. and GOEDKEN, L., 1978. Template Condensation; Metal-Ion- Directed Synthesis of Macrocyclic Complexes from 2,3-Butanedione Dihydrazane and Aldehyde or Ketons. *Inorg. Chem.*, 17(1):119.
- PRATT, J.M., 1972. *The Inorganic Chemistry of Vitamin B-12*, Academic Press, New York, USA, 348p.
- PRUSHAN, M. J., 2001. Thioether-oxime Complexes of Nickel(II) and Copper(II). Drexel University, Doktora Tezi, Philadelphia, 334p.
- PURTAS, F., 2006. Suda Çözünebilir Yeni vic-Dioksim Ligandı ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi. KSÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş, 71s.
- REZARTA, L., JOSEPH, J. M., WAYNE, C. S., and CAROL, A. B., 2001. Electrochemical and Spectroscopic Investigations of Oxime Complexes of Bis(bipyridyl) Ruthenium(II). *Inorganica Chimica Acta*, 315:53-65.
- ROSENTHAL, M. R., 1973. The Myth of the Non-coordinating Anion. *T. Chem. Edu.*, 50:331-334.
- SAHIN, S., 2006. Bazı Fenilglioksimlerin Metal Komplekslerinin İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 63s.
- SCHRAUZER, G. N., 1962. Reaktion Von Bis-dimethylglyoxim-nickel Mit Borverbindungen. *Chem.Ber.*, 1438p.
- SCHRAUZER, G. N., 1976. New Developments in the Field of Vitamin B₁₂: Reactions of the Cobalt Atom in Corrins and in Vitamin B₁₂ Models Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15:417-426.
- SERIN, S., 1980. 1,3-difenil-2-thioksa-4,5-bishidroksimino 1,2,4,5-tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri ve Bazı Transizyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları. KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon, 143s.

- SERIN, S., and BEKAROGLU, O., 1983. The Synthesis and Complex Formation of 1,3-Diphenyl-2-Thioxo-4,5-bis(Hydroximino)-Imidazoline. *Z. Anorgem., Allg. Chem.*, 496:197-204.
- SEVINDIR, H. C., 2000. Synthesis of Ethane-1, 2-bis(thio-R-glyoximes) and Their Complexes with Some Transition Metals. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 30(1):183-190.
- SEVINDIR, H. C., 2001. Synthesis and Complex Formation of Substituted Thio-p-nitrophenylglyoximes of Unsymmetrical Vic-dioximes. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 31(1):107-113.
- SILVERSTEIN, R. M., BASSAIER, G. C. and MORRIL, T. C., 1981. Spectrometric Identification of Champhorquinone Dioxime Ligands. *Inorg. Chem.*, 363s.
- SKOOG, D., NIEMAN, T., and HOLLER, J., 1998. *Enstrümental Analiz İlkeleri*. Bilim Yayıncılık, 850s.
- SMITH, A. G., TASKER, P. A., and WHITE, D. J., 2003. The Structures of Phenolic Oximes and Their Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 241:61-85.
- SMITH, P. A., 1966. *The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds*. W.A. Benjamin, vol. 2, New York, USA.
- TAN, N. and BEKAROGLU, Ö., 1983. Synthesis of Some Organo-Metalic Compounds of 1,2-Acenaptylene-Dion Dioxime and Comparison With B Model Compounds. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13(6):666-682.
- TAS, E., ASLANOGLU, M., KILIC, A., and KARA, Z., 2005. Synthesis, Characterization And Redox Properties Of Three New Vic-Dioximes and Their Nickel(II) Metal Complexes. *Trans. Met. Chem.*, 30:758-764.
- TAS, E., ASLANOGLU, M., KILIC, A., and KARA, Z., 2006. Synthesis, Spectroscopic and Electrochemical Studies of Copper (II) and Cobalt (II) Complexes of Three Unsymmetrical Vic-Dioximes Ligands. *J. Coord. Chem.*, 59(8):861-872.
- TAS, E., DURGUN, M., KARA, H., KILIC, A., and YILMAZ, I., 2009. Synthesis, Spectral Characterization and Electrochemical Investigations of Mononuclear Cu (II), Ni (II) and Co (II) Metal Complexes Containing Different New Vic-Dioxime Groups. *Synth. and React. Inorg. Met.-Org. and Nano-Met. Chem.*, 39(7):379-387.
- TEMEL, H., ILHAN, S., YILMAZ, I., and KILIC, A., 2007. Synthesis, Characterization and Redox Property of Macrocyclic Schiff Base by Reaction of 2,6-diaminopyridine and 1,3-bis(2-carboxyaldehyde phenoxy)propane and Its Cu(II), Ni(II), Pb(II), Co(III) and La(III) Complexes. *Trans. Met. Chem.*, 32:344-349.
- THOMAS, T. W., and UNDERHILL, A. E., 1972. Metal-Metal Interactions in Transition-Metal Complexes Containing Infinite Chains of Metal Atoms. *Chem. Soc. Rev.*, 1:99-120.
- TSCHUGAEFF, L., 1905. Über Ein Neues, Empfindliches Reagens Auf Nickel. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 38(3):2520–2522.
- TUZUN, C., 1999. *Organik Reaksiyon Mekanizmaları*. 3. Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, 331s.
- UCAN, H. I. and MIRZAOGLU, R., 1990. Synthesis and Complexes Formation of Six New Unsimetrical Vic-dioximes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 20:437-449.

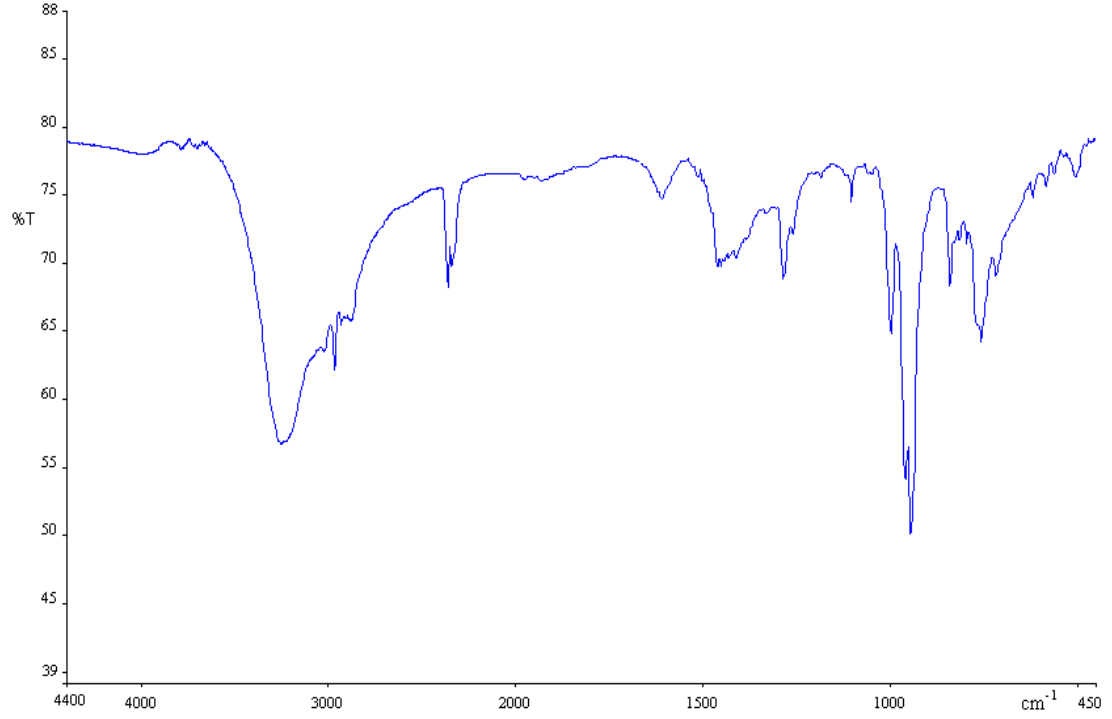
- ULUSOY, M., CETINKAYA, E., and CETINKAYA, B., 2009. Conversion of Carbon Dioxide to Cyclic Carbonates Using Diimine Ru(II) Complexes as Catalysts. *Appl. Organometal. Chem.*, 23:68–74.
- ULUSOY, M., KILIC, A., DURGUN, M., TASCI, Z., and CETINKAYA, B., 2011. Silicon Containing New Salicylaldimine Pd(II) and Co(II) Metal Complexes as Efficient Catalysts in Transformation of Carbon Dioxide (CO₂) to Cyclic Carbonates. *J. Organomett. Chem.*, 696:1372-1379.
- ULUSOY, M., SAHIN, O., KILIC, A., and BUYUKGUNGOR, O., 2011. Multinuclear Cu(II) Schiff Base Complex as Efficient Catalyst for the Chemical Coupling of (CO₂) and Epoxides: Synthesis, X-ray Structural Characterization and Catalytic Activity. *Catalysis Letters*, 141(5):717-725.
- UNGNAGE, H. E., and KISSINGER, L. W., 1963. Structure and Physical Properties of Glyoximes. *Tetrahedron*, 19(1):235-248.
- UNGNAGE, H. E., W.KISSINGER, L., NARATH, A., and BARHAM, D. C., 1963. The Structure of Amidoximes. *J. Org. Chem.*, 28:134-136.
- VOLKERT, W. A., and HOFFMAN, T. J., 1999. Therapeutic Radiopharmaceuticals. *Chem. Rev.*, 99(9):2269-2292.
- WHO., 1982. Metal Complexes May be Beter Anticancer Drugs. *Chem. and Eng., News.*, 36, April 19.
- WIPF, P., FLETCHER, J. M., and SCARONE, L., 2005. Microwave Promoted Oxazole Synthesis: Cyclocondensationcascade of Oximes and Acyl Chlorides. *Tetrahedron Letters*, 46(5)463-5466.
- YASHUNSKY, D. V., MOROZOVA, Y. V. and PONOMAREV, G. V., 2001. Chemistry of Metal Complexes of Oximes of Mesoformylporphyrins. Oxidative Cyclization to MetalComplexes of Hydroxy-1,2-Oxazinochlorins. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 37p.
- YILMAZ, I., KILIC, A., and YALCINKAYA, H., 2008. Synthesis, Characterization, Fluorescence and Redox Features of New Vic-Dioxime Ligand Bearing Pyrene and Its metal complexes. *Chemical Papers*, 62(4):398-403.

ÖZGEÇMİŞ

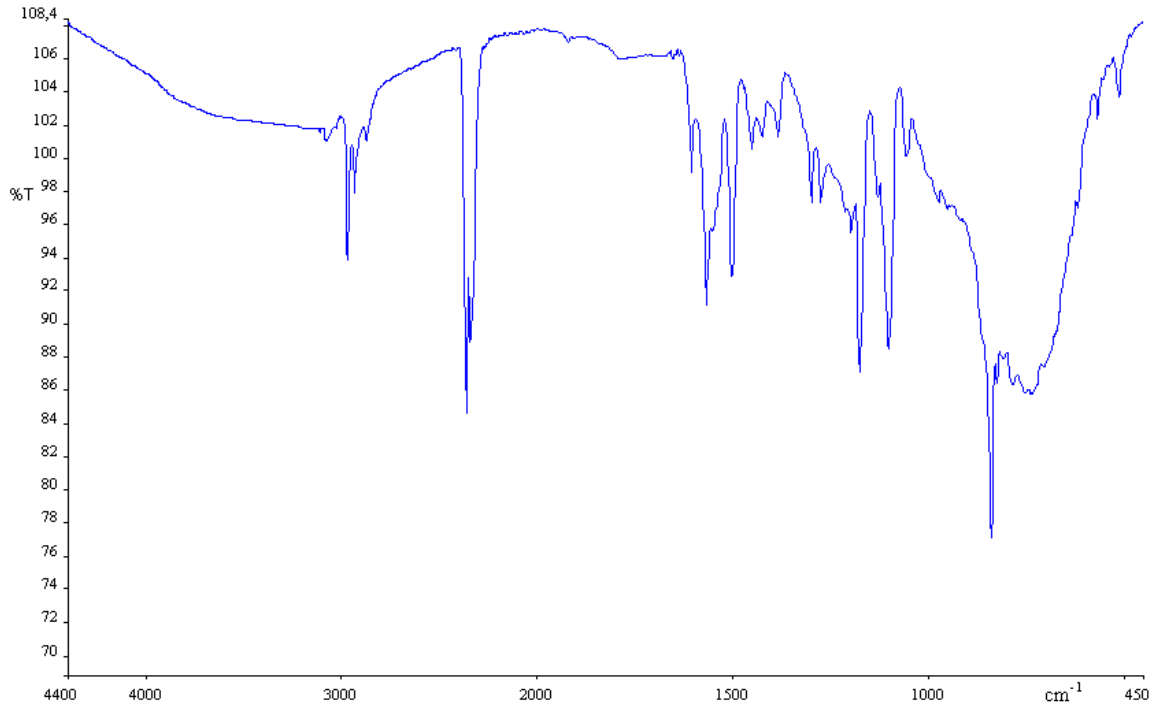
1985 yılında Şanlıurfa'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Şanlıurfa'da tamamladı. 2004 yılında Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı. Bu bölümden 2008 yılında Fen Edebiyat Fakültesi birincisi olarak mezun oldu. 2009 yılında Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün açmış olduğu sınavda başarılı olup Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yüksek lisansa başladı. 2010-2012 Yılları arasında Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalıştı. Şu an Şanlıurfa Gıda Kontrol Laboratuar Müdürlüğü'nde Kimyager olarak çalışmaktadır.

EKLER

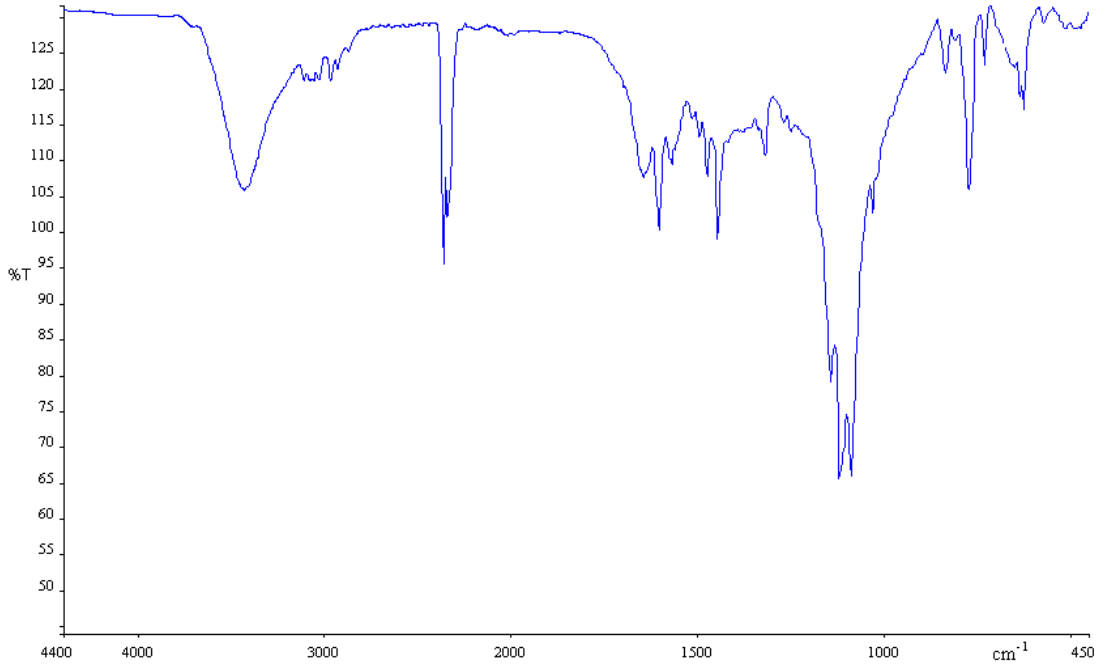
EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları



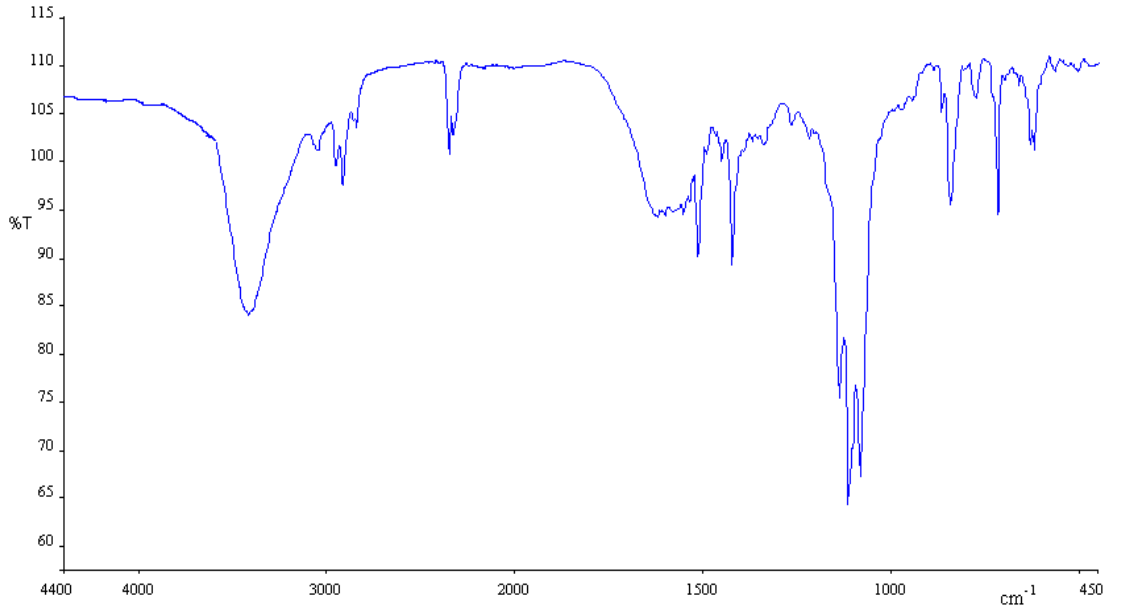
Ek Şekil 1.1. Ligandın (LH₂) (1) FT-IR spektrumu



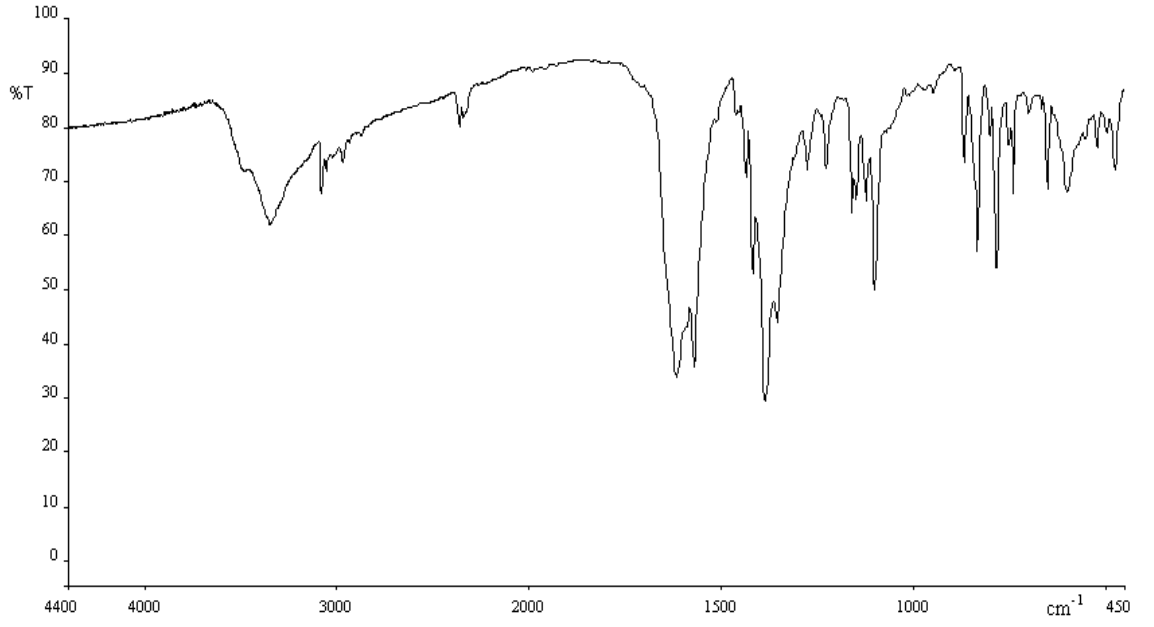
Ek Şekil 1.2. [Ni(LH₂)₂] (2) kompleksinin FT-IR spektrumu



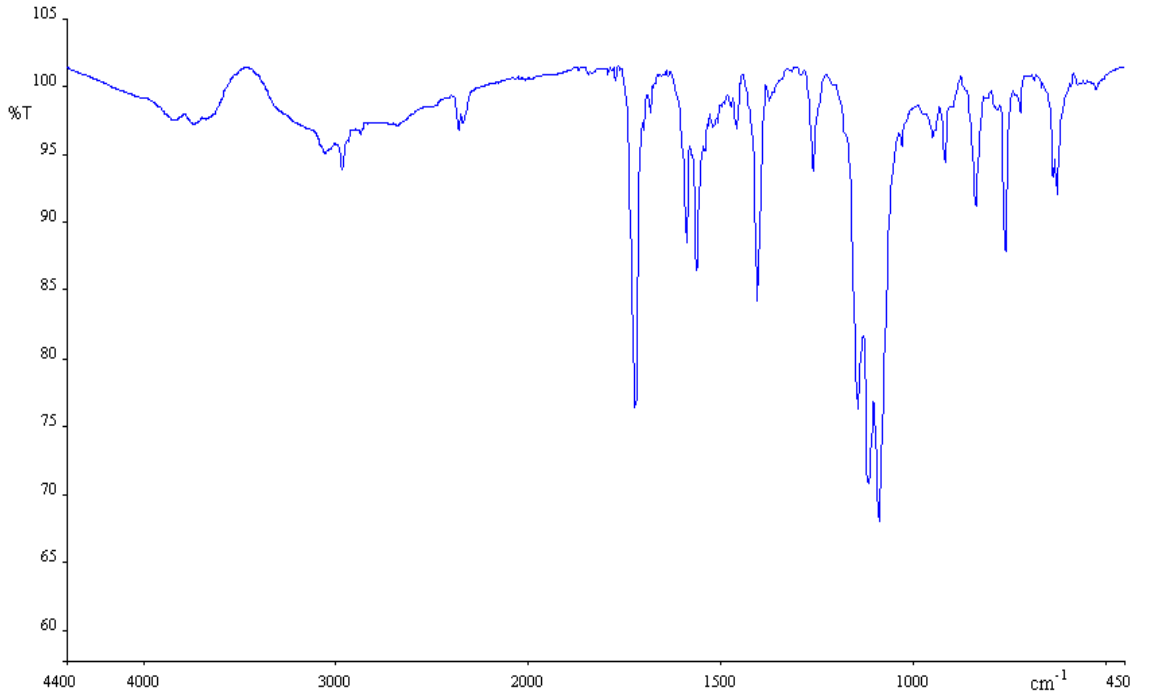
Ek Şekil 1.3. $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**3**) kompleksinin FT-IR spektrumu



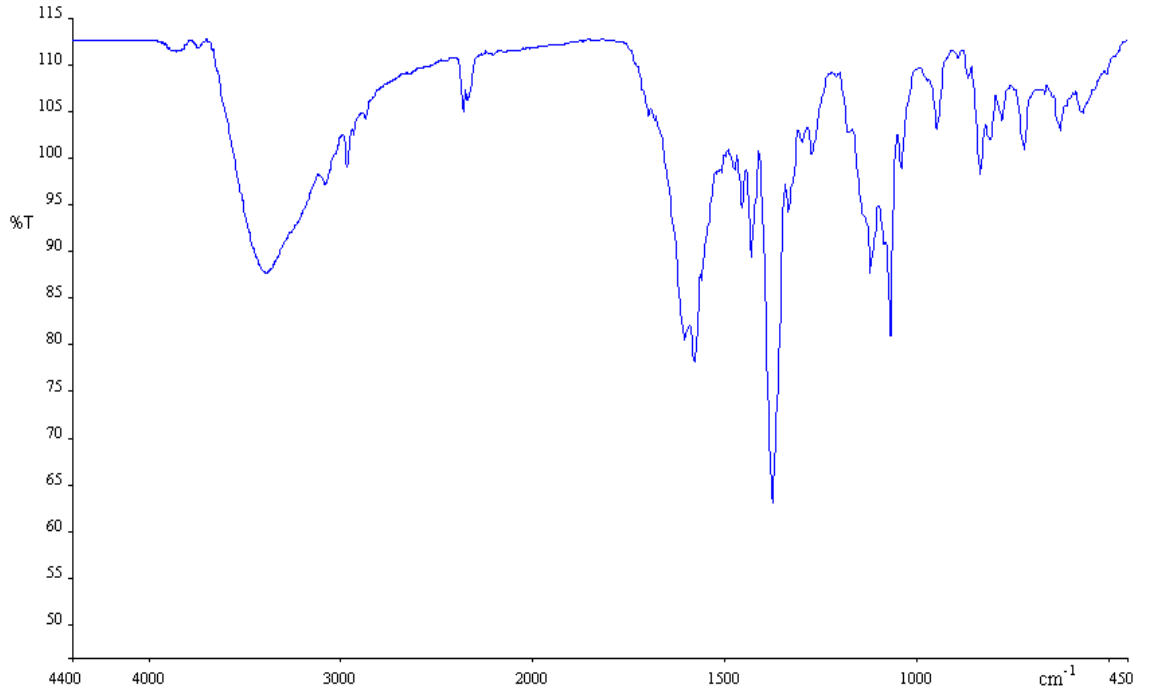
Ek Şekil 1.4. $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**4**) kompleksinin FT-IR spektrumu



Ek Şekil 1.5. [Ni(L)₂Cu₂(dcbpy)₂](ClO₄)₂ (5) kompleksinin FT-IR spektrumu

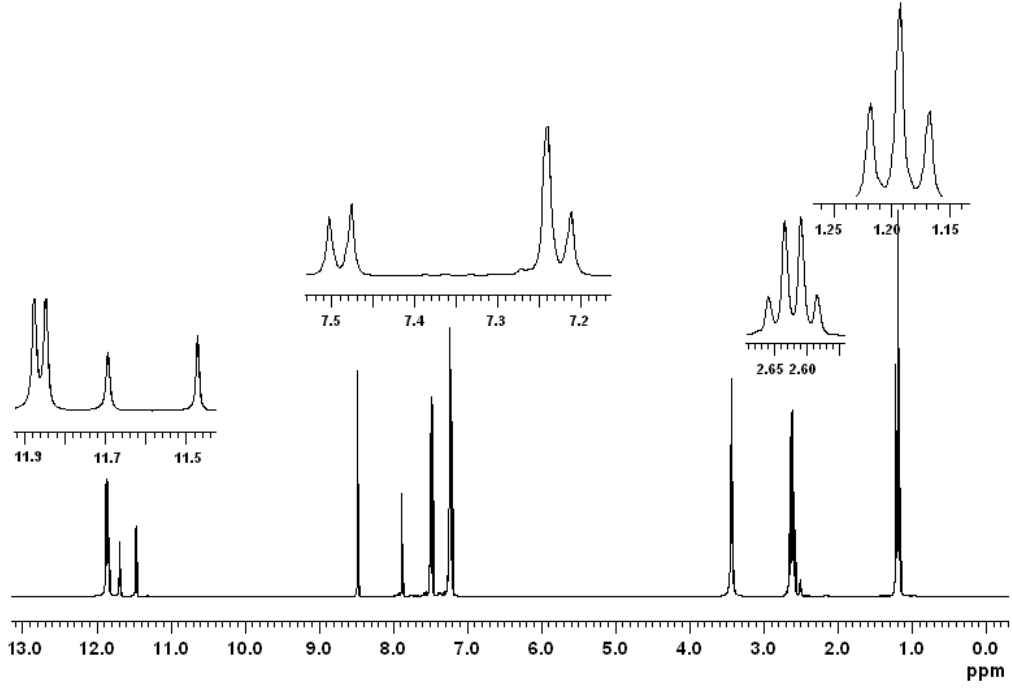


Ek Şekil 1.6. [Ni(L)₂Cu₂(dafo)₂](ClO₄)₂ (6) kompleksinin FT-IR spektrumu

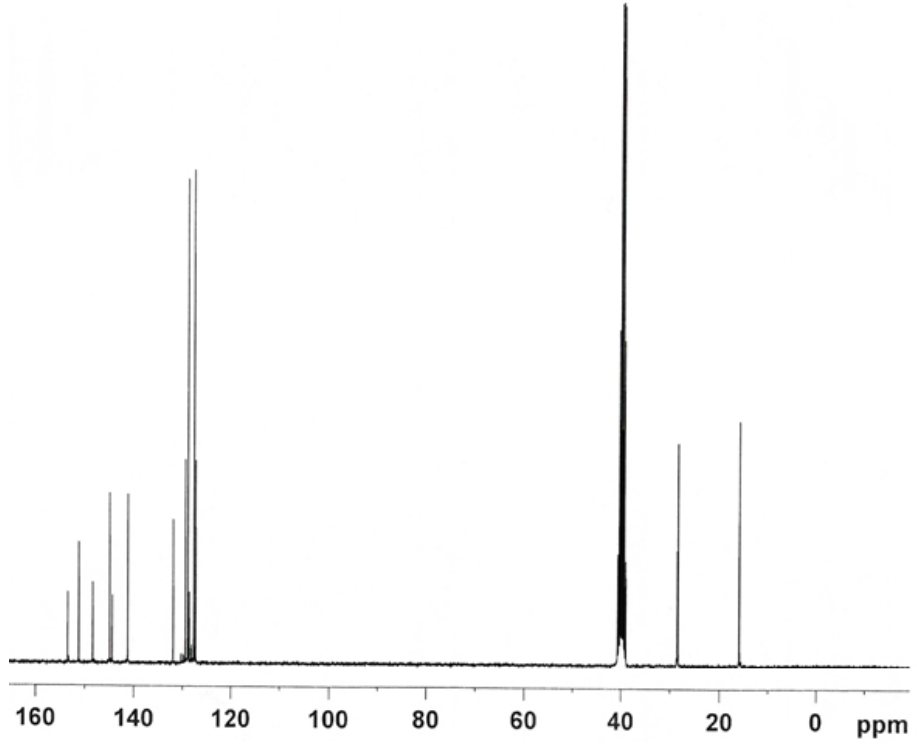


Ek Şekil 1.7. $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{dione})_2](\text{ClO}_4)_2$ (7) kompleksinin FT-IR spektrumu

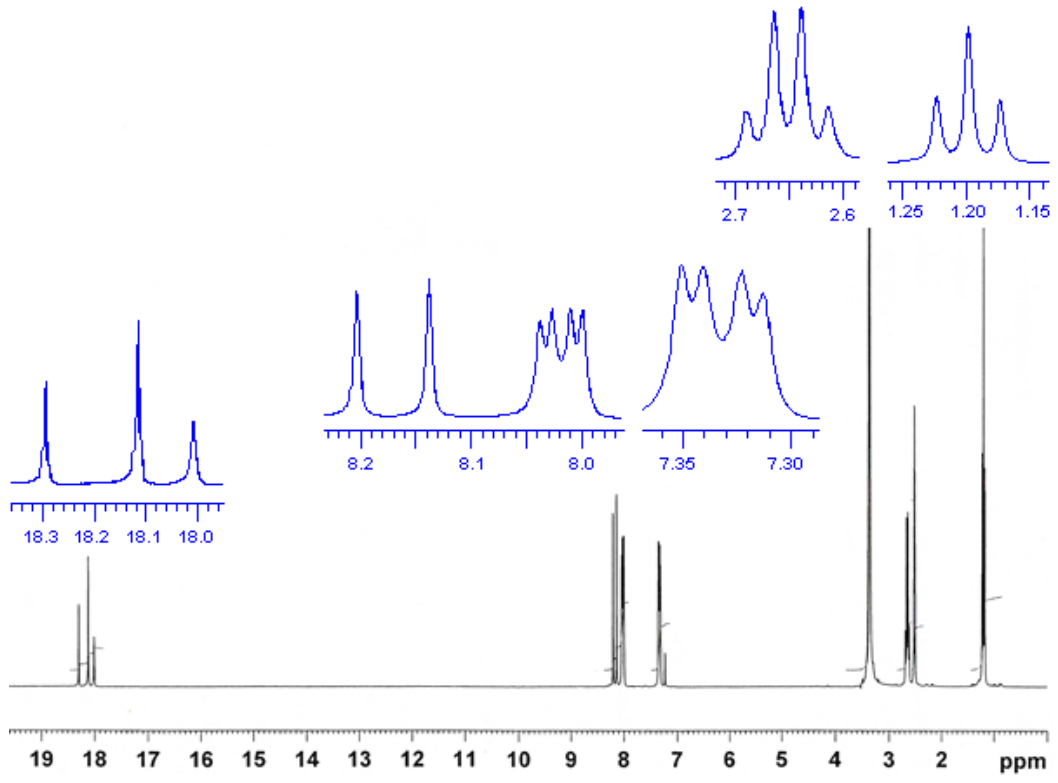
EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumları



Ek Şekil 2.1. Ligandın (LH_2) (1) DMSO-d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu

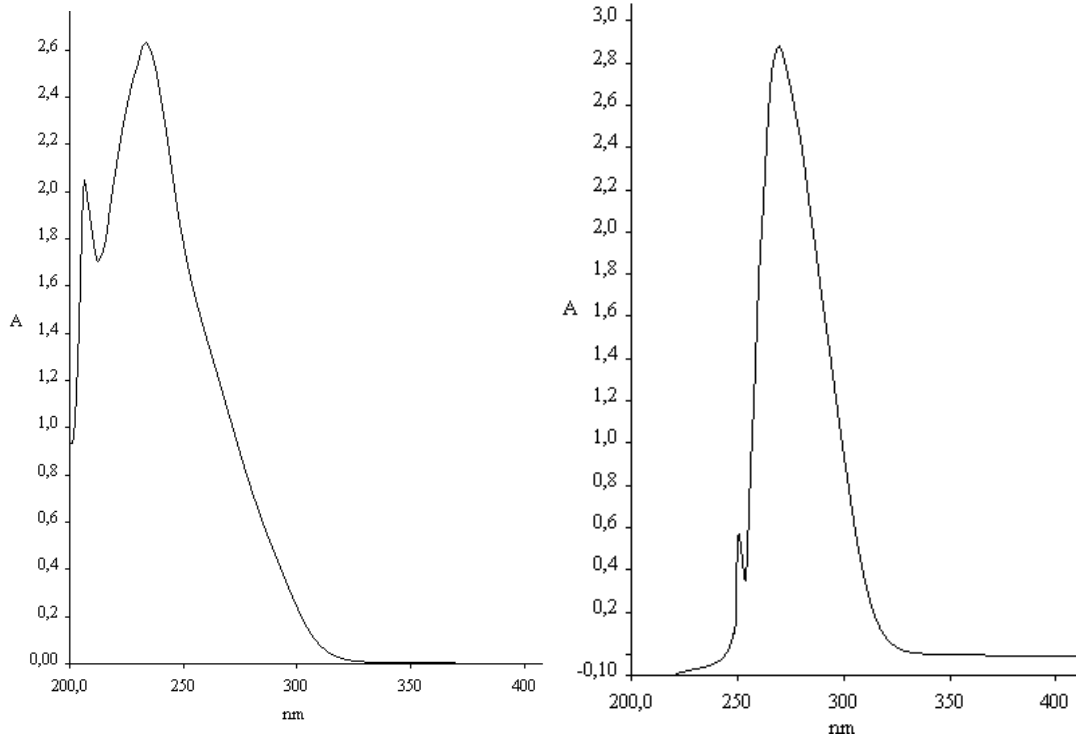


Ek Şekil 2.2. Ligandın (LH_2) (1) DMSO-d_6 içerisinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu

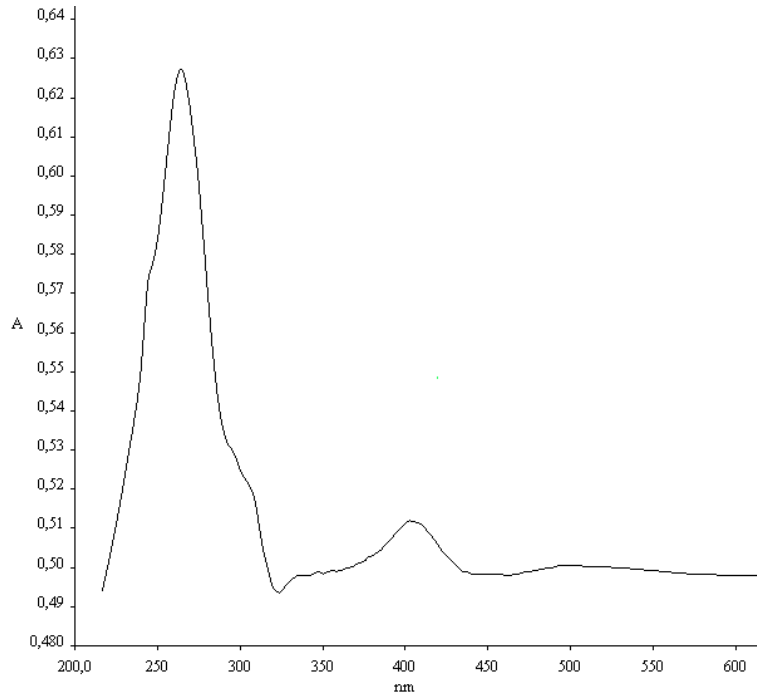


Ek Şekil 2.3. [Ni(LH)₂] (2) kompleksinin DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu

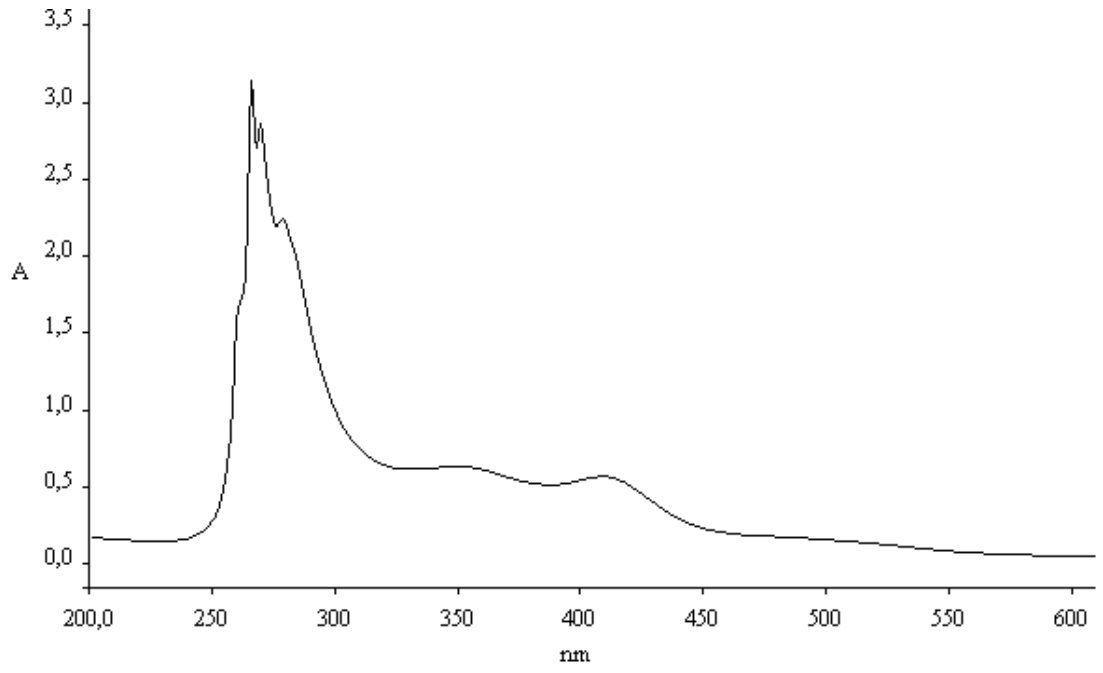
EK 3 Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları



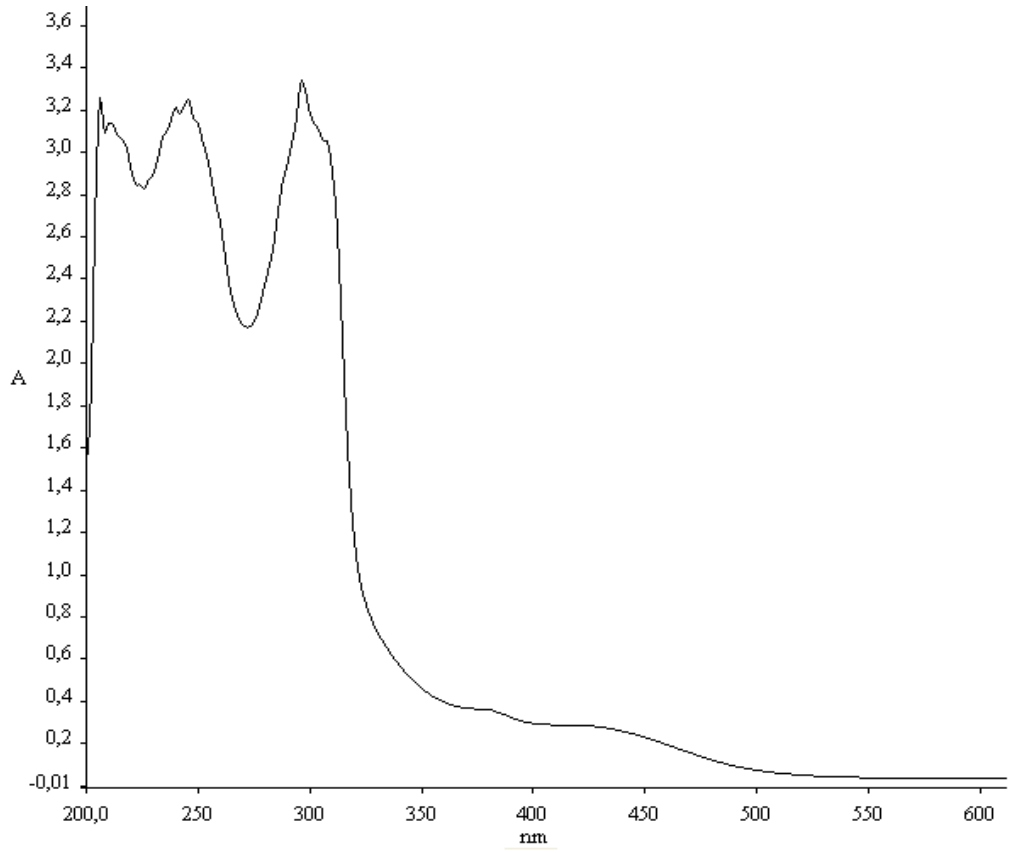
Ek Şekil 3.1. Ligandın (LH₂) (1) metanol ve DMSO çözücülerindeki UV-Vis spektrumu



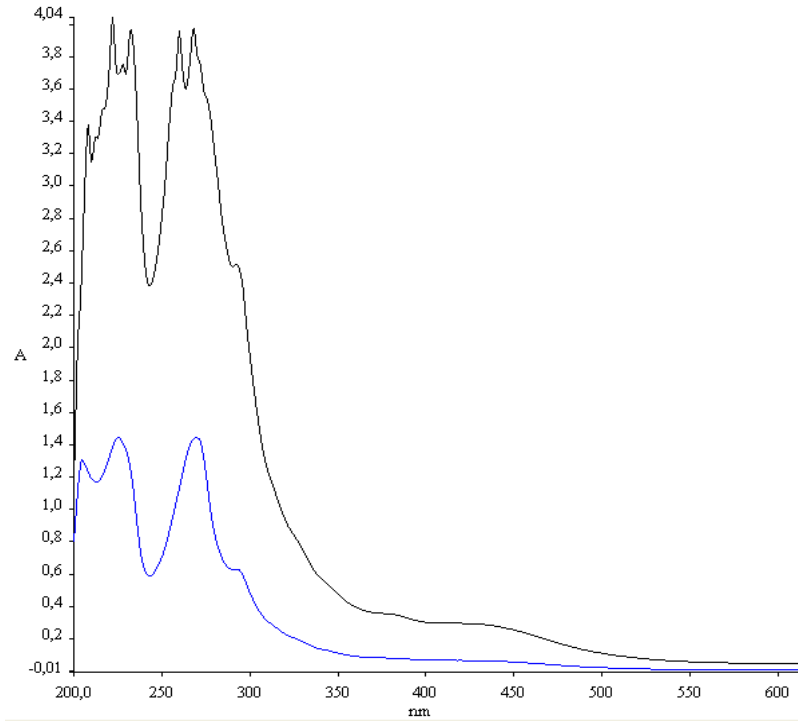
Ek Şekil 3.2. [Ni(LH₂)₂] (2) kompleksinin metanol çözücüsündeki UV-Vis spektrumu



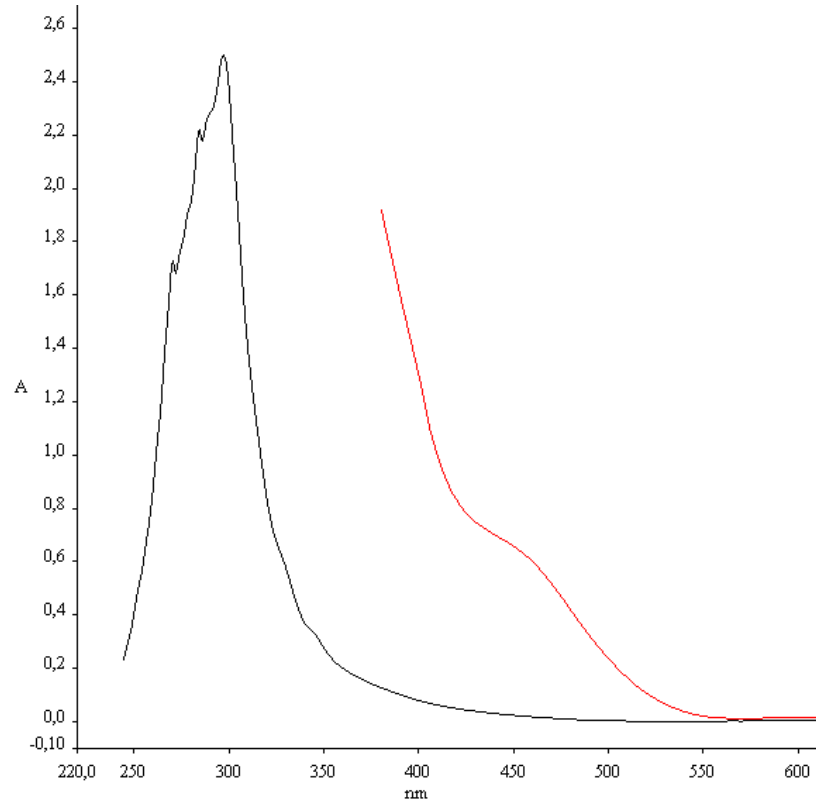
Ek Şekil 3.3. [Ni(LH)₂] (2) kompleksinin DMSO çözücüsündeki UV-Vis spektrumu



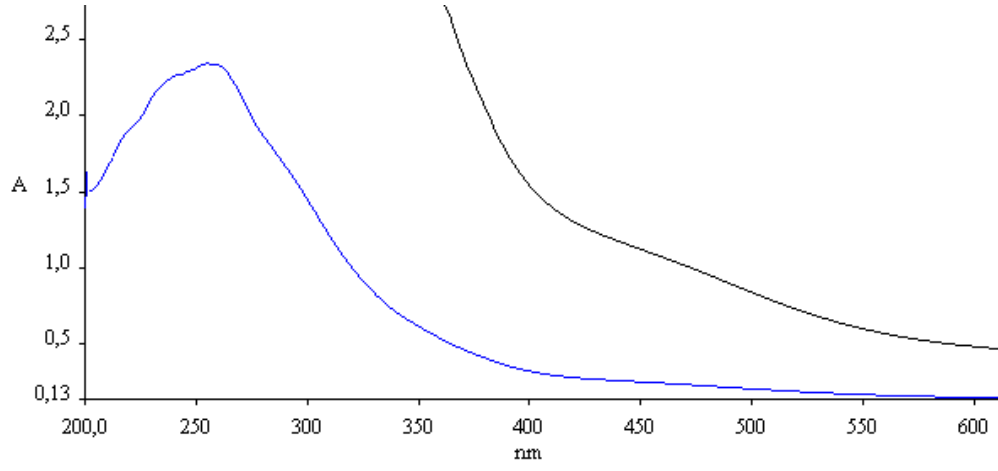
Ek Şekil 3.4. [Ni(L)₂Cu₂(bpy)₂](ClO₄)₂ (3) kompleksinin metanol çözücüsündeki UV-Vis spektrumu



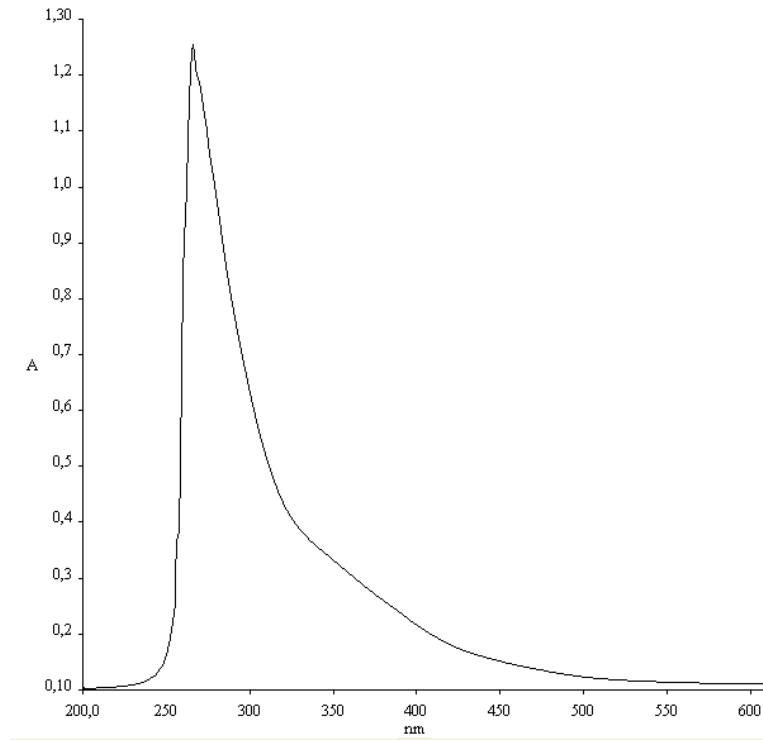
Ek Şekil 3.5. $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**4**) kompleksinin metanol çözücüsündeki UV-Vis spektrumu



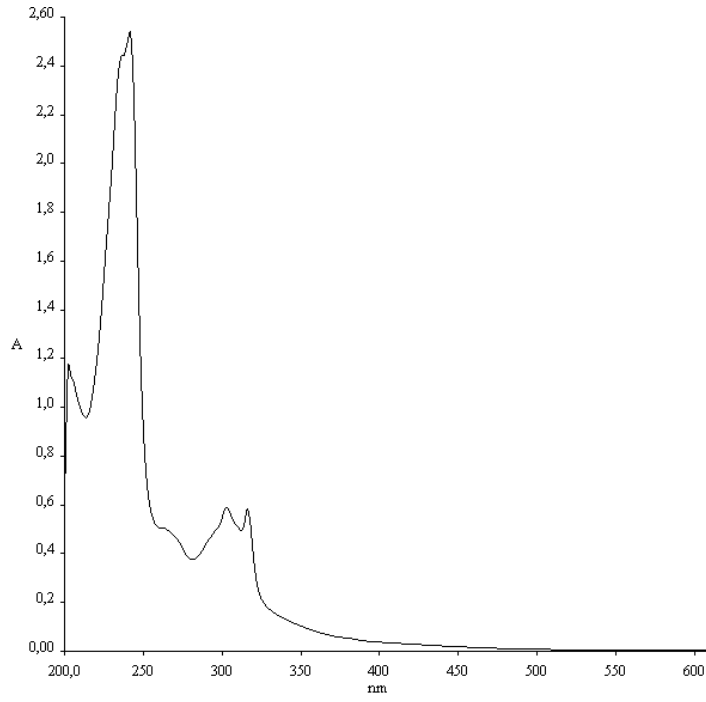
Ek Şekil 3.6. $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**4**) kompleksinin DMSO çözücüsündeki UV-Vis spektrumu



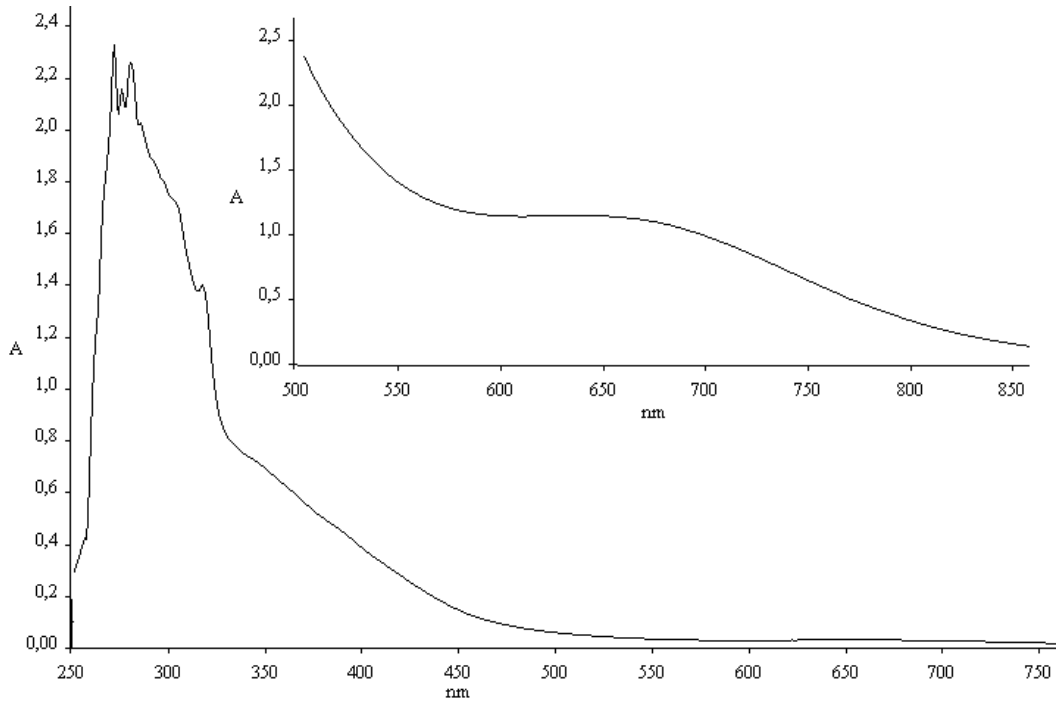
Ek Şekil 3.7. $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{dcbpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ (5) kompleksinin metanol çözücüsündeki UV-Vis spektrumu



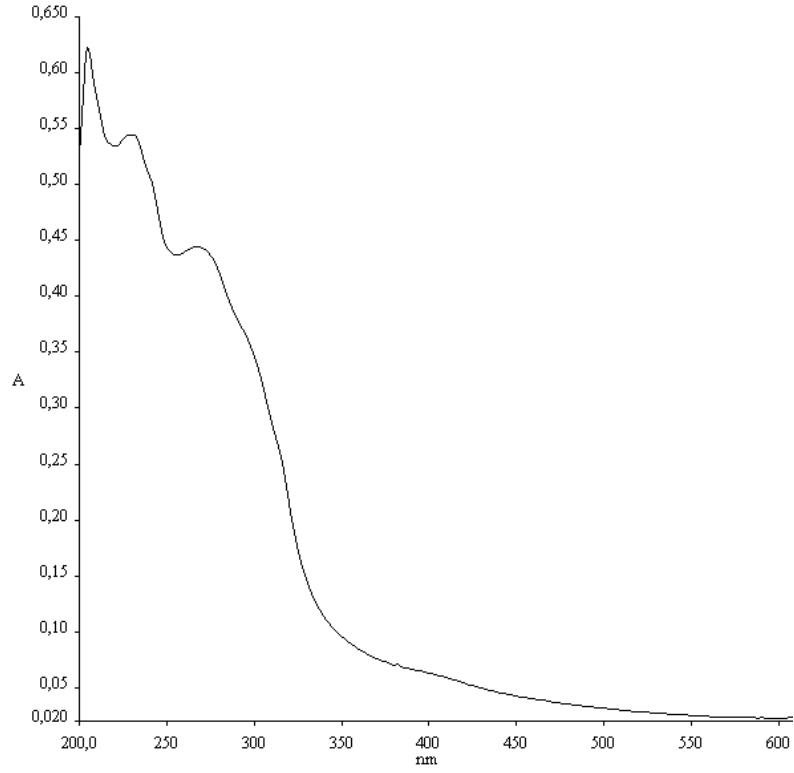
Ek Şekil 3.8. $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{dcbpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ (5) kompleksinin DMSO çözücüsündeki UV-Vis spektrumu



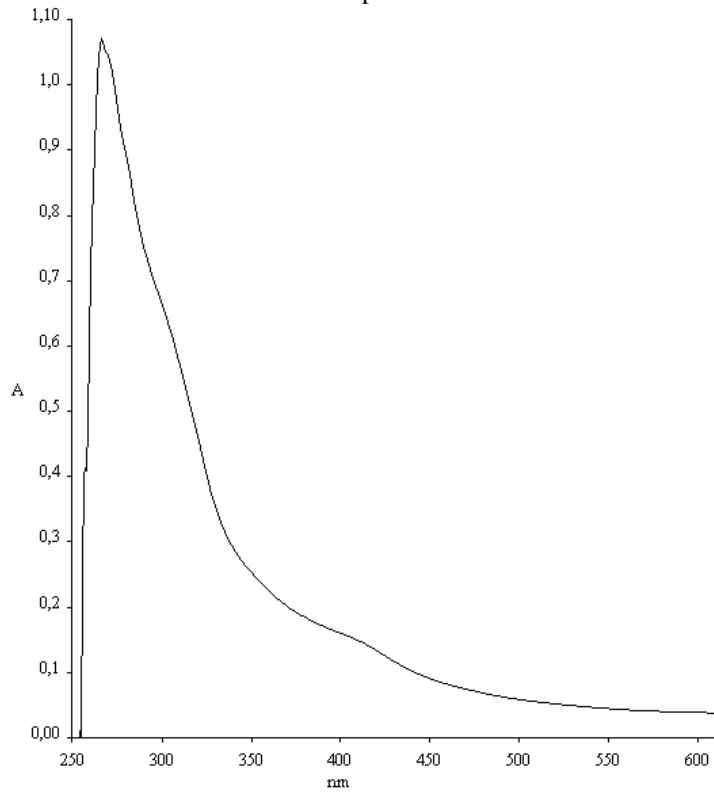
Ek Şekil 3.9. Ni(L)₂Cu₂(dafo)₂(ClO₄)₂ (**6**) kompleksinin metanol çözücüsündeki UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 3.10. Ni(L)₂Cu₂(dafo)₂(ClO₄)₂ (**6**) kompleksinin DMSO çözücüsündeki UV-Vis spektrumu

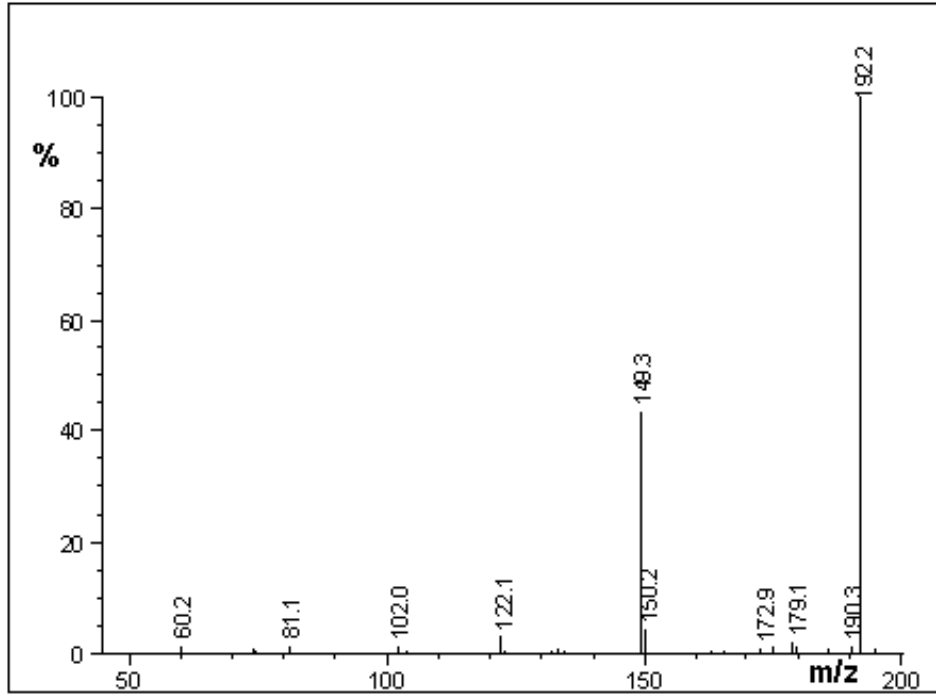


Ek Şekil 3.11. $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{dione})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**7**) kompleksinin metanol çözücüsündeki UV-Vis spektrumu

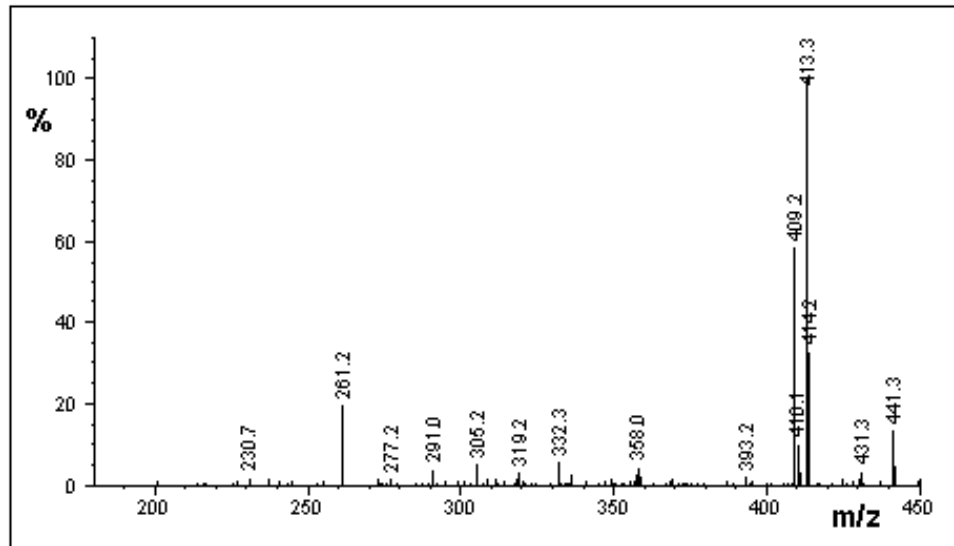


Ek Şekil 3.12. $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{dione})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**7**) kompleksinin DMSO çözücüsündeki UV-Vis spektrumu

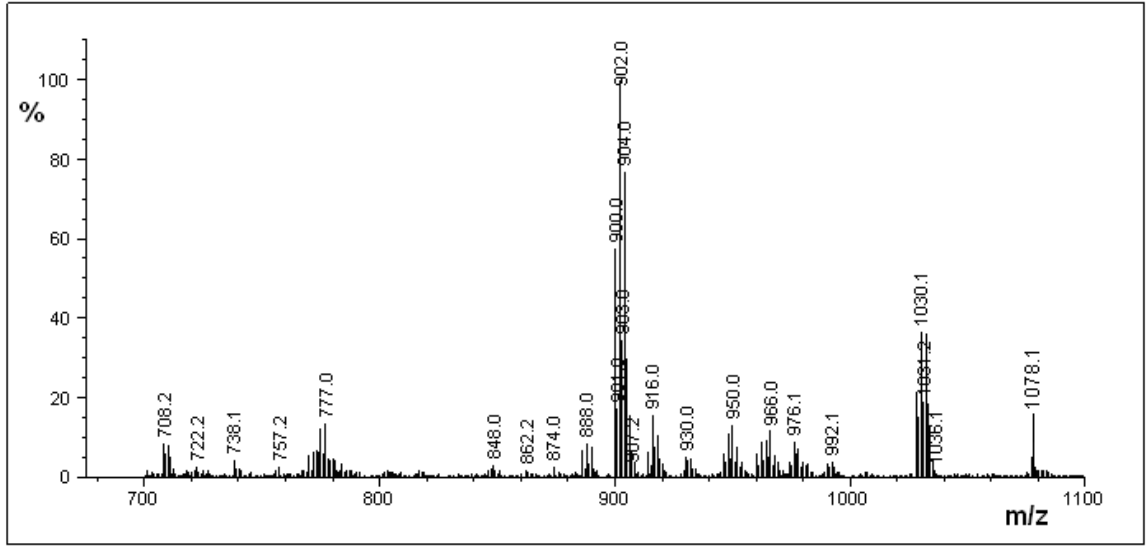
EK 4 Sentezlenen Bileşiklerin LC-MS Spektrumları



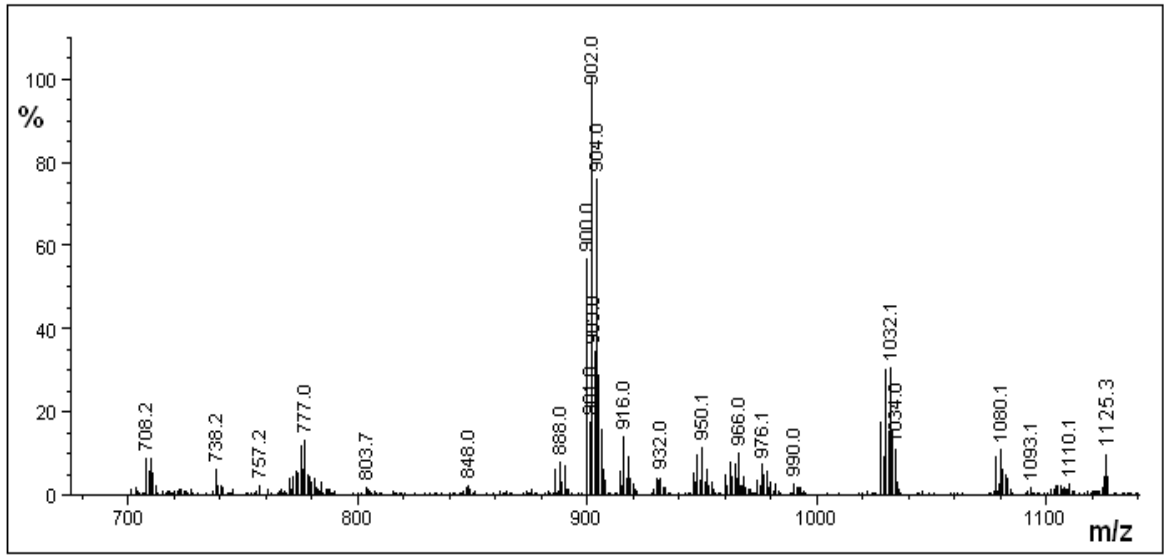
Ek Şekil 4.1. Ligandın (LH₂) (1) LC-MS spektrumu



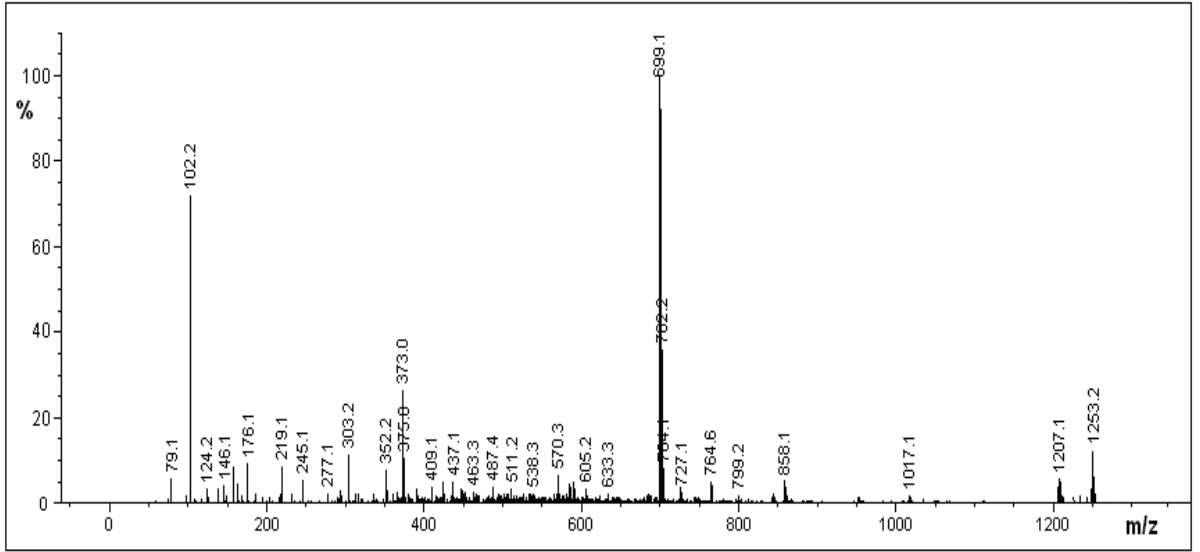
Ek Şekil 4.2. [Ni(LH₂)₂] (2) kompleksinin LC-MS spektrumu



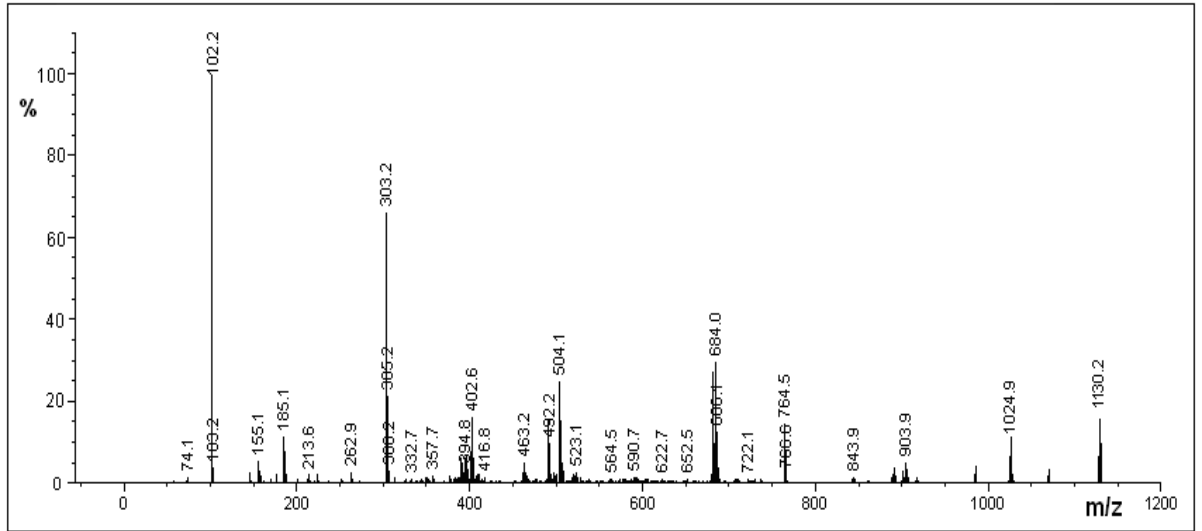
Ek Şekil 4.3. $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(2,2'\text{-bpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ (3) kompleksinin LC-MS spektrumu



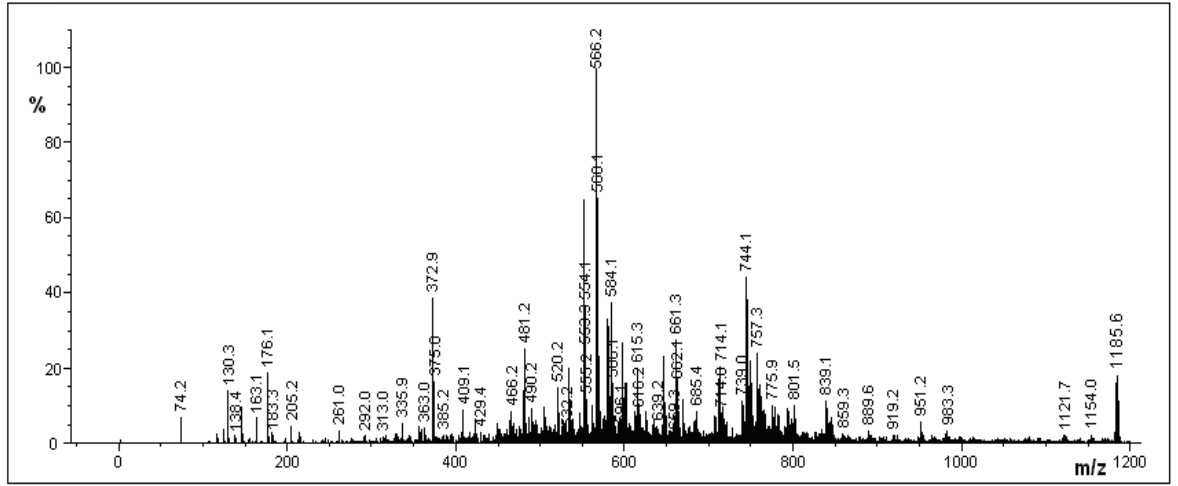
Ek Şekil 4.4. $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$ (4) kompleksinin LC-MS spektrumu



Ek Şekil 4.5. $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{dcbpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**5**) kompleksinin LC-MS spektrumu

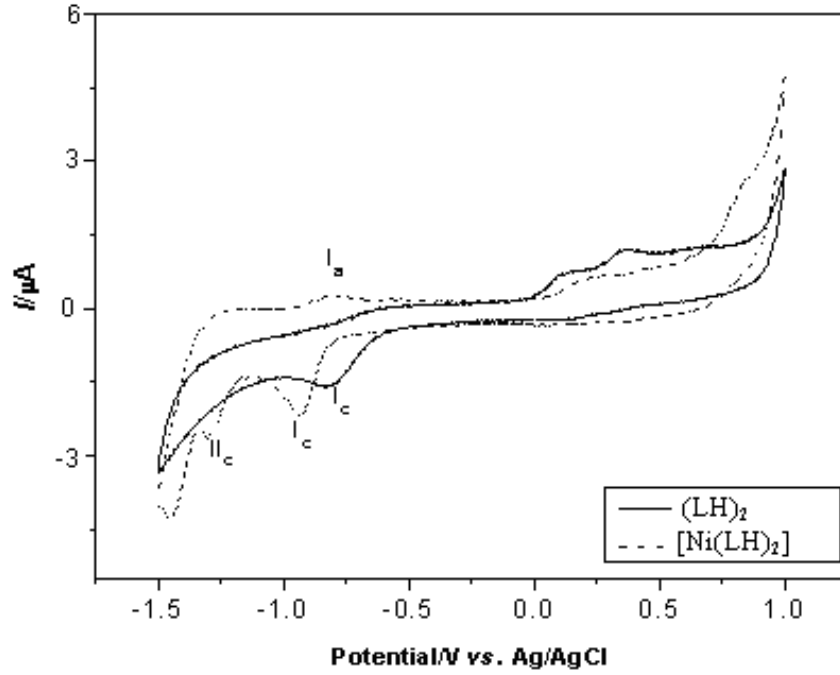


Ek Şekil 4.6. $\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cu}_2(\text{daf0})_2(\text{ClO}_4)_2$ (**6**) kompleksinin LC-MS spektrumu

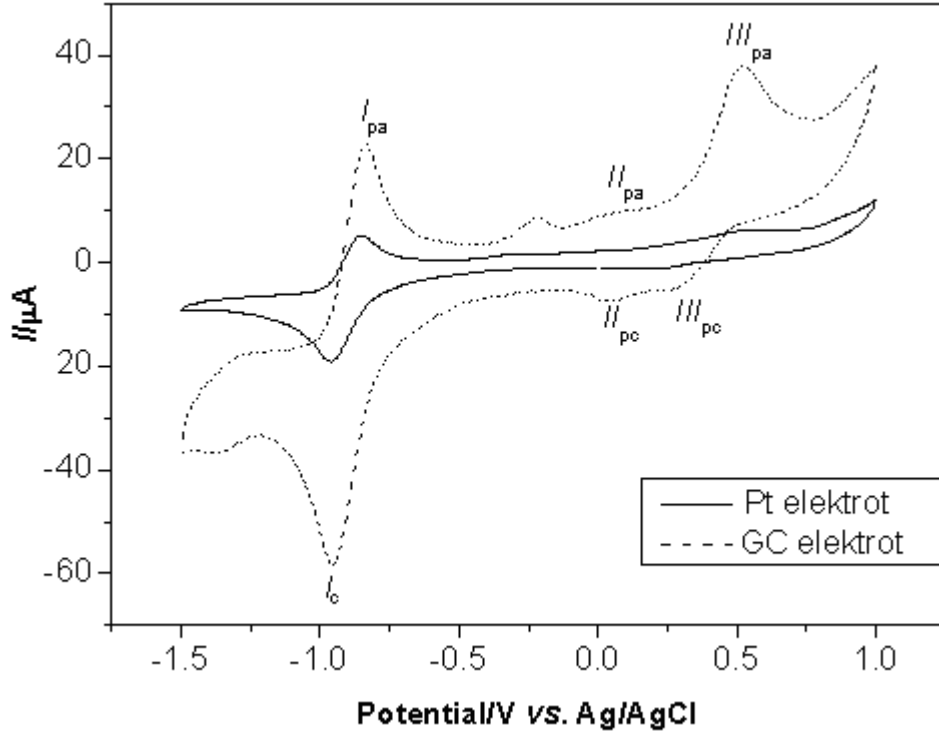


Ek Şekil 4.7. [Ni(L)₂Cu₂(dion)₂](ClO₄)₂ (7) kompleksinin LC-MS spektrumu

EK 5 Sentezlenen Bileşiklerin Dönüşümlü Voltagramları



Ek Şekil 5.1. Ligand (LH)₂ (1) ve [Ni(LH)₂] (2) kompleksinin DMSO/0.1M TBAP içinde ve 0.1 V s⁻¹ tarama hızındaki dönüşümlü voltagramları



Ek Şekil 5.2. [Ni(L)₂Cu₂(dafo)₂](ClO₄)₂ (6) kompleksinin DMSO/0.1M TBAP içinde 0.1 V s⁻¹ tarama hızındaki Pt ve GC elektrodu üzerindeki dönüşümlü voltagramları.

ÖZET

Oksim ve bunların farklı metal kompleksleri uzun zamandan beri üzerinde epeyce çalışılan ve incelenilen bir konudur. Kobaloksimlerin genel formülü R-C=N-OH' dir. Burada R; karbon atomu ile σ -bağı yapan alkil veya aril bir gruptur. Buradaki R gruplarına glioksim (gH), dimetilglioksim (dmgH), 1,2-sikloheksadion dioksim (chgH), difenilglioksim (dpgH) ve diğer simetrik ve asimetrik dioksimler örnek verilebilir.

Oksimler, geçiş metalleri ile verdikleri kararlı kompleksler nedeniyle şelat teşkil edici olarak kullanılması büyük önem taşımaktadır. Literatürde bilinen makrosiklik yapıdaki oksim ligand sayısı oldukça sınırlıdır. Süstitüe olmayan oksim kompleksleri suda ve organik çözücüde hiç çözünmediklerinden dolayı yapılan araştırmaların önemli bir hedefi de çözünür ürünler elde etmektir. Bu bileşiklerin çözünürlükleri; hacimli süstitüentler, polar gruplar veya makro hetero halkası ilavesiyle arttırılabilmektedir. Bu sayede gerek yapı, gerekse reaksiyonların incelenbilmesi de mümkün olabilmektedir.

Mono, dioksim ve bunların metal kompleksleri uzun zamandan beri B₁₂ vitaminin model bileşiği olarak çalışılmaktadır. Bunun yanında polimerizasyon katalizörü olarak, organik sentezlerde kalıp etkisi göstermesi, geçiş metallerde dioksijen taşıyıcısı olarak, suyun parçalanması sonucu hidrojen eldesi için oldukça etkili ve ucuz elektrokatalizör ve fotokatalizör olarak, metakrilatın ve stirenin zincir transfer polimerizasyonunda katalitik etki göstermesi ve hidrojenaz enzimleri için işlevsel model gibi değişik alanda kullanılırlar. Oksim bir veya iki molekül içi O-H...O köprüleriyle organoboril grupların yer değiştirdiği yapılar iyi bilinmektedir ve bu yapılar son zamanlarda çokça incelenmiştir. Oysaki literatürde molekül içi O-H...O köprüleriyle farklı metallerin yer değiştirdiği bileşikler pek bilinmemektedir.

Bu çalışmanın ilk amacı; asimetrik monoanyonik dioksim ligandı (LH₂) (**1**) içeren tek çekirdekli [Ni(LH)₂] (**2**) kompleksini ve molekül içi O–H···O köprüleriyle Cu(II) iyonlarının yerdeğiştirdiği üç çekirdekli [Ni(L)₂Cu₂(N-N)₂](ClO₄)₂ (**3-7**) komplekslerini sentezlemek, karakterize etmek ve komplekslerin elektrokimyasal özellikleri incelemektir. İkinci amaç ise; karbondioksitin (CO₂) yararlı organik ürünlere dönüştürülmesinde bu metal komplekslerin katalizör olarak etkinliğini araştırmaktır.

Ligand (LH₂) (**1**) ve bu ligandın tek çekirdekli [Ni(LH)₂] (**2**) ve iki molekül içi O–H···O köprüleriyle Cu(II) iyonlarının yer değiştirdiği üç çekirdekli [Ni(L)₂Cu₂(N-N)₂](ClO₄)₂ (**3-7**) komplekslerinin yapıları elementel analiz, ¹H ve ¹³C-NMR spektroskopisi, FT-IR, UV-Vis, manyetik susseptibilite ölçümleri, erime noktası ölçümleri, molar iletkenlik ölçümleri, LC-MS spektroskopisi ve dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile aydınlatılmıştır.

SUMMARY

Oximes and their different metal complexes have been extensively studied and reviewed since long time. Oximes have the general formula $R-C=N-OH$, where R is an alkyl or aryl group σ -bonded to carbon atom. In the here R groups: glyoxime (gH), dimethylglyoxime (dmgH), 1,2-cyclohexanedione dioxime (chgH), diphenylglyoxime (dpgH) and other symmetric and unsymmetric dioxime are given as example.

Oximes have great importance since they are used as chelate because of the stable complexes with transition metals. The number of the oxime ligands which are known as macrocyclic in literature are very rare. Since oxime complexes which are not substituted are insoluble in water and in organic solvents, another aim of these studies is to get soluble products. The solubility of the compounds can be increased by the addition of great size of substituents, polar groups or macro hetero ring. In this way both the structures and their reactions can be investigated.

Oxime, dioxime and their metal complexes have been studied for a long time as vitamin B₁₂ models, but also for their use in various field as polymerization catalysts, as templates in organic synthesis, as transition metal dioxygen carriers, as very efficient and cheap photocatalysts and electrocatalysts for hydrogen evolution from water splitting, as catalytic chain transfer polymerization of methacrylates and styrene and as functional models for hydrogenase enzymes. Oximes with one or both of the intramolecular O–H \cdots O bridges replaced by organoboryl groups are well known and have recently been reviewed. Whereas, the intramolecular O–H \cdots O bridges replaced by different metal compounds are not well known in literature. This study is first aimed to the synthesis, characterization and electrochemical properties compounds where the containing unsymmetric monoanionic dioxime ligand (LH₂) (**1**), mononuclear [Ni(LH)₂] (**2**) and the intramolecular O–H \cdots O bridges replaced Cu(II) ions containing threenuclear [Ni(L)₂Cu₂(N–N)₂](ClO₄)₂ (**3-7**) complexes. In

the second aim, conversions of carbondioxide to the useful organic product, metal complexes using as catalysts.

The structure of ligand (LH₂) (**1**) and its mononuclear [Ni(LH)₂] (**2**) and the two intramolecular O–H···O bridges replaced Cu(II) ions threenuclear [Ni(L)₂Cu₂(N–N)₂](ClO₄)₂ (**3-7**) complexes characterized by ¹H and ¹³C-NMR spectra, FT-IR, UV-Vis, elemental analysis, melting point measurements, LC-MS spectroscopy, molar conductivity measurements, magnetic susceptibility techniques and cyclic voltammetry techniques.